

Apparate.

Winter, *Neuer Heber zur Entnahme von Flüssigkeitsproben*. Der beschriebene Heber dient besonders zur Erlangung von richtigen Durchschnittsproben bei Fl., welche in den Aufbewahrungsgefäßen Schichten bilden, er schneidet aus der ganzen Höhe der Fl. eine gleichmäßige Säule heraus. Eine Stange mit Teller am unteren Ende wird in das Gefäß gesenkt und von obenher darüber eine Röhre geschoben. Eine oben auf der Stange angesetzte Flügelschraube stellt den Verschuß her und der so geschlossene Heber enthält die Probe, welche nach Lockern der Schraube unten wieder abfließt. — Der besonders für Spiritusfabriken, Brennereien, chemische Fabriken, Essigfabriken, Apotheken u. dgl. geeignete, gesetzlich geschützte Heber ist vom Hersteller, Bad Rothenfelde bei Osnabrück, zu beziehen. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 483. 15/10.)

BLOCH.

Erich Hartmann, *Raschlaufender Rührer in Verbindung mit Kühler*. (Vgl. Fig. 51.) Der Kühler wird in den Kolbenhals eingehangen und verdichtet bereits im Halse die beim Sieden gebildeten Dämpfe. Dadurch fallen Quecksilberschluß, Kork- und Gummistopfen fort; eventuell kann Kork- oder Gummiverschluß mit CaCl_2 -Rohr gewählt werden. — Der Kühler besteht aus einem Glasrohr *a*, an dessen unteres Ende ein weiteres Glasrohr *b* angeschmolzen ist. Der dadurch gebildete Ringraum wird von Kühlwasser durchflossen, das durch Messingröhrchen *c* ein-, durch *d* austritt. Der Hals des Kolbens sei möglichst gleichweit und gestatte dem Kühler einen Spielraum von 4–8 mm. — Der Rührer besteht aus dem in einem Helm endenden Rührschaft *h*, der durch *a* durchgeführt ist. In der aufgekitteten Messinghülse *i* ist ein Kugellager, *l* ist ein Gummistopfen. — DRGM. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 456. 1/10. Oaschatz i. Sachsen.)

BLOCH.

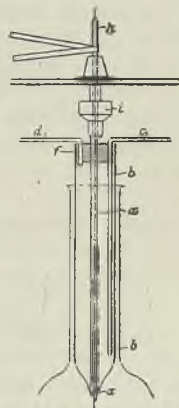


Fig. 51.

H. Stoltzenberg, *Drei neue Kühler*. (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 2084–86. — C. 1908. II. 277.)

BLOCH.

H. Hanemann, *Elektrischer Ofen*. Der Vf. beschreibt eine neue Form eines mit Widerstandsmasse zu erhitzen elektrischen Ofens, einen sogenannten „Radialofen“. In der Mitte der den Ofen füllenden körnigen Kohlenmasse steht ein Kohletiegel, der in seinem Innern das Erhitzungsgefäß aus Magnesia enthält. Da die Leitfähigkeit des massiven Kohletiegels wesentlich größer ist als die der körnigen Kohle, so findet eine starke Zusammenziehung der Stromlinien an den Tiegel

heran statt. Das Arbeiten bei Temperaturen von 2000° ist durch diesen Ofen bequem ermöglicht. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 695—96. 9/10. [15/9.] Charlottenburg.)

SACKUR.

C. W. Lutz, *Verbesserungen am Saitenelektrometer*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 9. 100; C. 1908. I. 913.) Der Vf. schützt die Saite besser gegen starken Luftzug, so daß das Instrument für alle luftelektrischen Unterss., auch unter ungünstigen Verhältnissen, geeignet ist. Ebenso wird es gegen schnelle Temperaturänderungen durch eine Kompensationseinrichtung geschützt. (Physikal. Ztschr. 9. 642—44. 1/10. [Juni.] München. Erdmagn. Observ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Fred. Eugene Wright, *Die Quarzdoppelkeilplatte beim Polarimeter und Saccharimeter*. Vf. macht auf die Vorteile aufmerksam, welche das Einschieben einer Quarzdoppelkeilplatte bei optischen Unterss. haben muß. Für die Best. der Auslöschung von Krystallen konnten jene Vorteile bereits dargetan werden, die Konstruktion eines Saccharimeters steht noch aus. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 391—98. Oktober. CARNEGIE Institution. Washington.)

ERTZOLD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Louis Dubreuil, *Methode der Berechnung der Atomgewichte*. Die von HINRICHS (C. r. d. l'Acad. des sciences 116. 695; 145. 715; C. 93. I. 807; 1907. II. 1959; Moniteur scient. [4] 21. II. 733; C. 1907. II. 1958) zur Berechnung der „absoluten“ At.-Geww. aus mehreren Rkk. gegebene Methode enthält einen kleinen Rechenfehler; da die Abweichungen der analytisch gefundenen At.-Geww. von den runden Werten außer den „wahren“ Abweichungen auch einen mit der Methode und dem Experimentator wechselnden Fehler enthalten, sind die für diese Abweichungen gegebenen Ausdrücke in den verschiedenen Bedingungs-gleichungen nicht identisch. — Die graphische Methode von HINRICHS zur Berechnung der „genauen“ At.-Geww. aller bei einer einzigen Rk. vorhandenen Elemente ist praktisch auf 2 oder 3 Elemente beschränkt. Durch Differenzieren der Bedingungs-gleichung: $x e_x + y e_y + z e_z + u e_u + \dots = e/10$ und der Annahme: $x^2 + y^2 + z^2 + u^2 + \dots = \text{Minimum}$ läßt sich diese Methode leicht auf n Elemente ausdehnen; man erhält:

$$x = \frac{e_x \cdot e}{10(e_x^2 + e_y^2 + \dots)}, \quad y = \frac{e_y \cdot e}{10(e_x^2 + e_y^2 + \dots)} \text{ etc.},$$

worin x, y, z die gesuchten Abweichungen, $e = r - R$ (r das analytisch bestimmte und R das mit den runden At.-Geww. $X, Y, Z \dots$ errechnete Atomverhältnis [z. B. AgCl : Ag]), $e_x (e_y, e_z \text{ etc.})$ die Änderung im Atomverhältnis R bei Ersatz des betreffenden At.-Gew. X (resp. $Y, Z \text{ etc.})$ durch $X + 0,1$ (bezw. $Y + 0,1, Z + 0,1$). Indem man durch Kombination der von verschiedenen Autoren, resp. nach verschiedenen Methoden ausgeführten Messungen die persönlichen Fehler jedes Analytikers, bezw. die Fehler der einzelnen Methoden eliminiert, erhält man die wahren Abweichungen der At.-Geww. von den runden Werten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 629—32. 12/10.*)

GROSCHUFF.

Eric Higgins, *Über einige neue Beziehungen zwischen den verschiedenen Konstanten nicht assoziierter Flüssigkeiten*. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 298—304. — C. 1908. II. 1317.)

BLOCH.

Max Trautz und Karl Theodor Volkmann, *Der Temperaturkoeffizient che-*

mischer Reaktionsgeschwindigkeiten. I. Es wurden die Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Verseifung von *Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und Amylacetat*, von *Äthylpropionat, -butyrat* und *-valerat* mit wss. Alkali, bezw. Baryt bestimmt und ergaben ein Maximum übereinstimmend in der Gegend von 10—20°. Unterhalb stiegen, oberhalb fielen sie. Sie sind schon bei 60° zum Teil sehr klein (ca. 1,4). Die *R.G.T.*-Regel gilt also nicht allgemein. Der Größenunterschied gegenüber photochemischen Temperaturkoeffizienten ist nicht immer so beträchtlich, wie bisher angenommen wurde. Der Gang der Koeffizienten konnte durch eine Formel dargestellt werden, in die die innere Reibung des W. einging. Hierdurch wurden die Maxima hypothetisch erklärt mittels der zwischen 10 u. 20° am Differentialquotienten $\frac{dQ}{dT}$ auftretenden Unregelmäßigkeit. Das Massenwirkungsgesetz gilt bei der Esterverseifung bis höchstens zu $\frac{1}{75}$ -n. aufwärts und nicht, wie man bisher annahm, bis zu $\frac{1}{10}$ -n. Die genauen Zahlenreihen für die Abhängigkeit der *Verseifungsgeschwindigkeit* der acht untersuchten *Ester* in wss. Lsg. von der Temp. müssen im Original nachgelesen werden, wo sich auch eine kritisch zusammengestellte Literaturübersicht vorfindet. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 53—88. 25/8)

LEIMBACH.

Ernst Cohen und J. W. Commelin, *Osmotische Untersuchungen*. (1. Mitteilung.)

Es wird eine Übersicht über die bisherigen in der Literatur zerstreuten direkten Messungen des osmotischen Druckes gegeben. In einer Kritik der Unters., die **KAHLENBERG** (Journ. of Physical. Chem. 10. 141; C. 1906. I. 1772) mit Kautschukmembranen angestellt hat, wird gezeigt, daß **KAHLENBERG** nicht das Recht hat, auf Grund seines experimentellen Materials die Gültigkeit der *Gasgesetze für verd. Lsgg.* anzuzweifeln. Um die Fehler, welche den Verss. **KAHLENBERG**s anhaften, zu vermeiden, wurde ein *Osmometer* konstruiert, dessen Membran sich durch vielfache Manipulationen innerhalb weniger Sekunden an Ort und Stelle bringen läßt, den App. völlig abschließt u. auch bei den größten Drucken keiner Formveränderung unterliegt. Der App. läßt sich hermetisch verschließen u. ganz unter W. bringen, der elektrische Rührer läßt sich über eine große Distanz innerhalb des Osmometers auf und ab bewegen, die verschiedenen Druckhöhen lassen sich in einfacher Weise u. mit genügender Genauigkeit ablesen. Einzelheiten des App. müssen im Original aufgesucht werden.

Mittels dieses App. wurde der *osmotische Druck von Zucker-Pyridinlsgg. auf Kautschukmembran* ermittelt und gezeigt, daß der erreichte Druck nicht davon abhängig ist, ob in dem Osmometer gerührt wird oder nicht. Ferner wurde nachgewiesen, daß die Ggw. des W. sowohl in der Lsg., als auch im reinen Lösungsmittel einen großen Einfluß auf den gemessenen osmotischen Druck ausübt. Die Richtung dieses Einflusses ist abhängig von dem Verhältnis der Konzentration des W. in den Fl. zu beiden Seiten der Membran. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 1—52. 25/8. [Juni] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

LEIMBACH.

H. R. Procter, *Kolloidchemie*. Übersicht über Geschichte, Entw. und Hauptergebnisse der Chemie der Kolloide und Besprechung der wichtigsten einschlägigen Lehren, Forschungsmethoden und Hypothesen. (Chem. News 98. 152—55. 25/9. 167—70. 2/10. 175—77. 9/10.)

HENLE.

Eduard Jordis, *Kritik der Grundlage einer Theorie der Kolloide* (vgl. S. 1226). Eine allseitig befriedigende Theorie der Kolloide ist noch nicht vorhanden. Vf. will die bisherigen Theorien kritisch untersuchen, um die Gründe für diesen Mißerfolg aufzudecken.

I. *Lösungstheorie*. Nach einer Besprechung der Begriffe „Lösung“ und

„Phase“ kommt Vf. zu dem Schluß, daß die Auffassung eines Hydrosols als Lsg. nicht unrichtig ist, aber nicht ausreicht zur Ableitung einer Theorie. — II. Suspensionstheorien. Vf. findet nach Besprechung des TYNDALLschen Phänomens, der Oberflächenwrkg., der Ausflockung, der elektrischen Kataphorese, daß die Suspensionstheorie im Recht ist, wenn sie die Kolloide als Gemenge fester und fl. Anteile betrachtet, nicht aber, wenn sie diese als „Suspensionen“, d. h. mehrphasige Gebilde ansieht. — III. Theorien der elektrischen Ladungen. Diese umfassen nicht alle bekannten Erscheinungen, sagen namentlich nichts über die Entstehung der Kolloide. — IV. Adsorptionstheorien. Ihre allgemeine Anwendbarkeit (soweit sie Ausdruck von Tatsachen sind) wird dadurch verhindert, daß sie keine Rücksicht auf die zugrunde liegenden chemischen Vorgänge nehmen, ja sogar diese direkt ausschließen. Ferner werden die Kolloide als einheitliche oder reine Stoffe statt als Gemische aufgefaßt, die Entstehung der Sole nicht erklärt und ihr Verhalten nur in begrenztem Maße vorhergesagt. — IVa. Verteilungstheorie. Sie vernachlässigt, bezw. verneint die chemischen Beziehungen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 2. 361—67. Juni; 3. 13—26. Juli.) GROSCHUFF.

Jacques Duclaux, *Die Filtration kolloidaler Lösungen*. Vf. weist darauf hin, daß die von BECHOLD (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 2. 3; C. 1907. II. 661; Ztschr. f. physik. Ch. 60. 257; C. 1907. II. 1374) Ultrafiltration genannte Methode schon von mehreren Seiten (BORREL u. MANEA, Soc. de Biologie 2. 317 [1904]; MALFITANO, C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 1221; 140. 1245; 141. 660. 680. 912; 142. 1418; 143. 172. 401. 1141; C. 1905. I. 321; II. 20. 1660. 1778; 1906. I. 147; II. 410. 665. 1312; 1907. I. 395; Vf., C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1468. 1544; 143. 296; C. 1905. II. 195. 594; 1906. II. 845; HENRI, Soc. de Biologie 2. 197 [1906]; DELEZENNE, C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 783; C. 1906. I. 64) gebraucht worden ist, und gibt eine zusammenfassende Darst. der bisherigen Resultate. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3. 126—34. Sept. [Juli.] Paris. Inst. PASTEUR.) GROSCHUFF.

H. Bechhold, *Durchlässigkeit von Ultrafiltern*. (Cf. Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 2. 3; C. 1907. II. 661; Ztschr. f. physik. Ch. 60. 257; C. 1907. II. 1374.) Vf. hat schon früher das Ultrafilter zur *Bestimmung der Teilchengröße von Kolloiden* durch Vergleich mit ultramikroskopisch gemessenen Kolloiden verwendet. Da aber einerseits das Ultrafilter auch für kleinere Teilchen, als durch das Ultramikroskop gemessen werden können, geeignet ist, andererseits das Ultramikroskop nicht lineare Dimensionen, sondern Massen mißt, suchte Vf. die Wirksamkeit der Ultrafilter auf andere Weise zu ermitteln.

A. Bestimmung der Porengröße aus dem Druck, der erforderlich, um Luft durch Ultrafilter zu pressen. Man überschichtet mit etwas W. u. beobachtet, bei welchem höchsten Druck (p in Atmosphären) Luftblasen zu entweichen beginnen. Betrachtet man die Ultrafilter als von Capillaren durchsetzt, so gibt die Formel $D = \frac{4\beta}{p \cdot 1,033 \cdot 10^5}$ (β Capillaritätskonstante) den kleinsten Porendurchmesser (D). Die Prüfung der Methode an gehärtetem Filterpapier, an Filterkerzen aus Kieselgur, an Ultrafiltern (Gallertfilter) u. an Eisessigkollodiumhaut ergab, daß nur gleichartige Filter miteinander verglichen werden dürfen, und daß die nach obiger Formel gefundene Zahl noch mit einem zur Zeit unbekanntem, von der Struktur der Filter abhängenden Faktor i (< 1 , aber wohl $> 0,1$) zu multiplizieren ist, um sie auf absolute Größe zu bringen. — Die kleinsten *Hämoglobinteilchen* haben $\frac{1}{6}$ Durchmesser von Kollargolteilchen (kolloides Silber). Der Durchmesser der

Lackmusteilchen in alk. Lsg. und der kleinsten Teilchen einer *Seifenlösung* sind kleiner als $\frac{1}{2}$ Durchmesser von Hämoglobinteilchen.

B. Bestimmung der Porengröße aus der Durchflußgeschwindigkeit von Wasser. Man mißt das unter konstantem Druck während gleicher Zeiträume durchfließende W . und berechnet den Durchmesser (D) nach folgender aus der

POISEUILLESchen Formel abgeleiteten Gleichung: $D = \frac{Q(R+1)L}{k \cdot S \cdot F \cdot R}$, worin Q die

Durchflußmenge bei der Oberfläche F und dem Druck S , R das Verhältnis der leeren zu den vollen Räumen (aus dem %-Gehalt der Gallerte an fester Substanz zu errechnen), L die Länge der Capillaren (d. h. die Dicke des nassen Filters; bei Ultrafiltern abzüglich der Papierschichtdicke), k ein konstanter, von Temp. und Art der Fl. abhängiger Faktor ist. Die Resultate stimmen gut mit den nach der „Luftmethode“ überein. Sie sind ein wenig niedriger, da die „Wassermethode“ einen mittleren Wert für weite u. enge Poren ergibt, die „Luftmethode“ nur die weiteren Poren untersucht. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 328—42. 15/9. [5/6.] Frankfurt a/M. Inst. f. experim. Therapie.) GROSCHUFF.

B. O. Herzog, *Über die Diffusion von Kolloiden. II.* (Nach Verss. mit H. Kasarnowsky. Forts. von Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 2. 1; C. 1907. II. 661.) Über die ersten drei Punkte wurde schon früher (S. 529) berichtet. — Der Radius großer *Moleküle* läßt sich nach der von EINSTEIN (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 237; C. 1908. I. 1870) gegebenen Formel aus dem Diffusionskoeffizienten zu etwa $3 \mu\mu$ berechnen in guter Übereinstimmung mit der ultramikroskopischen Schätzung. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3. 83—84. Aug.) GROSCHUFF.

H. W. Woudstra, *Über die innere Reibung kolloidaler Lösungen. II. Kolloidale Eisenoxylösung.* In Fortsetzung einer früheren Arbeit (S. 374) hat Vf. ermittelt, daß die Viscosität des Eisenoxysols mit zunehmendem Oxydgehalt zunimmt. Auffallend und noch unerklärt ist, daß die Viscosität verhältnismäßig kalt ist als bei dem Silbersol. (Chemisch Weeklad 5. 622—23. 15/8. [3/7.] Zalt-Bommel.) LEIMBACH.

Gokun, *Über die Beeinflussung der Viscosität der Kolloide durch Elektrolyte.* Vf. gibt einen Auszug aus den Dissertationen von Gokun und Tokar. Untersucht wurde mit dem *Viscosimeter* von Heß (man zieht durch zwei gleichlange Capillaren, die mit einem T-Rohr miteinander verbunden sind, unter gleichem Druck zwei Fl. und mißt deren Volumina; die relative Viscosität ist den Volumina umgekehrt proportional; mit dem OSTWALDSchen App. zeigten die Werte größere Schwankungen) der Einfluß von KJ, KBr, KF, KCl, KNO₃, NH₄NO₃, CaCl₂, MgCl₂, MgSO₄ (Konzentration 0,0001—6,4 n.) auf verschieden konz. u. verschieden vorbehandelte *Gelatine* und *Eiweiß* (in dem Auszug sind nur Verss. mit Gelatine und NH₄NO₃ tabellarisch und graphisch wiedergegeben). Die Viscosität ist nicht bloß eine Funktion der Konzentration und der Temp., sondern auch der Zeit; bei bestimmter Salzkonzentration (z. B. 0,32—1,4 n. NH₄NO₃ bei 1%ig. Gelatine) zeigt das Kolloid keine zeitlichen Viscositätsänderungen, während geringere, sowie stärkere Salzgehalte die zeitliche Änderung nicht aufheben (bei geringerem NH₄NO₃-Gehalt nimmt die Viscosität anfangs mit der Zeit zu [und zwar mehr als bei salzfreier Gelatine], bei höherem ab). Außerdem wird die Viscosität mechanisch beeinflusst; sie ist bei engen Capillaren und geringem Druck größer als bei weiten Capillaren, bzw. höherem Druck, und verringert sich durch wiederholtes Durchpressen durch eine Capillare (ebenfalls von Druck und Capillarquerschnitt beeinflusst). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 84—88. Aug. Zürich, Gerichtlich-medizinisches Inst. von Prof. ZANGGER.) GROSCHUFF.

W. H. Keesom, *Über ein paar Erscheinungen, die als unmittelbare Folgen molekularer Bewegung aufzufassen sind.* (Brownsche Bewegung. Kritische Opalescenz.) An der Hand der Literatur wird gezeigt, daß die Rotation sehr kleiner, suspendierter Glasteilchen in W., wie sie im Jahre 1827 von dem Botaniker BROWN beobachtet worden ist, und das Auftreten von opaleszierenden Nebeln aus an sich farblosen Fl. nahe beim kritischen Zustand, wie sie AVENARIUS 1874 zuerst gesehen hat, als Stütze der kinetischen Gastheorie betrachtet werden können, wenn sie nicht gar die Bewegung der Moleküle beweisen. (Chemisch Weekblad 5. 673—85. 5/9. [23/5] s'Gravenhage.)

LEIMBACH.

W. Kurbatow, *Zur Frage nach der Avogadro-Guldbergschen Regel.* Die GULDBERGSche Regel, wonach die Siedetemp. der Stoffe $\frac{2}{3}$ ihrer kritischen Temp. betragen, sollte nach Meinung des Vfs. folgendermaßen lauten: das Verhältnis der Siedepunkte zu den kritischen Temperaturen beträgt für Verb. mit mehr als 5 Atomen 0,666. Für Anfangsglieder homologer Reihen fällt es auf 0,580, und für deren Endglieder steigt es bis auf 0,70. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 813—17. 10/9. Petersburg. Univ.-Lab.)

v. ZAWIDZKI.

T. Brailsford Robertson, *Einige kritische Bemerkungen zur Theorie der Adsorption.* Vf. hat schon früher (Journ. of Biol. Chem. 4. 35; C. 1908. I. 1563) darauf hingewiesen, daß keines der von VAN BEMMELEN, OSTWALD und anderen angegebenen Kennzeichen an sich ausreicht, eine Adsorptionsverb. von einer wahren chemischen Verb. zu unterscheiden, u. bemüht sich, diese jetzt eingehender zu erörtern und zu zeigen, daß sie alle auch auf eine einfache Kombination physikalischer und chemischer Erscheinungen anwendbar sind. Während ferner ein direkter Beweis für die rein physikalische Natur der Adsorptionsphänomene bisher nicht erbracht wurde, die Tatsachen vielmehr hinsichtlich des Temperatureinflusses in gewissen Fällen (z. B. Pt oder Pd und H₂) der rein physikalischen Auffassung direkt widersprechen, liegt in einem Fall (Pt und O₂) sogar ein direkter positiver Beweis für die chemische Natur der Adsorption vor. Eine besondere „mechanische Affinität“ ist bei der Adsorption weder direkt noch indirekt nachgewiesen worden. — Zuletzt bespricht Vf. noch einige Anwendungen der Adsorptionshypothese auf biochemische Erscheinungen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 49—76. Aug. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab. der Univ. of California.) GROSCHUFF.

B. O. Herzog, *Über negative Adsorption.* Negative Adsorption gibt es sicher nicht bei Adsorption von stofflich einheitlichem Material (vgl. E. TEZNER und J. ROSKA, S. 1268); es gibt aber doch gewisse Fälle, in denen eine Erhöhung der Konzentration in der Lsg. nach Zusatz von Adsorptionsmitteln sich einstellen wird. Bringt man in eine Lsg. als Adsorbens Körper, die aus einem im Lösungsmittel quellbaren Material bestehen und mit einer semipermeablen Membran (permeabel für das Lösungsmittel, impermeabel für den gel. Stoff) umhüllt sind, so werden sie, wenn sie gleichzeitig schlechte Adsorptionsmittel dem Gelösten gegenüber vorstellen, Lösungsmittel aufnehmen, und die Konzentration der Lsg. wird erhöht werden: negative Adsorption. Vf. bringt einige Beispiele für dieses Verhalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 315—16. 10/10. [5/9.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.)

RONA.

J. J. Thomson, *Positive Strahlen.* (Philos. Magazine [6.] 14. 359. C. 1907. II. 1375.) Es ist dem Vf. gelungen, eine neue Art von positiven Strahlen zu entdecken. Dieselben gehen von der Kathode aus und fallen durch ein als Anode dienendes, senkrecht zur Kathode stehendes Rohr auf einen Willemitschirm. Durch elektromagnetische u. elektrostatische Ablenkung wird ihre positive Ladung

bewiesen. Die Strahlen sind bei geringen Drucken sehr schwach und verschwinden bei Drucken, bei denen die gewöhnlichen Kanalstrahlen noch deutlich sind. Das Verhältnis e/m ist für diese rückwärts gerichteten positiven Strahlen in allen untersuchten Gasen, nämlich in *Luft*, *Wasserstoff* und *Helium* das gleiche wie das der Kanalstrahlen, im Mittel $1 \cdot 10^4$. Gleichzeitig entstehen Strahlen mit negativer Ladung, die aber ebenfalls aus materiellen Partikeln bestehen, mit dem gleichen Verhältnis von e/m . Die Geschwindigkeit der positiven Strahlen ist von der Größenordnung $2 \cdot 10^8$ cm/ces, die der negativen etwa 15% geringer.

Weitere Verss. über die Entstehung von positiven Strahlen und von Ionen, auf die im Ref. nicht näher eingegangen werden kann, führen den Vf. zu folgender Hypothese über die Entstehung der Ionen unter der Einw. von Kathodenstrahlen: Von den getroffenen Molekeln trennt sich zuerst nicht ein einzelnes Elektron, sondern ein Neutralpaar ab, das aus einem freien negativen Elektron u. einer positiven mit M. versehenen Ladung besteht. Das Elektron befindet sich in rascher Rotation um die positive Ladung. Diese Neutralpaare sind miteinander identisch, von welcher Molekelart sie auch abgegeben werden. Die sekundären Kathodenstrahlen und die positiven Strahlen entstehen bei der Aufspaltung dieser Paare; ihre Energie ist daher unabhängig von der Natur des Gases, in dem sie entstehen. (Philos. Magazine [6] 16. 657—91. Oktober.) SACKUR.

D. N. Mallick, *Magnetische Rotation der elektrischen Entladung*. Bekanntlich rotiert die elektrische Entladung in einer Vakuumröhre unter dem Einfluß eines Magneten. (DE LA RIVE.) Es wurde der Einfluß des Gasdruckes, der chemischen Natur des Röhreninhaltes und der elektrischen Variablen auf diese Erscheinung untersucht. Als Magnet diente ein Elektromagnet, der in der Richtung der Anode und Kathode verbindenden Linie stand und von einer außerhalb der Röhre angebrachten Spule aus erregt wurde. Die Entladung selbst durchläuft drei Stufen, die als Schauer- (showery), Band- und Glimm-Entladung bezeichnet werden. Nur die Bandentladung ist der Rotation fähig. Alle Gase können nach ihrem Verhalten in einer derartigen DE LA RIVESchen Röhre in 2 Gruppen geteilt werden. *Wasserstoff*, *Sauerstoff*, *Stickoxydul* und vermutlich alle einfachen Gase, die durch die Entladung nicht zersetzt werden, gehören zur ersten Gruppe. In ihnen gilt das Gesetz $\frac{p}{T} = \text{const.}$, wenn p der Druck und T die Periode der Rotation bezeichnet.

Für sehr geringe Drücke allerdings nimmt $\frac{p}{T}$ mit sinkendem Drucke ab. Der Zahlenwert der Konstanten ist umgekehrt proportional der D. des Gases. Bei allen anderen Gasen, wie *Kohlensäure*, *schweflige Säure* und allen Dämpfen, wie *Tetrachlorkohlenstoff*, wächst $\frac{p}{T}$ mit steigendem Druck. Bei den Gasen der ersten Gruppe ist die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden eine lineare Funktion des Gasdrucks; bei allen Gasen wächst sie mit der D. des Gases. Ebenso wächst sie mit steigendem Gasdruck u. wachsendem Elektrodenabstand. Die Winkelgeschwindigkeit der Rotation wächst mit der angelegten Spannung. Die Geschwindigkeit der Gasionen ist unabhängig vom Elektrodenabstand, wächst aber mit der angelegten Spannung. (Philos. Magazine [6] 16. 531—50. Okt. Cavendish Lab. Cambridge.) SACKUR.

C. L. A. Schmidt und C. P. Finger, *Potential der Wasserstoffelektrode in sauren und alkalischen Lösungen*. Verschiedene Lösungsgemische sind vorgeschlagen, um Lsgg. mit bekannter H- und OH'-Konzentration schnell und sicher herzustellen (vgl. SALM, Ztschr. f. physik. Ch. 57. 471; C. 1907. I. 502). Die Vff. benutzten

statt NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Natriumacetat, Essigsäure, NH_4OH und NH_4Cl *Borsäure* u. *Natriumborat*. Sie gehen von Lsgg. von H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, NaH_2BO_3 , Na_2HBO_3 und Na_3BO_3 aus, die je 0,25 Gr.-At. Bor im Liter enthalten. Das Potential der H-Elektrode in diesen Lsgg. u. in Lösungsgemischen wird gegen die $\frac{1}{10}$ -n. Kalomel-elektrode gemessen. Die beiden Heber zwischen den Lsgg. enthalten eine mit KCl gesättigte und eine $\frac{1}{10}$ -n. KCl-Agargelatine. Die Wasserstoffelektrode besteht aus 2 platinieren Platinguzen, die einen innigen Kontakt der 3 Phasen (Pt, H_2 , Lsg.) gewährleisten; zur Kontrolle werden beide Elektrodenhälften benutzt. Die bei ca. 16° gemessenen EMKK. liegen zwischen 0,605 Volt (H_3BO_3) und 1,129 Volt (Na_3BO_3). Die Änderungen, die einer sukzessiven Ersetzung von H durch Na entsprechen, werden graphisch dargestellt.

Für den Neutralpunkt (bei 16° $0,75 \times 10^{-7}$ H') berechnet sich gegen eine Wasserstoffelektrode in $\frac{1}{2}$ -n. H'-Lsg. 0,746 Volt. Da Borax und Borsäure leicht rein zu erhalten sind, sind Lsgg. von beliebiger H'-Konzentration leicht reproduzierbar. Aus der Kurve ergibt sich die Existenz der Verb. NaH_2BO_3 oder NaBO_2 , während $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ in Lsg. nicht existiert. Für die Existenz von NaBO_2 sprechen schon ältere Beobachtungen. (Journ. of Physical Chem. 12. 406—16. Juni. Univ. of California. Lab. of Phys. Chem.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Paul Dutoit und H. Rappeport, *Endleitfähigkeiten einiger Elektrolyte in Äthylalkohol*. (Vgl. DUTOIT, Journ. de Chim. physique 1. 617; C. 1904. I. 1389.) Die Lsgg. wurden mit einem A. hergestellt, der weniger als 0,05% W. enthielt u. so gereinigt war, daß er Leitfähigkeit von der Größenordnung 10^{-7} hatte. Ein geringerer Wassergehalt des A. als 0,2% beeinflußt übrigens die Leitfähigkeit der Lsgg. nicht. Es wurde teils von reinem A. ausgegangen und zu ihm wachsende Mengen einer sehr verd. Salzlsg. gegeben. In diesen sehr verd. Lsgg. ist die Dissoziation vollständig und die erhaltenen molekularen Leitfähigkeiten decken sich mit den Endleitfähigkeiten. Oder es wurde eine verhältnismäßig konz. Lsg. verd., die Leitfähigkeit für verschiedene Volumina bestimmt und der Grenzwert extrapoliert. Die für 18° erhaltenen μ_∞ -Werte sind in Siemenseinheiten für *Kaliumjodid* 39,2, *Natriumjodid* 39,1, *Lithiumjodid* 35,8, *Ammoniumjodid* 35,0, *Kaliumbromid* 39,6, *Lithiumbromid* 36,3, *Ammoniumbromid* 36,1, *Kaliumrhodanid* 41,1, *Natriumrhodanid* 41,6, *Ammoniumrhodanid* 38,0, *Natriumacetat* 31,8. — Das Gesetz von KOHLRAUSCH gilt auch für alkoh. Lsgg. Die Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen K u. NH_4 betragen im Mittel 3,5, die Unterschiede $\text{Br}-\text{J}$ 0,8, $\text{CNS}-\text{J}$ 2,5, $\text{Na}-\text{NH}_4$ 3,8, $\text{Li}-\text{NH}_4$ 0,4. Das Verhältnis der Wanderungsgeschwindigkeiten in W. und A. ist lange nicht so konstant wie VÖLLMER (1894) angibt und variiert zwischen 1,8 u. 3,0. Die Ordnung in der Wanderungsgeschwindigkeit ist die gleiche in W. u. in A. mit Ausnahme des Ions NH_4 . Die Dissoziation der verschiedenen binären Salze ist sehr gleichmäßig, sie folgt nicht dem OSTWALDschen Gesetz. (Journ. de Chim. physique 6. 545—51. 26/9. Lab. de Chimie Physique Lausanne.)

BLOCH.

K. Spiro und L. J. Henderson, *Über Ionenwanderung im heterogenen System*. Vff. stellten Leimplatten her, deren Fl. (Carbonate, Phosphate, Globuline) mit der Außenfl. übereinstimmte, bzw. trennten zwei derartige Fl. durch eine Diffusionsmembran. Die Innenfl. hielt (als Alkalivorrat) noch ungel. CaCO_3 , MgO oder Globulin suspendiert. Beim Einleiten von CO_2 nahm die Menge der titrierbaren Alkalescenz (Indicator Methylorange) in der Außenfl. zu, ein Vorgang, der durch O_2 -Einleiten sich umkehrte. Man hat hier einen Fall, wo Kationen und Anionen, beide diffundieren und einen Ausgleich im osmotischen Druck u. der Konzentration der H-Ionen herbeiführen. Ebenso kann auch im Blut (cf. HÖBER, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 102. 196; C. 1904. I. 1577) nicht von einer funktionellen Änderung der

Permeabilitätsverhältnisse die Rede sein, obgleich hier Kationenpermeabilität scheinbar nicht vorkommt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 91—92. Aug. Straßburg. Physiol.-chem. Inst.) GROSCHUFF.

W. H. Bragg und J. P. V. Madsen, *Die Eigenschaften der sekundären Ionisation durch β -Strahlen*. Die gewöhnliche Methode zur Messung von β -Strahlen ist eigentlich nur dann zuverlässig, wenn die Ionisationskammer so groß ist, daß eine vollständige Absorption in ihr stattfindet. Dasselbe gilt für die Sekundärstrahlung. Bei den vorliegenden Verss. wurde als Sekundärstrahler eine Platte benutzt. Diese war von einer kleineren Glocke zur Absorption der Primärstrahlung und von einer größeren, mit dem Elektrometer verbundenen Glocke bedeckt. Der Raum zwischen den beiden Glocken diente als Ionisationskammer. Die mit verschiedenen Sekundärstrahlern und verschiedenen dicken Absorptionsschichten angestellten Verss. bewiesen, daß die Sekundärstrahlung des Radiums nicht homogen ist, sondern daß die Stoffe mit geringerem Atomgewicht einen relativ größeren Betrag an weichen Strahlen aussenden. Sondert man durch Absorption den weniger durchdringenden Anteil der primären Strahlen aus, so wird auch die Durchdringungsfähigkeit der Sekundärstrahlung größer. (Philos. Magazine [6] 16. 692—97. Oktober.) SACKUR.

Charles G. Barkla und Charles A. Sadler, *Homogene sekundäre Röntgenstrahlung* (vergl. Philos. Magazine [6] 15. 288; C. 1908. I. 917 und frühere Arb.) Es werden die früher erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt und zu einer Theorie der sekundären Röntgenstrahlung verwertet. Körper, die von Röntgenstrahlen getroffen werden, senden 2 verschiedene Arten von Strahlen aus. Die eine ist eine zerstreute (scattered) Strahlung, erzeugt durch die Bewegung der Elektronen, die durch die primäre Strahlung gerichtet sind, die andre ist eine homogene Strahlung, die nur von der Beschaffenheit des von der primären Strahlung getroffenen Atoms herrührt. Auf die Einzelheiten der Beweisführung kann im Referat nicht eingegangen werden. (Philos. Magazine [6] 16. 550—84. Oktober. [30/5.] GEORGE HOLT Physics. Lab. University of Liverpool.) SACKUR.

Erich Lehmann, *Über das Verhältnis von Absorption und Empfindlichkeit bei photographischen Präparaten*. Die Frage nach dem Einfluß der Wellenlänge auf das Verhältnis von optischer Absorption zu photochemischer Extinktion konnte unter Benutzung von Jodsilber entschieden werden. Nach Best. der Empfindlichkeits- und Absorptionsmaxima für die verschiedenen bekannten Modifikationen wurde festgestellt, daß für Jodsilber ohne Bindemittel u. in Kolloidum die Maxima von Absorption und Empfindlichkeit zusammenfallen. Weitere Beobachtungen ergaben den Einfluß des AgNO_3 -Überschusses auf das spektrale Verhalten u. zeigten, daß bei seinem Vorhandensein, ebenso wie im bindemittelfreien Jodsilber, ein einzelner scharfer Absorptionstreifen besteht, während bei Jodkaliumüberschuß zwei getrennte, schwächere und unschärfere Streifen auftreten. In Gelatine und Gummiemulsionen wurde eine starke Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums gegen das Absorptionsmaximum gefunden, die in reiner Gelatine $16,65 \mu\mu$ betrug. Eine Erklärung wurde durch die Annahme einer lichtempfindlichen, organischen Silbersalzverb. versucht. Zuletzt wurde festgestellt, daß die gefundenen Resultate auch für Sensibilisierungsmaxima ihre Gültigkeit behalten.

Bei der Ähnlichkeit der Silberhalogene in ihrem sonstigen Verhalten ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß die gefundenen Tatsachen auch beim Chlor- und Bromsilber zutreffen, wo sie einer direkten Beobachtung nicht zugäng-

lich sind, aber die größte praktische Bedeutung besitzen. (Ztsch. f. physik. Ch. 64. 89—119. 25/8. Berlin-Charlottenburg. Photochem. Lab. der Techn. Hochschule.)
LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

F. Haber und A. Koenig, *Über die Stickoxydbildung im Hochspannungsbogen*. 2. Mitteilung. (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 13. 725; C. 1908. I. 100. 511.) Die außerordentlich hohe Ausbeute an Stickoxyd bei relativ niedriger Temp., die die Vf. bei ihren früheren Verss. erhalten hatten, war von ihnen auf die elektrische Wirkung des Ionenstosses zurückgeführt worden. Neue Verss., die nach der alten, nur wenig veränderten Methode ausgeführt wurden, beweisen, daß die Ausbeute an Stickoxyd einem wirklichen Gleichgewichtszustand entspricht, da sie in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz aus verschiedenen Sauerstoff-Stickstoffgemischen wie aus reinem Stickoxyd erhalten wurde. Bedingung für diese hohe Ausbeute, die die rein thermische übertrifft, ist starke Kühlung des Reaktionsgefäßes von außen, also eine Temperatur, bei der der thermische Zerfall des durch Ionenstoß gebildeten NO noch gering ist. Bedeutet K , die Konstante des thermischen Gleichgewichtes, wie sie nach NERNST berechnet werden kann, K_e die Konstante dieses elektrischen Gleichgewichtes, so ist die von den elektrischen Kräften geleistete Arbeit $= RT \ln \frac{K_e}{K}$. Durch in das Reaktionsrohr eingebrachte Stücke von Platin und Auerstrumpfmasse wurde nachgewiesen, daß die Temp. im Innern nur wenige 100° über der Temp. des Platinschmelzpunktes liegt. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 689—95. 9/10. [27/8.] Inst. f. Physik. u. Elektrochemie, Karlsruhe, Techn. Hochschule.)
SACKUR.

Jacques Duclaux, *Über die Koagulation des Arsentrisulfids durch Bariumchlorid*. Bei der Koagulation von As_2S_3 durch $BaCl_2$ wird nach WHITNEY u. OBER (Ztschr. f. physik. Ch. 39. 630; C. 1902. I. 9. 557) ein Teil des Ba durch den Nd. adsorbiert. Die Fl. wird sauer. Da die Menge der freien S. der Menge an festgehaltenem Ba entspricht, schlossen sie, daß das Kolloid eine Hydrolyse des $BaCl_2$ verursacht, die Base adsorbiert und die S. in Lsg. läßt. LINDER u. PICTON (Chem. News 70. 59; C. 94. II. 507) erklärten die Festhaltung des Ba durch eine chemische Rk. nach $H_2S, nAs_2S_3 + BaCl_2 = BaS, nAs_2S_3 + 2HCl$. Fällt man eine As_2S_3 -Lsg., die überschüssigen H_2S enthält, nachgewiesen durch Bleiacetattpapier, von der Zus. $H_2S, 5As_2S_3$, durch $BaCl_2$ im geschlossenen Kolben, so enthält das Filtrat nicht nur nicht H_2S (Bleiacetattprobe), sondern sogar arsenige Säure, As_2O_3 , da mit H_2S sofort As_2S_3 ausfällt. Die Konzentrationen des Arsens u. der freien HCl entsprechen etwa einander. As_2O_3 kann im Hydrosol nicht präexistiert haben, da selbst ganz verd. Lsgg. von H_2S und As_2O_3 sofort aufeinander wirken. Daraus folgt, daß keine der oben angegebenen Erklärungen genügt. Wahrscheinlich handelt es sich um eine doppelte Umsetzung oder Ionenrk., wahrscheinlich um eine Substitution von Ba in einem einwertigen As-Radikal (etwa AsO), das im Sulfid präexistiert. Der Vf. spricht sich dann gegen die rein physikalischen Erklärungen im Gebiete der Kolloidchemie, besonders gegen die Vernachlässigung der chemischen Affinitäten aus. (Journ. de Chim. physique 6. 592—95. 26/9. [Juni.] Inst. PASTEUR Paris.)
BLOCH.

A. D. Donk, *Über Alkalisulfostibiate*. Es wurden untersucht die Systeme: Natriumsulfostibiat und W., Kaliumsulfostibiat und W., Ammoniumsulfostibiat und

W. und *Lithiumsulfostibi*at und W. und die Zus. der Lsgg. in Gleichgewicht mit festem Stoff bei steigender Temp. ermittelt. Ferner wurden die Sättigungslinien der Systeme: *Natriumsulfostibi*at, A. und W. bei 30°, 0 u. 65°, Kaliumsulfostibi^{at}, A. und W. bei 10 und 30°, Ammonium-, bzw. Lithiumsulfostibi^{at}, A. und W. bei 10° konstruiert, und ebenso die der Systeme: Natriumsulfostibi^{at}, Methylalkohol u. W. bei 30 und 0°, Kaliumsulfostibi^{at}, Methylalkohol und W. bei 15°. Schließlich aber wurden noch die Systeme Alkalisulfostibi^{at}, Alkalihydroxyd und W. bei 30° untersucht. Einzelheiten müssen im Original nachgelesen werden. (Chemisch Weekblad 5. 529—51. 18/7. 629—45. 22/8. Leiden. Anorg. Chem. Lab.) LEIMBACH.

A. D. Donk, *Einige Bestimmungen im System: Natriumsulfostibi*at, *Natriumthiosulfat*, Wasser. Die Unters. der im System $\text{Na}_3\text{SbS}_4\text{—Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ sich herstellenden Gleichgewichte hat ergeben, daß das von UNGER beschriebene Doppelsalz $\text{Na}_3\text{SbS}_4\cdot\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 20\text{H}_2\text{O}$ in dem genannten ternären System nicht auftritt, weder bei 30, noch bei 0°. Da UNGER das Doppelsalz aus „SCHLIPPESCHER LAUGE“ erhielt, in welcher noch viele andere Substanzen aufgelöst sind, so muß man annehmen, daß die B. des Doppelsalzes dem Einfluß einer oder mehrerer dieser Fremdsubstanzen zuzuschreiben ist. (Chemisch Weekblad 5. 767—71. 10/10. Leiden.)

HENLE.

Franz Fischer und Otto Hähnel, *Chemische oder physikalische Theorie der Zerstäubungserscheinungen?* (Eine Antwort an Herrn Kohlschütter.) (Vgl. S. 928.) Die Ursachen für die Abweichungen zwischen den Resultaten von KOHLSCHÜTTER, MÜLLER u. GOLDSCHMIDT einerseits und den Vf. andererseits beruhen auf der Verschiedenheit der benutzten Induktorien. Nach den allerdings unvollständigen Angaben dieser Autoren haben sie mit größerem Wattverbrauch im primären Stromkreis, also vermutlich größeren Stromstärken im sekundären gearbeitet. Für geringe Kathodenbelastung gilt also das Ergebnis der Vf., daß die Verstäubung in Wasserstoff und Argon gleich ist. Diese ist also ein physikalischer Vorgang, der der Verdampfung analog ist. Bei größerer Kathodenbelastung überwiegt die Verstäubung in Argon, weil die Temp. der Kathode in diesem Gase infolge seines kleineren Wärmeleitvermögens stärker ansteigt als in Wasserstoff. Erhöhung des Gasdrucks verstärkt demzufolge den Unterschied zwischen beiden Gasen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 677—81. 3/10. [6/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

V. Kohlschütter, *Chemische oder physikalische Theorie der Zerstäubungserscheinungen?* Nachwort zur vorstehenden Arbeit von Fischer und Hähnel. (Vgl. vorst. Ref.) Vf. kann sich der Ansicht von FISCHER u. HÄHNEL nicht vollständig anschließen. Nachträgliche Messungen haben ihm gezeigt, daß die Annahme, seine Induktorien wären mit größerem Wattverbrauch getrieben worden, irrig ist. Die physikalischen Vorgänge in der Kathodenröhre sind so verwickelt, daß die einfachen Annahmen der genannten Autoren wohl nicht zutreffen werden. Gemeinsam mit anderen Autoren, die über das gleiche Gebiet gearbeitet haben (HOLBORN und AUSTIN, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1903. 245; C. 1903. I. 916) hält der Vf. an der chemischen Theorie der Zerstäubung fest und hofft, daß die Verbindungsfähigkeit der Metalle mit den Edelgasen durch derartige Verstäubungsversuche bewiesen werden kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 681—83. 3/10. [10/9.]

SACKUR.

B. Walter, *Über die Zerstäubung der Kathoden in verdünnten Gasen.* (Vergl. vorst. Ref.) Eine einwandfreie Deutung der Versuchsergebnisse von FISCHER und HÄHNEL u. KOHLSCHÜTTER wird erst dann möglich sein, wenn die verbrauchte elektrische Energie, also das Produkt von Stromstärke und Kathodenfall, bekannt ist. Nach den bisherigen Verss. scheint für gleiche verbrauchte Energie die Zer-

stäubung in Argon größer zu sein als in Wasserstoff. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 695. 9/10. [Sept.] Hamburg. Physik. Staatslab.)

SACKUR.

P. von Weimarn, *Über die Darstellung sogenannter kolloid-amorpher Bildungen gut krystallisierbarer und gut wasserlöslicher Salze der erdalkalischen Metalle.* (Vorläufige Mitteilung.) Durch Änderung des Niederschlagskoeffizienten (S. 126) ist es möglich, die Form des Nd. zu variieren und durch Wahl eines geeigneten, die Löslichkeit des Nd. herabsetzenden Reaktionsmediums jedes Salz in kolloid-amorpher Form zu erhalten. Die Löslichkeit der Alkali- und Erdalkalisalze in Alkoholen wird um so geringer, je komplizierter die Molekularstruktur der Alkohole ist; durch Zusatz von Bzl., Toluol, Xylol zu Propyl-, resp. Butylalkohol, von Ä. zu Amylalkohol läßt sich die Löslichkeit weiter verringern. Vf. gelang es so durch Zusatz von SS. zu den Rhodaniden die Chloride, Bromide, Nitrate, Sulfate des Kaliums, Natriums, Ammoniums, Calciums, Bariums, Strontiums als Gallerte zu erhalten; die Jodide wurden wegen ihrer größeren Löslichkeit nur als feinkörnige Ndd. (aus Amylalkohol + Ä.) erhalten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 89—91. Aug. [31/7.] Petersburg)

GROSCHUFF.

Otto Hauser, *Notiz, betreffend die Löslichkeit der Oxalate der seltenen Erden in Uranylsalzen.* Bei Ggw. von Uranylsalzen werden die seltenen Erden durch Oxalsäure nicht vollständig gefällt. Die Oxalate werden durch Uranylsalze gel.; aus solchen Lsgg. scheiden sich Erdsalze von komplexen Uranyloxalsäuren zum Teil ab, welche der Analyse zufolge die Zus. $3[\text{UO}_2(\text{COO})_6]\text{Ce}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ u. $3[\text{U}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{La}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ besaßen. Nimmt man aber zur Fällung reichlich Ammoniumoxalat, so wird die Abscheidung eine vollständige, da die bei Oxalsäurezusatz auftretende große H^+ -Ionenkonzentration hier nicht störend wirkt. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 677—80. Nov. Charlottenburg. Anorg. Lab. der Techn. Hochschule.)

DITTRICH.

E. v. Schweidler und **V. F. Hess**, *Mitteilungen der Radium-Kommission der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften.* II. *Über die Wärmeentwicklung des Radiums.* (I. vgl. HAITINGER und ULRICH, S. 1491.) Die bisher gefundenen Werte liegen zwischen 100 und 134 Grammc calorien. Nach RUTHEFORD und BARNES, sowie nach ANGSTRÖM sind an der Wärmeentw. fast ausschließlich die α -Strahlen beteiligt; PRECHT fand, daß die durch 3 mm Blei absorbierten β - und γ -Strahlen 10% des Gesamtbetrages der entwickelten Wärme liefern.

Die Vf. haben den Gesamtwärmebetrag bestimmt, den 1 g metallisches Ra im Gleichgewicht mit den folgenden kurzlebigen Zerfallsprodd. pro Stunde liefert. Sie fanden hierfür den Wert 118,0 Grammc calorien (mit einer Unsicherheit von 1,4%, wovon 1% auf nicht genügende Definition des Präparates, 0,4% auf Beobachtungsfehler fallen).

Die Messung bezieht sich auf das von HAITINGER und ULRICH mit „Kopf“ bezeichnete Präparat, 1,0523 g Radiumbariumchlorid, entsprechend 0,7951 g Ra, das nach dem Trocknen bei 130° als wasserfrei anzusehen ist. Der Gehalt an Ra D — F ließ sich nicht genau feststellen; er beträgt wahrscheinlich weniger als 11% der Gleichgewichtsmenge von Ra D. — Die benutzte Methode war die schon von ANGSTRÖM (Physikal. Ztschr. 6. 685; C. 1905. II. 1575) angewandte: ein Calorimeter enthält in einem Glasröhrchen das Radiumpräparat; in einem zweiten, möglichst gleichen Calorimeter wird mittels einer Manganinheizspirale von bekanntem Widerstand durch einen meßbaren Strom YOULESche Wärme erzeugt. Der Strom wird so reguliert, daß die Temperaturdifferenz beider Calorimeter Null wird. Ungleichheiten der letzteren werden durch Kommulation ausgeglichen. Die Temperaturmessung erfolgt mittels Thermoelement. Das Radium, bzw. die kompensierende

Stromwärme bewirkte eine Temperaturerhöhung von $5,5^{\circ}$. — Zunächst wurden nur 40% der erwarteten Wärmemenge entwickelt, dann stieg die Produktion von Tag zu Tag. Dies rührte von einem teilweisen Entweichen der Emanation vor Beginn des Versuches her, einmal dadurch verursacht, daß das Präparat nach längerem Aufenthalt in einem ungeheizten Zimmer in ein warmes gebracht wurde, dann durch einen im selben Sinn wirkenden Barometersturz. Infolgedessen wurde der Stöpsel sorgfältig mit Paraffin gedichtet und das Glasgefäß noch in eine Messinghülle geschoben.

Von der Gesamtstrahlung kam nur ein kleiner Teil, nämlich die Strahlen, die 1 mm Glas und 5 mm Kupfer durchdringen, nicht zur Wrkg. (Monatshefte f. Chemie 29. 853—62. 12/10. [19/6.*] Wien. II. physikal. Inst. d. Univ.) BLOCH.

Frederick Soddy, Die Beziehung zwischen Uran und Radium. 3. Mitteilung. (Forts. von SODDY u. MACKENZIE, Philos. Magazine [6] 14. 272; C. 1907. II. 1222.) Die im Jahre 1903 begonnenen Verss. mit käuflichen Uransalzen zeigen, daß in ihnen der Gehalt an Radium erzeugenden Substanzen außerordentlich klein ist. Wahrscheinlich geht der Vater des Ra zum größten Teil mit den Mutterlaugen, aus den die Uransalze auskristallisieren, verloren. Aus sorgfältig gereinigten Uransalzen entsteht pro kg in $2\frac{3}{4}$ Jahren nicht mehr als $5 \cdot 10^{-11}$ g und in $1\frac{2}{3}$ Jahren nicht weniger als $1 \cdot 10^{-11}$ g Radium. Aus diesen Zahlen kann man berechnen, daß das Zwischenprod. zwischen Uran und Radium, falls nur ein solches vorhanden ist, eine Zerfallsperiode von 16500 Jahren besitzt, u. daß daher in den Uranmineralien 6mal so viel von diesem Zwischenprod. wie Radium vorhanden sein muß. Wenn dagegen zwei Zwischenprodd. existieren, so ist das Prod. ihrer Zerfallsperioden 10000 und die Lebensdauer jeder einzelnen, wenn sie gleich rasch zerfallen, 100 Jahre. (Philos. Magazine [6] 16. 632—38. Oktober. [10/8.] Physikal. Chem. Lab. University of Glasgow.) SACKUR.

S. Curie und E. Gleditsch, Einwirkung von Radiumemanation auf Kupfersalzlösungen. RAMSAY und CAMERON haben vor einem Jahre (vgl. RAMSAY, Nature 76. 269; C. 1907. II. 518; CAMERON, RAMSAY, Journ. Chem. Soc. London 91. 1593; C. 1907. II. 1775; C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 456; C. 1908. I. 1643) die B. von Alkalimetallen u. die von Li beobachtet in Kupfersalzlsgg., die der Einw. von Radiumemanation ausgesetzt waren. Sie hatten daraus auf einen Zerfall des Cu in Elemente aus derselben Gruppe des periodischen Systems von kleinerem At.-Gew. geschlossen: $\text{Cu} \rightarrow \text{K}, \text{Na}, \text{Li}$.

Die Vff. haben die Verss. von RAMSAY und CAMERON wiederholt. Die Verwendung von Glasgefäßen gibt wegen deren Gehalt an Li etc. zu Irrtümern Anlaß. Auch Quarz enthält, der durchsichtige mehr als der opalescente, Li, wie sich bei der Behandlung mit HF zeigt. Die Vff. benutzten daher für ihre Verss. Gefäße aus Platin. Das zur Verwendung kommende W. und die SS. waren in Pt-Gefäßen destilliert und wurden in Flaschen aus Pt aufbewahrt. Auch das CuSO_4 , das stets Li-haltig ist, mußte in einer Pt-Schale durch oftmaliges Umkristallisieren gereinigt werden. Die Emanation entstammte einer Lsg., die 0,19 g Ra ($0,25$ g BaCl_2) enthält. Die Menge der zur Einw. gelangenden Emanation ließ sich durch den Vergleich ihres Strahlungsvermögens mit dem einer bekannten Ra-Menge bestimmen.

Nach längerer Einw. der Emanation auf die Cu-Lsg. wurde diese in einer Pt-Schale unter Anwendung einer ebensolchen Elektrode elektrolysiert. Die vom abgetrennten Cu getrennte Fl. wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in wenig W. gel. und mit H_2S behandelt, um noch zurückgebliebene Spuren von Cu zu entfernen. Das Filtrat hinterließ beim Eindampfen einen kleinen Rückstand,

der gewogen und spektralanalytisch untersucht wurde. Derselbe Vers. wurde ohne Anwendung von Emanation wiederholt. Die Gewichte der erhaltenen Rückstände waren im ersten Falle 0,4 und 0,5 mg, im zweiten 0,3 und 0,2 mg. (Diese Werte sind kleiner als die von RAMSAY erhaltenen.) In beiden Fällen enthält der Rückstand Na und ein wenig K. Li ließ sich nicht nachweisen. Die Differenz erklärt sich wohl so, daß bei dem Vers. mit Emanation diese Spuren von anderen Körpern eingeführt hat.

Durch einen Kontrollvers. wurde ferner gezeigt, daß eine Kupfersulfatlsg., der eine geringe Menge LiCl zugesetzt worden war, nach obiger Behandlung einen Rückstand ergibt, in dem sich leicht das Li nachweisen läßt. Das Li kann also nicht im Laufe des Vers. verloren gegangen sein.

Die *Bildung von Kalium und Lithium aus Kupfer* kann nach diesen Resultaten nicht als erwiesen gelten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 345—49. 10/7.; Le Radium 5. 225—27. August.)
BLOCH.

Alberto Chilesotti, *Über die Verbindungen des Bleis mit salpetriger Säure.* (Forts. von S. 1013. 1335.) V. Basische Bleinitrite. Aus der sd. 30%ig. Lsg. des Salzes $2\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, 3\text{KNO}_3, \text{H}_2\text{O}$ wurde durch Zusatz von frisch gefälltem, gewaschenem Bleihydrat in wenig W. unter fortwährendem Rühren ein Salz der Zus. $\text{Pb}(\text{OH})_2, \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ mit 1 oder $\frac{1}{2}$ H_2O erhalten, allerdings noch verunreinigt durch etwas KNO_3 oder ein Doppelnitrit, bezw. durch das von BROMEIS (LIEBIGS Ann. 72. 38) bereits beschriebene Salz $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2, \text{Pb}(\text{OH})_2$. Letzteres Salz ist, trotzdem auch BROMEIS es nicht ganz rein erhalten, jedenfalls für eine chemische Verb. anzusehen. — Das Studium der Einw. von Blei auf die Lsg. von Bleinitrat ergab das bereits von CHEVREUL (GILBERTS Ann. 40. 194. 200; 46. 156) und dann vielfach in der Literatur beschriebene, von PETERS (Ztschr. f. anorg. Ch. 11. 116) angezweifelte Salz $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$, das als eine chemische Verb. anzusehen ist. Man muß von einer sehr verd. $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ -Lsg. ausgehen, um zu vermeiden, daß neben dem Salze $4\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ sich andere, weniger basische Nitrite oder Nitratnitrite abscheiden. Aus einer Lsg. von 25 g $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ in 1500 ccm W. ließ sich beim 5-stdg. Kochen mit 31 g Pb oder noch etwas mehr ein Salz der Zus. $3\text{PbO}, \text{N}_2\text{O}_3$ gewinnen, das schon von BROMEIS dargestellt und vielleicht identisch mit dem von LORENZ (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien II. Abt. 84. 1133) beschriebenen Salz $11\text{PbN}_2\text{O}_4, \text{Pb}(\text{OH})_2, 20\text{PbO}$ ist, das auch von PETERS erwähnt wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 288—95. 20/9. Turin. Elektrochem. Lab. des Polytechnikums.)
ROTH-Cöthen.

W. Kurbatow, *Zur Frage nach der Wärmekapazität des Quecksilbers.* Vf. bestimmte die mittlere spezifische Wärme des Quecksilbers in dem Temperaturintervall 0—306° zu 0,0325—0,0331. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 811—13. 10/9. Petersburg. Univ.-Lab.)
V. ZAWIDZKI.

N. Awerkiew, *Über die Löslichkeit des metallischen Goldes in Salzsäure in Gegenwart einiger organischer Substanzen.* Vf. hat gefunden, daß in Ggw. von Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Glycerin, Phenol, Rohrzucker, Formaldehyd, Trioxymethylen, Chloroform und Chloralhydrat — meßbare Mengen von metallischem Gold durch konz. Salzsäure, D. 1,19, gelöst werden. Es wird nur fein gepulvertes, am besten mittels FeSO_4 gefälltes Gold gelöst, — sehr langsam bereits bei Zimmertemp., schneller u. reichlicher bei höheren Temp. Vf. beobachtete folgende maximale Löslichkeiten:

in 100 ccm CH_3OH	+ 100 ccm HCl	0,0302 g Au
„ 100 „ CHCl_3	+ 100 „ „	0,023 „ „

in 100 „	C ₂ H ₅ OH	+ 100 ccm HCl	0,0066 g Au
„ 100 „	C ₆ H ₁₁ OH	+ 100 „ „	0,0190 „ „
„ 50 „	CCl ₂ CH(OH) ₂	+ 100 „ „	0,0125 „ „

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 840—59. 10/9. Ekaterinoslaw. Berginstitut.)
V. ZAWIDZKI.

N. Puschin und N. Paschski, Über die Natur der Legierungen des Palladiums mit Blei. In Fortsetzung früherer Unterss. über das elektromotorische Verhalten der Metallegierungen (PUSCHIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 12. 353. 528. 869; C. 1907. I. 1724; II. 1315. 2026; 1908. I. 108) hatten Vff. die Potentiale der Legierungen des *Palladiums mit Blei* in $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. des Bleinitrats bestimmt. Nach den thermometrischen Unterss. von RUER (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 345; C. 1907. I. 941) sollen diese Metalle vier Atomverb. Pd₃Pb, Pd₂Pb, PdPb und PdPb₃ miteinander bilden. Vff. erhielten folgende EMKK. (π_x) der Ketten:

	Pb $\frac{1}{10}$ -n. Pb(NO ₃) ₂ PbPd _x :								
Atom-% Pd . . .	12	18	23	28	31	35	45	60	100
π_x in Millivolt . .	2	2	2	5	10	605	640	605	600

Der Verlauf dieser Potentialwerte zeigt, daß bei 33 Atom-% Pd ein plötzlicher Potentialsprung von ca. 600 Millivolt stattfindet, durch den das Auftreten der *Atomverb. PdPb₃* angezeigt wird. Die Existenz anderer Atomverb. ließ sich auf elektrometrischem Wege nicht nachweisen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 826—29. 10/9. Petersburg. Lab. d. Elektrotechn. Inst.)
V. ZAWIDZKI.

Organische Chemie.

A. Makowiecki, Über die Dampfdrucke und die Zusammensetzung der Dämpfe der Gemische des Diäthyläthers mit Wasser. (Vgl. S. 392.) Vf. hatte nach der WILL-BREDIG'schen Methode, mittels des Durchleitens bestimmter Luftvolumina durch synthetische Gemische der genannten Fl., die Dampfdrucke derselben bei 50° und gleichzeitig die Zus. ihrer, durch feste Kohlensäure kondensierter, Dämpfe bestimmt. Die Zus. der kondensierten Dämpfe wurde aus dem Betrage ihrer Brechungssexponenten bei 16° ermittelt. Der angewandte *Diäthyläther* (Dioxyäthylen), CH₂·O·CH₂, wurde nach dem Verf. von FAWORSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 741; C. 1907. I. 15) dargestellt u. zeigte folgende Konstanten: F. 11,0°; Kp.₇₆₀ 101,2—101,4°; D.₄¹⁶ 1,0377; D.₂₀¹⁶ 1,0329; Wärmekapazität C_{16-100°} 0,4372; latente Verdampfungswärme pro 1 g 90,0 cal. Die Ergebnisse der fraglichen Messungen des Vfs. sind in folgender Tabelle auszugsweise wiedergegeben:

Zus. der Gemische						
in Mol.-% Äther:	100	95,00	90,04	80,05	70,07	60,46
n_D^{16} der Gemische:	1,42402	1,42057	1,41852	1,41638	1,41519	1,41439
Zus. der Dämpfe						
in Mol.-% Äther:	100	80,84	71,51	63,21	59,34	56,95
Dampfdruck d. Gemische in mm Hg:	120,5	142,1	153,8	164,7	168,6	169,6
Zus. der Gemische						
in Mol.-% Äther:	55,08	49,94	39,94	30,03	20,8	
n_D^{16} der Gemische:	1,41405	1,41370	1,41315	1,41231	1,41078	

Zus. der Dämpfe in Mol.-% Äther:	56,00	55,08	53,66	51,54	47,87
Dampfdruck d. Gemische in mm Hg:	169,6	169,6	167,9	165,5	159,0
Zus. der Gemische in Mol.-% Äther:	15,03	10,06	7,52	5,00	0,0
n_D^{18} der Gemische:	1,40905	1,40580	1,40271	1,39739	1,33332
Zus. der Dämpfe in Mol.-% Äther:	44,08	38,24	33,84	27,48	0,0
Dampfdruck d. Gemische in mm Hg:	152,7	142,6	134,2	124,0	91,9

Es ist hervorzuheben, daß die genannten Fl. ein konstant siedendes Gemisch (56,5 Mol.-% Diäthyläther) mit einem Dampfdruckmaximum bilden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 752—60. 10/9. [3/2.] Petersburg. Lab. d. Technolog. Inst.)
V. ZAWIDZKI.

A. Doroschewski und A. Rakowski, *Die Wärmekapazität des Äthylalkohols und seiner Gemische mit Wasser*. Vff. geben zunächst eine kritische Übersicht älterer Arbeiten über die Wärmekapazität des A. und seiner wss. Lsgg. u. kommen zu dem Schlusse, daß außer DE HEEN alle übrigen Forscher, u. zwar DE LA RIVE u. MARCET, ANDREWS, KOPP, SCHNIDARITSCH, BUSSY u. BUIGNET, REGNAULT, JAMIN-AMAURY, DUPRÉ u. PAGE, SCHÜLLER, WINKELMANN, REISS, NADESHDIN, BLÜMCKE, HIRN, SUTHERLAND, LUGININ, COHEN, TIMOFEJEW u. WALDEN ihre Messungen an einem mehr oder weniger wss. A. ausgeführt hatten.

Der von Vff. benutzte A. soll absolut gewesen sein; D_{15}^{15} 0,79426; spezifische elektrolitische Leitfähigkeit λ_{15} $0,097 \cdot 10^{-9}$. Seine spez. Wärme wurde nach dem Verf. von STSCHUKAREW (Ann. der Physik [3] 59. 229) bestimmt, dessen Wesen darin besteht, daß beim Einführen verschiedener Stoffe in Wasserdampf-atmosphäre auf deren Oberfläche Dampf-mengen kondensiert werden, die den Wärmekapazitäten jener Stoffe proportional sind. Für die spez. Wärme des reinen A. fanden Vff. folgende Werte: C_{22-99} 0,6597 und C_{20} 0,518; für dessen Gemische mit W. die tabellarisch zusammengestellten:

Gew.-% A.	94,43	90,02	85,05	80,00	74,99	69,96	64,96	59,95	54,93	50,00
C_{22-99} . .	0,7089	0,7390	0,7732	0,8030	0,8309	0,8603	0,8859	0,9079	0,9296	0,9489
Gew.-% A.	44,95	39,93	34,98	29,94	24,97	20,09	15,00	10,04	5,02	0,0
C_{22-99} . .	0,9702	0,9924	1,0116	1,0277	1,0411	1,0440	1,0422	1,0300	1,0169	1,0067.

An diese Zahlendaten knüpfen Vff. einige theoretische Betrachtungen, die man im Original nachlese. Unter anderen kommen sie zu dem Schlusse, daß THOMSENS Behauptung, die Mischungswärme des A. mit W. wäre beim Kp. gleich Null, den Tatsachen nicht entspreche. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 860—86. 10/9. Moskau. Zentrallab. d. Finanzministeriums.)
V. ZAWIDZKI.

A. Doroschewski und M. Boshdestwenski, *Über die elektrolitische Leitfähigkeit der Gemische des Äthylalkohols mit Wasser*. In Fortsetzung ihrer Studien (siehe vorstehendes Ref.) über die physikalischen Eigenschaften der Äthylalkohol-Wassergemische hatten Vff. die spezifische elektrolitische Leitfähigkeit dieser Systeme eingehender untersucht. Das zu diesen Unters. verwandte W. wurde durch mehrmalige Dest. über Bariumhydrat, Kaliumpermanganat und Phosphorsäure gereinigt; der angewandte A. wurde mehrmals über gebranntem Kalk destilliert. Die Leitfähigkeitsbestst. hatten Vff. nach der KOHLRAUSCHSchen Methode bei 15° ausgeführt.

Die von ihnen ermittelten Zahlendaten sind auszugsweise in folgender Tabelle wiedergegeben:

		Spez. Leitfähigkeiten ($\lambda \cdot 10^6$ der A.-W.-Gemische bei 15°)								
Gew.-% A.	0,0	2,6	13,6	20,1	28,2	37,4	44,2	50,4	56,0	
$\lambda \cdot 10^6$	1,097	0,949	0,540	0,414	0,313	0,256	0,237	0,234	0,219	
Gew.-% A.	60,4	71,4	74,6	80,6	86,3	91,1	94,9	98,5	100,0	
$\lambda \cdot 10^6$	0,223	0,235	0,238	0,248	0,235	0,215	0,196	0,133	0,097.	

Der Verlauf der von Vff. bestimmten Leitfähigkeitskurve ist ganz verschieden von demjenigen der PFEIFFERSchen Kurve (Ann. der Physik [4] 25. 232; [4] 26. 226). Insbesondere kommen in ihr keine Maxima u. Minima vor, die PFEIFFER beobachtet hatte, u. deren Auftreten durch einen Gehalt der Lsgg. an CO_2 verursacht wurde.

In dem Konzentrationsintervall von 0—50% A. besteht zwischen der Leitfähigkeit (λ) und der Konzentration (c) des A. folgende quantitative Beziehung: $\lambda \cdot C\% = \text{Konst.}$ Aus derselben würde folgen, daß die Leitfähigkeit jener Gemische dem Quadrate der mittleren Entfernungen der Alkoholmolekeln direkt proportional wäre. Zwischen den spez. Leitfähigkeiten λ , den Reibungskoeffizienten η u. den

Dielektrizitätskonstanten. — D jener Gemische soll noch die Beziehung: $\frac{\eta \cdot \lambda}{D} = \text{konst.}$ bestehen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 887—908. 10/9. Moskau. Zentrallab. d. Finanzministeriums.)
v. ZAWIDZKI.

A. Doroschewski und S. Dworzanczyk, Über die Brechungsexponenten der Gemische von Alkoholen mit Wasser. II. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 101; C. 1908. I. 1375.) Von den Brechungsexponenten wss. Alkohollsgg. sind bis jetzt systematisch nur diejenigen der Gemische des Methyl- und Äthylalkohols mit W. für die Na-Strahlen und in einem sehr engen Temperaturintervall untersucht worden. Um diese Lücke auszufüllen, hatten Vff. einerseits die Brechungsexponenten der A.-W.-Gemische für TI- und Li-Strahlen bei 15° und diejenigen für Na-Strahlen in dem Temperaturintervall von 20—55°, andererseits aber auch die Brechungsexponenten wss. Lsgg. des Propyl-, Isopropyl-, Butyl- und Isobutylalkohols bestimmt.

Brechungsexponente wss. Äthylalkohollösungen. Dieselben wurden mit dem PULFRICHschen Refraktometer bei 15° bestimmt, wobei als Lichtquellen NaCl und LiCl mit LANDOLTSchem Strahlenfilter und metallisches TI ohne Strahlenfilter gedient hatten. Die erhaltenen Zahlendaten sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

		Brechungsexponenten der Gemische des Äthylalkohols mit Wasser bei 15°						
Gew.-% A.	100,0	95,0	90,0	85,0	80,0	75,0		
n_{Li}	1,361 18	1,362 95	1,364 10	1,364 57	1,364 68	1,364 57		
n_{TI}	1,365 16	1,367 00	1,368 10	1,368 65	1,368 83	1,368 67		
n_{Na}	1,363 32	1,365 18	1,366 26	1,366 78	1,366 90	1,366 76		
Gew.-% A.	70,0	65,0	60,0	55,0	50,0	46,0		
n_{Li}	1,364 23	1,363 67	1,362 83	1,361 84	1,360 70	1,359 50		
n_{TI}	1,368 36	1,367 71	1,366 93	1,365 89	1,364 82	1,363 60		
n_{Na}	1,366 45	1,365 86	1,365 05	1,364 05	1,362 90	1,361 70		
Gew.-% A.	40,0	30,0	20,0	10,0	0,0			
n_{Li}	1,357 25	1,352 45	1,345 50	1,338 00	1,331 26			
n_{TI}	1,361 32	1,356 53	1,349 58	1,342 10	1,335 31			
n_{Na}	1,359 48	1,354 70	1,347 78	1,340 20	1,333 45.			

Aus diesen Daten folgt, daß die partiellen Dispersionen jener Gemische unabhängig von dem Mischungsverhältnis derselben sind, und zwar betragen sie: $n_{\text{Na}} - n_{\text{Li}} = 0,00221$; $n_{\text{Tl}} - n_{\text{Na}} = 0,00187$ und $n_{\text{Tl}} - n_{\text{Li}} = 0,00408$.

Die weiter angeführten Brechungsexponenten derselben Gemische für Na-Strahlen bei höheren Temp. hatten Vff. mittels des Eintauchrefraktometer von ZEISS bestimmt:

Gew.-% A.	n_D bei der Temp. von					
	15°	30°	40°	50°	55°	60°
0,0	1,3334	1,3318	1,3306	1,3290	1,3281	1,3272
10,0	1,3402	1,3384	1,3368	1,3349	1,3339	—
20,0	1,3478	1,3450	1,3429	1,3406	1,3393	—
30,0	1,3547	1,3510	1,3481	1,3452	1,3435	—
40,0	1,3595	1,3550	1,3518	1,3484	1,3468	—
50,0	1,3629	1,3578	1,3543	1,3506	1,3488	—
60,0	1,3650	1,3597	1,3560	1,3522	1,3501	—
70,0	1,3664	1,3608	1,3570	1,3528	1,3505	—
80,0	1,3669	1,3611	1,3569	1,3525	1,3502	—
90,0	1,3663	1,3603	1,3561	1,3515	1,3491	—
100,0	1,3633	1,3573	1,3531	1,3487	1,3465	1,3442

Die anderen vier Fettalkohole, deren Brechungsexponenten Vff. bestimmt hatten, stammten alle von KAHLBAUM, sie wurden längere Zeit über gebranntem Kalk stehen gelassen, darauf über Bariumoxyd destilliert, mehrmals fraktioniert und zeigten folgende Konstanten: *Propylalkohol*, $Kp_{745} 96,7^\circ$, $D_{15}^{15} 0,8087$; *Isopropylalkohol*, $Kp_{758} 82,1-82,2^\circ$, $D_{15}^{15} 0,7909$; *n-Butylalkohol*, $Kp_{761} 117,1^\circ$, $D_{15}^{15} 0,8138$ und *Isobutylalkohol*, $Kp_{762} 108,0^\circ$, $D_{15}^{15} 0,8064$.

Brechungsexponenten n_D der Gemische des Propylalkohols mit W.

Gew.-% A.	100,0	97,95	95,08	91,55	89,45	77,23	63,22	47,13
n_D bei 15° .	1,387 29	1,387 36	1,387 11	1,386 44	1,385 94	1,382 32	1,377 19	1,369 20
n_D bei 20° .	1,385 47	1,385 50	1,385 22	1,384 56	1,384 06	1,380 52	1,375 51	1,367 67
Gew.-% A.	37,77	34,24	23,24	21,20	13,25	4,33	1,90	0,0
n_D bei 15° .	1,364 03	1,361 92	1,354 92	1,353 40	1,346 08	1,337 40	1,335 12	1,333 45
n_D bei 20° .	1,362 69	1,360 59	1,353 83	1,352 37	1,345 42	1,336 87	1,334 76	1,333 06.

Brechungsexponenten n_D der Gemische des Isopropylalkohols mit W.

Gew.-% A.	99,89	97,49	95,88	94,56	93,56	92,78	89,77	76,20
n_D bei 15° .	1,379 27	1,379 68	1,379 77	1,379 88	1,379,93	1,379 86	1,379 78	1,377 89
n_D bei 20° .	1,377 33	1,377 66	1,377 79	1,377 87	1,377 93	1,377 86	1,377 77	1,376 02
Gew.-% A.	67,31	49,42	44,93	33,23	25,83	22,18	10,78	2,08
n_D bei 15° .	1,375 84	1,369 85	1,367 96	1,362 20	1,357 40	1,354 36	1,343 34	1,335 25
n_D bei 20° .	1,374 03	1,368 29	1,366 41	1,360 84	1,356 13	1,353 24	1,342 74	1,334 82.

Brechungsexponenten n_D des Butylalkohols mit W.

Gew.-% A. . .	100,0	98,58	96,95	3,98	1,73
n_D bei 15° . .	1,401 15	1,400 90	1,400 47	1,337 73	1,335 26
n_D bei 20° . .	1,399 33	1,399 09	1,398 66	1,337 21	1,334 82.

Brechungsexponenten n_D des Isobutylalkohols mit W.

Gew.-% A. . .	100,0	98,67	98,04	97,22	6,35	1,77
n_D bei 15° . .	1,397 70	1,397 45	1,397 29	1,397 11	1,340 30	1,335 33
n_D bei 20° . .	1,395 83	1,395 57	1,395 45	1,395 28	1,339 79	1,334 87

Aus diesem Zahlenmaterial ziehen Vf. folgende Schlüsse: 1. Das Maximum des Brechungsexponenten tritt in den wss. Alkohollösungen um so schärfer auf, je kleiner das Mol.-Gew. des betreffenden A. ist. Bei Isoalkoholen ist es schärfer ausgedrückt als bei normalen. — 2. Mit wachsendem Mol.-Gew. der Alkohole verschiebt sich dieses Maximum nach der Seite des reinen A. — 3. Die GLADSTONEsche

Formel $\frac{n-1}{D}$ stimmt am besten mit der Erfahrung. — 4. Der Einfluß der Temp. auf die Brechungsexponenten der Gemische läßt sich ziemlich gut durch die Formel:

$n_t = \frac{n_0}{1 + kt}$ ausdrücken, welche ein Analogon der bekannten MENDELEJEWSchen

Formel: $v_t = \frac{v_0}{1 - kt}$ für die Wärmeausdehnung der FF. ist. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 908—31. 10/9. Moskau. Zentrallaboratorium d. Finanzministeriums.)

V. ZAWIDZKI.

Thomas Percy Hilditch, *Über die Beziehung zwischen ungesättigter Konstitution und optischer Aktivität.* IV. Teil. *Der relative Einfluß von zwei-, vier- und sechswertigem Schwefel auf das Rotationsvermögen.* (III. Teil: S. 885.) Ein zwei- oder vierwertiges Schwefelatom übt einen stärkeren Einfluß auf das optische Rotationsvermögen als das mehr gesättigte sechswertige und die optische Wrkg. steigt beträchtlich, wenn eine zweite Gruppe mit Restaffinität dem ungesättigten S-Atom benachbart ist. Das zeigt der Vf. durch Verss., welche er an S-Derivaten des l-Amylalkohols, des Camphers u. an Alkaloidsalzen von aromatischen Sulfin- u. Sulfosäuren ausgeführt hat.

Derivate des l-Amylalkohols. Nachstehende Tabelle gibt die Molekularrotation und die algebraische Differenz zwischen ihr und der Molekularrotation des l-Amylalkohols. Da diese S-Derivate zwei asymmetrische Amylradikale enthalten, ist die „Differenz“ berechnet durch Subtraktion der Hälfte der beobachteten Molekularrotation von der des l-Amylalkohols:

	$[M]_D$	Differenz
l-Amylalkohol, $C_5H_{11}OH$	—4,58	—
Di-l-amylsulfon, $(C_5H_{11})_2SO_2$	etwa +34	etwa 21
Di-l-amylsulfoxyd, $(C_5H_{11})_2SO$	etwa +37	etwa 23
Di-l-amylsulfid, $(C_5H_{11})_2S$	+42,67	25,91
Di-l-amyldisulfid, $(C_5H_{11})S \cdot S(C_5H_{11})$	+149,40	79,28

Hier scheint eine Abnahme in der Valenz des S von einem geringen Anwachsen der optischen Aktivität begleitet zu sein, aber wenn zwei zweiwertige S-Atome miteinander verbunden sind, so tritt eine außerordentliche optische Exaltation ein, was bestätigt wird durch ähnliche Fälle bei den nachstehenden Derivaten des d-Camphers:

	$[M]_D$	Differenz
d-Campher, $C_{10}H_{16}O$	+68	—
d-Campher- β -sulfosäure, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2 \cdot OH$	+49	19
d-Campher- β -sulfochlorid, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2 \cdot Cl$	+78	—10
d-Dicamphoryl- β , α -disulfon, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_2 \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_{15}O$	+132	2
d-Campher- β -sulfinsäure, $C_{10}H_{15}O \cdot SO_3H$	—157	225
d-Camphoryl- β -mercaptan, $C_{10}H_{15}O \cdot SH$	+11	57
d-Camphoryl- β -mercaptanacetat, $C_{10}H_{15}O \cdot S \cdot COCH_3$	—93	161
d-Camphoryl- β -mercaptanbenzoat, $C_{10}H_{15}O \cdot S \cdot COC_6H_5$	—46	114
d-Dicamphoryl- β -disulfid, $C_{10}H_{15}O \cdot S_2 \cdot C_{10}H_{15}O$	—353	246

Die Aktivität wurde stets in alkoh. Lsg., in wenigen Fällen in Chlf. gemessen.

Sulfonylchlorid und Disulfon enthalten die am meisten gesättigten S-Kerne und zeigen optische Aktivität in der gleichen Ordnung wie Campher selbst. Campher- β -sulfinsäure zeigt gegenüber der Sulfosäure eine sehr starke Änderung der optischen Aktivität, die wohl auf dem gesteigerten ungesättigten Charakter des Schwefels zurückzuführen ist, veranlaßt durch das Fallen der Valenz u. die Verbindung von vierwertigem S mit der OH-Gruppe. Bei den zweiwertigen Thioderivaten zeigt sich, ebenso wie in der Amylreihe, die sichtbarste Erhöhung der Rotation bei den Disulfiden, wenn die verbundenen ungesättigten Gruppen identisch und benachbart sind.

Alkaloidsalze von aromatischen Sulfin- und Sulfosäuren:

	Brucinsalze		1/2ige Lsg. in Chlf.		Cinchoninsalze			
	5		2 1/2		5		2 1/2	
	[α] _D	[M] _D	[α] _D	[M] _D	[α] _D	[M] _D	[α] _D	[M] _D
Benzolsulfinsäure	-122,0	-480,7	-122,0	-480,7	+222,0	+652,7	+222,0	+652,7
Benzolsulfosäure	-19,8	-106,1	-20,2	-108,2	+111,4 ¹⁾	+485,6	+123,6	+538,9
p-Toluolsulfinsäure	16,1	88,9	16,6	91,6	90,2 ¹⁾	407,7	90,6	409,5
p-Toluolsulfosäure	15,2	83,6	15,0	82,5	100,3	451,4	107,6	484,2
p-Xylol-2-sulfinsäure	12,5	70,7	11,8	66,8	94,9	442,3	99,0	461,3
p-Xylol-2-sulfosäure	14,0	79,0	14,2	80,1	114,2	529,9	120,2	557,7
p-Phenetylsulfinsäure	15,5	89,9	16,0	92,8	97,2	466,6	103,8	498,0
p-Phenetylsulfosäure	20,3	117,7	20,2	117,1	101,2	485,6	104,2	500,0
p-Phenetylsulfosäure	14,1	84,0	14,2	84,6	98,1	486,6	105,4	522,9

Temperatur 21°, bei den Brucinsalzen der Benzolsulfinsäure, Benzolsulfosäure, p-Phenetylsulfinsäure und p-Phenetylsulfosäure Temp. 22°, bei ¹⁾ Temp. 23°.

Entgegen den vorher gezogenen Schlüssen scheinen hier die Sulfosäuren im allgemeinen eine größere optische Wrkg. auf die Base auszuüben als die entsprechenden Sulfinsäuren. Die Erklärung dieser Resultate hängt von der für die Salze der aromatischen Sulfinsäuren angenommenen Konstitution der Sulfinsäuren ab. Der Vf. erörtert nun die für die Vierwertigkeit und die für die Sechswertigkeit des S in den freien Sulfinsäuren sprechenden Gründe. Die *Alkaloidsulfinate* dürften die Sulfinsäure eher in der sechswertigen Form R·SO₂·H als in der vierwertigen R·SO·OH enthalten, wofür auch die Schwerschmelzbarkeit und die Stabilität der meisten Salze bei hoher Temp. spricht.

Aus allem zeigt sich, daß ein relativ ungesättigtes Schwefelatom in einer optisch-aktiven Verb. ein abnormes Rotationsvermögen verursacht in ähnlicher Weise wie die früher untersuchten ungesättigten Typen.

Experimenteller Teil (vgl. auch den theoretischen Teil). *l*-Diamylsulfoxyd, C₁₀H₂₂OS; man läßt 20 g *l*-Diamylsulfid in kleinen Anteilen in einen großen Überschuß von k. rauch. HNO₃ tropfen, läßt einige Minuten stehen und gießt in W.; farblose, wachsartige Prismen (aus niedrig sd. PAe.), F. 40°; gibt, gel. in k. Eg., mit überschüss., gepulvertem KMnO₄ *l*-Diamylsulfon, C₁₀H₂₂O₂S; farblose Nadeln (aus niedrig sd. PAe.), F. 29—30°.

Brucinsalz der Benzolsulfinsäure, C₂₀H₂₂O₃N₂S·2H₂O; cremfarbige, würfelartige Krystalle, F. 209° unter Zers. — *Brucinsalz der Benzolsulfosäure*, C₂₀H₂₂O₇N₂S·6 1/2 H₂O; zerfließliches, cremfarbiges Pulver, verliert W. bei 100—105°, F. 207°, wl. in A. oder Chlf., unl. in Aceton. — *Brucinsalz der p-Toluolsulfinsäure*, C₂₀H₂₄O₃N₂S; weiße Prismen, F. 240—245° unter Zers., ll. in A. — *Brucinsalz der p-Toluolsulfosäure*, C₂₀H₂₄O₇N₂S·2 1/2 H₂O; dünne Blättchen, F. 115—116°, erstarren dann wieder und zeigen dann unter 230° keine sichtbare Änderung mehr. — *Brucinsalz der*

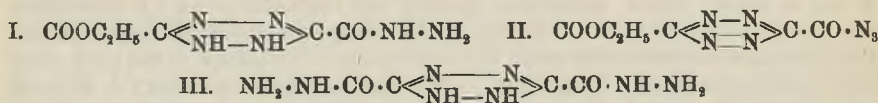
p-Xylol-2-sulfinsäure, $C_{31}H_{26}O_6N_2S \cdot 2H_2O$; weißes, mikrokristallinisches Pulver, F. 223° unter geringer Zers., wl. in W., ll. in A. — *Brucinsalz der p*-Xylol-2-sulfinsäure, $C_{81}H_{56}O_7N_2S \cdot 2H_2O$; weißes, mikrokristallinisches Pulver, F. 180°, wl. in W. — *Brucinsalz der p*-Phenetylsulfinsäure, $C_{31}H_{26}O_7N_2S \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$; kleine Nadeln, erweichen bei 215—220°. — *Brucinsalz der p*-Phenetylsulfinsäure, $C_{31}H_{26}O_8N_2S \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$; weiße Täfelchen, schm. unter Wasserverlust bei 116—117° u. erstarren dann wieder. — *Cinchoninsalz der Benzolsulfinsäure*, $C_{25}H_{20}O_8N_2S \cdot C_2H_5O$; weiße Nadeln (aus A. + Ä.), F. 214° unter Zers., wl. in W. — *Cinchoninsalz der Benzolsulfinsäure*, $C_{25}H_{20}O_4N_2S \cdot 6\frac{1}{2}H_2O$; weiße, zerfließliche Prismen, zers. sich bei 105—110°; ll. in W., wl. in Chlf. — *Cinchoninsalz der p*-Toluolsulfinsäure, $C_6H_3O_3N_2S \cdot H_2O$; kleine Prismen, F. 198°, wl. in k. W. — *Cinchoninsalz der p*-Toluolsulfinsäure, $C_6H_3O_4N_2S \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$; zerfließliche Schuppen, F. 70—75° und erstarrt wieder unter 100°. — *Cinchoninsalz der p*-Xylol-2-sulfinsäure, $C_{27}H_{22}O_8N_2S \cdot 3H_2O$; weiße Blättchen, geben W. ab und schm. zwischen 115 und 120°, wl. in W. oder A. — *Cinchoninsalz der p*-Xylol-2-sulfinsäure, $C_{27}H_{22}O_4N_2S \cdot 2\frac{1}{2}H_2O$; weiße Nadeln, schm. und geben W. ab bei 110°, wl. in W. — *Cinchoninsalz der p*-Phenetylsulfinsäure, $C_7H_{12}O_4N_2S \cdot C_2H_5O$; Büschel von dünnen Nadelchen, werden bei 225—230° dunkel. — *Cinchoninsalz der p*-Phenetylsulfinsäure, $C_{27}H_{22}O_6N_2S \cdot 4\frac{1}{2}H_2O$; zerfließliches Pulver, l. in Chlf. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1618—25. Sept. Organ.-chem. Lab. d. Univ. Coll. London.)

BLOCH.

Th. Curtius und Eugen Rimele, *Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Bisdiazooessigester*. Während beim Diazooessigester der Azomethanring durch Hydrazin in den Azidring übergeführt wird (vgl. CURTIUS, DARAPSKY, BOCKMÜHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 344; C. 1908. I. 813), bleibt der sechsgliedrige Dihydrotetraazirung des Bisdiazooessigesters hierbei als solcher erhalten, indem das Hydrazinhydrat nur mit den beiden Carboxylgruppen in Rk. tritt, wobei zunächst das Esterhydrazid, dann das Bishydrazid gebildet wird. Dies Verhalten ist ähnlich dem des Terephthalsäureesters, der auch zunächst ein Esterhydrazid liefert, für dessen B. die in beiden Fällen vorhandene Stellung der Carboxäthyle in 1,4 erforderlich ist. Durch salpetrige Säure wird das Bisdiazooessigsäureäthylesterhydrazid in das Tetrazindicarbonsäureäthylesterazid, das Bishydrazid entsprechend in das noch nicht näher untersuchte Bisazid übergeführt. — Während CURTIUS, DARAPSKY u. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1191; C. 1907. I. 1270) schon früher das wl. saure Hydrazinsalz der Bisdiazooessigsäure erhalten haben, haben Vf. jetzt auch das neutrale dargestellt und eine Reihe weiterer saurer Salze, wobei sich ergeben hat, daß nur die einwertigen Alkalimetalle und die einwertige Diammoniumgruppe zur B. saurer Salze befähigt sind.

Experimentelles. *Bisdiazooessigsäureäthylester*, B. aus freier Bisdiazooessigsäure + Diazöthan in äther. Lsg. unter Eiskühlung und kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad nach Beendigung der N-Entw.; gelbrote Krystalle, aus Ä., F. scharf bei 113°; ebenso glatt verläuft die B. von *Bisdiazooessigsäuremethylester* aus der S. und Diazomethan. — *Bisdiazooessigsäureäthylesterhydrazid*, $C_6H_{10}O_2N_6$ (I.). B. aus Bisdiazooessigsäureäthylester + Hydrazinhydrat in absol. A. bei 5-stünd. Stehen; hellgelbe Nadelchen aus der neutral reagierenden wss. Lsg., F. 228—231° unter starkem Aufblähen; unl. in A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton, in h. W. ca. 1:400; wird auch von Mineralsäuren, Eg. u. Alkalien aufgenommen. Chlorhydrat, $C_6H_{11}O_2N_6Cl$, goldgelbe Nadeln, F. 212°, die durch konz. HCl aus der Lsg. in sehr verd. HCl ausgefällt werden; dissoziiert mit W. teilweise schon in der Kälte, beim Kochen vollständig; aus der abgekühlten wss. Lsg. scheidet sich das Esterhydrazid in goldgelben Schuppen aus. — *Bisdiazooessigsäuremethylesterhydrazid*, $C_6H_8O_2N_6$, B. wie das Äthylesterhydrazid; F. 211°. — *Benzalbisdiazooessigsäureäthylesterhydrazid*, $C_{13}H_{14}O_8N_6$, B. beim Schütteln der salzsauren Lsg. des Esterhydrazids mit der be-

rechneten Menge Benzaldehyd; gelbes, krystallinisches Pulver, zers. sich bei 233 bis 234°; unl. in W., swl. in A., Aceton, Eg. — *p*-Methylbenzalbisdiazoessigsäureäthylesterhydrazid, $C_{14}H_{16}O_8N_6$, B. analog dem Benzalprod.; F. 237° unter vorherigem Sintern; noch weniger l. in A. wie jenes. — *Acetonebisdiazoessigsäureäthylesterhydrazid*, $C_6H_{14}O_8N_6$, B. aus dem Esterhydrazid + Aceton durch kurzes Sieden am Rückfluß unter Zusatz von wenig, zur Lsg. nötigem W.; hellgelbe Nadeln, beim Eindunsten der Lsg. im Vakuum, F. 115°; l. in W., Aceton, A., wl. in Ä. — *Acetophenonebisdiazoessigsäureäthylesterhydrazid*, $C_{14}H_{16}O_8N_6$, B. aus dem Esterhydrazid beim $\frac{1}{4}$ -stünd. Kochen mit der 6–8-fachen Menge Acetophenon; hellgelbe, glänzende Nadelchen, aus w. A., F. 182–185°; wird beim Kochen mit W. in die Komponenten gespalten. — *Acetylbisdiazoessigsäureäthylesterhydrazid*, $C_8H_{12}O_4N_6$, B. durch Erwärmen des Esterhydrazids mit überschüssigem Essigsäureanhydrid bis zur Lsg. und Eindunsten im Vakuum; gelbes Pulver, F. 166°; ll. in W. und w. A., unl. in Ä. — *Tetrazindicarbonsäureäthylesterazid*, $C_8H_6O_3N_7$ (II.), B. durch Zufügen einer konz. Lsg. von Natriumnitrit (2 Mol.) zu dem mit wenig W. und HCl angeriebenen und mit Chlf. versetzten Chlorhydrat des Bisdiazoessigsäureäthylesterhydrazids unter Zusatz von etwas Eis; violettrot gefärbte Blättchen, die sich beim Verdunsten der Chlf.-Lsg. im Vakuum ausscheiden; verpuffen beim Erhitzen; sl. in Aceton, ll. in Chlf., weniger in Ä. mit tieferer Farbe; beim Erwärmen mit W. entsteht unter Gasentw. eine gelbe Fl., die viel Stickstoffwasserstoff enthält; A. und Anilin wirken schon in der Kälte unter Entw. von N auf das Azid ein. Beim Kochen mit absol. A. am Rückfluß wird die rote alkoh. Lsg. fast völlig entfärbt unter Entw. von 2 Mol. N, von denen das eine aus der Azidgruppe stammt, das andere aus dem Tetrazinring abgespalten wird. Beim Eindampfen der goldgelben alkoh. Lsg. im Vakuum blieb ein in W. wl. Öl von saurer Rk. zurück, das beim Erwärmen mit verd. HCl CO_2 entwickelte; die salzsaure Lsg. gab mit Benzaldehyd Benzaldazin, mit NaOH Ammoniak und mit $CaCl_2$ nach dem Neutralisieren und Wiederansäuern mit Essigsäure einen weißen Nd. von oxalsaurem Ca.



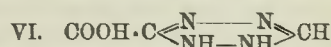
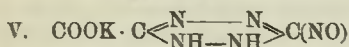
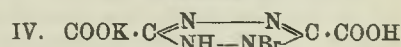
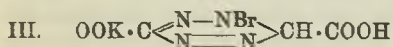
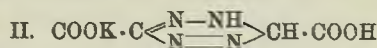
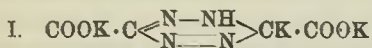
Bisdiazoessigsäurebishydrazid, $C_4H_6O_3N_8$ (III.), B. aus Bisdiazoessigestern in konz. alkoh. Lsg. + Hydrazinhydrat in großem Überschuß bei 20 Min. langem Sieden, oder durch direktes Kochen des Esters mit Hydrazinhydrat oder wasserfreiem Hydrazin. Goldgelbe Flitterchen, F. 265–275° unter Zers.; l. in 800 Th. h. W. — *Dibenzalbisdiazoessigsäurebishydrazid*, $C_{18}H_{16}O_2N_8$, B. aus der verd. salzsauren Lsg. des Bishydrazids + Benzaldehyd; gelbes Pulver, F. über 290°, unl. in allen Lösungsmitteln. — *Dichlorhydrat des Bisdiazoessigsäurebishydrazids*, $C_4H_{10}O_3N_8Cl_2$, B. wie das salzsaure Salz des Esterhydrazids. Beim Versetzen der wss. Lsg. mit etwas HCl u. Natriumnitrit scheidet sich sofort ein violettroter, fein krystallinischer Nd. ab, der nach dem Auswaschen und Trocknen beim Erhitzen äußerst heftig explodiert und jedenfalls *Bisdiazoessigsäurebisazid* darstellt.

Neutrales bisdiazoessigsäures Diammonium, $C_4H_{12}O_4N_8$, B. durch Fällung einer alkoh. Lösung von Bisdiazoessigsäure mit überschüssigem Hydrazinhydrat; gelbe Nadelchen, aus W., F. 183–188°; unl. in A. und Ä., ll. in W.; zers. sich nicht beim Kochen mit W. — *Saures bisdiazoessigsäures Ammonium*, $C_4H_7O_4N_6$, B. durch Versetzen der wss. Lsg. des neutralen Salzes $C_4H_{10}O_4N_6$, das sich beim Sättigen einer alkoh. Lsg. von Bisdiazoessigsäure mit Ammoniakgas in gelben, in W. sl., bei 217° schm. Nadeln ausscheidet, mit der berechneten Menge Bisdiazoessigsäure in alkoh. Lsg.; orangerote Nadelchen, aus W. (darin wl.), F. 192°. — *Saures bis-*

diazoessigsäures Natrium, $C_2H_3O_4N_4Na + H_2O$, B. wie das vorige; gelbe Nadeln, aus h. W. Das entsprechende K-Salz, $C_4H_3O_4N_4K$, ist in W. schwerer l., wird ebenso dargestellt; ist krystallwasserfrei. — *Bisdiazoessigsäures Barium*, $C_4H_3O_4N_4Ba + 2H_2O$, B. bei Zusatz einer wss. $BaCl_2$ -Lsg. zu einer alkoh. Lsg. von Bisdiazoessigsäure, gelber, feinpulveriger Nd., unl. in W. Ein saures Salz konnte nicht erhalten werden; ebenso wenig ein saures Ag-Salz. Durch Fällung äquimolekularer Mengen Bisdiazoessigsäure mit $AgNO_3$ in wss.-alkoh. Lsg. entstand ein Gemisch von neutralem Salz und freier S.; durch Umsetzung mit CH_3J entstanden geringe Mengen Bisdiazoessigeste; beim Erhitzen lieferte das Salz rotviolette Dämpfe, aus denen sich beim Abkühlen *1,2,4,5-Tetrazin*, rote Nadeln, F. 99° , abschied. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3108—16. 26/9. [10/8.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Ernst Müller, *Über Pseudodiazoessigsäure*. Vf. ist es gelungen, die Pseudodiazoessigsäure, deren Entstehung bei der Einw. von Alkalien auf Diazoessigeste neben Bisdiazoessigsäure und Hydrotetrazindicarbonsäure (der jetzigen N-Aminotriazoldicarbonsäure) schon früher von CURTIUS, DARAPSKY u. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3424; C. 1906. II. 1826) für sehr wahrscheinlich gehalten wurde, nunmehr in Form ihrer Salze zu fassen (vgl. auch den experimentellen Teil). Aus der Unters. ergibt sich im Zusammenhang mit den früheren Arbeiten von CURTIUS, DARAPSKY u. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 815; C. 1907. I. 1026) die nachstehende Stufenfolge der Umwandlungsprod. des Diazoessigestes unter dem Einfluß von Alkalien: Bei gelinder Einw. bildet sich zuerst durch einfache Verseifung gewöhnliches diazoessigsäures Salz, das mit SS., wie Diazoessigeste, seinen Gesamtstickstoff gasförmig abgibt. Bei weiterer Einw. erfolgt Polymerisation zu pseudodiazoessigsäurem Alkali, das nur die Hälfte seines N als Gas, die andere als Hydrazin abspaltet. Dieses wird durch Erwärmen mit Alkali in bisdiazoessigsäures Salz übergeführt, das bei der Hydrolyse allen N als Hydrazin abgibt. Durch lange fortgesetzte Einw. stärksten Alkalis wird der 6-gliedrige Dihydrotetrazinring der Bisdiazoessigsäure in den 5-gliedrigen Triazolring übergeführt, wobei nebeneinander N-Aminotriazoldicarbonsäure u. unter gleichzeitiger Abspaltung von CO_2 C-Aminotriazolmonocarbonsäure entstehen.

Experimentelles. Trägt man Diazoessigsäureäthylester bei -10° unter starkem Turbinieren tropfenweise in reine Kalilauge (1:1) ein, so entsteht das *Trikaliumsalz der Pseudodiazoessigsäure*, $C_4HO_4N_4K_3 + 2H_2O$ (I); ebenso, aber mit



überraschender Leichtigkeit entsteht es, wenn man alkoh. Kali (reine Kalilauge 1:1 + 95% ig. A.) unter den gleichen Bedingungen mit dem Ester versetzt. Aus wenig k. W. + A., enthält 2 Mol. Krystallwasser, ist hellgelb, färbt sich am Licht nach einiger Zeit bräunlichgelb, sl. in W. zu einer braunroten Fl. von stark alkal. Rk.; diese scheidet beim Ansäuern mit H_2SO_4 keine Bisdiazoessigsäure ab, sondern zeigt damit lebhaftes Gasentw., ohne sich wie die des echten diazoessigsäuren K dabei völlig zu entfärben; die schwefelsäure Lsg. enthält viel Hydrazinsulfat. Es entspricht ganz dem primären Einwirkungsprod. von fl. Ammoniak auf Diazoessigeste, dem *Pseudodiazoacetamidammonium* (vgl. CURTIUS etc.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3425 u. 3780; C. 1906. II. 1828 und 1907. I. 23); daß in beiden Fällen nicht die

Imino-, sondern die Methingruppe den Träger der sauren Eigenschaften bildet, wird dadurch wahrscheinlich, daß Bisdiazooessigsäure, die keine Methin-, aber zwei Iminogruppen enthält, kein Tri-, sondern nur Dimetallsalze liefert. — Beim Lösen des Trikaliumsalzes in eiskalter Essigsäure (1:1) fällt auf Zusatz von A. unter Abspaltung des in die Methingruppe eingetretenen Metalles das *Dikaliumsalz der Pseudodiazooessigsäure*, $C_4H_4O_4N_4K_2 + H_2O$, aus; citronengelber Nd.; sl. in k. W.; die gelbe Fl. reagiert schwach sauer und wird beim Erwärmen, auf Zusatz von Mineralsäuren schon in der Kälte, in entsprechender Weise hydrolysiert wie das Pseudodiazooacetamid (l. c.), wobei man aus einem Mol. Pseudodiazooessigsäure, 2 Mol. *Glyoxylsäure*, 1 Mol. Hydrazin und 1 Mol. Stickstoff erhält, erstere wurde mit Phenylhydrazin, das Hydrazin mit Benzaldehyd nachgewiesen. Beim längeren Kochen mit SS. verschwindet das Hydrazin wieder, indem es in Ammoniak übergeht unter gleichzeitiger Oxydation der Glyoxylsäure zu Oxalsäure. Die wss. Lsg. des Dikaliumsalzes gibt mit einer Reihe von Metallsalzlsgg. wl. Fällungen von gelber bis brauner Farbe; mit $AgNO_3$ entsteht das gelbe Ag-Salz, $C_4H_4O_4N_4Ag_2$, mit Bleiessig das ebenfalls gelbe Pb-Salz, $C_4H_4O_4N_4Pb_2$, etc.; nach der Analyse entsprechen sie in ihrer Zus. annähernd dem Trikaliumsalz. Beim Sättigen der wss. Lsg. des Dikaliumsalzes mit NH_3 unter guter Kühlung entsteht unter Addition von 1 Mol. Ammoniak das *pseudodiazooessigsäure Kaliumammonium*, $C_4H_4O_4N_6K_2 + H_2O$, gelbe, harte Krystallblättchen ohne scharfe, geradlinige Begrenzung, zeigt zwischen gekreuzten Nicols lebhaftere Doppelbrechung, ll. in W., unl. in A., entwickelt mit Alkalien sofort Ammoniak. — Das *Monokaliumsalz der Pseudodiazooessigsäure*, $C_4H_4O_4N_4K$ (II) erhält man beim Eintragen von rohem, in Eiswasser gel. Trikaliumsalz unter Rühren und Eiskühlung in Eg. und Ausfällen mit A.; nach dem Auswaschen mit Eg. (zur Entfernung des Dikaliumsalzes) und mit wenig W. u. A., feurig gelbe Substanz, nur mäßig l. in W. mit rein gelber Farbe zu einer Fl. von stark saurer Rk., unl. in Eg., zers. sich etwas beim Übergießen damit unter Gasentw. Dieselbe Verb. erhält man aus dem Dikaliumsalz durch Zufügen von Eg. zu einer eiskalten Lsg. desselben in W. Das so gewonnene Salz enthält wahrscheinlich 1 Mol. Krystallwasser. Mit überschüssiger Kaliumacetatlsg. wird das Monokalium- in das Dikaliumsalz zurückverwandelt. Die angegebene Strukturformel des Monokaliumsalzes ergibt sich aus seinem Verhalten gegen salpetrige S. (s. unten).

Da bei dem Versuch zur Darstellung von Pseudodiazooessigestern aus pseudodiazooessigsäurem Ag und Jodäthyl ein gelbrotes Öl, und aus diesem durch Einw. von Ammoniak ein braunes, von dem Pseudodiazooacetamidammonium verschiedenes Amid erhalten wurde, dürfte bei der Äthylirung auch die Methingruppe in Mitleidenschaft gezogen sein. — Die *Pseudodiazooessigsäure* selbst wurde bis jetzt nur in wss. Lsg. durch Zers. ihres Pb-Salzes mit H_2S erhalten; beim Erwärmen der Lsg. mit SS. trat B. von N, Glyoxylsäure u. Hydrazin ein; da sich aber schon in der ursprünglichen Lsg. ohne Säurezusatz Hydrazin nachweisen ließ, so ist darin bereits ein Gemenge der Pseudodiazooessigsäure u. ihrer Spaltungsprodd. vorhanden. — Auch das monomolekulare, diazoessigsäure K geht bei 3-stdg. Rühren mit KOH (1:1) bei 30–40° in pseudodiazooessigsäures K über; das vom Vf. nach dem Verf. von TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 669; C. 96. I. 899) dargestellte diazoessigsäure K (s. u.) enthielt stets geringe Mengen von pseudodiazooessigsäurem Salz, da sich in der schwefelsäuren Lsg. des Salzes Spuren von Hydrazin und Glyoxylsäure nachweisen ließ.

Diazoessigsäures Kalium, $C_2HO_2N_2K$. B. aus Diazoessigestern + 2 Mol. reines Kali in der 10-fachen Menge W. bei mehrstündigem Schütteln bei gewöhnlicher Temp. und Eindampfen im Vakuum bei 40° bis zur Krystallisation; citronengelbe, glänzende Blättchen, sl. in W., wl. in A.; auf Zusatz von SS. wird die gelbe, wss. Lsg. unter lebhafter Entw. von N rasch entfärbt. Das Salz explodiert beim Er-

hitzen mit starkem Knall. — Die Umwandlung von pseudodiazooessigsäurem Kalium in *bisdiazooessigsäures Kalium* durch KOH erfolgt nur bei ganz bestimmter Konzentration dieser, nämlich bei 1-stdg. Erhitzen des Dikaliumsalzes mit KOH (1:1) auf 100°; gelbe Nadeln, aus wenig W.; zur weiteren Charakterisierung wurde es in *Bisdiazooessigsäure* übergeführt; die wss. Lsg. gab mit H_2SO_4 gelbe Blättchen, F. 149 bis 155°, die sich beim Betupfen mit HNO_3 rot färben. Die von HANTZSCH und LEHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2522; C. 1901. II. 923) bereits nachgewiesene Polymerisation von diazooessigsäurem zu *bisdiazooessigsäurem Salz* erfolgt also in zwei Phasen, da zunächst das pseudodiazooessigsäure Salz entsteht.

Da es zuerst nicht gelang, aus pseudodiazooessigsäurem K *Bisdiazooessigsäure* zu erhalten, versuchte Vf., die Anwesenheit eines Hydrotetrazinringes in dem Salz durch die Überführung in die entsprechende Tetrazindicarbonsäure festzustellen. Da ein Oxydationsvers. mit salpetriger S. nicht zu diesem Ziele führte, wandte Vf. Br an. Bei der Einw. desselben auf eine wss. Lsg. des Dikaliumsalzes der Pseudodiazooessigsäure entstand unter lebhafter Entw. von N neben wenig CO_2 das saure, *monobromdihydrotetrazindicarbonsäure Kalium*, $C_4H_2O_4N_4KBr + \frac{1}{2}HBr$ (III. oder IV.) nach dem Auswaschen mit W. und A., ziegelrote Substanz, fast unl. in W.; beim Stehen mit W. tritt geringe Gasentw. ein; die Mischung riecht zugleich nach HBr; mit konz. H_2SO_4 entwickelt es große Mengen HBr neben freiem Br. Das Salz entsteht auf dieselbe Weise aus dem Monokaliumsalz der Pseudodiazooessigsäure und auch aus *bisdiazooessigsäurem Kalium*; letztere Entstehungsweise spricht für die Zugehörigkeit der Verb. zur Bisreihe im Sinne der Formel IV.; ebenso ihr Verhalten beim Schütteln mit H_2S -Wasser, wobei unter S-Abscheidung Reduktion zur *Bisdiazooessigsäure* erfolgt; schweflige S. dagegen erzeugt unter Abspaltung von HBr Tetrazindicarbonsäure. In wss. Kaliumacetatlg. (1:2) ist das Salz sl. unter B. einer carminrot gefärbten Fl., wobei HBr entweicht; mit viel A. liefert die Lsg. einen violettrot Ndl., das tetrazindicarbonsäure Kalium, $C_4O_4N_4K_2$, beim Ansäuern mit verd. H_2SO_4 unter Eiskühlung reine *Tetrazindicarbonsäure*, $C_4H_2O_4N_4$, carminrote, seidenglänzende Nadelchen, das zur weiteren Identifizierung in Tetrazin übergeführt wurde. Dies Verhalten spricht für die Formel III. für obiges Salz, doch kann auch aus IV. unter Abspaltung von HBr Tetrazindicarbonsäure hervorgehen; eine sichere Entscheidung kann experimentell nicht getroffen werden; auffallend erscheint bei dem Salz der Gehalt von $\frac{1}{2}$ Mol. HBr, dessen Entfernung nur unter gleichzeitiger Umwandlung in tetrazindicarbonsäures Salz gelingt; doch bei der Einw. von Eg. auf eine konz., wss. Lsg. von tetrazindicarbonsäurem K unter guter Kühlung entsteht eine ähnlich zusammengesetzte Verb., das $\frac{1}{2}$ Mol. Eg. enthaltende saure, *tetrazindicarbonsäure Kalium*, $C_4HO_4N_4K + \frac{1}{2}CH_3 \cdot COOH$, orange- bis ziegelrot, gibt bei 90° das $\frac{1}{2}$ Mol. Eg. unzers. ab; das zurückbleibende, essigsäurefreie Salz ist carminrot; recht wl. in W., ll. in Kaliumacetatlg., aus letzterer scheidet verd. H_2SO_4 freie Tetrazindicarbonsäure ab. — *Tetrazindicarbonsäurediäthylester*, $C_8H_{10}O_4N_4$. B. durch Einleiten von gasförmiger, salpetriger S. unter guter Kühlung in eine äth. Lsg. von *Bisdiazooessigester*; purpurgefärbte Säulen, aus A, F. 105 bis 106° unter teilweiser Zers.; sl. in A., l. in Ä., unl. in W.; beim Erwärmen mit SS. tritt unter Entfärbung und Gasentw. Zers. ein.

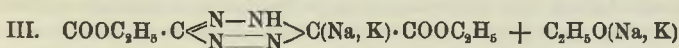
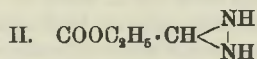
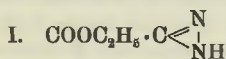
Fügt man zu einer konz. Lsg. von pseudodiazooessigsäurem Kalium Kaliumnitritlg. u. säuert darauf unter guter Kühlung mit Eg. an, so entsteht unter Abspaltung von CO_2 *nitrosodihydrotetrazinmonocarbonsäures Kalium*, $C_2H_2O_3N_5K$, dem Vf. nach einer aus dem Original zu ersiehenden Diskussion der möglichen Formeln die Struktur V. zuerkennt. Es ist eine krystallinische, feurig gelbe Substanz, F. ca. 170° unter lebhafter Gasentw.; die zuerst braune Schmelze färbt sich bei stärkerem Erhitzen wieder hellgelb; es ist beim Aufbewahren wenig beständig, färbt sich nach einigen Stdn. unter Entw. roter Dämpfe von der Oberfläche her braunrot; die Zers.

schreitet dann, meistens nur langsam, weiter. In W. ist das Salz in der Kälte fast unl., beim Erwärmen wird es unter Gasentw. und B. einer purpurroten Fl. aufgenommen, wobei jedenfalls zunächst die Nitrosogruppe als salpetrige S. wieder abgespalten wird, die sofort die Dihydrosäure zu Tetrazinmonocarbonsäure oxydiert, wenn diese dabei auch nicht als K-Salz isoliert werden konnte; beim längeren Stehen oder beim Aufkochen entfärbt sich die Lsg. wieder. In Kaliumacetatlg. ist das Salz unl. Beim Übergießen mit wenig Hydrazinhydrat entsteht unter geringer Gasentw. und lebhafter Erwärmung eine tief bordeauxrote Lsg., die beim Verd. mit W. oder A. sofort wieder entfärbt wird; auf Zusatz von KOH färbt sich die Lsg. smaragdgrün; beim Erwärmen damit wird sie blau; auch mit KOH färbt sich das Salz rot, aber weniger intensiv. Auch das Monokaliumsalz der Pseudodiazoesigsäure liefert bei der Einw. von Kaliumnitrit dasselbe Salz, dessen B. ein wertvolles Erkennungsmittel für die Pseudodiazoesigsäure bildet. — Bei der Einw. von H_2S auf das in W. suspendierte nitrosodihydrotetrazinmonocarbonsaure Kalium wird die Nitrosogruppe abgespalten; die dabei entstehende rote Fl. wird bald hellgelb, indem das zunächst gebildete tetrazinmonocarbonsaure Kalium zu N-dihydrotetrazinmonocarbonsaurem Kalium reduziert wird; es ist gelb; da es sl. in W. ist, ließ sich nicht durch Umkrystallisieren reinigen; da es beim Übergießen mit H_2SO_4 schweflige S. entwickelt, stellt es in Übereinstimmung mit der Analyse ein Additionsprod. von schwefeliger S. an das genannte Salz dar; beim Kochen mit verd. H_2SO_4 liefert das Salz keinen N, die saure Lsg. gab mit Benzaldehyd Benzalazin; bei der Einw. von salpetriger S. wird es wieder in das Nitrososalz zurückverwandelt. Auf Zusatz von H_2SO_4 zu der konz., wss. Lsg. des Salzes wurde annähernd reine *Dihydrotetrazinmonocarbonsäure*, $C_3H_4O_2N_4 + H_2O$ (VI.), erhalten; gelbe, perlmutterglänzende Blättchen; F. 93—105°, je nach der Art des Erhitzens, was wahrscheinlich auf der leichten Abspaltung von CO_2 beruht. Die S. stellt die der Bisdiazoesigsäure entsprechende Monocarbonsäure dar u. liefert im Gegensatz zur Pseudoreihe bei der Hydrolyse keinen N, sondern nur Hydrazin. Bei der Oxydation entsteht die für die Tetrazinreihe charakteristische Rotfärbung; beim Erwärmen auf 60—70° schließlich wird sie unter Abspaltung von CO_2 und spontaner Umlagerung des zunächst entstehenden Dihydrotetrazins in *N-Aminotriazol* verwandelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3116—39. 26/9. [10/8.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, Über den sogenannten Isodiazoesigester. Veranlaßt durch die Unterschiede in den experimentellen älteren Angaben von CURTIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 950 [1884]; Journ. f. prakt. Ch. [2] 38. 409 [1888]; Diazoverbb. der Fettreihe, Habilitationsschrift, München 1886) und den Beobachtungen von HANTZSCH u. LEHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2506; C. 1901. II. 923) haben Vff. das Studium der Einwirkung von Alkalialkoholaten auf Diazoesigester von neuem aufgenommen. Während nämlich nach CURTIUS die Alkalisalze des Diazoesigesters durch SS. allmählich unter Gasentwicklung zers. werden, entsteht nach HANTZSCH und LEHMANN dabei ohne jede Gasentw. der freie Isodiazoesigester. Bei der Analyse des nach den Angaben dieser dargestellten Kalium- und Natriumisodiazoesigesters wurden auf die von ihnen angegebenen Formeln: $COOC_2H_5 \cdot CKN_3$ und $COOC_2H_5 \cdot CNaN_3 + \frac{1}{2}H_2O$ genau stimmende Zahlen nicht gefunden; auch ist die Annahme von $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser in dem Na-Salz deshalb sehr unwahrscheinlich, weil es unter Ausschluß jeder Feuchtigkeit dargestellt wurde. Beim Ansäuern der wss. Lsg. der Salze mit verd. SS. wurde den älteren Angaben von CURTIUS entsprechend Gasentw. beobachtet. Beim Kochen der wss. Lsg. mit oder ohne SS. wurde ca. $\frac{1}{4}$ des Gesamtstickstoffs als Gas erhalten, außerdem wurde CO_2 und in der sauren Lsg. Hydrazin- und Ammoniumsalz erhalten. Bei längerem Kochen mit SS. nimmt die

Menge des gebildeten Ammoniaks auf Kosten des entstehenden Hydrazins derart zu, daß die Gesamtmenge des Hydrazin- und Ammoniakstickstoffs unverändert und zusammen wiederum ca. $\frac{1}{4}$ des Gesamtstickstoffs bleibt; der Rest desselben geht bei der Hydrolyse in harzartige Verb. über, aus denen sich kein einheitliches Prod. isolieren ließ. Beim Eindampfen der Alkalisalze auf dem Wasserbade entstanden ca. 10% der berechneten Menge Hydrazin und daneben Oxalsäure. Weiter fanden Vff. in der wss. Lsg. der Alkalisalze nach dem Ansäuern mit Mineralsäuren Glyoxylsäureester. Die Entstehung desselben beweist, daß die von HANTZSCH und LEHMANN angenommene Formel eines Isodiazoessigesters (I.) nicht zutreffend ist; die Formel eines Hydraziessigesters (II.) erscheint deshalb für ausgeschlossen, weil die erhaltenen Alkalisalze gelb gefärbt sind u. tiefrote wss. Lsgg. bilden, während die Metallderivate eines Hydraziessigesters farblos sein dürften: auch würde in diesem Fall die glatte B. der Salze in der Kälte sehr unwahrscheinlich sein; schließlich aber müßte ein Hydraziessigester bei der Hydrolyse auf ein Mol. Hydrazin ein Mol. Glyoxylsäureester liefern, das Verhältnis ist jedoch neben vielem N wie 1 : 2. Ein solcher Zerfall ist aber, wie schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3425; C. 1906. II. 1826) gezeigt, für die Verb. der Pseudoreihe charakteristisch, und somit leiten sich die aus Diazoessigester erhaltenen Alkalisalze von dem bimolekularen Pseudodiazoessigester ab. Bei der Verseifung dieser Salze zu bisdiazoessigsäuren Salzen entsteht intermediär pseudodiazoessigsäures Alkali. Nach den bei der Analyse erhaltenen Zahlen sind die Salze als Additionsprodd. von Alkoholaten an die eigentlichen Estersalze der Pseudodiazoessigsäure aufzufassen, entsprechend der Formel III. (vgl. über die Stellung des Metallatoms S. 1576). Daß die Salze bei der Einw. von SS. nur teilweise in N, Hydrazin und Glyoxylsäure zerfallen, ist wohl auf die Anwesenheit der Äthoxylgruppe zurückzuführen, wodurch eine intramolekulare Abspaltung von A. unter B. ringförmiger Verb. möglich wird.



Experimentelles. *Kaliumpseudodiazoessigester*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{K} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (vgl. III.), B. aus Diazoessigester in absol. Ä. + einer Lsg. von K in absol. A. u. Ä. unter Eiskühlung; das im ätherfeuchten Zustand bräunliche Salz wird nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 hellgelb; l. in absol. A., wird daraus durch absol. Ä. flockig gefällt; sehr unbeständig an feuchter Luft, verwandelt sich häufig spontan unter plötzlicher Zers. und starker Rauchentw. in eine lockere, dunkelbraune, aufgeblähte M., die viel KCN enthält. Aus den Analysen, die nach 12-stdg. Aufbewahren im Vakuumexsiccator ausgeführt wurden, ergibt sich, daß das Salz keine ganz einheitliche Verb. ist; bei längerem Aufbewahren nimmt der N-Gehalt ab, und das Salz nimmt eine mehr bräunliche Färbung an. Das Salz ist sll. in W. zu einer blutroten Fl., die stark alkal. reagiert und beim Schütteln wie Seifenslg. schäumt. Beim Eindampfen der wss. Lsg. hinterbleibt ein braunroter, krystallin. Rückstand, der mit W. wieder eine tiefrote, jetzt aber neutral reagierende Lsg. liefert: diese gibt mit Benzaldehyd Benzaldazin, nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit CaCl_2 Calciumoxalat. Beim Abdestillieren der wss. Lsg. des K-Salzes erhielten Vff., wie HANTZSCH und LEHMANN, ein im wesentlichen aus Cyanammonium bestehendes Destillat. Beim Ansäuern der Lsg. des K-Salzes mit verd. HCl oder H_2SO_4 trübt sich die Fl. unter N-Entw. u. Abscheidung eines Öls; bei der Dest. der schwefelsauren Lsg. geht neben wenig HCN Glyoxylsäureester

mit den Wasserdämpfen über, der als Phenylhydrazon nachgewiesen wurde. — Die bei der Zers. von Kaliumpseudodiazooessigester beim Kochen mit W. oder verd. SS. entstandenen Mengen N, Hydrazin, Ammoniak, CO_2 und Oxalsäure wurden quantitativ bestimmt, wie genauer aus dem Original zu ersehen ist.

Die Beobachtung von HANTZSCH und LEHMANN (l. c.), daß die wss. Lsg. des K-Salzes durch AgNO_3 fast augenblicklich zu Metall reduziert wird, während Quecksilberchlorid damit einen weißen Nd. von Chlorür liefert, konnten Vff. nicht bestätigen. Die rote, wss. Lsg. des K-Salzes gab mit AgNO_3 einen schmutzig grünen Nd., der nach dem Auswaschen beim Trocknen grünschwarz wurde und unreines *Pseudodiazooessigersilber*, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{O}$, darstellt. Bei der Zers. mit SS. verhält es sich ganz wie das K-Salz. — Mit Sublimatlg. gab die wss. Lsg. des K-Salzes einen gelbbraunen Nd. des offenbar stark verunreinigten, nicht näher untersuchten Hg-Salzes ($\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{Hg} + \frac{1}{2}\text{HgO}$). — Durch 2-stdg. Rühren des Kaliumpseudodiazooessigesters mit KOH (1 : 1) bei 30° wurde es in *pseudodiazooessigsäures Kalium* übergeführt; bei mehrstg. Erwärmen mit KOH (1 : 1) auf 100° entstand *bisdiazooessigsäures Kalium*; dagegen konnte dies nicht nach den Angaben von HANTZSCH und LEHMANN durch Fällen der wss. Lsg. der Alkalisalze mit A. erhalten werden.

Natriumpseudodiazooessigester, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_4\text{Na} + \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$; das 1. nach HANTZSCH und LEHMANN (l. c.) aus alkoholfreiem, trockenem Natriumäthylat + Diazooessigester in absol. Ä. hergestellte Salz ist bräunlichgelb, an der Luft weniger leicht zerfließlich und überhaupt beständiger als das K-Salz, wie schon jene bemerkt haben; da sich bei diesem Verf. leicht ein Teil des angewandten Natriumäthylats der Umwandlung entzieht, wandten Vff. 2. eine alkoh.-äth. Lsg. an; die besten Resultate erzielten sie 3. bei der Einw. des nach BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2066; C. 1904. II. 16) hergestellten, besonders reaktionsfähigen, alkoholfreien Natriumäthylats, das durch Zufügen von absol. A. zu der sd. Mischung von mittels sd. Xylois verstäubten Na u. absol. Ä. erhalten wird. Das so erhaltene Salz ist heller als die nach den anderen Verff. erhaltenen Prodd. und nur wenig dunkler als das K-Salz; bei diesem wurden, wenn auch weniger oft, wie beim K-Salz, schon beim Einlassen von Luft in den die Substanz enthaltenden Exsiccator etc. plötzliche Zers. unter Aufblähen und Entw. einer weißen Rauchwolke von intensivem Isonitrilgeruch beobachtet. Die Analysenwerte des nach 2. erhaltenen Salzes passen annähernd auf die obigen von HANTZSCH u. LEHMANN angenommenen Werte, doch erwies sich gerade dies Präparat durch seine dunkle Farbe als weniger rein. Die Analysen der reinsten Substanz 3. stimmten annähernd auf obige von den Vff. angenommene Zus., doch wurde der N-Gehalt stets bis zu 1% höher gefunden. In seinen Eigenschaften u. seinem Verhalten gleicht das Na-Salz ganz dem K-Salz. Die Spaltungsprodd. bei der Hydrolyse wurden auch hier quantitativ bestimmt.

Bei der Unterss. der Zersetzungsprodd. der Alkalisalze des Pseudodiazooessigesters mit verd. SS. in der Kälte wurde in der von dem abgeschiedenen Öl abgossenen wss. Lsg. Glyoxylsäureester als *Glyoxylsäureesterphenylhydrazon*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, nachgewiesen; gelbe Blätter, aus 15 Tln. verd. A. (1 : 1), F. $129,5^\circ$; in Ä., A., Chlf. in der Kälte ll., in Bzl., Lg. und W. sukzessive schwerer; dieses wurde noch in das Phenylhydrazon der Glyoxylsäure übergeführt. Noch bessere Ausbeuten an Glyoxylsäureesterphenylhydrazon erhält man, wenn man die wss. Lsg. des K-Salzes mit verd. H_2SO_4 oder HCl bis eben zum Sieden erhitzt, während bei längerem Kochen mit einem großen Säureüberschuß der abgespaltene Glyoxylsäureester unter Verseifung hierbei durch das vorhandene Hydrazin zu Oxalsäure oxydiert wird. — Während die bei Zers. der wss. Lsg. der Alkalisalze mit k., verd. H_2SO_4 entstandene braunrote, schmierige, in Ä. ll. M. von HANTZSCH u. LEHMANN als unbeständiger, in seiner Zus. dem ursprünglichen Salz entsprechender freier Ester betrachtet wurde,

von dem sich durch Zers. der Alkalisalze in äth. Suspension mit verd. H_2SO_4 eine schwach gelbliche, etwas haltbarere Lsg. erhalten ließ, halten Vff. wegen der von ihnen beobachteten N-Entw. die Substanz für ein Umwandlungsprod. des Esters; auch bei der Behandlung in äth. Suspension fanden sie Gasentw., während der Ä. eine tiefrote Färbung annahm. Die äth. Lsg. gab mit ätherischem Kaliumalkoholat wieder einen gelben, wie das ursprüngliche Salz in W. mit roter Farbe ll. Nd., der aber bei der Analyse andere Zahlen lieferte. Die beim Verdunsten des Ä. erhaltene braunrote, zähe M. konnte nicht gereinigt werden; in k. W. ist sie swl., sl. in A. und Ä., auch nach mehrwöchentlichem Aufbewahren; die Analysen weichen beträchtlich ab von dem für Isodiazooessigester, bezw. Pseudodiazooessigester verlangten Wert. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 geht er allmählich in Lsg. unter B. von N, Hydrazin u. Ammoniak, beim kurzen Kochen mit verd. HCl konnte in der sauren Lsg. Glyoxylsäureester nachgewiesen werden, beim Lösen in alkoh. HCl beim Erhitzen Hydrazinhydrochlorid und NH_4Cl . — Verss., aus dem Öl die freie S. oder das Amid zu erhalten, führten nicht zum Ziel. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3140 bis 3160. 26/9. [10/8.] Heidelberg. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

Th. Curtius, August Darapsky und Ernst Müller, Über die Umwandlungsprodukte des Diazooessigesters unter dem Einfluß von Alkalien. (Zusammenfassende Abhandlung.) In vorliegender Abhandlung werden die Ergebnisse des vor zwei Jahren wieder aufgenommenen und mit den vorhergehenden Arbeiten der Hauptsache nach zum Abschluß gebrachten Studiums der Einw. von Alkalien auf Diazooessigester nochmals in Kürze zusammengefaßt und in einer übersichtlichen Tabelle zusammengestellt; neben den rationellen Bezeichnungen der Verbb. sind auch die seither üblichen empirischen Namen in []-Klammern und die früher gebrauchten unrichtigen in ()-Klammern beigefügt. Im Verlaufe ihrer Ausführungen, die in Kürze nicht wiedergegeben werden können, und für die auf das Original verwiesen sei, machen Vff. noch folgende Mitteilungen.

Gleich fl. Ammoniak liefern auch primäre Aminbasen, wie Methylamin und Äthylamin, mit *Diazooessigester* nach kurzem Stehen die Ammoniumsalze der entsprechenden substituierten Amide der *C, N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonssäure* [Pseudodiazooessigsäure], während mit den langsamer reagierenden sekundären Aminen, wie Dimethylamin und Piperidin, hierbei fast ausschließlich substituierte Amide der *N-Dihydro-1,2,4,5-tetrazin-3,6-dicarbonssäure* [Bisdiazooessigsäure] entstehen.

Die Hydrolyse der aus Diazooessigester erhaltenen Hydrotetrazine und Tetrazine verläuft stets derart, daß Ringstickstoffatome (—N—N—) als Hydrazin, (—N—N—) dagegen als freier N austreten.

Die Angaben von HANTZSCH u. LEHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2522; C. 1901. II. 923), nach denen sich *Diazomethan* im Sonnenlicht zu *Bisdiazomethan*, d. h. zu *5-C-Amino-1,3,4-triazol* polymerisieren soll, konnten Vff. nicht bestätigen; es zerfällt hierbei beinahe völlig in Äthylen und Stickstoff.

Die früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 84; C. 1907. I. 642) beschriebene Reinigung des *Tetrazins* durch Sublimation über Baryt ist keineswegs gefahrlos: bei Anwendung von 0,7 g Tetrazin beobachteten Vff. eine sehr heftige Explosion. Während sich Tetrazin im Licht ziemlich rasch zers., läßt es sich im Dunkeln lange Zeit unverändert aufbewahren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3161—72. 26/9. [10/8.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

A. Michael und O. D. E. Bunge, Über den stereochemischen Verlauf der Addition von Chlor zu Crotonsäure. (Vgl. MICHAEL, Amer. Chem. Journ. 39. 1; C. 1908. I. 831.) *Stereomere Verbb.* lassen sich einteilen in labile, an Energie

reichere, *maleinoide* Derivate u. in stabile, an Energie ärmere, *fumaroid*e Derivate. Da jedes System zu der Anordnung hinstrebt, bei welcher das Maximum der Entropie erreicht ist, so hat das maleinoide Derivat die Tendenz, in das fumaroid überzugehen. Das V. stereomerer Verbb. ist nur erklärlich durch die Annahme eines intramolekularen Widerstandes, der die sofortige B. des fumaroiden Moleküls verhindert, der aber durch zugeführte Energie überwunden werden kann. Auch bei der Addition einer Substanz an ein ungesättigtes Stereomeres entsteht dasjenige Additionsprod., welches die geringere Verbrennungswärme besitzt. Aus einem fumaroiden Derivat bildet sich primär ein maleinoide, wenn der Entstehung des Additionsprod. ein Entropiezuwachs entspricht, u. wenn der intramolekulare Widerstand gegen die Erreichung der maximalen Entropie größer ist, als die Energie des Systems. Liegt jedoch die Möglichkeit vor, daß bei dem Vers. fremde Energie aufgenommen wird, so kann mit deren Hilfe eventuell jener Widerstand überwunden werden; dann erhält man primär das fumaroid Prod.

Im Dunkeln oder im diffusen Licht liefert z. B. Zimtsäure (fumaroid) mit Cl fast nur das maleinoide Zimtsäureallodichlorid, im violetten oder Sonnenlicht dagegen ausschließlich fumaroides Zimtsäuredichlorid. Bei Allozimtsäure bildet sich immer letzteres Prod. vorwiegend, selbst wenn man die Rk. im Dunkeln ausführt, da der Energieüberschuß der Allozimtsäure hinreicht, um den Widerstand gegen die Entstehung des fumaroiden Prod. zu überwinden. Die gewöhnliche, *fumaroid*e Crotonsäure gibt mit Cl stets eine α, β -Dichlorbuttersäure vom F. 63°, die auch stets aus der Allocrotonsäure gewonnen wird. Man hielt bisher diese *Dichlorbuttersäure* für fumaroid und eine *stereomere Säure* vom F. 78° für maleinoid, doch hat sich gezeigt, daß die S. vom F. 63° den größeren Leitungskoeffizienten besitzt und demnach als maleinoide Derivat anzusehen ist. — Der intramolekulare Widerstand ist hier größer als bei Zimtsäure; weder aktinisches Licht, noch die Anwendung der energiereicheren Allocrotonsäure vermag den maximalen Entropiezustand hervorzubringen. In Einklang hiermit erfolgt die Stereomerisierung beim Crotonsäureallodichlorid viel schwieriger als beim Zimtsäureallodichlorid.

α, β -Dichlorbuttersäure, aus Crotonsäure und etwas mehr als der theoretischen Menge Cl in CCl_4 im Sonnenlicht; Krytsalle aus PAe.; F. 63°; Kp.₇₆₀ 124—125°; $K. = 0,82$. — *Stereomere Dichlorbuttersäure*, durch 50-stdg. Erhitzen von α -Chlorcrotonsäure u. konz. HCl; Krystalle aus PAe.; F. 78°; Kp.₇₆₀ 130—131°; $K. = 0,6074$. — Die Verss. von WISLICENUS, nach denen Crotonsäureallodichlorid (F. 63°) im Rohr bei 180° zum Teil in das Stereomere übergeht, sind wegen der angewandten hohen Temperatur nicht ausschlaggebend. Vf. erhitzte das Dichlorid im Rohr mit bei 0° gesättigter HCl 50 Stdn. auf 100°; es zeigte sich, daß unter diesen Bedingungen das Crotonsäureallodichlorid vom F. 63° größtenteils in das höher schm. Stereomere übergeführt wird. — Die mit den *Dichlorbernsteinsäuren* vom F. 175° und 215° ausgeführten Leitfähigkeitsbest. zeigen, daß starke SS. vorliegen, und zwar ist die maleinoide S. vom F. 175° die stärkere. Das gleiche Verhältnis dürfte auch für die beiden Dibrombernsteinsäuren maßgebend sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2907—13. 26/9. [27/7.])

JOST.

Hans Telle, *Über Verbindungen des Wismuts mit einigen aliphatischen Oxy-säuren*. Vf. hat zunächst festgestellt, daß es entgegen den Angaben von BAUDRAN (Ann. Chim. et Phys. [7] 19. 536; C. 1900. I. 963.) bei der Darst. des *Wismuthydroxyds* völlig gleichgültig ist, ob man das Alkali in die Wismutnitratlsg. oder die Wismutnitratlsg. in das Alkali bringt, vorausgesetzt, daß Konzentration und Temp. die gleichen sind. Das bei etwa 5° gefällte, mehrfach zwischen Fließpapier abgepreßte Hydrat $\text{Bi}(\text{OH})_3$ geht bei 105° in das Metahydrat BiOOH und dieses beim Glühen in Oxyd, Bi_2O_3 , über. Frisch gefälltes Orthohydrat ist in Kalium-

glycerin u. gewöhnlichem Glycerin l., verliert aber beim Liegen an der Luft seine Löslichkeit in Glycerin allmählich. Das Metahydrat ist in Glycerin unl.

Verbb. des Bi mit Milchsäure. Frisch gefälltes $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ist in wss. Milchsäure zll. Wird die Auflösung bei Wasserbadtemp. vorgenommen, so scheidet sich beim Erkalten der Lsg. ein in k. u. h. W. kl., sich beim längerem Kochen mit W. teilweise zers. *Wismutlactat*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Bi}$, in wasserfreien, rhombischen Täfelchen aus. Läßt man dagegen Milchsäure bei gewöhnlicher Temp. auf frisch gefälltes $\text{Bi}(\text{OH})_3$ einwirken, so erhält man ein in W. zu etwa 10% l. *Wismutlactat*, $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Bi}$, in Form prismatischer Nadeln, die in frischem Zustande 7 Mol. Krystallwasser enthalten, dieses aber beim Trocknen an der Luft oder im Exsiccator zugleich mit ihrer Löslichkeit in W. allmählich verlieren. Auch in der wss., von überschüssiger Milchsäure befreiten Lsg. tritt langsam eine freilich unvollständige Umwandlung des Hydrats in die unl. Form ein. Verhindert wird diese Umwandlung durch die Ggw. von freier Milchsäure in der Lsg., beschleunigt wird sie durch höhere Temp. Beide Lactate sind optisch inaktiv.

Verbb. des Bi mit der Äpfelsäure. Frisch gefälltes $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ist in einer wss. Äpfelsäurelsg. in der Kälte unl. Kocht man 5 g $\text{Bi}(\text{OH})_3$ 5 Minuten mit einer Lsg. von 10 g Äpfelsäure in wenig W., so erhält man ein aus mkr. sphäroidischen Krystallen bestehendes, in W. fast unl. *Wismutmalat* von der Zus. $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Bi}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Das gleiche Salz bildet sich beim Erhitzen der freie Milchsäure enthaltenden Lsg. des l. *Wismutlactats* mit überschüssiger Äpfelsäure.

Verbb. des Bi mit Weinsäure. Die nach dem Verf. von SCHNEIDER (LIEBIGS Ann. 88. 260.) dargestellte *Wismutweinsäure* ist in Übereinstimmung mit den Angaben von ROSENHEIM u. VOGELANG nitrathaltig. Läßt man nach BAUDRAN eine konz. wss. Lsg. von 20 g Weinsäure 6 Stdn. in der Kälte auf 20 g frisch gefälltes, mit etwas W. angerührtes $\text{Bi}(\text{OH})_3$ einwirken, so erhält man die *Wismutweinsäure*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_8\text{Bi}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, in Form eines weißen, in W. kl., in Soda- u. Pottaschelsg. klar l. Krystallmehles. Die gleiche *Wismutweinsäure* krystallisiert in prächtigen, prismatischen Nadeln aus, wenn man das in W. l. *Wismutlactat* mit überschüssiger Weinsäurelsg. in der Siedehitze umsetzt. Natrium- und Kaliumdoppelsalze dieser *Wismutweinsäure* ließen sich in krystallinischer Form bisher nicht erhalten.

Verbb. des Bi mit Citronensäure. Das bereits bekannte *Wismutcitrat*, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\text{Bi}$, erhält man in Form kleiner sphäroidischer Wärzchen durch 5 Minuten langes Kochen von 10 g frisch gefälltem $\text{Bi}(\text{OH})_3$ mit einer wss. Lsg. von 8 g Citronensäure, in Form wetzsteinartiger Krystalle durch Umsetzen des l. *Wismutlactats* mit einer konz. wss. Citronensäurelsg. in der Siedehitze. (Arch. der Pharm. 246. 484—503. 28/9. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

J. J. Blanksma und W. Alberda Van Ekenstein, *Beitrag zur Kenntniss der Zuckerarten*. Einige bisher nur in sirupösem Zustand bekannte Zucker, nämlich Gulose, Idose, Talose und Ribose, wurden an Phenylhydrazin oder Derivate von Phenylhydrazin gebunden und die gebildeten Hydrazone mit Benzaldehyd oder Formaldehyd zers., da man hoffte, auf diese Weise die genannten Zucker in krystallinischem Zustande zu gewinnen. Die Verss. haben aber bisher nicht zu dem gewünschten Resultat geführt. — Die durch Reduktion von l-Gulonsäurelacton mit Na-Amalgam zu erhaltende sirupöse l-Gulose verbindet sich mit Phenylhydrazin zu dem aus W. in gelben Krystallen vom F. 143° krystallisierenden Gulosephenylhydrazon. Durch Kochen mit Benzaldehyd wird dies zers., und es resultiert ein hellgelber, süßschmeckender Sirup, der in fl. Luft zu einer harten, glasartigen M. erstarrt und $\alpha_D = -20,4^\circ$ zeigt, wogegen das Reduktionsvermögen gegenüber FEHLING'Scher Lsg. 71,5% von dem des Invertzuckers beträgt. Mit HCl u. CH_3OH liefert der Sirup ein sirupöses Methylgulosid, mit HCl-haltigem Benzylalkohol ein

krystallinisches *Benzylgulosid* vom F. 145°. — Das aus seiner Benzalverb. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 2; C. 1908. I. 719) durch Zers. mit H_2SO_4 zu gewinnende l-Idonsäurelacton liefert bei der Reduktion mit Na-Amalgam sirupöse l-Idose; sie zeigt $\alpha_D = +7,5^\circ$, und ihr Reduktionsvermögen beträgt 43% von dem des Invertzuckers. Vers., l-Idose mit Phenylhydrazin und mit Methyl- oder Benzylphenylhydrazin zu verbinden, verliefen resultatlos. — Die durch Reduktion von d-Talonsäure mit Na-Amalgam zu erhaltende d-Talose verbindet sich mit Methylphenylhydrazin zu Talosemethylphenylhydrazon: Krystalle aus CH_2OH , F. 154°; durch Kochen mit Benzaldehyd wird hieraus d-Talose zurückgewonnen als farbloser Sirup, der $\alpha_D = +13,95^\circ$ zeigt, und dessen Reduktionsvermögen 71,4% von dem des Invertzuckers beträgt. — l-Ribose verbindet sich sowohl mit Phenylhydrazin wie auch mit Methylphenylhydrazin; beide Hydrazone sind aber in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. und deshalb nicht zur Reinigung des Zuckers geeignet. Die sirupöse l-Ribose zeigte $\alpha_D = +14^\circ$, und ihr Reduktionsvermögen betrug 55,5% von dem des Invertzuckers. (Chemisch Weekblad 5. 777—81. 17/10. Amsterdam.)

HENLE.

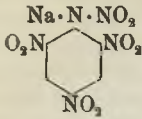
W. Vieweg, *Einwirkung kalter Natronlauge auf Cellulose*. II. Mitteilung. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3880; C. 1907. II. 1780; vgl. auch MILLER, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 361.) Verschiedene Versuchsreihen mit *Baumwolle* und *Crinol* (aus Kupferoxydammoniaklösung gefällte Cellulose) ergaben folgende Resultate: Bei der Einwirkung von k. NaOH auf Cellulose jeder Art wird innerhalb eines Konzentrationsintervalles von 11—24% von der Cellulose NaOH in dem einer Verb. $Na \cdot C_{12}H_{10}O_{10}$ entsprechenden Verhältnis aufgenommen. Die Kurve, welche die Aufnahme von NaOH durch Cellulose wiedergibt, zeigt beim Eintritt dieses stöchiometrischen Verhältnisses einen Knickpunkt, der bei um so niedrigerer Konzentration der Lauge eintritt, je tiefer die Temp. ist, je höher der Mercerisationsgrad liegt, u. je stärker der Kochsalzgehalt der Lauge ist. Vor dem Knick verläuft die Kurve unregelmäßig, was auf chemische Rk. schließen läßt, die in der Steigerung des Mercerisationsgrades besteht und ihren Abschluß mit der B. der Verb. $Na \cdot C_{12}H_{10}O_{10}$ findet. Nach dem Knick nimmt die Kurve einen geradlinigen, horizontalen Verlauf an. Durch Zusatz von NaCl zur NaOH bis zur Sättigung erfolgt zwischen NaOH und Cellulose eine chemische und physikalische (Adsorption?) Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3269—75. 26/9. [15/8.] Berlin. Technol. Inst. d. Univ.)

HÖHN.

Otto N. Witt und Ehrhard Witte, *Beiträge zur Kenntnis der Nitrierung des Anilins und seiner Abkömmlinge*. (Vgl. WITT, UTERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3901; C. 1907. I. 153.) Unters. des Verhaltens des Anilins, bezw. seiner Derivate bei der Nitrierung in Ggw. großer Mengen starker Mineralsäuren. — Durch Eintragen einer Lsg. von 10 Tln. von o- und p-Nitranilin in 100 Tle. H_2SO_4 (Monohydrat) in eine Lsg. von 15 Tln. scharf getrocknetem und fein gemahlenem KNO_3 in 100 Tln. Monohydrat unter 5° entsteht bis zu 67% der Theorie Pikramid; tief orange-gelbe Krystalle mit blauem Flächenschimmer (aus Essigsäureanhydrid). Es verändert sich auch bei längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht; erst auf Zusatz eines Tropfens H_2SO_4 erfolgt Acetylierung. Acetylverb., $C_8H_4O_7N_4$, farblose Nadeln (aus sehr verd. Essigsäure), zers. sich von 207° ab, F. ca. 230°. — Pikramid gibt mit aromatischen Verbb. schön krystallisierende und tiefgefärbte Molekularverbb., am besten in sd. Eg. Verb. $C_8H_4O_6N_4 + C_{10}H_8N$, aus Pikramid und α -Naphthylamin; erbe, dunkelrote, metallglänzende Nadeln. — Die β -Naphthylaminverb., $C_8H_4O_6N_4 + C_{10}H_8N$, entsteht nur in geringer Menge bei sehr langem Erhitzen; rote Krystalle. — Verb. mit α -Naphthol, $C_8H_4O_6N_4 + C_{10}H_8O$, scharlach-

rote Nadeln. — Etwas schwieriger entsteht die β -Naphtholverb., $C_{10}H_7O_2N_4 + C_{10}H_7O$, rote Nadeln.

Bei der Nitrierung liefert der Rest des Nitroanilins einerseits infolge hydrolytischer Spaltung NH_3 und *Pikrinsäure*, namentlich bei Anwendung eines Gemisches aus gewöhnlicher konz. H_2SO_4 und HNO_3 , andererseits entsteht die gelbe, in Ä. etc. ll., sehr explosive *Trinitrophenylstraminsäure* (*Trinitrodiазобenzolsäure*), deren Na-Salz (Formel nebstehend) aus A. in gelben Nadeln krystallisiert. Zers. sich heftig bei 203° . — Für die Darst. des Pikramids kann man auch vom Acetanilid ausgehen, da dieses bei der Nitrierung ein Gemisch von o- und p-Nitroacetanilid liefert, und in



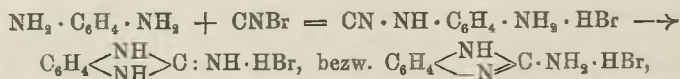
der angewandten starken S. die Acetylgruppe gleichzeitig mit der Weinternitrierung abgespalten wird.

Freies *m*-Nitroanilin reagiert mit starker Salpeterschwefelsäure heftig unter Verharzung; die *Acetylverb.* liefert dagegen bei 24-stdg. Stehen mit Monohydrat u. KNO_3 ein *Dinitroacetanilid* (vgl. WENDER, *Gaz. chim. ital.* **19**. 233), $C_8H_7O_6N_3$; fast farblose Nadeln (aus W.), F. $144\text{--}145^\circ$. Gibt mit H_2SO_4 das entsprechende *Dinitroanilin*, citronengelbe Nadeln, F. 154° . — Durch mehrtägiges Stehen von *m*-Nitroacetanilid mit der Nitriermischung entsteht ein *Trinitroanilin*, $C_6H_4O_6N_4$, das 2 Nitrogruppen in 3- und 4-Stellung zu NH_2 , die 3. wahrscheinlich in 6 enthält. Hellgelbe Nadeln aus Eg. (*Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**. 3090—97. 26/9. [15/8.] Berlin. Techn.-Chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) HÖHN.

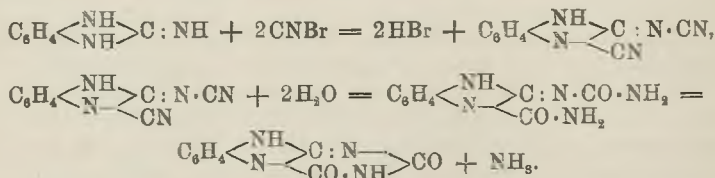
Paul Pierron, *Untersuchungen über die einatomigen, aromatischen Cyanamine*. (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences u. *Bull. Soc. Chim. Paris* s. C. **1905**. I. 441; **1906**. II. 1054; **1907**. I. 468. 542.) Nachzutragen ist folgendes. A) Darst. der Cyanamine. Einfache Cyanamine: *Pseudocumidylcyanamin* (*1,2,4-Trimethylphenyl-5-cyanamin*), $C_{10}H_{13}N_3 = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot NH \cdot CN$, aus 13 g fein pulverisiertem Pseudocumidin und 12 g Bromcyan in Ggw. von 8,5 g $NaHCO_3$ u. 750 ccm W., farblose, harte, dicke Prismen aus A., F. 126° , zl. in A. und Aceton, wl. in Ä., Chlf. und CCl_4 , fast unl. in W., ll. in verd. Alkallilauge. unl. oder wl. in verd. SS. Geht unter der Einw. von sd., verd. HCl in *Pseudocumidylharnstoff*, $C_{10}H_{14}ON_2$, farblose Nadeln aus A., F. 237° , l. in A., fast unl. in Bzl. und Chlf., entsteht auch aus *Pseudocumidinchlorhydrat* und Kaliumcyanat, über. — *Trimethylphenylbenzoylcyanamin*, $C_{17}H_{18}ON_2$, aus dem Cyanamin u. Benzoylchlorid in Ggw. von Kalilauge, farblose Nadeln aus A., F. 94° , l. in A., wl. in Bzl., PAe. und Ä., unl. in W. — *p*-Jodphenylcyanamin, $C_7H_5N_3J = J \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$, dargestellt wie das *p*-Bromphenyleyanamin, farblose Nadeln aus 60% ig. A., F. 110° , ll. in A., wl. in Ä. und k. W., ll. in den Alkalien. — *p*-Jodphenylharnstoff, $C_7H_7ON_3J$, durch Einw. verd., h. SS. auf das Cyanamin, farblose Blättchen, F. 244° bei raschem Erhitzen, zll. in A., wl. in Ä., unl. in W.

Zweiatomige Dicyanamine: *m*-Phenylendicyanamin, $C_6H_5N_4 = CN \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$, aus 10,8 g *m*-Phenylendiamin und 22 g $CNBr$ in Ggw. von 21 g $KHCO_3$ u. 350 ccm W. bei gewöhnlicher Temp. oder aus 11,5 g *m*-Phenylendithioharnstoff, gel. in 500 ccm sd. 5% ig. Kalilauge, und 30 g krystallisiertem Kupfersulfat, farblose bis cremefarbene, mkr. Prismen, schm. beim raschen Erhitzen bei $205\text{--}207^\circ$, um fast sofort wieder zu erstarren, schm. beim langsamen Erhitzen selbst oberhalb 325° noch nicht, fast unl. in W., zl. in A., swl. in Bzl., Ä. u. Chlf., wl. in den SS., ll. in den ätzenden und kohlen-sauren Alkalien. Geht unter der Einw. sd., konz. HCl in *m*-Phenylendiharnstoff, $C_6H_{10}O_2N_4$, F. beim raschen Erhitzen 258° . beim langsamen Erhitzen erst oberhalb 300° , sublimierbare, nahezu farblose Blättchen, fast unl. in sd. A., Bzl. und Ä., l. in konz. HCl, über. — *p*-Phenylendiamin

liefert unter den gleichen Bedingungen nicht das erwartete Dicyanamin, sondern *p*-Cyanaminophenylharnstoff (s. u.). Zur Darst. des *p*-Phenylendicyanamins läßt man zunächst ein Mol. CNBr in relativ verd. Lsg. auf eine konz., w., wss. Lsg. von *p*-Phenylendiamin einwirken und überführt das entstehende *p*-Aminophenylcyanamin durch erneute Einw. von CNBr, diesmal bei Ausschluß von jeder Spur W., in das *p*-Phenylendicyanamin, welches jedoch stets mit gewissen Mengen von Cyanaminophenylharnstoff verunreinigt ist u. daher keinen scharfen F. zeigt. — *p*-Aminophenylcyanamin, $C_7H_7N_3 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CN$, farblose Nadeln aus A., F. 158°, ll. in A. und Aceton, weniger in Bzl., Ä. u. CCl_4 , l. in verd. SS. und Alkalien, wird durch sd. 5%ig. HCl in *p*-Aminophenylharnstoff, F. 129°, verwandelt. — Läßt man 2 Mol. CNBr in wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. auf *o*-Phenylendiamin einwirken, so erhält man kein *o*-Phenylendicyanamin, sondern ein Gemisch von 25–30% *o*-Phenylguanidin u. 70–75% Iminodicarbonyl-*o*-phenylguanidin, welches durch 50%ig. A. getrennt werden kann. Die B. des *o*-Phenylguanidins erklärt sich durch Umlagerung des zunächst entstehenden *o*-Aminophenylcyanamins:



diejenige des Iminodicarbonyl-*o*-phenylguanidins wahrscheinlich durch Einw. von CNBr auf das zunächst entstehende *o*-Phenylguanidin und eine darauffolgende Hydratation und Kondensation des gebildeten Dicyanderivates:

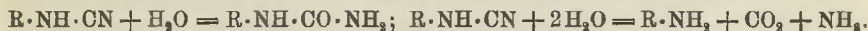


o-Phenylguanidin, $C_7H_7N_3 = C_6H_4 \left\langle (NH)_2 \right\rangle C : NH$, aus äquimolekularen Mengen *o*-Phenylendiamin und CNBr in Ggw. von W., farblose Blättchen, F. 222°, ll. in A. und Aceton, zl. in W., wl. in Ä. und Bzl., swl. in Kochsalzlg., zl. in Alkalien, ll. in verd. SS. $C_7H_7N_3 \cdot HCl$, farblose, stark hygroskopische Nadeln, F. ca. 200°. $(C_7H_7N_3)_2 \cdot H_2SO_4$, farblose Nadeln. Durch Alkalilaugen mittlerer Konzentration wird das *o*-Phenylguanidin nicht angegriffen, durch 5-stdg. Erhitzen mit der gleichen Menge W. u. der 6-fachen Menge $Ba(OH)_2$ im Rohr auf 180–190° aber in NH_3 und *o*-Phenylharnstoff gespalten. Der gleiche Harnstoff bildet sich neben gasförmigem N bei der Einw. von HNO_3 auf das *o*-Phenylguanidin. — Benzoyl-*o*-phenylguanidin, $C_{14}H_{11}ON_3$, farblose oder schwach gelbliche Nadeln aus A., F. 236°, ll. in A., wl. in Bzl. und Ä. — Iminodicarbonyl-*o*-phenylguanidin, $C_9H_6O_2N_4$, aus *o*-Phenylendiamin u. mindestens je 3 Mol. CNBr u. $KHCO_3$ oder aus *o*-Phenylguanidin und je 2 Mol. CNBr u. $KHCO_3$ in Ggw. von W. bei gewöhnlicher Temp. oder durch Kondensation von *o*-Phenylguanidin mit Biuret bei 180°, farblose, mkr. Prismen oder Blättchen aus Eg., die Eg. enthalten, F. oberhalb 320°, fast unl. in W., swl. in sd. A., unl. in Bzl. u. Chlf., l. in H_2SO_4 u. Eg., unl. in der Kälte in verd. SS., l. in Alkalien. $C_9H_6O_2N_4K$, farblose Nadeln. Das Iminodicarbonyl-*o*-phenylguanidin ist gegen SS. und HNO_3 nahezu vollkommen beständig, wird dagegen durch sd. 20–25%ig. Kalilauge oder 40%ig. Barytwasser in NH_3 , CO_2 und *o*-Phenylguanidin gespalten.

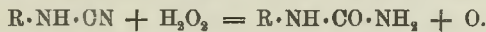
Komplexe Cyanamine. *p*-Cyanaminophenylharnstoff, $C_8H_8ON_4 = CN \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, aus CNBr und *p*-Phenylendiamin in Ggw. von W., oder aus

p-Phenylendithioharnstoff u. Kupferoxyd in sd. alkal. Lsg. (s. o.), oder aus p-Aminophenylharnstoff und CNBr, farblose, an der Luft sich allmählich blau färbende Nadeln, schm. beim raschen Erhitzen teilweise bei 255° unter Zers., um dann sofort wieder zu einer braunen M. zu erstarren, die bis 320° nicht schm., färben sich beim langsamen Erhitzen zwischen 225 u. 230° hellgrün u. schm. dann erst oberhalb 310°, unl. in k. W., wl. in sd. W., Bzl. und Ä., leichter in A., l. in Alkalien zu einer gelblichen, an der Luft sich violett färbenden Fl., zl. in konz. HCl, wird durch h. HCl in p-Phenylendiharnstoff verwandelt. — m-Cyanaminophenylharnstoff, C₆H₅ON₄, aus CNBr u. m-Aminophenylharnstoff in Ggw. von NaHCO₃ u. W., farblose Prismen aus A. oder sd. W., F. 210° unter Zers., l. in A., wl. in k. W. u. Bzl., zl. in h. W., Geschmack ausgeprägt süß, l. in Alkalien u. konz. SS., wird durch sd. HCl in m-Phenylendiharnstoff verwandelt. — m-Cyanaminoacetanilid, C₆H₅ON₃ = CN·NH·C₆H₄·NH·CO·CH₃, aus m-Aminoacetanilid u. CNBr in Ggw. von W. u. NaHCO₃, farblose Nadeln aus verd. A., F. 205–207°, ll. in A., Aceton, zl. in W., wl. in Ä., l. in Alkalien, wird durch sd., alkoh. HCl in m-Acetaminophenylharnstoff vom F. 225° verwandelt. — m-Aminobenzamid und m-Aminobenzoesäurediäthylester liefern bei der Einw. von CNBr lediglich die m-Cyanaminobenzoesäure von TRAUBE.

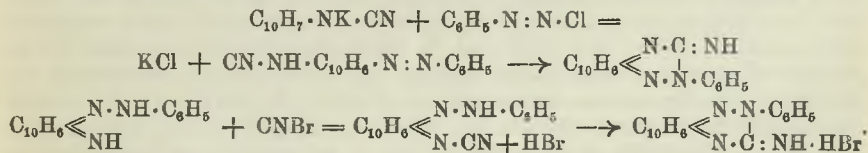
B) Neue Eigenschaften der einatomigen, aromatischen Cyanamine. Die Cyanamine gehen unter dem Einfluß von Hydroxylamin in der Hauptsache in monosubstituierte Harnstoffe, zum geringeren Teil in die zugehörigen Amine über:



Die Hydrazinsalze bilden mit den Cyanaminen ausschließlich monosubstituierte Harnstoffe. — Wasserstoffsuperoxyd reagiert mit den Cyanaminen wie mit den Nitrilen, aber weniger rasch, unter B. von Harnstoff:

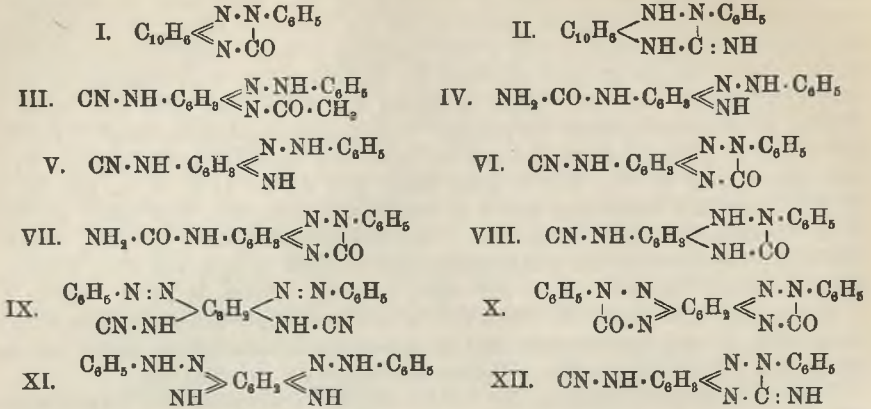


C) Einwirkung der Diazoverbindungen auf die aromatischen Cyanamine. Die aliphatischen Cyanamine reagieren mit den Diazoverbb. nicht. H₂O₂ verwandelt die p-Cyanaminoazoverbb. in die korrespondierenden Azoharnstoffe. Oberhalb 100° polymerisieren sich die p-Cyanaminoazoverbb., so daß ihr F. nur durch rasches Erhitzen festgestellt werden kann. — Läßt man Diazobenzolchlorid in üblicher Weise auf β-Naphthylecyanamin oder CNBr in der Hitze auf eine alkoh. Lsg. von Benzolazo-β-naphthylamin einwirken, so erhält man an Stelle des Benzolazo-β-naphthylecyanamins infolge einer vor sich gehenden inneren Umlagerung das Benzolazoiminocarbonyl-β-naphthylamin oder β-Naphthophenyliminoketotriazin:



Rotbraune, mkr. Nadeln durch Fällen der stark verd. Lsg. des Chlorhydrats mit NH₃, hält hartnäckig etwas W. zurück, welches erst bei 104–105° völlig entweicht, wobei sich die Krystalle violett färben, F. beim raschen Erhitzen gegen 160°, swl. in W., etwas mehr in Bzl., Ä. und vor allem in A., unl. in Alkalilaugen, sl. in SS. mit gelber Farbe, in konz. H₂SO₄ mit carmoisinroter Farbe, färbt Seide in wss. Bade gelbbraun. C₁₇H₁₃N₃·HCl, lebhaft gelbe Nadeln aus W. oder A. + Ä., bräunen sich bei 185°, schm. bei 230° zu einer schwarzen M., sl. in W. u. A. (C₁₇H₁₃N₃)₂·H₂Cr₂O₇, gelbe, mkr. Prismen, wl. in W. u. A. Unter der Einw. von sd. Alkalilaugen, sd. SS. und sd. Benzoylchlorid spaltet sich das Benzolazoiminocarbonyl-

naphthylamin in NH_3 u. das *Carbonylbenzoxo- β -naphthylamin* von GOLDSCHMIDT u. ROSELL (I.) (*β -Naphthophenylketotriazin* von BUSCH), F. 255°. Gegen Oxydations-



mittel ist das Benzolazoiminocarbonylnaphthylamin sehr beständig, durch Reduktionsmittel wird es dagegen zum *Dihydroiminocarbonylbenzoxo- β -naphthylamin*, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4$ (II.), reduziert. Letztere Verb., frisch gefällt eine weißliche M., regeneriert an der Luft derart rasch das Ausgangsprod., daß eine Reindarst. unmöglich ist. Das Chlorhydrat, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_4 \cdot \text{HCl}$, bildet farblose oder hellgelbe Prismen, die sich bei 190° bräunen und bei $242\text{--}245^\circ$ schm., wl. in k. W. und k. A., färbt sich an der Luft allmählich braun, fällt aus sauren Silbersalzlsgg. metallisches Ag.

Einwirkung des Diazobenzols auf die komplexen Cyanamine. Die Ggw. stark elektronegativer Gruppen im aromatischen Kern der Cyanamine verhindert, wie z. B. bei den Nitro-, Brom- u. Jodphenylcyanaminen, die Kuppelung mit Diazobenzol. — *Benzolazo-m-äthoxyphenylcyanamin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ON}_4$, orangegelbe Nadeln aus Bzl. + Lg., F. $81\text{--}82^\circ$, l. in A., weniger in Bzl., wl. in PAe., Ä. und Chlf., fast unl. in W., l. in Alkalien mit ziemlich hellgelber Farbe. — *Acetylcyan-chrysoidin* (*Benzolazo-m-acetaminophenylcyanamin*), $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}_5$ (III.), aus m-Cyanaminoacetanilid u. Diazobenzol, braune, grünlich schillernde Nadeln aus Bzl. + A., F. 246° , l. in A. und Holzgeist, weniger in Ä. u. Bzl., wl. in Chlf., l. in Alkalien mit tief gelbbrauner Farbe. Wird durch sd., alkoh. HCl unter Abspaltung der Acetylgruppe in *Chrysoidylharnstoff*, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{ON}_5$ (IV.), goldgelbe Nadeln oder Blättchen aus 40% ig. A., F. $196\text{--}198^\circ$, bei raschem Erhitzen 211° , mäßig löslich in Alkohol, wl. in Benzol und Äther, wl. in verdünnter HCl mit rotvioletter Farbe, verwandelt, durch sd. Alkalilauge dagegen nur zum Cyanchrysoidin verseift. — *Cyanchrysoidin* (*Benzolazo-m-aminophenylcyanamin*), $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_5$ (V.), durch Verseifen des Acetylderivates mittels Alkalilauge, wie oben angegeben, oder weniger glatt, aus CNBr u. Chrysoidin in Ggw. von 66% ig. A. bei $50\text{--}60^\circ$, gelbbraune Prismen aus A., F. 186° , ll. in A., wl. in W. und Bzl., leichter in Ä., l. in Alkalien. Das Cyanchrysoidin wird durch sd., alkoh. HCl in Chrysoidylharnstoff durch Hydroxylamin oder H_2O_2 in Chrysoidin und Chrysoidylharnstoff verwandelt. — *Benzoylcyan-chrysoidin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}_5$, aus dem K-Salz des Cyanchrysoidins und Benzoylchlorid, lebhaft gelb gefärbte Nadeln aus A., F. 233° , wl. in Ä.

Von den beiden Cyanaminophenylharnstoffen bildet die p-Verb. mit Diazobenzol eine unbeständige, sofort in eine halbweiche M. übergehende Verb., während die m-Verb. den nachstehend beschriebenen beständigen Körper liefert. — *Carbonylcyan-chrysoidin* (*Benzolazocarbonyl-m-aminophenylcyanamin*), $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ON}_5$ (VI.), aus

m-Cyanaminophenylharnstoff und Diazobenzol unter gleichzeitiger Abspaltung von NH_3 , gelbbraune, harte Prismen aus A., F. 258° unter Zers., l. in A. mit rotbrauner Farbe, wl. in Ä. und Bzl., swl. in W., l. in Alkalien und Alkalicarbonaten. Wird durch sd., konz. HCl in *Carbonylchrysoïdylharnstoff*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_5$ (VII.), dunkel rötlichgelbe Nadeln, unschmelzbar bis 300°, unl. in W., wl. in A., durch längeres Kochen mit 10–15% ig., 30% A. enthaltender Alkalilauge in Cyanchrysoïdin verwandelt, durch SnCl_2 und HCl zum *Dihydrocarbonylcyanchrysoïdin* (*Dihydrobenzolzocarbonyl-m-aminophenylcyanamin*), $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ON}_5$ (VIII.), farblose, an der Luft sich ziemlich rasch gelb färbende Nadeln aus Aceton oder wenig h. W., F. 210° unter Zers., sl. in W., ll. in A., Aceton, Holzgeist, wl. in Ä. und Bzl., ll. in Alkalien, reduziert. Die wss. und alkal. Lsgg. des Dihydrocarbonylcyanchrysoïdins bräunen sich langsam an der Luft, rasch in Ggw. von Oxydationsmitteln und wirken als energische Reduktionsmittel.

Bei der Einw. von 2 Mol. Diazobenzol auf 1 Mol. m-Phenylendicyanamin entsteht ein Gemisch von Dibenzolazophenylendicyanamin, Iminocarbonylcyanchrysoïdin u. Dibenzolazodicarbonyl-m-phenylendiamin. — *Dibenzolazo-m-phenylendicyanamin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_6$ (IX.), ziemlich dunkelbraune Prismen aus A. oder A. + Aceton, F. 250 bis 252°, zll. in den üblichen Lösungsmitteln, weniger in Essigester, Ä. und Bzl., unl. in verd. SS., l. in verd. Alkalien u. NH_3 mit orangebrauner Farbe. Wird durch h. HCl in NH_3 u. Dibenzolazodicarbonyl-m-phenylendiamin gespalten. — *Dibenzolazodicarbonyl-m-phenylendiamin*, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6$ (X.), gelbe, harte Prismen aus Eg., schm. erst oberhalb 310°, zwl. in A., wl. in Essigester, fast unl. in Ä. und Bzl., unl. in Alkalien u. SS. Wird durch sd., 20% ig. alkoh. Kalilauge in *Dibenzolazo-m-phenylendiamin*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_6$ (XI.), F. 250°, verwandelt. — *Benzolazo-m-phenylendiharnstoff*, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_6 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2)_2$, braune Blättchen, F. 238–240° unter Zers., unl. in Alkalien u. SS., leichter l. in A., schwerer in Aceton als das Iminocarbonylcyanchrysoïdin, wird durch verd., sd. Alkalien in NH_3 u. Chrysoïdylharnstoff zerlegt. — *Iminocarbonylcyanchrysoïdin* (*Benzolazoiminocarbonylaminophenylcyanamin*), $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6$ (XII.), fast schwarze, rot durchscheinende Nadeln aus Essigester oder Aceton + Essigester, halten selbst bei 100° energisch W. zurück, F. 290° bei langsamem, 200° bei raschem Erhitzen, erstarren sofort wieder u. schm. von neuem bei 290° zl. in A., swl. in W., wl. in Ä. u. Bzl., l. in SS., unl. in NH_3 u. verd. Alkalien. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_6 \cdot \text{HCl}$, orangegelbe Prismen, F. gegen 230°. Wird durch konz. h. Alkalien in NH_3 und Carbonylcyanchrysoïdin gespalten. (Ann. Chim. et Phys. [8] 15. 145 bis 278. Okt.)

DÜSTERBEHN.

O. Anselmino, *Zur Kenntnis der Pikrate*. (Vgl. SUIDA, S. 304.) Durch Erwärmen von *Pikrinsäure* oder gelbem *Ammoniumpikrat* in 10% ig. NH_3 -Fl. auf ca. 80° bis zur Lsg. und Krystallisation des Pikrats bei höherer Temp. entstehen sechseitige, blutrote Prismen mit blauem Oberflächenschimmer, welche die Zus. $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_4$ haben, also gleiche Mol. S. und NH_3 enthalten. Sie sind anscheinend unbegrenzt haltbar, liefern aber beim Umkrystallisieren nur die gelbe Modifikation. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2996. 26/9. [10/8.] Greifswald. Chem. Inst.) HÖHN.

L. Balbiano, *Über den p-Oxymethylhydrozimaldehyd, dargestellt aus den stereoisomeren 1-Oxymethyl-p-phenyl-1,2-propylenglykolen*. Im Anschluß an frühere Unterss. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 477; C. 1907. II. 50), sowie Vf. und PAOLINI, Gaz. chim. ital. 36. I. 291; C. 1906. II. 122) hat Vf. im Hinblick auf die Behauptungen von TIFFENEAU und DAUFESNE (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1354; C. 1907. II. 594) die aus Anethol mittels Mercuriacetat erhaltenen isomeren *Glykole* $\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4\text{CHOHCHOHCH}_3$ der Entwässerung, auch nach der Methode der französischen Forscher, unterworfen. Entgegen diesen gaben dabei

$\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ (Kp.₁₅ 166—169°), verwandelt, das bei 5-stdg. Erhitzen mit NaOCH_3 auf 145—150° in α -Methoxyisofrol, $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$ (Kp.₁₃ 143—146°), übergeht. Analog wurden das α -Äthoxy- β -bromdihydroisofrol (Kp.₁₄ 169—175°) und das α -Äthoxyisofrol (Kp._{16,5} 150—155°) dargestellt. — Das Methoxyisofrol vereinigte sich mit Jod u. Methylalkohol in Ggw. von HgO zum leicht Jod abspaltenden *Methylenedioxyphenylmethoxypropylenjodhydrinmethyldiäther* (I.). Beim Erhitzen mit alkoh. Kali ergab dieser, neben kleineren Mengen neutraler und nicht verseifbarer Prodd., die *Methylenedioxyhydratropasäure* (II.). Derbe Nadeln aus W.; F. 78,5—79°; zll. in h. W., ll. in organischen Solvenzien, außer Lg.; F. des Amids 124°. — Aus dem α -Äthoxyisofrol wurden neben der S. II. auch kleinere Quantitäten *Piperonylsäure*, $\text{CH}_2\text{O}_2 : \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COOH}$, erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3081—84. 26/9. [14/8.] Berlin. Privatlab. von Dr. HOERING.)

STELZNER.

Rud. Wegscheider, Noe L. Müller und Eduard Chiari, *Über die Nitrierung der Opiansäureester und Abkömmlinge der Nitroopiansäure*. Die Pseudoester der Opiansäure können durch Nitrierung in die Nitroopiansäurepseudoester übergeführt werden, dagegen gelang die Darst. der Nitroopiansäure-n-ester aus den Opiansäure-n-estern nicht. Der Nitroopiansäureäthylester (vgl. v. KUSY, Monatshefte f. Chemie 24. 802; C. 1904. I. 163) ist wahrscheinlich ein Pseudoester. — Die Nitrierung des Opiansäurepseudomethylesters führte in allen Fällen zum *Nitroopiansäurepseudomethylester* (F. 182°), und zwar am glattesten beim 2-stdg. Stehen einer übersättigten Lsg. von 8 g Ester in möglichst wenig CCl_4 mit 12 g Acetylnitrat bei Zimmertemp., in ziemlich guter Ausbeute auch durch langsames Eintragen von 1 g Ester in 5 g rauchende HNO_3 bei 50°. Mit HNO_3 in Eg. oder bei der Behandlung der äth. Lsg. mit KNO_3 und H_2SO_4 tritt überwiegend Verseifung zu Opiansäure ohne Nitrierung ein. Die B. eines Dinitrodimethoxybenzoesäureesters wurde in keinem Fall, auch nicht unter Bedingungen, wo sie beim n-Ester eintritt, beobachtet. — Opiansäurepseudoäthylester gibt bei der Nitrierung den bekannten *Nitroopiansäureäthylester*, und zwar mit Acetylnitrat in CCl_4 oder konz. HNO_3 recht glatt, mit HNO_3 in Eg. dagegen in schlechter Ausbeute, da größtenteils Verseifung erfolgt. Die Nitrierung durch HNO_3 verläuft bei energischer Einw. (höhere Temp., Vermeidung eines Lösungsmittels) unter geringerer Verseifung als bei gelinder. Äthylnitrat bewirkt hauptsächlich Verseifung ohne Nitrierung. Weitergehende Nitrierung unter Oxydation und CO_2 -Abspaltung wurde in keinem Fall beobachtet.

Bei der Nitrierung des Opiansäure-n-methylesters gelang es nie mit Sicherheit, den Nitroopiansäure-n-methylester zu isolieren; vielmehr wurden *Nitroopiansäurepseudomethylester*, *Nitroopiansäure* und ein *Dinitrodimethoxybenzoesäure-methylester* (vgl. WEGSCHEIDER, STRAUCH, S. 1177) erhalten. Letzterer entsteht als Hauptprod. durch Salpeterschwefelsäure bei 0° und darüber, in beträchtlicher Menge mit HNO_3 ohne Lösungsmittel oder Acetylnitrat in CCl_4 ohne Kühlung, in geringer Menge wahrscheinlich mit HNO_3 in w. Eg. Nitroopiansäurepseudomethylester wurde in sehr guter Ausbeute durch Salpeterschwefelsäure bei —17° erhalten, in geringerer Menge mit HNO_3 allein oder Acetylnitrat unter Kühlung, ferner wahrscheinlich mit HNO_3 in CH_3OH und N_2O_5 oder Benzoylnitrat in CCl_4 . Er entsteht wahrscheinlich durch Umlagerung vor und während der Nitrierung, denn die B. von Opiansäurepseudoester wurde für die Einw. von HNO_3 in CH_3OH bewiesen und für die Einw. von Benzoylnitrat wahrscheinlich gemacht. Die Nitrierung unter gleichzeitiger Verseifung macht sich besonders bei der Einw. von HNO_3 mit oder ohne Lösungsmittel bemerkbar. HNO_3 in Eg. oder CH_3OH , N_2O_5 und Benzoylnitrat lassen einen großen Teil des Opiansäure-n-methylesters unverändert. — Bei der Einw. von Acetylnitrat in CCl_4 unter Kühlung oder von HNO_3 und Essigsäure-

anhydrid (1 g n-Ester in 5 ccm Eg. mit 5 g Essigsäureanhydrid und 2 g absol. HNO_3) tritt außer Nitrierung Acetylierung ein unter B. des *Diacetats des Nitroopiänsäuremethylesters*, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_{10}\text{N} = \text{C}_6\text{H}(\text{NO}_2)(\text{OCH}_3)_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)[\text{CH}(\text{O}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)_2]$; Krystalle (aus Bzl.), F. 159—160°; unl. in W., l. in CH_3OH , A., Ä., besonders Eg. und Aceton, all. in w., swl. in k. Bzl. Wird durch wss. $\frac{1}{10}$ -n. KOH nur sehr langsam angegriffen; Na-Methylat in CH_3OH gibt Nitroopiänsäurepseudomethylester, ebenso, aber langsamer, wirkt HCl in CH_3OH . Mit konz. wss. NH_3 entsteht Nitroopiänsäureamid.

Opiänsäure-n-äthylester bleibt mit HNO_3 in Lösungsmitteln (A., Eg.) größtenteils unverändert; nur bei energischer Einw. erfolgt weitgehende Nitrierung, aber unter gleichzeitiger Verseifung, so daß man Nitroopiänsäure erhält. Diese entsteht auch mit HNO_3 ohne Lösungsmittel bei niederer Temp.; bei höherer Temp. entsteht daneben *Dinitrodimethoxybenzoesäureäthylester*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_8\text{N}_2$; fast weiße Nadeln (aus A.), F. 83,5—84,5°. — Mittels Acetylnitrat in CCl_4 wurde der bekannte Nitroopiänsäureäthylester in ziemlich guter Ausbeute erhalten. Er ist jedoch nicht das primäre Reaktionsprod., sondern es entsteht zunächst das *Diacetat des Nitroopiänsäureäthylesters*, $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}(\text{COCH}_3)_2$, das als solches isoliert werden kann, wenn bei der Aufarbeitung Alkohole ausgeschlossen werden. Das Rohprod. kann mit CH_3OH oder A. nach Belieben in den Pseudomethyl- oder Äthylester der Nitroopiänsäure verwandelt werden. Glatt entsteht das Diacetat bei der Nitrierung mit HNO_3 und Essigsäureanhydrid in Eg. unter Kühlung; durchsichtige, dreieckige Platten (aus A.), F. 98°. Rein beständig gegen sd. A.; alkoh. Na-Äthylat spaltet die Acetylgruppen leicht ab.

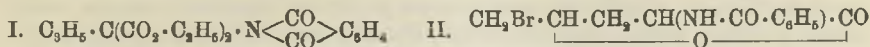
Bei der Darst. der *Nitroopiänsäure* nach CLAUS und PREDARI (Journ. f. prakt. Ch. [2] 55. 173; C. 97. I. 923) verwendet man auf 1 Teil Opiänsäure zweckmäßig 1,6 Teile Eg. F. nach 4-maligem Umkrystallisieren aus W. 169—170° (korr.). — $\text{Na}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_7\text{N} + 4\text{H}_2\text{O}$, aus der S. und sd. Na_2CO_3 -Lsg.; verwittert bei längerem Stehen an der Luft unter Braunfärbung. — Bei der Veresterung der Nitroopiänsäure mit Diazomethan entsteht wahrscheinlich als Nebenprod. das *Anhydrid*, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_{13}\text{N}_2$; Krystalle (aus Eg.), F. 231—233°; unl. in sd. Bzl. — Mit konz. wss. NH_3 gibt

Nitroopiänsäure wahrscheinlich das *Imid* $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_{13}\text{N}_2 = \left[\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N} \begin{array}{l} \text{C} \\ \text{>} \\ \text{CO} \end{array} \text{NH} \right]$; Krystalle (aus Eg.), färbt sich von 300° ab rot, zers. sich bei 320°. Unl. in W., A., Ä. und Bzl., swl. in Eg.

Allgemein geht aus den obigen Nitrierverss. hervor, daß sich die Aufgabe der *Nitrierung leicht verseifbarer Ester* unter möglicher Vermeidung der Verseifung am besten durch Anwendung sehr energischer Nitrierungsmittel (Acetylnitrat, HNO_3 in H_2SO_4 oder ohne Lösungsmittel) lösen läßt. (Monatshefte f. Chemie 29. 713—47. 17/9. [11/6.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

S. P. L. Sörensen, *Über Allylhippursäure, ein bequemes Material zur Darstellung von γ,δ -disubstituierten α -Amino-n-valeriansäuren.* (Vorläufige Mitteilung.) Die α -Amino- γ,δ -dioxyvaleriansäure (vgl. FISCHER und KRÄMER, S. 1340) ist nach einem von dem Vf. früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 44. 454; C. 1905. II. 401) skizzierten Verf. zu erwarten, wenn man Allylphthalimidomalonester, der aus Naphthalimidomalonester und Allyljodid gewonnen wird, in das Bromadditionsprod. überführt, letzteres mit K-Acetat kocht und dann mit Natronlauge und schließlich mit HCl spaltet. Bei der Ausarbeitung dieser Methode erwies es sich als zweckmäßig, den Allylphthalimidomalonester zunächst in die Allylhippursäure umzuwandeln, diese in die beiden optischen Modifikationen zu zerlegen und dann erst Brom zu addieren. — *Allylphthalimidomalonester* (I). Vier- und sechsseitige Prismen aus

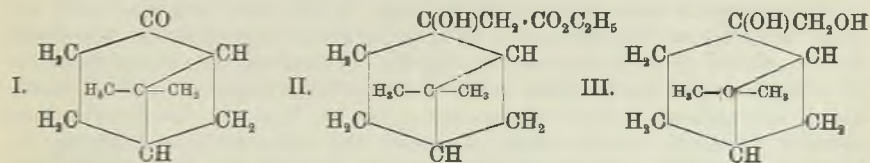
A., F. 61,5—62°. — Durch Verseifen des Esters mit NaOH wird die *Allylphthalaminsäuremalonsäure*, $C_3H_5 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$, erhalten. Diese gibt beim Eindampfen mit HCl das salzsaure *Allylglycin*, welches bei der Benzylierung in alkal. Lsg. die *rac. Allylhippursäure*, $CH_3 : CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$, liefert; rhomboidale, fast rektanguläre Blättchen aus Bzl., F. 107—107,5°. — Die



rac. S. läßt sich in ihre aktiven Formen spalten, indem das Brucinsalz der linksdrehenden und das Chinidinsalz der rechtsdrehenden Modifikation zwl. sind. Aus den krystallinischen Salzen lassen sich durch Füllen mit NaOH, Ansäuern mit HCl und Ausschütteln mit Chlf. die *aktiven Allylhippursäuren* gewinnen. — Die Allylhippursäure gibt mit Brom in Chlf. die ölarartige α -Benzoylamino- γ , δ -dibromvaleriansäure, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$. Diese spaltet HBr unter B. des krystallinischen *Lactons* II. ab. Die beiden letzteren Verb. können als Ausgangsmaterial für die Darst. der α -Amino- γ , δ -oxyvaleriansäure u. anderer γ , δ -disubstituierter α -Aminovaleriansäuren dienen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3387—90. 24/10. [7/10.] Kopenhagen. Carlsberg-Lab.)

SCHMIDT.

O. Wallach, *Überführung von Nopinon, $C_9H_{14}O$, in β -Pinen, $C_{10}H_{16}$, Camphen und Campher, $C_{10}H_{14}O$* . Vf. hat vor kurzem darüber berichtet (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908. 23; C. 1908. I. 2167), daß er bei der CO_2 -Abspaltung aus der ungesättigten Säure, die aus Nopinolessigsäure beim Erwärmen mit $KHSO_4$ entsteht, statt des erwarteten β -Pinsens ein d-Fenchon erhalten hat, das bei der Oxydation mit $KMnO_4$ eine bei 153° schm. α -Oxysäure, $C_{10}H_{16}O_3$, lieferte. Bei späterer öfterer Wiederholung der Rk. unter scheinbar gleichen Bedingungen wurde dann aber immer ein Fenchon erhalten, das bei der Oxydation die bereits bekannte Oxysäure $C_{10}H_{16}O_3$ vom F. 137° gab, augenscheinlich können also die beiden Fenchene leicht ineinander übergehen. Da aber nicht anzunehmen war, daß das erhaltene Fenchon seine Entstehung aus Nopinolessigsäure einer ganz einfachen Rk. verdankt, so ist dieser Vorgang eingehender studiert worden, namentlich auch in der Hoffnung, das erwartete Spaltungsprod. der Nopinenessigsäure, nämlich das β -Pinen, isolieren zu können. Das ist erreicht worden, und zwar auf folgendem Wege: Das Prod. der Einw. von Bromessigeste auf *Nopinon* (I.) bei Ggw. von Zink, der *Nopinol-essigeste* (II.), liefert beim Verseifen zwar auch Nopinon zurück, aber doch etwa



77% des zur Rk. gelangten Nopinons an leicht isolierbarer, gut charakterisierter Oxysäure. Erwärmt man diese *Nopinolessigsäure*, $C_{11}H_{18}O_3$, Krystalle (aus Lg.), F. 83—85°, mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade, so erfolgt Lösung und dann lebhaftes Aufsieden; dabei entstehen zwei verschiedene ungesättigte Säuren, von denen die eine so unbeständig ist, daß sie sofort in CO_2 und einen KW-stoff zerfällt, während die andere diese Spaltung erst erleidet, wenn sie der trockenen Dest. unterworfen wird. Der gebildete KW-stoff besteht nun im wesentlichen aus *l*- β -Pinen, dem höchstens kleine Mengen von Fenchon beigemengt sein können; jedenfalls ist der synthetisch dargestellte KW-stoff, für den beobachtet wurde Kp. 162—163°, D.²⁰ 0,8660 (0,8675), $\alpha_D = -22^\circ 20'$ ($-22^\circ 5'$),

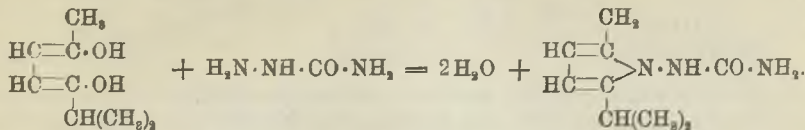
$n_D^{22} = 1,4724$ (1,4749), das reinste β -Pinen, das sich zurzeit überhaupt erhalten läßt. Das geht daraus hervor, daß er bei der Oxydation mit $KMnO_4$ unter Zugabe von etwas Alkali eine linksdrehende α -Oxysäure vom F. 126—127° liefert, die in allen Stücken identisch ist mit der bekannten *Nopinensäure* aus natürlichem β -Pinen; neben *Nopinensäure* entsteht aus dem synthetischen KW-stoff ein in k. W. wl. *Glykol* $C_{10}H_{18}O_8$ (III), F. 75—77°, der sich in etwas geringerer Ausbeute auch aus natürlichem β -Pinen bildet. Durch Eg.- H_2SO_4 -Gemisch wird der aus *Nopinoleissäure* stammende KW-stoff lediglich zu *Terpinen* isomerisiert; daneben entstehende geringe Mengen *Isofenchylalkohol* dürften auf einen geringen *Fenchengehalt* des angewandten Präparates zurückzuführen sein, denn die schwerer zerlegliche ungesättigte S. liefert beim Zerfall nicht β -Pinen, sondern *Fench.* Wird schließlich synthetisches β -Pinen in äth. oder Eg.-Lsg. mit trockenem HCl gesättigt, so entsteht ein Gemenge von *Dipentendichlorhydrat* und *l-Bornylechlorid* ($[\alpha]_D = -22,75^\circ$ [in Ä.]; $p = 16,18\%$, $t = 19^\circ$), das sich durch fraktionierte Dest. annähernd trennen läßt. Durch HCl-Entziehung läßt sich das *Bornylechlorid* in *Campha* überführen, daraus erhält man durch Hydratation inaktives *Isoborneol*, das bei der Oxydation in *Campher* übergeht; mit der Überführung von *Nopinon* in *Campher* liegt also die erste Synthese dieses Ketons aus einer an Kohlenstoff ärmeren Verb. vor.

Wichtig ist die Feststellung, daß β -Pinen sich bei den erwähnten Abwandlungen genau so verhält wie α -Pinen, vermutlich wird sich also β -Pinen in α -Pinen überführen lassen, und namentlich in dieser Richtung beabsichtigt Vf. seine Verss. fortzusetzen. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908. 253—58. 17/10. [11/7.*] Göttingen. Univ.-Lab.)

HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 95. Abhandlung. *Über die Alkohole der Terpinenreihe (Terpinenole)*. I. Über die Abbauprodukte des *Terpinenol-(4) = A₁ (= A₅)-Menthenol-(4)*, mitbearbeitet von *Fritz Meister*. In einer früheren Arbeit (LIEBIGS Ann. 356. 206; C. 1907. II. 1790) hat Vf. nachgewiesen, daß dem im *Cardamomen-* u. im *Majoranöl* vorkommenden, sowie dem durch Hydratation aus *Sabinen* erhältlichen aktiven *Terpinanol* die Formel I. eines Δ^1 -*Terpinenol-(4) = \Delta^1-*p-Menthenol-(4)* zukommt. Bei der Oxydation dieses Alkohols gelangt man zu einem bei 114—116° schm. *Trioxyterpan II*, das 1. beim Erwärmen mit SS. *Carvenon* (neben *Cymol*) u. 2. bei weiterer Oxydation mit $KMnO_4$ eine S. $C_{10}H_{18}O_8$ von sehr charakteristischem Verhalten liefert. Die S. wurde in zwei Modifikationen, einer optisch-aktiven vom F. 205—206° und einer optisch-inaktiven vom F. 188—189° erhalten; beide SS. gehen leicht in mit Wasserdämpfen flüchtige *Dilactone* $C_{10}H_{14}O_4$ über, von denen das der aktiven S. zugehörige bei 63—64°, das der inaktiven Säure zugehörige bei 72—73° schm. Um die B. dieser Verb. aus dem *Trioxyterpan* zu erklären, wurde damals angenommen, daß die Ringsprengung bei der Oxydation des *Trioxyterpans* zwischen C_1 und C_2 einsetzt; diese Vermutung hat sich aber bei Fortführung der Unters. als unrichtig erwiesen, das *Trioxyterpan* geht bei der Oxydation offenbar zuerst in ein *Dioxyketon* über, das in der alkal. Fl. enolisiert und dann in der *Enolform* ganz normal zwischen C_2 und C_3 aufoxydiert wird, entsprechend dem bei Formel II gegebenen Schema. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung wurde dadurch erbracht, daß sich die als Oxydationsprod. des *Terpinenol-(4)* erhaltene *Dioxysäure*, $C_{10}H_{18}O_8$ (III), sowohl in ihrer aktiven als auch inaktiven Modifikation durch weitere Oxydation mit angesäuertem $KMnO_4$ -Lsg. bei 60—70° in ein *Diketon*, $C_8H_{14}O_3$, Kp. 211°, D^{18} 0,938, $n_D^{18} = 1,4305$; *Dioxim*, *Nadeln* (aus sd. Aceton), F. 137°, überführen ließ, das aus seiner bei 201—202° schmelzenden *Semicarbazid*-verb. mittels 10%iger H_2SO_4 nicht zu regenerieren war, und das sich als identisch erwiesen hat mit dem beim Abbau der *Thujaketonsäure*, sowie aus *Derivaten* des*

Methylheptenons entstehenden ω -Dimethylacetylaceton, $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Die Semicarbazidverb. vom angegebenen F. ist nicht, wie POSNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3985) angenommen hat, ein Monosemicarbazon, sondern eine Pyrrrolverb., deren B. sich am einfachsten deuten läßt, wenn man annimmt, daß das Diketon in der Enolform folgendermaßen reagiert:



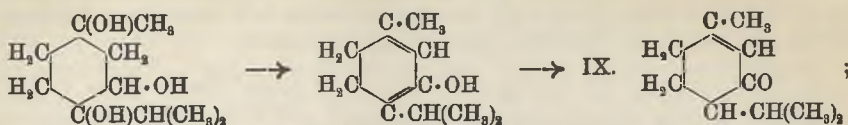
Die erst erwähnten, bei der Oxydation des Terpinenol-(4) auftretenden zwei-basischen SS. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$ sind also *aktive* (F. 206°) u. *inaktive* (F. 188–189°) α, α_1 -Dioxy- α -methyl- α_1 -isopropyladipinsäure; die aus ihnen entstehenden, früher schon beschrieben, bei 63° (aktiv) und 72° (inaktiv) schm. Dilactone $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ haben demgemäß die Formel IV.

II. Über die Synthese der α, α_1 -Dioxy- α -methyl- α_1 -isopropyladipinsäure, mitbearbeitet von Fritz Meister. Durch Oxydation von β -Thujaketonsäure erhaltenes ω -Dimethylacetylaceton wurde mit gepulvertem KCN und HCl zuerst bei 0° (1 Tag) u. dann noch längere Zeit (2 Tage) bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen; als dann das entstandene Cyanhydrat V. durch Erwärmen mit HCl im Wasserbade verseift und durch die Fl. ein Wasserdampfstrom geleitet wurde, ging das bei 72–73° schm. *inaktive Dilacton*, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$, über, aus dem beim Kochen mit Alkali *inaktive α, α_1 -Dioxy- α -methyl- α_1 -isopropyladipinsäure* resultierte.

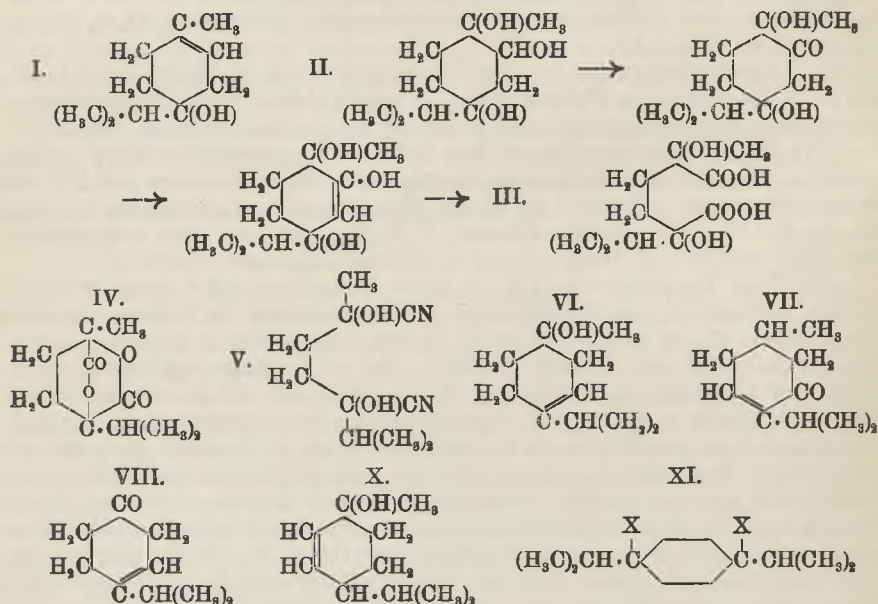
III. Über Terpinenol-(1) [Δ_5 (= Δ_1)-p-Menthenol-(1)] u. seine Abbau-prodd., mitbearbeitet von Fritz Meister. Der zweite Alkohol der Terpinenreihe, das Terpinenol-(1) VI., ist in einem Vorlaufe des Handelsterpineols aufgefunden worden (LIEBIGS Ann. 356. 218; C. 1907. II. 1791). Bei der Oxydation mit KMnO_4 liefert es ein gut kristallisierendes Glycerin, F. 120–121°, das bei der Oxydation mit KMnO_4 gleichfalls in *inaktive α, α_1 -Dioxy- α -methyl- α_1 -isopropyladipinsäure* übergeht. Das Trioxyterpan aus Terpinenol-(1) verhält sich aber ganz anders gegen SS. als dasjenige aus Terpinenol-4; während letzteres beim Erwärmen mit HCl Carvenon liefert, erhält man aus ersterem neben Cymol ein nach Menthon riechendes Keton. Ist nun das aus dem Handelsterpineol isolierte Terpinenol tatsächlich das bisher unbekannte Terpinenol-(1), so muß auch bei der Oxydation aus ihm zunächst ein 1,3,4-Trioxyterpan entstehen, das von dem aus Terpinenol-(4) erhältlichen 1,2,4-Trioxyterpan verschieden ist; nach dem beim Terpinenol-(4) entwickelten Oxydationsgesetz müssen sich aber 1,3,4- und 1,2,4-Trioxyterpan durch KMnO_4 in dieselbe S. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_6$, nämlich α, α_1 -Dioxy- α -methyl- α_1 -isopropyladipinsäure überführen lassen.

Unterwirft man aber das neue Glycerin, das im Vakuum zwischen 173 und 178° destilliert und dann zu einer schwach gelblich gefärbten, glasigen M. erstarrt, die aus der siebenfachen Menge Chlf. kristallisiert erhalten werden kann, der Dest. mit HCl, so entsteht, wie schon erwähnt, neben viel Cymol ein menthonartig riechendes Keton, dessen Semicarbazon, F. 224–226°, sich durch große Schwerlöslichkeit auszeichnet; das aus diesem regenerierte Keton hatte folgende Eigenschaften: Kp. 235–237°, D.¹⁰ 0,9375, $n_D^{19} = 1,4375$. Bei der Reduktion in äth. Lsg. mittels Na lieferte es reichlich ein Pinakon, sowie einen gesättigten Alkohol von Mentholgeruch, der sich durch CrO_3 zu einem gesättigten Keton, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$, nämlich *i*-Menthon, oxydieren ließ; der F. des Semicarbazons dieses Ketons wurde zu 212° gefunden, ebenso der desjenigen des aus 1,4-Methylhexanon auf einem vor kurzem vorgezeichneten Wege synthetisch dargestellten *i*-Menthons. Das aus dem

1,3,4-Trioxysterpan entstehende Keton ist also tatsächlich ein Menthenon, und zwar Δ_1 -Menthenon IX., das sich bei der Dehydratation des Glycerins folgendermaßen bildet:



es ist aber verschieden von dem unter der gleichen Bezeichnung von CALLENBACH schon früher beschriebenen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 639) Keton, dem unzweifelhaft eine andere Konstitution zukommen muß. In seinen Eigenschaften kommt dieses neue Menthenon dem Carvenon einigermaßen nahe, mit dem es im Bau auch große Ähnlichkeit hat; sehr auffallend ist sein hoher Kp.



Zum Vergleich wurde dann auch noch das schon bekannte Δ_4 -Menthenon VII. aus Menthen durch das Menthennitrosochlorid hindurch dargestellt. Das Semicarbazon dieses Menthenons schm. bei 142° und ist ll.; das aus ihm regenerierte Keton hatte Kp. (konstant) 213°, $D_{20}^{21} = 0,918$, $n_D^{21} = 1,4720$, es ist also durch auffallend niedrigen Kp. ausgezeichnet. Es liefert, wie früher schon gefunden (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1893. 230) in Eisessigglg. mit Brom ein leicht erstarrendes Dibromid $C_{10}H_{16}OBr_2$, F. 36°; bei der Reduktion geht es leicht in ein nicht vollständig erstarrendes Gemisch stereoisomerer Menthole über, von denen i-Menthol nach erfolgter Oxydation durch den F. 212° des Semicarbazons des i-Menthons bestimmt nachgewiesen werden konnte. Die Ursache des auffallend niedrigen Kp. des Δ_4 -Menthenons, das übrigens weiter dadurch ausgezeichnet ist, daß es ein leicht entstehendes Kondensationsprod. mit zwei Mol. Benzaldehyd liefert, dürfte bei sonst symmetrischem Bau des Moleküls in der ausgezeichneten Stellung des Isopropyls an einem Kohlenstoffatom zu suchen sein, das einerseits eine Äthylenbindung, andererseits eine CO-Gruppe trägt.

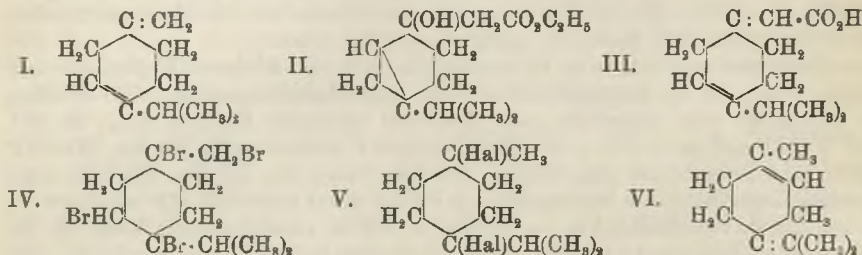
IV. Über den synthetischen Aufbau der beiden tertiären Alkohole der Terpinenreihe, des Terpinenol-(4) [= Δ_1 -Menthenol-(4)] und Terpinenol-(1) [= Δ_2 -Menthenol-(1)]. Das Terpinenol-(4) wurde, wie kürzlich schon mitgeteilt worden ist (LIEBIGS Ann. 360. 94; C. 1908. I. 2165), in aktiver Form aus Sabinenhydrat gewonnen, das aus Sabinaketon und Methylmagnesiumjodid erhalten worden war (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908. 12; C. 1907. II. 1978). Das verwendete Sabinenhydrat erwies sich als stark rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +53,67^\circ$ (in Ä.; $p = 19,17\%$, $t = 15^\circ$), das durch Schütteln mit verd. H_2SO_4 daraus gewonnene Terpinenol-(4) war ebenfalls rechtsdrehend, $[\alpha]_D = +10,53^\circ$ (in Ä.; $p = 18,82\%$, $t = 15^\circ$). Der synthetisch gewonnene Alkohol ist also identisch mit dem im Cardamomen- und Majoranöl natürlich vorkommenden.

Terpinenol-(1) wurde vom Vf. in Gemeinschaft mit Richard Heyer auf analogem Wege aus Δ_5 -Isopropylhexenon VIII. und Methylmagnesiumjodid erhalten; es wurde als sehr angenehm nach Terpeneol riechende Fl. vom Kp.₁₄ 92–97°, D.²⁴ 0,9210, $n_D^{24} = 1,4778$ gewonnen und durch Überführung in das bei 120–121° schm. 1,3,4-Trioxysterpan identifiziert. Bei dem Vers., den Kp. des Alkohols unter gewöhnlichem Drucke zu bestimmen — er scheint etwas unterhalb 215° zu liegen —, wurde die B. von Phellandren beobachtet, so daß es zweifelhaft sein kann, ob das angewandte Terpinenol-(1) nicht schon Phellandrenhydrat X. von vornherein enthalten, oder ob es vor der H_2O -Abspaltung eine partielle Bindungsverschiebung erlitten hat.

V. Weitere Synthesen in der Terpinengruppe. Die durch ihren symmetrischen Bau ausgezeichneten Diisopropylderivate vom Typus XI, in dem X = OH, Cl, Br oder J sein kann, entstehen unter bekannten Bedingungen aus Sabinaketon und Isopropylmagnesiumjodid, wenn das Reaktionsprod. (ohne Anwendung von S.) durch Eiswasser zerlegt und im Dampfstrom destilliert wird; der in das Destillat übergehende tertiäre, terpeneolartig riechende Alkohol, dickes Öl vom Kp.₁₄ 102–107°, nimmt beim Schütteln mit verd. H_2SO_4 sehr langsam W. auf unter B. des entsprechenden Terpins, Tafeln (aus verd. A.), F. 139°. Leicht setzt sich der Alkohol mit Halogenwasserstoffsäuren in Eisessigsiglg. um unter B. des Dichlorhydrats $C_{13}H_{22}Cl_2$, F. 111–112°, resp. des Dibromhydrats $C_{13}H_{22}Br_2$, F. 120–121°. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908. 258–63; LIEBIGS Ann. 362. 261–84. 23/9. [8/7.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

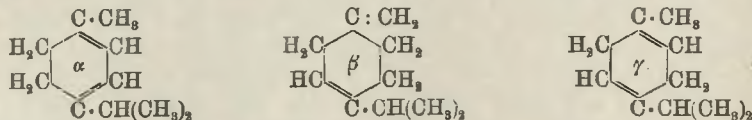
O. Wallach, Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle. 96. Abhandlung. Über Terpinen und seine Modifikationen. 1. Über β -Terpinen. Wie schon vor einiger Zeit mitgeteilt worden ist, läßt sich β -Terpinen I. synthetisch aus Sabinaketon erhalten (LIEBIGS Ann. 357. 68; C. 1907. II. 1978); den Ausgangspunkt für diese Synthese bildet der durch Einw. von Bromessigsäureäthylester auf Sabinaketon bei Ggw. von Zink entstehende Sabinaketolessigester II, dem mittels $KHSO_4$ Wasser entzogen und der dann versetzt wurde. Es hat sich bei weiterer Unters. als vorteilhaft erwiesen, die H_2O -Abspaltung nicht wie bisher mittels $KHSO_4$, sondern mittels Acetanhydrid zu bewirken, man erhält dann beim Verseifen des ungesättigten Esters die S. als blendendweiße, blätterige Krystallmasse, die, aus h. Lg. umkrystallisiert, den F. 67–68° (früher wurde angegeben 47–48°) hat; daneben entsteht noch eine sich etwas anders verhaltende ölige Säure, die jedenfalls eine stereoisomere oder chemisch isomere Form der festen S. vorstellt. Eine eingehendere Unters. der krystallisierten S. steht noch aus, jedoch verhält sie sich bei der CO_2 -Abspaltung, die unter gewöhnlichem Drucke im Wasserstoffstrom leicht und glatt erfolgt, wie eine Verb. der Formel III., d. h. sie liefert einen Methen-KW-stoff, der, da er weder mit Sabinen noch mit β -Phellandren identisch ist, als β -Terpinen angesprochen werden muß. Der mit NaOH gewaschene, durch Dest. mit Wasser-

dampf gereinigte und dann noch über Na destillierte KW-stoff hatte folgende Eigenschaften: Kp. 173—174°, D.²⁰ 0,838 (0,840), $n_D^{20} = 1,4754$ (1,4751); bei dem ersten, in weit kleinerem Maßstabe ausgeführten Vers. war der Kp. des KW-stoffs (etwa 176°) und die D. (0,843) etwas höher gefunden worden, die neueren Beobachtungen sind aber zweifellos zuverlässiger. Die gefundene Molekularrefraktion (45,72, resp. 45,60) entspricht durchaus der, welche sich für einen Methen-KW-stoff erwarten läßt. Sehr bemerkenswert ist der niedrige Kp. des β -Terpinens, der indessen, wie aus den Ergebnissen der Oxydationsvers. zu ersehen ist, nicht etwa durch einen Gehalt des Präparates an Sabinen zu erklären ist.



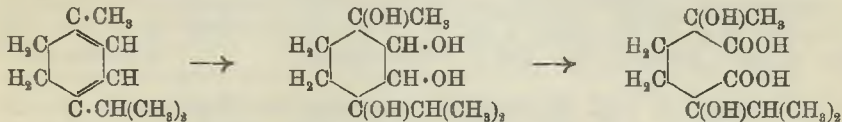
Das β -Terpinen zeigt aber auch sonst sehr charakteristische Eigenschaften: es geht in Berührung mit Halogenwasserstoffen glatt in Terpinenhydrohalogenide über und liefert in alkohol-äther. Lsg. mit Brom ein wl. *Tetrabromid*, $C_{10}H_{16}Br_4$ IV., Prismen (aus w. Essigester), F. 154—155°, das das höchstschmelzende Tetrabromid der Terpenreihe ist, das man bisher kennt. Mit salpetriger S. reagiert β -Terpinen nur sehr langsam, erst nach längerer Zeit erhält man daraus etwas gewöhnliches Terpinennitrosit. Höchst charakteristisch ist das Verhalten des β -Terpinens gegen Sauerstoff, der KW-stoff absorbiert, wenn er in Ggw. von W. im Sonnenlicht damit geschüttelt wird, ihn außerordentlich schnell und geht dabei in ein schweres Öl über, das bei der Dest. mit Wasserdampf (am besten nach Ansäuern mit H_2SO_4) *Cuminaldehyd* liefert, der durch das Semicarbazon, F. 210—211°, und durch Überführung in Cuminsäure identifiziert wurde; bei den geschilderten Vorgängen geht β -Terpinen also unter intermediärer B. eines Sauerstoffadditionsprod. in Dihydrocuminaldehyd über, der sich gleichzeitig zu Cuminaldehyd oxydiert. Bei der Oxydation des β -Terpinens mit $KMnO_4$ gelangt man zu ganz anderen Verbb., als bei Anwendung von auf gewöhnlichem Wege erhältlichem Terpinen; insbesondere ließen sich der bei 237° schm. Erythrit u. die bei 189° schm. SS., die bei der Oxydation von Terpinen aus anderer Quelle stets auftreten, nicht nachweisen. Daraus läßt sich denn wohl schließen, daß in dem gewöhnlichen als „Terpinen“ bekannten KW-stoff β -Terpinen in erheblicher Menge nicht enthalten sein kann.

2. Über die Konstitution des gewöhnlichen Terpinens. Die Frage nach der Konstitution des Terpinens ist auf folgende 3 Möglichkeiten eingeschränkt:



Diese drei Kohlenwasserstoffformen, die alle mit Halogenwasserstoffsäuren in die Terpinendihydrohalogenide V. (Hal = Halogen) übergehen müssen, sollen von jetzt ab als α -, β - u. γ -Terpinen unterschieden werden. Da β -Terpinen auf Grund der vorstehend gemachten Angaben leicht zu charakterisieren ist und, wie schon erwähnt, im gewöhnlichen Terpinen in erheblicher Menge nicht enthalten sein

kann, so kann das gewöhnliche Terpinen nur aus der α - oder der γ -Modifikation oder einem Gemenge beider bestehen. Es ist nun als ganz sicher festgestellt zu betrachten, daß sich das Terpinennitrosit vom α -Terpinen (= Δ^{13} -Dihydrocymol) ableitet; damit ist aber noch nicht bewiesen, daß diese Terpinenmodifikation als solche auch im Rohterpinen enthalten ist, denn es kann bei der Entstehung des Nitrosites auch eine Umlagerung eingetreten sein. α -Terpinen muß aber bei vorsichtiger Oxydation in einen Erythrit, $C_{10}H_{18}(OH)_4$ (1,2,3,4-Tetraoxyterpan), überführbar sein, der sich bei weiterer Oxydation zu der durch ihr Dilacton leicht und scharf nachweisbaren α, α_1 -Dioxy- α -methyl- α_1 -isopropyladipinsäure abbauen lassen müßte:



Da einzig und allein α -Terpinen die oben erwähnte Abwandlung erleiden kann, so ist mit dem Nachweis der B. der substituierten α, α_1 -Dioxyadipinsäure das Vorhandensein jenes KW-stoffs sicher gestellt. Es wurde nun Terpinen nach verschiedenen Methoden dargestellt, und zwar 1. aus Terpinendichlorid durch HCl-Abspaltung, 2. aus Pinen durch Inversion mittels H_2SO_4 , und 3. aus Terpinenol-(4) durch Wasserentziehung mittels überschüssigen Magnesiumjodmethyls (Nebenrk. bei der Synthese von Sabinenhydrat aus Sabinaketon nach GRIGNARD); sämtliche Präparate wurden der Oxydation mit $KMnO_4$ unterworfen, und es gelang in allen Fällen, die B. reichlicher Mengen von α, α_1 -Dioxy- α -methyl- α_1 -isopropyladipinsäure nachzuweisen. Damit ist also die Anwesenheit des α -Terpinens als integrierenden Bestandteils des gewöhnlichen Terpinens definitiv bewiesen.

Gleichzeitig hat sich aber auch ergeben, daß alle untersuchten Terpinenproben neben α -Terpinen noch einen zweiten gut zu diagnostizierenden KW-stoff enthalten, daß also alles bisher dargestellte Terpinen ein Gemenge isomerer KW-stoffe ist. Dieser zweite KW-stoff liefert als Oxydationsprod. einen Erythrit, $C_{10}H_{18}(OH)_4$, vom F. 237° , der aber bei weiterer Oxydation nicht in die mehrfach erwähnte substituierte Adipinsäure übergeht; durch Einw. von SS. erhält man aus ihm ein Phenol (Carvacrol oder Thymol). Der KW-stoff, aus dem dieser Erythrit entsteht, könnte nun γ -Terpinen (Δ^{14} -Dihydrocymol) oder aber auch Terpinolen VI. sein, denn die B. noch anderer KW-stoffe aus Terpinendichlorhydrat oder aus Terpinenol-(4) auf dem angegebenen Wege ist höchst unwahrscheinlich. Ein mit Terpinolen, das, um es möglichst terpinenfrei zu erhalten, als Nebenprod. bei der Darst. von γ -Terpineol aus Dipententribromid gewonnen worden war, angestellter Oxydationsvers. ergab aber, daß sich aus diesem KW-stoffe der bei 237° schm. Erythrit nicht erhalten läßt; es bleibt somit nur die noch weiterhin zu beweisende Annahme übrig, daß der Erythrit der Ggw. von γ -Terpinen im Rohterpinen seine Entstehung verdankt. Daraus wäre dann weiter zu folgern, daß das Terpinen ein Gemisch von α - u. γ -Terpinen (Δ^{13} - und Δ^{14} -Dihydrocymol) ist, zwischen welchen Isomeren sich bei der B. des Terpinens ein Gleichgewicht herzustellen scheint; sicher bewiesen ist aber jedenfalls, daß diejenige Terpinenmodifikation, von der sich das zum Nachweise von Terpinen benutzte Terpinennitrosit ableitet, nichts anderes ist als α -Terpinen, d. h. Δ^{13} -Dihydrocymol. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1908. 264—67; LIEBIGS ANN. 362. 285—304. 23/9. [8/7.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.)

HELLE.

A. Windaus und A. Welsch, Über Antiarharz. KILLIANI hat aus dem rohen

Antiarharz vor einigen Jahren (Arch. der Pharm. 234. 439; C. 96. II. 591.) ein krystallinisches Harz vom F. 173,5° isoliert, dem er unter Vorbehalt die Formel, $C_{24}H_{30}O$ zuerteilte. Vf. haben die Unters. dieses krystallinischen Antiarharzes wieder aufgenommen und dasselbe aus Ä. und Holzgeist in langen, derben Nadeln von F. 176° erhalten. Dieses Antiarharz besitzt laut Analyse u. Molekulargewichtsbest. die Zus. $C_{29}H_{38}O_2$ u. zerfällt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge in Zimtsäure und α -Amyrin. In dem krystallinischen Antiarharz von KILIANI liegt demnach der *Zimtsäureester des α -Amyrins* vor. — Die Verseifung des rohen Antiarharzes lieferte einerseits α -Amyrin, andererseits Zimtsäure und Stearinsäure. β -Amyrin ist im Antiarharz höchstens in sehr geringer Menge vorhanden. — $[\alpha]_D$ des krystallinischen Antiarharzes = + 77° 26' (0,3858 g gel. in 15 ccm Chlf.), des synthetischen α -Amyrincinnamats = + 78° 45' (0,5301 g gel. in 15 ccm Chlf.). (Arch. der Pharm. 246. 504—8. 28/9. Freiburg. Med. Abt. d. Universitätslab.) DÜSTERBEHN.

S. Avery und G. B. Mc Dole, *Die Oxydation und Reduktion der β,γ -Diphenyl- γ -cyanbuttersäure*. Das Alkalisalz der bei Einw. von Natriumbenzylcyanid auf Zimtsäureester entstehenden Säure (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 595; C. 1908. I. 1777) wird durch alkal. Permanganat leicht angegriffen, doch ist es schwierig, die Einw. zu unterbrechen, bevor der größere Teil der S. zu Benzoesäure oxydiert ist. Leichter läßt sich die Oxydation leiten, wenn die S. mit neutralem $KMnO_4$ oxydiert wird. Wenn man eine Lsg. von 1,5 g $KMnO_4$ in ca. 100 ccm W. mit 1 g der Cyansäure versetzt, das Gemisch bis zur vollkommenen Reduktion des Permanganats auf dem Wasserbade erwärmt und das Filtrat vom MnO_2 mit HCl fällt, so erhält man als Reaktionsprod. *Benzoylhydrozimtsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 1350, F. 162°). Diese S. kann nur entstehen, wenn die Cyansäure die angenommene Konstitution besitzt, d. h. *β,γ -Diphenyl- γ -cyanbuttersäure* ist.

Versetzt man eine sd. Lsg. von 5 g der Cyansäure in 100 ccm absol. A. allmählich mit 25 g Na in kleinen Stücken und fügt von Zeit zu Zeit so viel absol. A. hinzu, daß der größere Teil des $NaOC_2H_5$ gel. verbleibt (die Maximaltemperatur soll 105° nicht übersteigen), so scheidet sich beim Ansäuern des erkalteten Gemisches mit HCl neben NaCl eine milchige Substanz aus. Fügt man nun eine genügende Menge W. hinzu, um das Salz zu lösen, und verdampft den A., so erhält man ein Öl, das beim Erkalten zu einer halbkristallinischen M. erstarrt. Diese M. stellt ein Gemisch aus *β,γ -Diphenylbuttersäure*, $C_{16}H_{18}O_2$ (Journ. Chem. Soc. London 71. 156, F. 96°, aus verd. Essigsäure) und *Hydrochlorid der β,γ -Diphenyl- δ -aminovaleriansäure*, $C_{17}H_{20}O_2NCl$, annähernd im Verhältnis 4 : 1 dar. Die *β,γ -Diphenylbuttersäure* kann vom Hydrochlorid fast quantitativ durch Extraktion mit sd. Bzl. getrennt werden. Das Hydrochlorid der *β,γ -Diphenyl- δ -aminovaleriansäure* erhält man in Form weißer, stumpfer Nadeln, wenn man eine Lsg. in verd. Essigsäure mit konz. HCl fällt, F. scharf 256°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1423—25. Sept. Lincoln. Univ. of Nebraska. Chem. Lab.) ALEXANDER.

S. Avery und Fred W. Upson, *Die Nitrierung von β,p -Tolylglutarsäure*. Behandelt man *β,p -Tolylglutarsäure* (AVERY und PARMELEE, Amer. Chem. Journ. 28. 49; C. 1902. II. 702) in der von AVERY und BEANS (l. c.) bei der β -Phenylglutarsäure beschriebenen Weise mit rauch. HNO_3 , so findet keine Nitrierung statt. Versetzt man dagegen Tolylglutarsäure mit der 10-fachen Menge rauch. HNO_3 , ohne daß die Temperatur über 10° steigt, u. läßt dann mehrere Stunden bei dieser Temperatur und 3 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, so scheidet sich beim Eingießen des Gemisches in Eiswasser *Dinitro- β,p -tolylglutarsäure*, $C_{12}H_{12}O_8N_2$, aus. Schwach gelbe, mkr. Platten (zuerst aus Essigester + PAe., dann aus W.), F. 182°, unl. in PAe., wl. in Chlf., Bzl., l. in Essigester, h. W., ll. in Aceton, A. Ag-Salz,

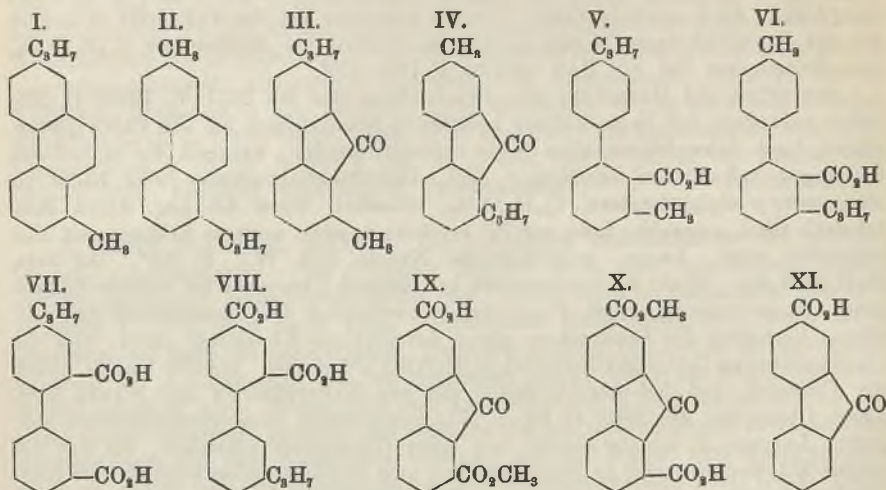
$C_{12}H_{10}O_8N_2Ag_2$. Eine Mononitro-p-tolylglutarsäure konnte durch direkte Nitrierung nicht erhalten werden. Die Dinitrosäure geht beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid leicht in das *Anhydrid*, $C_{12}H_{10}O_7N_2$, über. Harte, weiße Platten (aus Eg.), F. 230 bis 231°, unl. in Chlf., Ä., A., Bzl., Essigester, l. in Aceton. Entgegen der allgemeinen Regel bei den substituierten Glutarsäuren ist der F. des Anhydrids höher als der der zugehörigen S. Durch Auflösen in Alkali und Fällen mit S. wird das Anhydrid in die S. zurückgeführt. Versetzt man eine Lsg. des Anhydrids in Aceton mit der äquimolekularen Menge Anilin, so entsteht die *Anilinosäure* $C_{18}H_{17}O_7N_2$, mkr. Nadeln (aus Bzl. mit PAe. gefällt), F. 169—170°.

SCHRÖTER und MEERWEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2077; C. 1902. II. 205) haben gefunden, daß in m-Stellung befindliche Nitrogruppen bei den Phenylglutarsäuren durch Schwefelammonium leicht reduziert werden, während die in anderen Stellungen befindlichen beständiger sind. Dinitrotolylglutarsäure wird leicht zu *Aminonitro-p-tolylglutarsäure*, $C_{12}H_{14}O_8N_2$, reduziert, wenn die Lsg. durch NH_3 schwach alkal. gemacht, dann auf 70° erwärmt u. ohne weiteres Erhitzen mit H_2S behandelt wird. Lange, gelblichbraune Nadeln (aus W.), F. 201°. Ag-Salz, $C_{12}H_{12}O_8N_2Ag_2$. Wirkt Ammoniumsulfid in größerem Überschuß bei höherer Temperatur ein, so entsteht ein sll. Prod., das wahrscheinlich die Diaminosäure darstellt. Dieses Verhalten der Dinitrosäure gegen Ammoniumsulfid spricht dafür, daß sie die Konstitution $C_6H_5[CH(CH_2CO_2H)_2](CH_2)^4(NO_2)_2$ besitzt. Hierfür spricht ferner der Umstand, daß bei der Oxydation die von HÄUSSERMANN und MARTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2982; C. 94. I. 271) beschriebene *Dinitrotorephthalsäure* entsteht. Letztere S. könnte sowohl aus einer Glutarsäure entstehen, bei der die beiden NO_2 -Gruppen sich in Diorthostellung zum Glutarsäurerest befinden, als auch bei Dimetastellung der NO_2 -Gruppen. Die Konstitution der Dinitrosäure wurde deshalb in folgender Weise bewiesen. m-Nitro-p-tolylaldehyd (HANZLIK u. BIANCHI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1288; C. 99. I. 1277) wurde durch die PERKINSsche Rk. in *m-Nitro-p-tolylacrylsäure*, $C_6H_5(CH:CHCO_2H)^1(NO_2)^3(CH_2)^4$ (schwach gelbliche Nadeln, aus Essigsäure, F. 169°), übergeführt. Aus der Acrylsäure wurde der *Methylester*, $C_{11}H_{11}O_4N$ (seidenglänzende Nadeln, F. 109°), dargestellt, und dieser durch Kondensation mit Malonester u. Verseifung mit HCl in der üblichen Weise in *Nitrotolylglutarsäure*, $C_{12}H_{13}O_8N$ (aus verd. A. oder verd. Aceton, F. 198,5°, Ag-Salz, $C_{12}H_{11}O_8NAg_2$), übergeführt. Diese S. muß die Konstitution $C_6H_5[CH(CH_2CO_2H)_2]^1(NO_2)^3(CH_2)^4$ besitzen. Wird sie in derselben Weise wie die β ,p-Tolylglutarsäure nitriert, so geht sie in ein Dinitroprod. über, das mit dem direkt aus der Tolylglutarsäure erhaltenen identisch ist. Daraus folgt, daß das Dinitroprod. die oben angegebene Konstitution besitzt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1425 bis 1429. Sept. Lincoln. Univ. of Nebraska. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Paul Lux, *Über die Struktur des Retens*. (Vgl. BAMBERGER, HOOKER, LIEBIGS Ann. 229. 102 u. FORTNER, Monatshefte f. Chemie 25. 451; C. 1904. II. 449.) Für die Formeln FORTNERS (I. oder II.) spricht auch das Resultat der Unterss. des Vfs. Er erhielt bei der Kalischmelze des Retenfluorenonis III. oder IV. zwei SS., von denen die eine durch ihre Nichtesterifizierbarkeit von der anderen, einer zweibasischen Säure getrennt werden konnte. Aus der Nichtesterifizierbarkeit dieser *Methylisopropylidiphenyl-2-carbonsäure* folgt mit Sicherheit, daß sich eine der Seitenketten in o-Stellung zur Carboxylgruppe befindet und daß der S. die Formel V. oder VI. zukommt. Daher ist auch im Reten eine der beiden Seitenketten in

o-Stellung zur $\begin{array}{c} \diagup CH \\ || \\ \diagdown CH \end{array}$ -Gruppe. Die zweite in sehr geringer Menge erhaltene Säure dürfte nach der Analyse u. nach der großen Beständigkeit gegen Reduktionsmittel

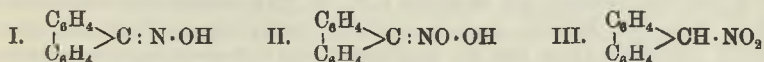
(HJ) eine *Isopropylidiphenyldicarbonsäure* sein. Doch muß hier die Aufspaltung der —CH=CH— -Gruppe nach dem anderen Benzolring hin erfolgt sein, da die S. leicht den Neutralester bildet. Ihr kommt wahrscheinlich Formel VII. oder VIII. zu. — Die relative Stellung der Seitenketten im Reten ist nunmehr sicher, es ist nur noch festzustellen, welche der beiden Seitenketten sich in m- u. welche in p-Stellung zur Diphenylbindung sich befindet.



Experimenteller Teil. *Diphenylenketonmethylestersäuren*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6$. Die erste Estersäure (IX. oder X.) wurde erhalten durch Halbverseifung des *Neutralesters* (F. 188—189° korr. aus Bzl.) in Bzl. mit methylalkoh. KOH beim Kochen bis zum Verschwinden der alkal. Rk. Krystalle (aus Chlf. oder viel Bzl.), F. 260 bis 261° (korr.). Die zweite Estersäure (IX. oder X.) wurde erhalten durch partielle Esterifizierung der S. mit sd. Methylalkohol und HCl-Gas; Krystalle (aus Methylalkohol), F. 275—277° (korr.). Beide Estersäuren sind gelb, unl. in W., wl. in organischen Lösungsmitteln. Die Ag-Salze der beiden Estersäuren wurden im Vakuum trocken destilliert. Das Ag-Salz der ersten Estersäure lieferte neben etwas Fluorenol den *Methylester der 2-Fluorenoncarbonsäure* (XI.), Krystalle (aus Methylalkohol), F. 186—187° (korr.). Das Ag-Salz der anderen Estersäure lieferte als Hauptprod. den gleichen Ester, daher scheint der Abspaltung ein Platzwechsel von Ag u. CH_3 vorauszugehen. — *Retenglykolsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_8$, entsteht beim Kochen von Retenchinon mit 10% ig. methylalkoh. Kali; sie gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid das *Acetat des Retenfluorenalkohols* (Krystalle aus A., F. 67—69°), mit Thionylchlorid Retenfluorenol. Ihr *Methylester*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6$, bildet Krystalle (aus PAe.) vom F. 112—113° (korr.). — *Methylisopropylidiphenyl-2-carbonsäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (V. oder VI.), entsteht beim Eintragen von Retenketon., gemengt mit PbO_2 , in geschmolzenen KOH bei 180°; zur Darst. wird Retenchinon mit KOH verschmolzen, die erhaltenen Prodd. mit CH_3OH u. HCl esterifiziert; aus dem nicht esterifizierten Teil wird die S. in wss., alkal. Lsg. erhalten; farblose, oktaedrische Krystalle (aus Eg. oder PAe.), F. 132—134° (korr.), ll. in A., Bzl., Chlf., Eg. und Essigester, l. in PAe., unl. in W.; gibt mit Thionylchlorid oder bei der Dest. mit Kalk oder Natronkalk oder des Ba-Salzes mit Na-Methylat Retenketon; bei der Dest. des Ag-Salzes ($\text{Ag}\cdot\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_4$) im Vakuum unter Durchleiten eines capillaren H-Stromes destilliert die S. über. — Der esterifizierte Teil gibt mit alkoh. KOH die *Isopropylidiphenyldicarbonsäure* (VII. oder VIII.), weiß, F. 247—249° (korr.), unl. in W. u. PAe., ll.

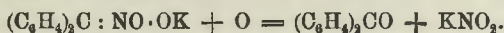
in A. und Eg. — *Methylester*; weißes, mikrokristallinisches Pulver (aus PAe.), F. 93—95° (korr.). (Monatshefte f. Chemie 29. 763—78. 12/10. [9/7.*] Chem. Lab. d. deutschen Univ. Prag.) BLOCH.

Wilhelm Wislicenus und Martin Waldmüller, *Über die Kondensation des Fluorens mit Alkylnitriten und -nitratem durch Kaliumäthylat*. Vff. haben festgestellt, daß bei Anwendung von *K-Äthylat als Kondensationsmittel* — im Gegensatz zu Na-Äthylat — die Rk. zwischen Fluoren u. Amylnitrit, bezw. Äthylnitrat glatt vonstatten geht. Fügt man zu einer Lsg. von K-Äthylat in absol. A. + Ä. (oder + Bzl.) die äth. Lsg. des Gemisches gleichmolekularer Mengen Fluoren und Amyl- oder Äthylnitrit, so erfolgt sofort Rk., die man durch Kühlung mäßigt. Die auskristallisierende K-Verb. des Fluorenonoxims, $(C_6H_4)_2C:N\cdot OK$, bildet gelblichweiße, mkr. Nadelchen; zers. sich zwischen 210 und 220°; an trockener Luft beständig. Durch W. erfolgt sofort vollständige Zers. in KOH und *Fluorenonoxim* (*Diphenylenketoxim*) (I); gelbe Nadeln aus Bzl.; F. 195°. — Gleichfalls unter Wärme-



entw. erfolgt Rk., wenn man zu K-Äthylat in A. + Ä. die berechneten Mengen Fluoren und Äthylnitrat in Ä. (oder Bzl.) hinzugibt; es fällt die K-Verb. des 9-Isonitrofluorens, $(C_6H_4)_2C:NO\cdot OK$, kristallinisch aus; gelbe Nadelchen, die man bei 100° trocken kann, ohne daß Zers. eintritt; bei längerem Stehen an der Luft erfolgt Zers.; frisch bereitet, ist die Verb. mit neutraler Rk. in W. ll.; die sehr verd. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine intensive Dunkelgrünfärbung; in der konz. Lsg. erhält man einen Nd.

Wss. Lsgg. der K-Verb. können im Rohr über 150° erhitzt werden, ohne daß wesentliche Zers. eintritt; bei Luftzutritt, aber namentlich beim Durchblasen, erfolgt Spaltung in Fluorenon und KNO_3 :



Weit schneller als in W. geschieht diese Umsetzung in absol.-alkoh. Lsg.; beim Durchleiten von Luft durch eine 10%ige Lsg. von 5 g K-Verb. war die Zers. in weniger als einem Tage beendet. — NH_4 -Salz, $NH_4\cdot C_{13}H_9O_2N$, aus der konz. Lsg. des K-Salzes u. NH_4Cl ; glänzende, gelbliche Kryställchen aus W.; zers. sich bei 146—148°. — $Na\cdot C_{13}H_9O_2N + (?) 4H_2O$; glänzende, gelbliche Krystallschüppchen (aus h. W.); verliert das Krystallwasser im Exsiccator oder bei 95°; zll. in A., Aceton, Essigester. — $Ag\cdot C_{13}H_9O_2N$, hellgelber flockiger Nd.; wird am Licht rasch, im Dunkeln langsamer schokoladenbraun; liefert mit CH_3J nicht den Methyläther, sondern Fluorenonoxim. — *9-aci-Nitrofluoren* (*9-Isonitrofluoren*) (II), aus der k., wss. Lsg. des Na-Salzes durch k., verd. H_2SO_4 u. Ausäthern; grünlichgelbe Nadelchen aus w., absol. A. (bei raschem Arbeiten); der F. variiert zwischen 132 u. 135°; sil. in Aceton; in A., Bzl., Ä., namentlich in der Wärme, zll.; unl. in PAe. u. W.; hält sich in fester Form wochenlang unverändert.

Die alkoh. Lsg. gibt eine intensiv dunkelgrüne $FeCl_3$ -Rk.; in KOH löst sich die Verb. gelb, in H_2SO_4 bräunlichrot, welche Lsg. durch Phenol intensiv rot wird. Letzteres Verhalten, sowie Nuance, $FeCl_3$ -Rk. u. Alkalislöslichkeit unterscheiden die Iso- von der eigentlichen Nitroverb. — Man erhält das *9-Nitrofluoren* (III) aus einer alkoh. Lsg. des aci-Nitrofluorens, wenn man bei gewöhnlicher Temp. stehen läßt oder kurze Zeit erwärmt; farblose, glänzende, kleine Täfelchen aus Bzl.; F. 181—182° unter Entw. von Stickoxyden und Rotfärbung; ll. in Aceton u. Chlf.; zll. in A., Bzl., Eg.; unl. in W. u. Lg. Die Lsg. in A. gibt keine $FeCl_3$ -Rk.; die

Lsg. in H_2SO_4 ist farblos; Phenol bewirkt darin nur eine schwache Rosafärbung, die später dunkler wird; unl. in wss. KOH; l. in Na- oder K-Äthylatlg. (in letzterem Falle ist jedoch eine Rückverwandlung in die Aci-Form eingetreten). — Mit Phenylisocyanat bleibt die Verb. unverändert, während bei der Iso-Form stürmische Rk. erfolgt; auch mit NH_3 -Gas reagiert der wahre Nitrokörper in Ä. nicht; das Isonitrofluoren dagegen geht in sein NH_4 -Salz über. — Beide Formen entwickeln beim Erhitzen über den F. NO, und es läßt sich aus dem Rückstand *Fluorenon*, $(C_8H_8)CO$, isolieren; gelbe Blättchen; F. 82—83°; die Lsg. in H_2SO_4 ist hellviolettrot. — *9-Brom-9-nitrofluoren*, $(C_8H_7)C(NO_2)Br$, aus Br-W. und K-Isonitrofluoren in W.; gelbliche, glänzende Nadelchen aus A.; F. 107—108°; beständig; ll. in Ä., Bzl., Chlf.; etwas weniger in k. A. und Lg. Beim Erhitzen auf den F. erfolgt Zers.: $(C_8H_7)C(NO_2)Br = (C_8H_7)_2CO + NO + Br$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3334—40. 24/10. [1/10.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

K. Feist, *Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einfluß von Emulsin*. Vf. sieht in der Beobachtung von ROSENTHALER (S. 797), wonach sich Benzaldehyd u. HCN in Ggw. von Emulsin zu d-Benzaldehydcyanhydrin vereinigt, nur eine Bestätigung seiner Annahme von der primären B. des *d-Benzaldehydcyanhydrins*. Die B. von l-Benzaldehydcyanhydrin bei der Einw. von Emulsin auf Sampunigrin müßte jeden Zweifel an der primären B. der Benzaldehydcyanhydrine beseitigen. (Arch. der Pharm. 246. 509—10. 28/9. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Tschirch und **S. Gauchmann**, *Weitere Untersuchungen über die Glycyrrhizinsäure*. (Vgl. TSCHIRCH und CEDERBERG, Arch. der Pharm. 245. 97; C. 1907. I. 1799 und RASENACK, S. 78). Um gute Ausbeuten an Glycyrrhizinsäure nach dem Verf. von TSCHIRCH u. CEDERBERG zu erhalten, bedarf es einiger Übung u. sorgfältiger Beobachtung folgender Regeln. 1. Beim Perkolieren muß die ganze Luft aus dem Perkolator verdrängt werden, um eine Gärung zu verhüten. 2. Die Fl. muß alle 12 Stdn. von der Wurzel abgezogen werden. 3. Das Eindampfen des Perkolats auf dem Wasserbade muß unter Anwendung eines Turbinenrührers erfolgen. 4. Das Rohglycyrrhizin muß durch Waschen und Kneten mit großen Mengen W. von der H_2SO_4 möglichst befreit werden. 5. Die Reinigung des Rohglycyrrhizins mittels A. u. Ä. muß genau ausgeführt werden, insbesondere ist die Fl. bei möglichst niedriger Temp. unter ständigem Rühren zur staubigen Trockne einzudampfen. 6. Die Überführung der Glycyrrhizinsäure in das K-Salz muß möglichst sorgfältig erfolgen. — Zur *Darst. der Glycyrrhizinsäure aus dem Glycyrrhizinum ammoniacale* MERCK wird dieses in w. verd. A. (1 + 4) gel., die Lsg. mit Bleiessig ausgefällt-der Nd. mit h. W. ausgewaschen, in verd. A. suspendiert und in der Wärme durch H_2S zers. Das Filtrat wird zur Trockne gedampft und der Rückstand mehrfach zuerst aus Eg. und darauf aus verd. A. umkristallisiert. Die reine Glycyrrhizinsäure ist in h. W. l.; beim Erkalten der Lsg. bildet sich eine Gallerte. Die S. wird durch neutrales und basisches Bleiacetat aus ihrer wss. Lsg. gefällt; sie ist kl. in absol. A., ll. in verd. A., Holzgeist, Eg., wasserhaltigem Aceton, unl. in Ä. und Chlf. Wird die Glycyrrhizinsäurelsg. mit Naphthoresorzin und HCl erwärmt, so färbt sich die Fl. und scheidet beim Erkalten einen Nd. ab, der, mit A. geschüttelt, eine grün fluoreszierende Lsg. liefert. Wird die Glycyrrhizinsäurelsg. aber zuerst einige Minuten mit Alkali gekocht und nach dem Abkühlen mit Naphthoresorcin u. HCl erhitzt, so zeigt der Nd. die Rk. der Glucuronsäure, d. h. er löst sich in Ä. mit rotvioletter Farbe, u. diese Lsg. gibt im Absorptionsspektrum nach TOLLENS ein Band bei D.

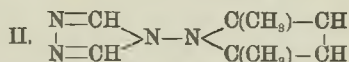
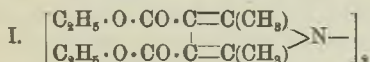
Die Hydrolyse der Glycyrrhizinsäure ist erst dann eine vollständige, wenn 2 g der reinen S. mit 200 g 1%ig. H_2SO_4 im Autoklaven eine Stde. auf 130° und eine

weitere Stde. langsam auf 140° erhitzt werden. *Glucuronsäure* wurde hierbei als Spaltprodukt neben *Glycyrrhetinsäure* mit aller Sicherheit identifiziert.

Die *Glycyrrhetinsäure* ist ll. in A. u. Chlf., kl. in Ä., unl. in W. Sie entfärbt in alkal. Lsg. KMnO_4 augenblicklich, gibt im Mittel die Jodzahl 18,67, enthält daher anscheinend eine Doppelbindung. Methoxylgruppen sind im Mol. der *Glycyrrhetinsäure* nicht enthalten. Bei der Zinkstaubdest. lieferte die S. einen wahrscheinlich mit Naphthalin identischen KW-stoff, bei der Oxydation mittels KMnO_4 Krystalle, die weder aus Oxalsäure, noch aus Pikrinsäure bestanden, beim Erhitzen mit Natronkalk ein aromatisch riechendes, in Ä. ll. Öl, bei der Einw. von rauchender HNO_3 einen Körper, der keine Nitrogruppen enthielt, aber weder Oxalsäure, noch Pikrinsäure. (Arch. der Pharm. 246. 545—58. 28/9. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)

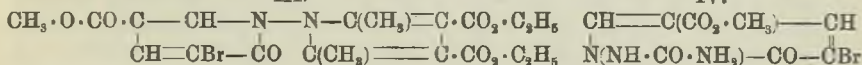
DÜSTERBEHN.

Carl Bülow und Hans Filchner, *Über die Einwirkung von N-Aminoverbindungen auf Bromcumalinsäureester*. Während in dem N,N'-Bis-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester (I) eine Verb., in der zwei gleich zusammenges. heterocyclische Ringe durch Stickstoff-Stickstoffbindung miteinander verkettet sind, u. in dem 1,1'-N,N'-Triazol-2',5'-dimethylpyrrol (II) eine solche mit zwei verschiedenen heterocyclischen Kernen vorliegt, haben die Vff. in dem aus 1-N-Amino-3,5-dimethylpyrrol-dicarbonsäurediäthylester und Bromcumalinsäureester dargestellten 1,1'-N,N'-2-Pyridon-3-brom-5-carbonsäuremethylester-1'-N'-2',5'-dimethylpyrrol-3',5'-dicarbonsäurediäthylester (III) eine Verb. erhalten, in der ein fünfgliedriger u. ein sechsgliedriger Ring durch eine $\text{>N}\cdot\text{N}<$ -Bindung verkettet sind. — Um das Verhalten des Bromcumalinsäureesters gegen Verbb. mit einer am Stickstoffatom hängenden Aminogruppe kennen zu lernen, haben die Vff. auf den Ester Säurehydrazide einwirken lassen. So gab das Semicarbazid den *N-1-Ureido-3-brom-2-pyridon-5-carbonsäuremethylester* (IV).



III.

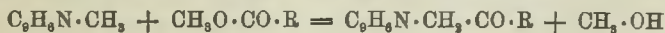
IV.



Kocht man eine absolut alkoh. Lsg. von Bromcumalinsäuremethylester und 1-N-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäurediäthylester mit Eg., so erhält man den oben erwähnten Ester (III); Nadeln aus absol. A., F. 155°; swl. in Lg. — Der *N-Ureido-2-pyridon-3-brom-5-carbonsäuremethylester* (IV.) wird gewonnen, wenn man eine methyllalkoh. Lsg. von Semicarbazid (erhalten aus methyllalkoh. Na-Methylat u. Semicarbazidchlorhydrat) mit Bromcumalinsäuremethylester kocht oder zu der k. alkoh. Lsg. des Esters eine konz. wss. Lsg. von Semicarbazidchlorhydrat und Na-Acetat hinzufügt. Der Ester krystallisiert aus W. in Nadeln vom F. 223°; ll. in sd. W., sd. Ä. und in A., fast unl. in Bzl., Chlf., Lg.; ll. in verd. KOH. — Beim Kochen mit absolut-methylalkoh. NaOH liefert der Ester die *N-1-Ureido-2-pyridon-3-brom-5-carbonsäure*, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2\text{Br}$; Nadeln aus W., F. 252°; unl. in Ä., swl. in A., ll. in sd. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3281—85. 24/10. [27/7.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.)

SCHMIDT.

Joh. Spady, *Über die Einwirkung der Säureester auf Chinolinbasen*. Im Hinblick auf die Reaktionsfähigkeit der H-Atome in der Methylgruppe des Chinaldins (vgl. WISLICENUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1479; C. 97. II. 312) hielt Vf. es für möglich, daß es mit Säureestern nach der Gleichung:



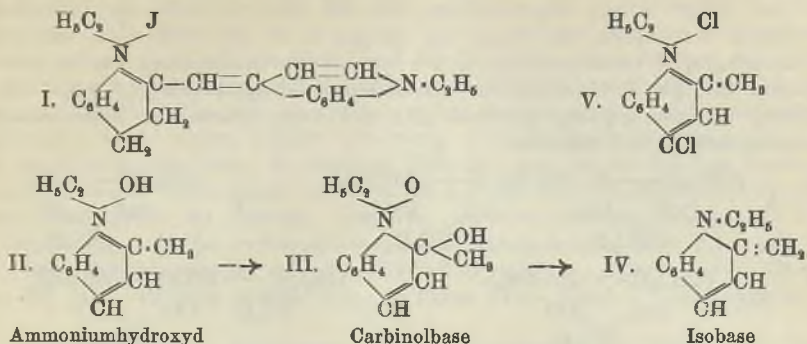
regieren könnte. Die Rk. zwischen *Salicylsäuremethylester* und *Chinaldin* verlief jedoch anders, unter B. eines Farbstoffes neben Phenol u. CO_2 . Bei der Einw. verschiedener Säureester auf *Chinaldin*, bezw. verschiedener Chinolinbasen auf *Salicylsäuremethylester* trat Rk. ein, die leicht an dem Farbenwechsel der Mischungen zu beobachten war, außer beim o-Oxychinolin; sehr langsam und erst beim Kp. des Methylesters der Salicylsäure reagierte β -Naphthochinolin. Doch nur aus den Reaktionsprodd. des genannten Esters mit *Chinaldin* und mit *Chinolin* konnte je ein Körper rein und in reichlicher Ausbeute isoliert werden, in sehr geringer Menge noch ein gelber, krystallinischer Farbstoff aus dem Reaktionsprod. des Benzoesäuremethylesters mit *Chinaldin*. Der Verlauf der Rk. von *Chinaldin* und *Chinolin* mit dem Ester ist wesentlich voneinander verschieden; im ersten Fall bleibt der Chinolinkern unverändert, im zweiten wird er teilweise zerstört.

Bei 5-stdg. Erhitzen von *Chinaldin* + *Salicylsäuremethylester* auf 200—220° im WÜRZschen Destillierkolben entsteht unter Entw. von CO_2 u. Dest. eines Gemisches von *Chinaldin* und Phenol die *Verbindung* $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{N}_2$, gelbe mkr. Prismen aus Bzl. oder A., F. 190—191°; unl. in W., swl. in k. u. sd. A., Ä., l. in sd. Bzl., ll. in verd. Essigsäure, unl. in wss. Alkalien; die Lsgg., besonders in A., Bzl., Ä. fluorescieren blaugrün; gibt wl. Salze; das Sn-Doppelsalz ist unl. in konz. HCl, l. in verd. HCl u. in W.; in konz. H_2SO_4 l. zu einer gelben, blaugrün fluorescierenden Lsg., die beim Erhitzen auf 190° ihre Farbe nicht verändert; erhitzt man nur bis auf 100—130°, so wird durch W. der unveränderte Körper gefällt, bis auf 190°, die in Alkalien ll. Sulfosäure. Der Körper ist ein Farbstoff; Ausfärbungen auf Seide und tannierter Baumwolle zeigten, daß er in Nuance und Waschechtheit dem *Chinaldingelb* gleicht. — Bei 4-stdg. Erhitzen von *Chinolin* mit demselben Ester auf 180° entsteht neben CO_2 , Phenol und viel Harz unter Entw. eines an faules Fleisch erinnernden Geruches die *Verbindung* $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; die Rk. beginnt bei 150° u. verläuft bei 180—190° u. darüber sehr stürmisch; aus A. + Pyridin, dann aus absol. A. glänzende, filzige, orangefarbene Nadelchen, u. Mk. einheitliche Prismen; sintert bei 281—282° zusammen, schm. bei höherer Erhitzung unter Zers., fast unl. in k. u. h. Ä., Bzl., Bzn., l. in k. W. u. A., zll. in h. W., ll. in h. A., l. in Alkalien; gibt wl. Salze, seine Lsgg., besonders in A. u. Bzl. fluorescieren grün; beim Erwärmen der alkal. Lsg. bildet sich ein fast farbloser Nd., der an der Luft schnell gelb wird u. anscheinend verharzt; aus der abfiltrierten Lsg. scheidet nach dem Einengen HCl Salicylsäure aus. Mit Sn u. konz. HCl wird die Verb. beim Erwärmen entfärbt. Die Rk. bei ihrer B. ist scheinbar eine komplizierte und von den Mengenverhältnissen der Ausgangsmaterialien und der Temp. abhängig. Aus 1 Mol. *Chinolin* + 2 Mol. obigen Esters bei 160—170° wurden blaßgelbe Krystalle erhalten, die mindestens aus zwei verschiedenen Substanzen bestehen. — *Salicylsäurephenylester* liefert mit *Chinaldin* ein teilweise in konz. HCl l. Produkt, beim Verdünnen der schwach gefärbten Lsg. mit W. entsteht ein voluminöser, roter Nd., der nach dem Trocknen wl. in A. u. Bzl. mit violetter Farbe ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2902—7. 26/9. [28/7.] Moskau.)

BUSCH.

E. Vongerichten und **C. Höfchen**, *Zur Konstitution der Cyaninfarbstoffe*. Darst. u. Unters. des *Diäthylchlorisocyaniniodids* aus den Jodäthylaten des 6-Chlorchinolins und *Chinaldins* bestätigten die Richtigkeit der *Äthylrotformel* $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{J}$, resp. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{J}$ (vgl. Formel I, MIETHE, BOOK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2008. 2821; C. 1904. II. 124. 661). Die Anwesenheit eines tertiären Stickstoffs folgt aus der Anlagerung von $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$. Zum Beweis, daß bei der Äthylrotbildung das Methyl des *Chinaldins* an der Rk. teilnimmt, wurde darin H substituiert; weder *Benzylidenchinaldin*, noch α -*Isopropylchinolin* liefert an Stelle des *Chinaldins* in der Isocyaninrk. einen Farbstoff. — Im Gegensatz zu den nicht α -substituierten Chinolin-

jodalkylaten ist die Base aus *Chinaldinjodäthylat* sehr beständig, behält lange ihre stark alkal. Rk., ist l. in Bzl. u. Ä., läßt sich daraus als Jodäthylat wiedergewinnen und geht mit CH_3J in Bzl. unter Abscheidung von CH_3OH in das Jodäthyl zurück. Ihr Verhalten gegen Alkalien entspricht den Formeln II., III. und IV. Die Grup-



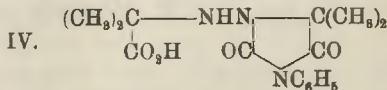
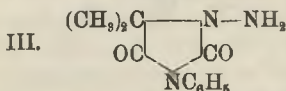
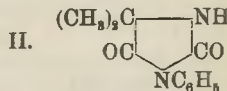
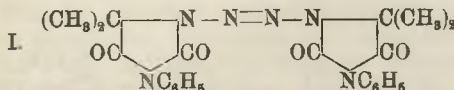
pierung IV., die der eigentliche Träger der Isocyanrk. zu sein scheint, wurde durch Abbau des Äthylrots zu N-Äthyl- α -chinolon in diesem nachgewiesen. Sie gehört dem Chinaldinrest des Äthylrots an, denn das mit 6-Chlorchinolin dargestellte gechlorte Äthylrot gibt ebenfalls N-Äthyl- α -chinolon, kein Chlorderivat. — Das *N-Methyl- γ -chinaldon* aus γ Oxychinaldinchloromethylat gibt mit PCl_5 in Bzl. wahrscheinlich Verb. V., die mit der Benzollsg. der Carbinolbase aus Chinaldinjodmethylat einen Isocyaninfarbstoff liefert. Weder N-Methyl- α -chinolon, noch N-Methyllepidon geben, mit PCl_5 behandelt, unter gleichen Bedingungen mit der Base aus Chinaldinjodäthylat Farbstoffe.

Verwendet man bei der Darst. von *Äthylrot* mehr als 2 Mol. KOH auf 2 Mol. Chinolinjodäthylat und 1 Mol. Chinaldinjodäthylat, so sinkt die Ausbeute mit steigendem Kalizusatz. — Nitrat des 6-Chlorchinolins, weiße Nadeln, F. 176°, wl. in k. W. — Chromat, goldgelbe Nadeln, F. 168°; eignet sich zum Reinigen der Base. — *Jodäthylat*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{NCl} \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, gelbe Tafeln, F. 168—169°. — Das *Diäthylmonochlorisocyaninjodid* entsteht aus 2 Mol. 6-Chlorchinolinjodäthylat, 1 Mol. Chinaldinjodäthylat mit 2 Mol. KOH. Cantharidengrüne Krystalle (aus Chlf.). oder dunkelbraunviolette, flache Nadeln. — Zur Darst. des *Äthylrotjodmethylats*, $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{J}_2$, erhitzt man den Farbstoff 15 Stdn. mit CH_3J auf 100° im Rohr, pulvert u. wiederholt die Operation. Feine, braune Nadeln, F. ca. 230°. Spaltet mit A. oder CH_3OH Methyljodid ab. — *Benzylidenchinaldinjodäthylat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{NJ}$, orangerote Nadeln (aus A.), F. 216°, wl. in W. Spaltet beim Kochen mit Alkali Benzaldehyd ab und liefert infolgedessen beim Erhitzen mit Chinolinjodäthylat u. KOH etwas Äthylrot. — α Isopropylcinchoninsäure hat F. 150° (bisher angegeben F. 146°). — α -Isopropylchinolinjodmethylat, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NJ}$, graubraune Tafeln (aus A.), F. 182°.

Erhitzt man 2 Mol. Chinolinjodäthylat in alkoh. Lsg. mit 2 Mol. KOH u. gibt dann 1 Mol. Chinaldinjodäthylat zu, so unterbleibt die Isocyaninbildung völlig; sie tritt noch ein, wenn man KOH in der Kälte auf Chinolinjodäthylatlg. einwirken läßt u. dann k. Chinaldinjodäthylat zugibt, nimmt aber in dem Maße ab, als man den Zusatz von Chinaldinjodäthylat verzögert. Verhalten der Base aus Chinaldinjodäthylat und KOH s. o. — Zur Oxydation des Äthylrots führt man es mittels AgJ in das Chlorid über und gibt dessen verd. wss. Lsg. tropfenweise zu einer k., stark alkal. Lsg. von übersüss. Ferricyankalium unter kräftigem Rühren. — *N-Äthyl- α -chinolon*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{ON} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, F. 53—55°. Analog erfolgt die Oxydation des chlorhaltigen Farbstoffs. Reduktionsverss. ergaben keinen Aufschluß über die Kon-

stitution der Isocyanine. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3054—62. 26/9. [14/8.] Jena. Techn.-chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

J. R. Bailey, *Hydantointetrazone*. (Vgl. BAILEY und RANDOLPH, S. 1042.) Vf. hat früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1006; C. **1904**. II. 1029) einige Tetrazone beschrieben, bei denen die Gruppe N=N auf jeder Seite mit einer Hydantoingruppe verbunden ist. In der vorliegenden Abhandlung werden weitere Beweise für die Konstitution des *Dimethylphenylazohydantoin* (I.) durch Überführung in *Dimethylphenylhydantoin* (II.) und durch Darst. aus *Aminodimethylphenylhydantoin* (III.) erbracht.



Dimethylphenylazohydantoin konnte in reinerer Form als früher (l. c.) durch Krystallisation aus Acetessigester erhalten werden. Es zers. sich dann bei 285° (korr.). Beim Erhitzen mit verd. H₂SO₄ geht es in Dimethylphenylhydantoin über. Die Rk. entspricht nicht, wie erwartet werden sollte, einer einfachen hydrolytischen Spaltung unter B. von N₂O, da nur ca. die Hälfte der einer solchen Rk. entsprechenden Menge Hydantoin isoliert und das entwickelte Gas als N₂ identifiziert werden konnte. Die Einw. verd. H₂SO₄ auf das Hydantointetrazon entspricht vielmehr der von RENOUF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**. 2173) beim Tetramethyltetrazon und von E. FISCHER (LIEBIGS Ann. **199**. 321) beim Tetraäthyltetrazon beobachteten Zers.: (CH₃)₄N₄ + H₂O = (CH₃)₂NH + CH₃NH₂ + CH₂O + N₂. Die Hydantoinkomplexe enthaltenden Tetrazone unterscheiden sich in einiger Beziehung von den Alkyltetrazonen, stehen aber den aromatischen Tetrazonen sehr nahe. Sie sind, wie die letzteren, neutrale Verbb., während die Alkyltetrazone besonders durch stark basische Eigenschaften charakterisiert sind.

Aus Aminodimethylphenylhydantoin, das am besten durch Einw. von H₂SO₄ auf Isobuttersäureaminodimethylphenylhydantoin (IV.) erhalten werden kann, entsteht Dimethylphenylazohydantoin bei der Einw. von Bromwasser.

Experimentelles. *Dimethylphenylhydantoin*, C₁₁H₁₃O₂N₂ (II.). B. 1. 3,8 g 1-Azo-5 dimethyl-3 phenylhydantoin erhitzt man 3 Stdn. lang in 20 ccm konz. H₂SO₄ auf 60°, gießt die Lsg. in W. und extrahiert den nicht gefällten Anteil des Hydantoin mit Chlf. — 2. Auf Aminoisobutyronitril, wie es in äth. Lsg. erhalten wird (HELLSING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1921; C. **1904**. II. 196), läßt man Phenylisocyanat einwirken. Dabei scheidet sich unter starker Wärmeentw. das Hydantoin-säurenitril, C₆H₅NHCONHC(CH₃)₂CN, aus, das ohne weitere Reinigung durch Kochen mit konz. HCl verseift wird. Lange, nadelförmige Prismen mit sehr steilen, kuppelförmigen Endflächen. F. 171° (korr.), ll. in A., Chlf., Bzl., l. in W., wl. in Ä. Das Hydantoin entsteht auch aus dem Tetrazon beim Kochen mit alkob. KOH. Es bildet dann dünne, breite Prismen mit flacheren Endflächen, die schon mit bloßem Auge von den bei der Säurebehandlung entstehenden Krystallen unterschieden werden können.

Mit **Barney Brooks**. *1-Amino-5-dimethyl-3-phenylhydantoin*, C₁₁H₁₃O₂N₂ (III.). Ein Gemisch von je 50 g konz. H₂SO₄ und W. versetzt man mit 10 g 5-Dimethyl-3-phenyl-1-isobuttersäureamino-2-thiohydantoin, erhitzt, bis gerade völlige Lsg. erfolgt ist, tropft die saure Lsg. unter beständigem Rühren in konz. NH₃ und kry-

stallisiert den Nd. aus Bzl., das mit etwas PAe. versetzt ist. Ausbeute 65% der Theorie. F. 154,5° (korr.), l. in den üblichen organ. Lösungsmitteln außer PAe., fast unl. in W. Bildet, wie alle bisher untersuchten Aminohydantoin, mit SS. keine Salze. Mit 1 Mol. Phenylsenföf reagiert es in normaler Weise. Bei Einw. von Bromwasser auf die alkoh. Lsg. wird es glatt in das entsprechende Tetrazon übergeführt. Im Gegensatz zu den von FISCHER und von RENOUF untersuchten sek. Hydrazinen (l. c.) wird es durch HgO nicht oxydiert. Beim Erhitzen mit wenig überschüssigem Benzaldehyd auf 200° geht es in 1-Benzalamino-5-dimethyl-3-phenylhydantoin, $C_{18}H_{17}O_2N_3$, über, das auch aus dem Benzalhydraton der Hydrazinoisobuttersäure durch kurzes Kochen mit wenig überschüssigem Phenylisocyanat in Bzl. erhalten werden kann. Im letzteren Falle fällt man aus der Bzl.-Lsg. zunächst Diphenylharnstoff durch Zusatz von PAe. aus u. erhält dann das Hydantoinhydraton durch Eindampfen des Filtrats. Schlanke, schwach gelbliche Nadeln (aus A.), F. 154° (korr.), ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln außer PAe., swl. in W. Beim Erhitzen mit SS. wird Benzaldehyd abgespalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1412—18. Sept. Austin. Univ. of Texas. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Aristides Kanitz, *Bestimmung des Molekulargewichts der Eiweißstoffe*. Zusammenfassender Bericht über Arbeiten, welche diese Best. anstreben. (Naturw. Rundsch. 23. 545—47. 22/10. Bonn.) BLOCH.

P. A. Levene und D. D. Van Slyke, *Hydrolyse von Wittepepton*. Die Hydrolyse wurde mit HCl ausgeführt und die Ester mit Bariumhydrat und -oxyd in Freiheit gesetzt. Bei diesem Verf. wird die bei nicht über 50° im Vakuum konzentrierte Lsg. in ein Porzellan- oder emailliertes Gefäß gegossen (von ca. 1 l Inhalt für 125 bis 150 g hydrolysiertes Protein). Die letzten Mengen der Esterlsg. werden in das Gefäß mit eiskaltem Barytwasser gespült, da das Volumen des letzteren geringer als das der Esterlsg. sein soll. Die Masse in dem Gefäß wird sofort mit $1\frac{1}{2}$ oder mehr Volumina eiskalten Ä. bedeckt, ein Überschuß von kristallisiertem $Ba(OH)_2$ hineingegeben; das Gefäß wird sogleich in eine Kältemischung gestellt, der Inhalt schnell umgerührt. Wenn die Lsg. gegen Lackmus alkalisch geworden ist, wird der Ä. erneuert, das Rühren fortgesetzt, sowie pulverisiertes u. frisch geschmolzenes wasserfreies BaO allmählich zugegeben. Der Ä. wird mehrere Male ersetzt u. BaO so lange hinzugefügt, bis das freie W. aus der Mischung vollständig entfernt ist. Zur Entfernung des Ba aus dem Rückstande wird letzteres mit k. W. angerührt und über Asbest filtriert; die organische Substanz wird aus dem Rückstande durch wiederholtes Verreiben ausgespült, das in Lsg. gegangene Ba mit H_2SO_4 entfernt; die mit HCl angesäuerte Lsg. kann nochmals verestert werden. — Bei der Verarbeitung der Leucinfraction wurde der Leucinester in Ä. aufgenommen; es geht praktisch alles Leucin in die äth. Lsg. über, u. diese enthält gewöhnlich nur wenig Valin. — Fällung von Leucin aus der Mischung von *Leucin u. Valin* mittels Bleiacetat und NH_3 führt zur quantitativen *Trennung* dieses Gemisches. Aus 100 g Pepton wurden erhalten: Tyrosin 3,25, Glykokoll 0,78, Alanin 2,83, Valin u. Leucin 14,70, Phenylalanin 2,60, Glutaminsäure 8,24, Asparaginsäure 1,70, Prolin 4,56, Serin 1,18, Histidin 0,75, Lysin 2,71, Arginin 1,48, Tryptophan vorhanden. (Biochem. Ztschr. 13. 440—57. 10/10. [20/8.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.) RONA.

P. A. Levene und D. D. Van Slyke, *Über Plastein*. Das aus Wittepepton dargestellte *Plastein* (Zus. im Mittel 51,70% C, 6,75% H, 14,93% N, 1,52 S, 25,10% O, 1,06% Asche) ergab bei der Hydrolyse mit 20%ig. HCl (auf 100 g Substanz): Tyrosin 3,03, Glykokoll 0,50, Alanin ?, Valin und Leucin 15,59, Phenylalanin 1,00,

Glutaminsäure 10,02, Asparaginsäure 2,15, Prolin 2,55, Histidin 0,43, Arginin 2,06, Lysin 1,42, Tryptophan vorhanden. Offenbar ist das Plastein von der Natur eines höchst komplexen Proteins und unterscheidet sich augenscheinlich in seiner Zus. nicht viel von dem Fibrin. (Biochem. Ztschr. 13. 458—74. 10/10. [20/8.] New-York. ROCKEFELLER Inst. for med. Research.)
 ROMA.

P. A. Levene und W. A. Jacobs, Über die Inosinsäure. (Vgl. NEUBERG, BRAHN, Biochem. Ztschr. 5. 438; C. 1907. II. 1176; BAUER, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 345; C. 1907. II. 1904.) Die Vff. gelangen zu der Annahme, daß das Kohlehydrat mit der Phosphorsäure eine Glykophosphorsäure bildet, und daß die Base an die Aldehydgruppe des Zuckers gebunden ist. — Bei der Darst. der *Inosinsäure* nach HAISER wurden pro kg Fleischextrakt 5—6 g umkrystallisiertes Ba-Salz erhalten. Wird Inosinsäure mittels verd. H_2SO_4 hydrolysiert, so gelangt man zu einem Punkt, bei dem sich die ursprüngliche Linksdrehung in Rechtsdrehung umwandelt, dann bleibt die Drehung längere Zeit konstant. In diesem Stadium der Hydrolyse konnten ein Kupfersalz und zwei Bariumsalze, $Ba_2(C_6H_8O_8P)_2$ und $Ba \cdot C_6H_7O_8P + 5H_2O$ oder $Ba \cdot C_6H_9O_8P + 5H_2O$ (?), letzteres in krystallinischer Form, einer gepaarten Phosphorsäure erhalten werden. Die S. reduziert FEHLINGSche Lsg. stark und ist beim Kochen mit SS. ziemlich resistent. — Im Gegensatz dazu ändert sich die ursprüngliche Drehung der Lsg. bei langem Erhitzen mit Alkalien nicht wesentlich. Die Lsg. enthält dabei keine freie Base und kein freies Kohlehydrat, wohl aber freie Phosphorsäure, und es gelingt so, einen Komplex zu erhalten, der anscheinend aus Kohlehydrat u. Hypoxanthin besteht.

Die Natur des Zuckers ist noch nicht aufgeklärt. Bei der Dest. der Inosinsäure und des zweibasischen Ba-Salzes der gepaarten Phosphorsäure waren die Furfurolausbeuten im Vergleich zu den bei Ggw. einer Arabinose oder Xylase erwarteten zu gering. Verss. zur Darst. von Osazonen oder Oxidation ergaben keine greifbaren Resultate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2703—7. 26/9. [13/7.*] New-York. ROCKEFELLER Inst. f. Medical Research.)
 HÖHN.

Katsuji Inouye, Kleinere Mitteilungen. 1. Über die Bildung von Thymin beim Erhitzen der Darmnucleinsäure. 7 g getrockneter Darmnucleinsäure gaben, in einer Porzellanschale auf dem Sandbade erhitzt, 0,089 g Sublimat, dieses aus h. W. gereinigt. Die Identifizierung des Sublimats mit *Thymin* erfolgte durch N-Best. — 2. Über eine Farben- und Spektralreaktion der Gallensäuren mit Vanillin und Schwefelsäure (bearbeitet von Hiizu Ito). Wenn man 2 ccm einer verd. wss. Lsg. cholalsaurer Salze mit 0,03 g Vanillin versetzt, dann vorsichtig 2 ccm konz. H_2SO_4 zuzießen läßt, so stellt sich an der Berührungsstelle beider Fl. ein schöner roter Ring ein, und beim Umschütteln nimmt die Mischung zunächst eine rote, dann braune oder gelbe Farbe an, die später in Violetrot übergeht. Die violettrote Lsg. zeigt in Eg. einen breiten Absorptionsstreifen im D nach C, wie auch nach E sich erstreckend. — Glykocholsäure und Taurocholsäure verhalten sich ebenso. Empfindlichkeitsgrenze für Cholalsäure 1 : 22000, für Glykocholsäure 1 : 15000, für Taurocholsäure 1 : 11000. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 313—14. 10/10. [26/8.] Kyoto. Med.-chem. Inst. der Univ.)
 ROMA.

Martin H. Fischer, Weitere Versuche über die Quellung des Fibrins (vgl. S. 813). Die Verss. ergaben hauptsächlich folgendes: *Fibrin* quillt mehr in SS. und in einer alkal. Lsg. als in destilliertem W.; aber der Quellungsgrad ist bei einer S., bezw. Alkali größer als bei der anderen; dieser ist auch abhängig von der Konzentration der SS. Innerhalb gewisser Grenzen quillt das Fibrin um so

mehr, als die S., bezw. Alkali konz. ist; bei den „starken“ SS. jedoch wird ein „Quellungsmaximum“ erreicht. Bei Säure- und Alkalilsgg. mit gleichem H-, bezw. OH-Gehalt quillt das Fibrin mehr in der alkal. als einer gleich starken Säurelsg. Ein Zusatz irgend eines Salzes zu einer der Säure- oder Alkalilsgg. verringert deren Fähigkeit, Fibrin zum Quellen zu bringen; je stärker die Salzkonzentration ist, desto geringer ist die Quellungsfähigkeit in der Säure- oder Alkalilsg. Nicht-elektrolyte haben diese Wrkg. nicht. — Die Aufnahme und Abgabe von W. durch Fibrin stellt in hohem Maße einen umkehrbaren Prozeß dar. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 125. 99—110. 14/10. California, U. S. A. FRANK B. YOAKUM Lab. of the Oakland College of Med.) RONA.

Physiologische Chemie.

E. Schulze, *Über pflanzliche Phosphatide*. Der Vf. gibt eine kurze Zusammenstellung der in seinem Laboratorium seit der letzten zusammenfassenden Darstellung (Über das pflanzliche Lecithin, Chem.-Ztg. 28. 751; C. 1904. II. 857) gewonnenen Resultate in dieser Frage. Inzwischen hat sich gezeigt, daß im Weizenmehl ein Prod. enthalten ist mit geringerem P-Gehalt als „Lecithin“ und bedeutenden Mengen von Kohlenhydraten, das beim Erhitzen mit verd. H_2SO_4 Glucose abspaltete. Nach WINTERSTEIN u. HESTAND werden nun die in Ä. und A. l. Phosphorverb. des Pflanzen- und Tierkörpers als *Phosphatide* zusammengefaßt. Die *Lecithine* bilden eine Untergruppe der Phosphatide. Auch die aus anderen Materialien dargestellten Phosphatide erwiesen sich danach fast ausnahmslos kohlenhydrathaltig. Am ärmsten an Kohlenhydraten sind die Phosphatide aus dem Embryo des Weizenkorns im Gegensatz zu dem sehr stark kohlenhydrathaltigen Weizenmehlphosphatid. — Der Vf. bespricht dann die Methoden zur Darst. von Lecithin und anderen Phosphatiden aus Pflanzen, Pflanzensamen und Pilzen. Die Reinigung ist durch ihr Adsorptionsvermögen für andere Stoffe so erschwert, daß alle bis jetzt dargestellten Phosphatide Gemenge mehrerer von verschiedenen Fettsäuren sich ableitender Phosphatide sein dürften. Die Phosphatide sind gelbliche, amorphe in Ä. u. h. A. l. Massen von stark schwankendem P-Gehalt (niedrig bei solchen aus Getreidemehl, höher bei solchen aus Leguminosensamen). Der P-Gehalt der an Kohlenhydrat sehr armen Präparate aus den Samen der gelben Lupine u. Wicke u. aus dem Embryo des Weizenkorns liegt den Zahlen für Distearyl- und Dioleyllecithin nahe, kohlenhydratreichere Präparate zeigten niedrigeren P-Gehalt. Der Vf. bespricht dann die Ursache des wechselnden Kohlenhydratgehaltes, die Best. u. Berechnung der Phosphatide und gibt eine vergleichende Übersicht über den *P-Gehalt der Trockensubstanz entschälter Samenkerne* und den als Lecithin in Rechnung gestellten Phosphatidgehalt. Die Hypothese, daß Chlorophyll in naher Beziehung zum Lecithin steht, ist nach WILLSTÄTTERS Unterss. nicht mehr haltbar. Es ist überraschend, daß die physiologisch wichtigen Phosphatide in den Kernen mancher Pflanzensamen nur in so kleinen Mengen enthalten sind, d. h. der im alkoh.-äth. Extrakt enthaltene P einen so geringen Prozentsatz des Gesamt-P ausmacht. Es müssen andere organische P-Verb. (Phytin etc.) in weit größeren Mengen in den Samen enthalten sein als die Phosphatide. (Chem.-Ztg. 32. 981—83. 7/10. Zürich.) BLOCH.

N. H. Cohen, *Über Phytosterine aus Balata*. (Vgl. Arch. der Pharm. 245. 245; C. 1907. II. 1251.) Vf. hat die kristallisierenden Harzbestandteile der Balata einer nochmaligen Unters. unterzogen und dabei außer dem β -Amyrinacetat noch 2 kristallisierende Körper aufgefunden, von welchen der eine mit dem β -Balabam von TSCHIRCH u. SCHERESCHIEWSKI (Arch. der Pharm. 243. 358; C. 1905. II. 554)

identisch ist, der andere dagegen einen Lupeolester darstellt. — Der mit dem β -Balalban identische Körper, glänzende Blättchen, F. 111—112°, $[\alpha]_D = +57^\circ$ (0,965 g gelöst in Chlf. zu 25 ccm), entsprach einer der beiden Formeln, $C_{33}H_{52}O_2$, bezw. $C_{31}H_{50}O_2$, und lieferte bei der Verseifung mittels alkoh. Kalilauge eine Verb. $C_{30}H_{50}O$, lange, dünne Nadeln aus mit W. verd. Aceton, F. 115—116°, u. eine S., in der wahrscheinlich Essigsäure vorlag, da das durch Acetylieren des Verseifungsprod. gewonnene Acetat, glänzende Blättchen, F. 107—107,5°, mit dem natürlichen Ester gemischt, keine Schmelzpunktserniedrigung des Gemisches hervorrief. Behandlung des Verseifungsprod. mit Benzoylchlorid u. Pyridin ergab ein in Blättchen krystallisierendes Benzoat vom F. 120—122,5°. — In dem fraglichen Lupeolester, glänzende Blättchen, F. 208—210°, liegt anscheinend das Acetat vor, obgleich synthetisches Lupeolacetat den F. 215° besitzt und in Nadeln krystallisiert. (Arch. der Pharm. 246. 510—14. 28/9. Haarlem. Lab. d. Kolonialmuseums.) DÜSTERBEHN.

N. H. Cohen, *Über Phytosterine aus afrikanischem Rubber*. Der vom Vf. untersuchte südafrikanische Euphorbiarubber enthielt 5,5% Reinkautschuk, 70,0% Harz, 25,4% W. Aus dem alkoh. Auszug des Rohmaterials schied sich, nachdem ein Teil des A. abdestilliert worden war, eine weiße Krystallmasse ab, die aus β -Amyrinacetat und einem Gemisch von Phytosterinen bestand. Dieses Phytosteringemisch, $C_{30}H_{50}O \cdot 2H_2O$, Blättchen aus A., F. 110°, ll. in h. A., $[\alpha]_D = +8,75^\circ$ (1 g wasserfreie Substanz gel. in Chlf. zu 25 ccm), lieferte ein Acetat, $C_{32}H_{52}O_2$, vom F. 117 bis 122°, $[\alpha]_D = +25^\circ$ (1 g gel. in 25 ccm Chlf.), und ein Benzoat vom F. 144 bis 148°. Das Benzoat ließ sich in 2 Fraktionen vom F. 146—152°, bezw. 159—164° zerlegen, die bei der Verseifung je ein Phytosterin vom F. 110,5—111°, bezw. 115 bis 117,5° lieferten. — Um zu untersuchen, ob Lupeol im Harze dieses Rubbers enthalten ist, extrahierte Vf. 50 g Harz mit A., versetzte die alkoh. Lsg. mit KOH, verseifte sie und behandelte das Verseifungsprodukt mit Benzoylchlorid. Lupeol fand sich nicht vor, dagegen ließ sich ein dem Isocholesterin des Wollfettes sehr ähnliches Phytosterin, $C_{34}H_{40}O \cdot H_2O$, bezw. $C_{36}H_{44}O \cdot H_2O$, Nadeln aus mit W. verd. Aceton, $[\alpha]_D$ des wasserfreien Prod. = $+58,6^\circ$ (in 2,73%ig. Chloroformlg.), isolieren. Das Benzoat, $C_{31}H_{44}O$, bezw. $C_{33}H_{48}O$, Nadeln aus Essigester, F. 193—195°, $[\alpha]_D = +75^\circ$ (1 g gel. in Chlf. zu 25 ccm). Acetat, $C_{36}H_{48}O_2$, bezw. $C_{38}H_{46}O_2$, Blättchen aus Ä.-A., F. 134—135°. (Arch. der Pharm. 246. 515—20. 28/9. Haarlem. Lab. d. Kolonialmuseums.) DÜSTERBEHN.

N. H. Cohen, *Notiz über das Lupeol*. Das von KLOBB aus den Blütenköpfchen von *Anthemis nobilis* isolierte Anthesterin (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27. 1229; C. 1903. I. 237) ist nach Ansicht des Vfs. ohne Zweifel identisch mit Lupeol. $[\alpha]_D$ des Lupeols = $+45,66^\circ$ (0,7026 g gel. in Äthylenbromid zu 25 ccm), $+25,95^\circ$ (0,6992 g gel. in Chlf. zu 25 ccm). — Das von M. ZUCO (Gaz. chim. ital. 19. 208; C. 89. II. 145) aus dem Insektenpulver isolierte Phytosterin enthält dagegen weder α -Amyrin, noch Lupeol. Ebenso wenig fand sich Lupeol im Dammharz, Benzoeharz und Parakautschuk. (Arch. der Pharm. 246. 520—22. 28/9. Haarlem. Lab. d. Kolonialmuseums.) DÜSTERBEHN.

A. W. K. de Jong, *Die Cocabestimmung*. (Antwort an Dr. Greshoff.) Vf. wendet sich gegen das von GRESHOFF (Chemisch Weekblad 5. 253; C. 1908. I. 1938) für die Wertbest. von *Javacoca* aufgestellte Prinzip, betont aber außerdem, daß er schon früher auf prinzipielle Fehler der Methode GRESHOFF hingewiesen hat, und führt neue Beispiele an, die zeigen sollen, daß die Methode GRESHOFF Ergebnisse liefert, die weder untereinander, noch mit den Ergebnissen anderer

Methoden übereinstimmen. (Chemisch Weekblad 5. 645—47. 22/8. [Juni.] Buitenzorg.)
LEIMBACH.

A. W. K. de Jong, *Kommt in der Javacoca krystallisiertes Cocain vor?* Während die Frage von G. VAN DER SLEEN im Indischen Merkur vom 25. Februar 1908 verneint worden ist, kann Vf. sie in Bestätigung seiner früheren Vermutung auf Grund exakter Unterss. bejahen. Das durch fraktionierte Fällung aus dem Extrakt der Javacoca isolierte und gereinigte Cocain krystallisierte sehr schön und schm. bei 96—97°; $[\alpha]_D$ betrug $-16,1^\circ$. Die HCl-Spaltungsprodd. wurden identifiziert. In dem Alkaloid der älteren Blätter kommt mehr Cocain vor als in dem der jüngeren. (Chemisch Weekblad 5. 666—68. 29/8. [Juni.] Buitenzorg.)
LEIMBACH.

G. Buglia, *Über die Regulierung der physiko-chemischen Eigenschaften des Blutes nach Injektionen von verschiedenen Lösungen* (vgl. S. 528). Der einfache Aderlaß verursacht Schwankungen der *physiko-chemischen Eigenschaften des Blutes*, die im Vergleich mit den bei anderen Experimenten beobachteten vollständig unberücksichtigt bleiben können. — Die Injektion einer hypertonischen NaCl-Lsg. ruft Schwankungen des osmotischen Druckes des Blutes und der elektrischen Leitfähigkeit des Serums hervor, die um so deutlicher hervortreten und um so länger anhalten, je größer die Konzentration der Lsg. ist; im allgemeinen erhalten Injektionen von hypertonischen NaCl-Lsgg. die molekulare Konzentration des Blutes und die elektrische Leitfähigkeit des Serums eine verhältnismäßig lange Zeit hindurch auf einem hohen Niveau, während sie nur zu einer vorübergehenden Verdünnung der Blutmasse Veranlassung geben. Injektion von dem Blute annähernd isotonischer Lsg. von NaCl verursacht äußerst unbedeutende Schwankungen der physiko-chemischen Eigenschaften des Blutes, wie auch die von hypotonischen Lsgg., falls bei diesen das Volumen der injizierten Fl. und die Geschwindigkeit der Injektion nicht sehr groß sind. Dies beweist, daß das W. mit außerordentlicher Geschwindigkeit aus dem Blutplasma verschwindet. (Biochem. Ztschr. 13. 400—39. 10/10. [12/8.] Neapel. Physiol. Inst. der Univ.)
RONA.

Alfred Argiris, *Untersuchungen über Vögel- und Fischgehirne*. Vf. hat Unterss. darüber angestellt, ob die im Nervengewebe von Säugetieren vorkommenden *Cerebroside* sich auch im Nervengewebe von Vögeln u. Fischen finden. 5800 g frische *Vogelgehirne* wurden mit Aceton, dann mit Ä., schließlich bei 40—45° mit 85% A. vollständig ausgezogen. Die Menge des gewonnenen Protagens betrug 70 g; die Verarbeitung auf Cerebron (gewonnen 4,5 g) geschah nach KITAGAWA und THIERFELDER (Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 286; C. 1906. II. 1845), F. des *Cerebrons* 193 bis 195°; seine Eigenschaften stimmen mit denen aus Menschen- und Rindergehirn gewonnenen Präparaten überein. Zus. (im Mittel) 69,14% C, 12,21% H, 1,70% N. Der durch H_2SO_4 abgespaltene Zucker (auf Galaktose berechnet) betrug 21,75%; er konnte mit Galaktose identifiziert werden. Die bei der Spaltung des Cerebrosidegemenges erhaltenen, in W. unl. M. wurde im Vakuum getrocknet, mit absol. A. verrieben, mit alkoh. NaOH bis zur stark alkal. Rk. versetzt, abgesaugt, das Filtrat mit viel W. versetzt, wobei eine starke Trübung entsteht, u. mit Ä. ausgeschüttelt. Aus der äth. Lsg. glitzernde Blättchen; sie sind ll. in A., wl. in Ä. Die Lsgg. reagieren stark alkal. Bei 70° sintert die Substanz zusammen, schm. bei 81—83°. Zus. (im Mittel) C 71,90%, H 13,01%. Vermutlich handelt es sich um Sphingosin. Bei der Unters. von *Fischgehirnen* verhielt sich der Ätherauszug ebenso wie der bei der gleichen Vorbehandlung aus Menschen- u. Rindergehirnen gewonnene, aus dem das in A. l. Lecithin und das in A. unl. *Jecorin* erhalten wurde. Näheres

über die mit Ä. erschöpfte Gehirnmasse siehe Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 288—95. 10/10. [22/8.] Berlin. Chem. Abt. des physiol. Inst.) RONA.

Hugh Mac Lean, *Über das Vorkommen eines Monaminodiphosphatids im Eigelb*. Bei der Darst. von Phosphatiden aus dem Ätherauszug von frischem, getrocknetem Eigelb konnte Vf. ein *Monaminodiphosphatid* isolieren. Es fand sich in der „alkoholschwerlöslichen Substanz“ von STERN und THIERFELDER (Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 379; C. 1907. II. 1852). Die Trennung des Gemisches erfolgte durch A. in der Wärme (65—70°), wobei das Diphosphatid nicht in Lsg. geht. Es wurde gefunden im Mittel 0,815% N u. 3,62% P; P:N = 2:1. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 304. 10/10. [22/8.] Berlin. Chem. Abt. des physiol. Inst.) RONA.

Hugh Mac Lean, *Versuche über den Cholingehalt des Herzmuskellecithins*. Das nach ERLANDSEN dargestellte *Herzmuskellecithin* (0,3—0,7) wurde mit 100 ccm Methylalkohol u. 5 g Ätzbaryt 2—4 Sidn., der Rückstand 5 Min. mit 80—100 ccm Methylalkohol gekocht und im Rückstand der N bestimmt. Es zeigt sich, daß, mit dem Lecithin-RIEDEL verglichen, der flüchtige N größer (13,1 gegen 1,7%), der Filtrat-N kleiner (79,7 gegen 89,6%), während der Rückstand-N ungefähr der gleiche ist (7,2 gegen 8,5%). Ferner ergab diese Spaltung, wie auch die Spaltung in wss. Lsg., daß von dem Gesamt-N des Herzlecithins nicht mehr als 42,6, im Durchschnitt 38,56%, u. von dem bei der Spaltung in Lsg. gehenden N des Herzlecithins nicht mehr als 52, im Durchschnitt 50,84% als Cholin-N erhalten werden. Es bleibt somit ein Fehlbetrag von 30—40%, zu dessen Erklärung man wohl zunächst an das Vorhandensein eines zweiten N-haltigen Atomkomplexes im Herzlecithin denken wird. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 296—303. 10/10. [22/8.] Berlin. Chem. Abt. des physiol. Inst.) RONA.

J. Nerking und E. Haensel, *Der Lecithingehalt der Milch* (vgl. S. 81). Die von den Vf. gefundenen Werte zeigt die folgende Tabelle an:

Milchart	Fettgehalt in %			Lecithingehalt in %		
	Maxim.	Minim.	Mittel	Maxim.	Minim.	Mittel
Frauen	5,8494	4,3932	4,9470	0,0799	0,0240	0,0499
Kuh	4,1500	1,8600	3,0524	0,1163	0,0364	0,0629
Esel	2,1580	0,5084	1,1071	0,0393	0,0058	0,0165
Schaf	9,8179	6,0132	7,8742	0,1672	0,0509	0,0833
Ziege	4,7050	3,3200	4,0963	0,0753	0,0364	0,0488
Stute	0,2494	0,1570	0,1923	0,0174	0,0073	0,0109

(Biochem. Ztschr. 13. 348—53. 10/10. [1/9.] Düsseldorf. Biochem. Abt. des Inst. für exper. Therapie.) RONA.

Bernhard Kobler, *Untersuchungen über Viscosität und Oberflächenspannung der Milch*. Die die *Viscosität* der Milch betreffenden Unterss. führten zu folgenden Ergebnissen. Die *Viscosität* der Milch repräsentiert für jedes Tier während längerer Zeit eine charakteristische Konstante, die von der Trächtigkeit, der Milchmenge und zum Teil auch von der Fütterungsart abhängig ist. Die Milch unträchtiger Tiere hat, solange die Milchmenge nicht abnorm klein ist, eine relativ niedere *Viscosität* (1,60—1,85); mit der Trächtigkeit nehmen *Viscosität* und D. steigend zu, um dann bei herannahender Geburt sehr hohe Werte anzunehmen (2—5 und noch höher). Die *Viscosität* des Kolostrums ist in den ersten Gemelken sehr hoch, fällt dann aber schon beim zweiten rasch ab und kehrt in 4—6 Tagen wieder zur Norm

zurück. Die Viscosität der Milch wird nicht hauptsächlich vom Fettgehalt, sondern auch sehr vom Casein beeinflusst; sowohl Abrahmung, als auch Wasserzusatz bedingen deutliche Abnahme der Viscosität der Milch. Die Kolloide der Milch bilden beim Stehen Strukturen, die durch energisches Schütteln oder andere mechanische Einflüsse zerstört werden können; dadurch sinkt die Viscosität stark. Durch Ruhe tritt Restitution der Strukturen ein, und die Viscosität nimmt nach 12—24 Stdn. wieder den ursprünglichen Wert an, wenn das Schütteln nicht zur Fetzenbildung geführt hat. — Was die Ergebnisse der Unterss. über die *Oberflächenspannung der Milch* anlangt (bezüglich Methode cf. Original), so ist diese bedeutend kleiner als die des W. und beträgt bei 20° ca. 5 (W. 7,39). Analog ist die Capillarsteighöhe der Milch erheblich niedriger als die des W. Oberflächenspannung und Capillarsteighöhe sind unter normalen Bedingungen für jedes Tier charakteristisch konstant und abhängig von der Trächtigkeit, Milchmenge, Fütterung etc. — Durch Abrahmung nehmen Oberflächenspannung und Capillarsteighöhe der Milch zu; ebenso erfolgt eine Steigerung durch Ausfällen des Caseins durch die Gerinnung. Wird die geronnene Milch aber längere Zeit stehen gelassen, so sinkt die Oberflächenspannung infolge der sich bildenden Zersetzungsprodd. (Fettsäuren, A.) deutlich. Durch Zusatz von W. zur Milch nehmen Oberflächenspannung und Capillarsteighöhe langsam zu, während D. und Viscosität schnell und linear sinken. Das Kolostrum hat in den ersten Gemelken, wo es noch sehr eiweißreich ist, eine Steighöhe von nur wenigen cm; sie nimmt nachher fortwährend zu, bis die Milch physiologisch wieder normal ist. Überhaupt bedingen Eiweißzusätze zur Milch starke Herabsetzung der Oberflächenspannung und speziell der Capillarsteighöhe (Viscosität). (Näheres cf. Original.) (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 125. 1—72. 14/10. Zürich. Physiol. Inst. der Univ.)

RONA.

W. Ustjanzew u. G. Bogajewsky, Verwertung der Energie des Rauhfutters in Beziehung zur Umgebungstemperatur und zum Ernährungszustande der Kaninchen. Vorläufige Mitteilung. Die an Kaninchen ausgeführten Versuche hatten die Aufgabe, den Nutzeffekt eines aus Timothee u. Klee bestehenden Heus im Zusammenhang mit der Umgebungstemperatur und dem Ernährungszustande des Tieres zu bestimmen. Unter Hinweis bezüglich der Einzelheiten auf das Original, sei hier hervorgehoben, daß bei Verabreichung ein und derselben Ration der Koeffizient der Nutzwrkg. oder der „Produktionswert“ des Heues in strenger Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur steht. So betrug im Vers. bei 30° die Nutzbarkeit des physiologischen Nutzwertes des Heues im ganzen 43,3%, bei 20° 49,6%, bei 0° 88,7%. Hieraus folgt, daß bei gewissen Ernährungsbedingungen des Tieres die Verwertung des physiologischen Nutzwertes fast in voller Übereinstimmung mit dem Gesetz der isodynamen Vertretung stattfindet. Weitere Verss. unter verschiedenen Ernährungsbedingungen bestätigten ebenfalls die Gültigkeit der isodynamen Vertretung auch bei Rauhfutter, aber unter der Bedingung, daß die Menge der physiologischen nutzbaren Energie des Rauhfutters im ganzen nur ca. die Hälfte des gesamten Nahrungsbedarfes des Tieres ausmacht und das Tier bei niedriger Umgebungstemperatur sich befindet. Die Verss. zeigen auch, daß man in der Verwertung der umsetzbaren Energie des Rauhfutters die erste Rolle dem Verhältnis der Menge dieser Energie im Futter zum Bedürfnisse des Tieres anweisen muß, u. daß die Umgebungstemperatur eine untergeordnete Bedeutung hat. Wenn nur der physiologische Nutzwert vom Futter geringer ist als der Bedarf des Tieres, so kann die Verwertung beträchtliche Dimensionen auch bei hoher Temperatur erreichen. Aber doch war in allen Verss. bei gleicher Ernährung des Kaninchens der Produktionswert des Rauhfutters bei niedriger Temperatur etwas größer als bei hoher.

(Biochem. Ztschr. 13. 365—99. 10/10. [14/8.] Nowo-Alexandria. Zootechn. Lab. des land- u. forstwissensch. Inst.) RONA.

Hans Winterstein, *Beiträge zur Kenntnis der Fischatmung*. Die untersuchte Fischart (*Leuciscus*) konnte eine Verminderung des O-Druckes bis etwas über 2% einer Atmosphäre unbeschadet vertragen, bei einer Herabsetzung auf 1,5% und darunter trat Asphyxie ein. Gegen ein Ansteigen des CO₂-Druckes zeigten die untersuchten Fische eine bemerkenswerte Empfindlichkeit. Die Atemgröße betrug bei Atmung durch eine Kanüle meist 3000—4200 ccm pro Stunde, die Atemtiefe ca. 0,5—0,6 ccm. Die Ausnutzung des in W. gel. O bei der Kiemenatmung kann innerhalb weiter Grenzen schwanken und bis über 68% betragen. Unter normalen Bedingungen dürfte auch bei den Fischen die Größe des O-Verbrauches innerhalb weiter Grenzen von der Größe des O-Druckes unabhängig sein und demzufolge die Ausnutzung des O in umgekehrtem Verhältnis stehen zu der Strömungsgeschwindigkeit und zu dem O-Gehalte des die Kiemen passierenden W. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 125. 73—98. 14/10. Rostock. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Chasoburo Kusumoto, *Über den Einfluß des Toluylendiamins auf die Ausscheidung des Cholesterins in der Galle*. Unter dem Einfluß nicht zu kleiner Dosen von Toluylendiamin (0,1 g) subkutan Hunden (von ca. 15 kg) eingeführt, tritt eine Verminderung der Gallensekretion ein, die nicht mit einer sichtbaren Änderung der physikalischen Eigenschaften der Galle verbunden war. Auf die Verminderung der Gallensekretion folgt eine, die Norm (nicht bedeutend) überschreitende Zunahme derselben. Bei sehr kleinen Dosen (0,025 g) von Toluylendiamin kann die Verminderung der Gallensekretion fehlen und die Menge der ausgeschiedenen Galle sofort zunehmen. Wichtig ist aber, daß unter dem Einfluß des Toluylendiamins eine Steigerung der Cholesterinausscheidung eintritt. Dies stützt die Ansicht, daß das Cholesterin, das mit der Galle ausgeschieden wird, mindestens zum Teil von den roten Blutkörperchen abstammt, die fortwährend im Leben der Tiere zugrunde gehen. (Biochem. Ztschr. 13. 354—62. 10/10. [1/9.] Breslau. Chem. Lab. d. physiol. Inst.) RONA.

Kornél von Körösy, *Über Eiweißresorption*. Die Verss. des Vfs. sprechen sehr für die Auffassung, daß das resorbierte Eiweiß in Eiweißgestalt ins Blut gelangt, u. zwar aus folgenden Gründen: 1. Bei Hunden, deren großer Blutkreislauf 1—5 Stunden sozusagen rein auf den Darmkanal beschränkt ist, vermehrt sich der durch Gerbsäure nicht fällbare Teil des Blut-N (= Nichteiweiß-N) im Verhältnis zum gesamten N-Gehalt bei der Eiweißresorption in keinem größerem Maße als beim Hungern. 2. Am Ende eines solchen, 2 $\frac{3}{4}$ Stdn. dauernden Vers. ist es nicht gelungen, im Blute eines vorher mit Fleisch gefütterten Hundes nach Enteiweißung freie Aminosäuren nachzuweisen, es gelang ferner auch die Biuret- und Ferrocyanalkaliprobe nicht. 3. Im Blute von mit Fleisch gefütterten Hunden vermehrte sich der Eiweißgehalt in gleichem oder größerem Maße, bezw. verminderte er sich in geringerem Maße als der Hämoglobingehalt; bei hungernden Hunden jedoch war das Verhältnis gerade umgekehrt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 267—87. 10/10. [19/7.] Budapest. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

L. Borchardt, *Über das Vorkommen von Nahrungsalbumosen im Blut und Harn*. Im Verfolg früherer Unterss. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 51. 506; C. 1907. II. 168) konnte Vf. zeigen, daß auch nach Verfütterung von *Elastin* in nicht übermäßigen Mengen beim Hund Hemielastin regelmäßig in sehr geringer Menge ins Pfortaderblut übertritt. Von da gelangt es in den großen Kreislauf und zu den

Körperorganen und kann mit dem Urin ausgeschieden werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 305—12. 10/10. [26/8.] Königsberg. Inst. f. med. Chem. u. exper. Pharmakol.)
 ROMA.

G. G. Wilenko, *Zur Kenntnis der Pepsinausscheidung im Harn*. Vf. hat quantitative Pepsinbest. mit der von JACOBY begründeten und von SOLMS für die Pepsinbest. im Mageninhalt brauchbar gemachten Methode ausgeführt, die von ihm für Harnunters. modifiziert wurde. Abgemessene Mengen des Urins von 24 Stunden wurden nach Best. von D. u. Unters. auf Eiweiß mit starker HCl (bis zur Blaufärbung von Kongopapier) versetzt, filtriert, und 5 Röhren von möglichst gleichem Durchmesser mit Ricinlsg. (1 g Ricin in 100 ccm $\frac{1}{10}$ ig. NaCl-Lsg.) in der Menge von 0,5 ccm versehen. Zu 4 dieser Röhren wurden 0,3 ccm $\frac{1}{10}$ -n. HCl, zum 5. 0,5 ccm davon hinzugefügt. In die Röhren kamen 0,2, 0,5, 1,0 u. 2 ccm des filtrierten Harnes. Endlich wurde ein Teil des angesäuerten und filtrierten Harns aufgeköcht und davon zum 1. 0,8, zum 2. 0,5 ccm gesetzt. Das 5. Röhren diente zur Kontrolle, nachdem es mit 1 ccm des gekochten Harns beschickt war. Die mit Stopfen versehenen Röhren kamen 6 Stdn. lang in den Brutschrank. Im übrigen wird nach JACOBY der Endpunkt bestimmt. — Selbstvers. über den Einfluß der Diät auf die Pepsinausscheidung im Harn ergaben sowohl bei gemischter wie bei eiweißreicher Kost ziemlich erhebliche Schwankungen der Pepsinwerte, ohne daß für die einzelne Ernährungsart besonders charakteristische Folgen zu beobachten wären. Die kohlehydratreiche Kost gab etwas kleinere Werte. Bei Diabetikern ist eine vermehrte Pepsinausscheidung durch den Harn nicht immer vorhanden, wenn man die 24stündige Harnmenge berücksichtigt. Bei Magenkranken kommen neben Fällen, bei welchen geringe Pepsinmengen im Harn und im Mageninhalt erscheinen, auch solche Fälle vor, bei denen das Harnpepsin im Gegensatz zum Pepsin des Mageninhalts sogar überraschend hohe Werte zeigt. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1060—62. 1/6. Karlsbad. Prof. STRAUSSsche Poliklinik Berlin.)
 PROSKAUEB.

Philp Shaffer, *Die Ausscheidung von Kreatinin und Kreatin bei Gesunden und Kranken*. Im Anschluß an eine Zusammenstellung der bisher vorliegenden Unters. teilt Vf. die Resultate eigener Verss. mit, aus denen er schließt, daß beim gesunden Menschen die Menge des ausgeschiedenen Kreatinins zwischen 7 und 11 mg pro kg Körpergewicht beträgt. Dieser Gehalt ist beim einzelnen Individuum nicht allein täglich, sondern stündlich konstant und unabhängig von dem Harnvolumen und dem Gesamt-N-Gehalt. Unter pathologischen Verhältnissen ist die Kreatininausscheidung niedrig und schwankt zwischen 2 mg und der Norm innerhalb 24 Stdn. Vf. bezeichnet den Gehalt an Kreatinin-N pro kg als *Kreatininkoeffizient* und findet, daß zwischen der Muskelentw. oder Muskelstärke und dem Kreatiningehalt ein individueller Parallelismus besteht. Kreatinin ist kein Index des totalen endogenen Proteinzerfalles. Bei *Morbus Basedow* und anderen Krankheiten mit gesteigertem, endogenem Zerfall ist die Kreatininausscheidung sehr niedrig. Kreatinin ist das Zersetzungsprod. eines bestimmten Prozesses des normalen Stoffwechsels in den Muskeln. Von der Stärke dieses Prozesses hängt die Muskelkraft des einzelnen Individuums ab. Bei akutem Fieber ist die Kreatininausscheidung schwach gesteigert. *Kreatin* ist kein normales Prod. des endogenen *Stoffwechsels* und findet sich nicht im normalen Harn, ausgenommen, daß es mit der Nahrung aufgenommen ist. Bei akuten Fiebern, bei *Morbus Basedow*, bei Frauen post partum, überhaupt in allen Fällen, wo ein intensiver Verlust an Muskelprotein eintritt, beobachtet man die Ausscheidung von Kreatin. Das Kreatin des Muskelgewebes ist wahrscheinlich die Quelle des endogenen Kreatins, und aus dem Auftreten desselben im Harn kann man schließen, daß ein Verbrauch von Muskel-

protein stattfindet. (Amer. Journ. Physiol. 23. 1—22. 1/10. New-York. CORNELL Univ. Departm. of Experiment. Pathology.) BRAHM.

C. J. C. Van Hoogenhuyze und H. Verploegh, Weitere Beobachtungen über die Kreatininausscheidung beim Menschen. Vff. untersuchten bei gesunden wie bei kranken Menschen, ob bei kreatin- und kreatininfreier Nahrung die Kreatininausscheidung durch die Nieren sich änderte, unter Verhältnissen, bei welchen man berechnigt war, eine Änderung des *Eiweißstoffwechsels*, im positiven oder im negativen Sinne, anzunehmen. Bezüglich der Kreatininausscheidung fanden Vff., in Übereinstimmung mit FOLIN, daß Kochen des Harnes mit der doppelten Menge n-HCl am Rückflußkühler 3 Stdn. am Wasserbad zur *Umwandlung des Kreatins in Kreatinin* genügt. Auch Erhitzen des Harnes mit der doppelten Menge n-HCl im Autoklaven 1½ Stde. auf 116° nach BENEDICT und MYERS ergaben sehr gute Resultate. Die Best. des Kreatinins erfolgte nach FOLIN; Glucose, Harnsäure, auch Allantoin stören diese Best. nicht. — Hinsichtlich der Kreatinaufnahme widersprechen die Befunde der Vff. denjenigen von FOLIN, da sie nicht nur bei eiweißreicher, sondern auch bei eiweißarmer Nahrung einen (geringen) Teil des eingenommenen Kreatins (2 g) bald als Kreatin, bald als Kreatinin wiederfinden konnten. Das Kreatin kann demnach im Körper gewiß in Kreatinin umgewandelt und nachher wenigstens zum größten Teil als solches im Harn ausgeschieden werden. Aus den Verss. hat es sich auch nicht ergeben, daß das eingenommene Kreatin im Körper zurückgehalten wird. — Was die fermentative Umwandlung des Kreatins in Kreatinin anlangt, so konnten sie eine solche im Harn nicht finden; hingegen konnten sie den Befund von GOTTLIEB und STANGASSINGER, daß in der Leber und anderen Organen Substanzen, wahrscheinlich Enzyme, die Kreatin in Kreatinin umzusetzen imstande sind, vorkommen, im Gegensatz zu MELLANBY, bestätigen. Über den Einfluß A. Sirupus colae comp., BrK, wie verschiedener krankhafter Störungen (Fieber) auf die Kreatininausscheidung cf. Original. Die diesbezüglichen Verss. stützen die FOLINSche Hypothese, daß eine Anregung des Lebens der Zellen, d. h. eine Verstärkung der chemischen Änderungen der lebendigen Substanz, sich durch eine erhöhte Kreatininausscheidung äußert. Im Fieber und während pathologischer Erregungszustände nimmt die Kreatininausscheidung zu, beim Marasmus nimmt sie ab. — Das Kreatin bildet sich in verschiedenen Organen, unter welchen die Leber das wichtigste ist; durch das Blut wird nun fortwährend das Kreatin abgeführt, ein großer Teil wird weiter oxydiert, ein anderer in Kreatinin umgesetzt. Das aus dem Verdauungskanal aufgenommene Kreatinin wird im Körper viel schwerer zers. als das auf dieselbe Weise ins Blut überbrachte Kreatin. Man findet niemals Kreatinin weder in den Geweben, noch im Blute angehäuft; diese Substanz wird durch die Nieren so vollständig wie möglich aus dem Blut entfernt. Über die Zunahme der Kreatinproduktion bei Zunahme des Stoffwechsels s. oben. (Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 161—266. 10/10. [17/8.] Utrecht. Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

Ferdinand Blumenthal und Friedrich Herschmann, Biochemische Untersuchungen über die p-Jodphenylarsinsäure. Vff. fanden, daß dieses Jodprod. eine erhöhte Giftigkeit gegenüber dem Atoxyl besitzt, was sie auf das Vorhandensein von J neben As zurückführen. — Der Ersatz der Aminogruppe im Atoxyl gelingt auf die Weise, daß man Atoxyl diazotiert u. KJ, in W. gel., zugibt; zur Reinigung löst man den roten Körper, der sich nach 20 Stdn. abgeschieden hat, in verd. NaOH u. fällt mit verd. H₂SO₄; die so erhaltene p-Jodphenylarsinsäure, C₆H₄O₃JA₃, bildet schwach rosa gefärbte Nadeln, aus absol. A. + w. W., schm. nicht bei 300°, l. in A. und Methylalkohol, unl. in anderen organischen Lösungsmitteln; gibt in alkoh. Lsg. mit AgNO₃ ein weißes, in h. W. l. Ag-Salz. Das Mononatriumsalz,

das *Jodatoxyl*, wird hergestellt, indem man in die wss. Lsg. so lange $\frac{1}{1}$ -n. NaOH fließen läßt, bis die Lsg. eben alkal. geworden ist, und mit A. fällt. — Die mit dem Jodatoxyl angestellten biologischen Verss. ergaben, daß 0,2 g intravenös gegeben, bei einem Kaninchen (2400 g) zum Tode führten, während 0,1 g bei Kaninchen von 1,5–2 kg, intravenös oder subcutan gegeben, keine wesentlichen Krankheitserscheinungen hervorriefen; der Hund ist für das Jodatoxyl empfindlicher. Im Harn der Versuchstiere war J niemals direkt nachweisbar; es bedurfte immer erst der Zerstörung der organischen Substanz durch Veraschung. Ferner ergab sich, daß nach Einspritzung von Jodatoxyl sich J in verschiedenen Organen nachweisen ließ; die größte Menge scheint wenigstens bis 24 Stdn. im Blut zu zirkulieren. (Biochem. Ztschr. 12. 248–51. 8/8. [7/7.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)
BUSCH.

Charles Wallis Edmunds und George B. Roth, *Die Wirkung von Bariumchlorid auf die Muskeln der Vögel*. Vf. teilen die Resultate von Verss. über den Einfluß des BaCl₂ auf die kontraktile Substanz der Muskelzelle mit. (Amer. Journ. Physiol. 23. 46–47. 1/10. Michigan. Univ. Pharmacol. Lab.)
BRAHM.

Charles Wallis Edmunds und George B. Roth, *Die Wirkung von Curare und Physostigmin auf die Nervenendigungen und die Muskeln*. Vf. beschreiben eingehende Verss. an Vögeln, bei denen ein direkter Antagonismus zwischen Physostigmin und Curare festgestellt wurde, deren Einzelheiten im Original einzusehen sind. (Amer. Journ. Physiol. 23. 28–45. 1/10. Michigan. Univ. Pharmacol. Lab.)
BRAHM.

E. Salkowski, *Über das Verhalten des arsenparanucleinsäuren Eisens und der arsenigen Säure im Organismus*. Die Hauptergebnisse der Arbeit sind in den folgenden Punkten zusammengefaßt. Mit Hilfe der Alkoholfällung läßt sich im alkal. Kaninchenharn organisch gebundenes Arsen und anorganisches leicht unterscheiden. Man findet dem Harn zugesetztes Natriumsalz der arsenigen und Arsen-säure ausschließlich im Alkoholnd. — Dies gilt sowohl für $\frac{1}{30}$ mg As₂O₃, als auch für 2 mg auf die Tagesquantität (400–500 cem) Harn.

Das arsenparanucleinsäure Eisen wird vom Darmkanal aus schnell resorbiert, der Harn enthält reichlich Arsen. Dies spricht für die Ansicht, daß das arsenparanucleinsäure Eisen in der Tat eine chemische Verb. ist, denn arsensaures Eisen wird nach der allgemeinen Anschauung nicht resorbiert. Der Harn enthält nach Einführung der genannten Verb. das Arsen fast ausschließlich in organischer Bindung; in den ersten Tagen kann auch etwas anorganisches As vorhanden sein. Ebenso gut wie vom Darmkanal wird das arsenparanucleinsäure Eisen auch vom Unterhautbindegewebe resorbiert. Nach Verabreichung von arseniger S. enthält der Harn sowohl organisch gebundenes, als anorganisches Arsen, das erstere etwas überwiegend; das anorganische As tritt im späteren Verlauf sehr zurück. Von Kaninchen innerlich beigebrachtem, arsenigsäurem Natron wurden in den ersten 6 Tagen mindestens 62% durch den Harn wieder ausgeschieden. Es scheint, daß manche Vegetabilien äußerste Spuren von As enthalten. (Biochem. Ztschr. 13. 321–38. 10/10. [4/8.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)
RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. Holzinger, *Über den Einfluß osmotischer Vorgänge im Medium auf das Wachstum von Mikroorganismen*. Zu seinen Verss. verwendete Vf. halbdurchlässige Membranen, die aus Tonzellen mittels Ferrocyankupferüberzuges hergestellt waren.

Diese wurden mit Bier-Zuckerlsg. gefüllt; zur Kontrolle wurde dieselbe Lsg. und mehrere Verdünnungsgrade derselben in Reagensgläsern unter sonst gleichen Bedingungen bei 37° aufbewahrt. Später wurde die Bier-Zuckerlsg. durch Harn-Zuckerlsgg. ersetzt. Es handelt sich nicht um sterilisierte, mit Reinkulturen geimpfte Lsgg., sondern um unsterilisierte, in offenen Gefäßen aufgestellte Fll. Nach einem oder einigen Tagen trat Trübung und Pilzwucherung auf der Oberfläche und im Bodensatz, vorzugsweise von *Saccharomyces cerevisiae* auf, doch war der Grad der Trübung und Pilzwucherung in den Tonzellen geringer, als in den Glasgefäßen. Die Trübung war um so geringer und trat um so langsamer ein, je stärker die Osmose in den Zellen vor sich ging. Je kleinere Zellen angewandt wurden, desto geringer war die Entw. der Hefe. Vf. glaubt, daß in der osmotischen Bewegung der Hauptunterschied zu suchen ist, welcher zwischen einer Nährlsg. in osmotisch wirkenden Tonzellen u. derselben Lsg. im Glasgefäß besteht, u. daß die osmotische Bewegung es war, welche in den Verss. die Entw. der Hefezellen durch Erschütterung derselben aufhob. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 449—59. 25/8. St. Petersburg. K. Klin. Gynäkolog. Inst.) PROSKAUER.

Hjalmar Jensen, *Über die Natur der Tabakfermentation*. Die Fermentation des Tabaks wird nicht verhindert durch $HgCl_2$, Formol, Chlf.; sie wird beschleunigt durch Auflegen von Gewichten und Stapeln von größeren Mengen Tabak. Die Fermentation war nicht möglich mit kleinen Mengen Tabak, auch nicht mit Durchsaugung von Luft oder Infektion mit fermentierendem Tabak, obschon die Isolation des App. eine genügende war, oder mit schon ausfermentiertem Tabak. Eine Fermentationsbeschleunigung trat nicht ein bei Durchsaugung von O. Die Fermentationseigenschaften können (jedenfalls teilweise) erzeugt werden durch 10 Min. bis 2 Stdn. langes Erhitzen im Dampf von 90—100°. Naasser Tabak kann, auch in kleinen Mengen, sogar sehr stark fermentieren. Dieses Verhalten spricht entschieden gegen die Auffassung der Tabakfermentation als einen mikrobiologischen Prozeß oder als hervorgerufen durch die Wirksamkeit der LOEWschen Oxydase, Peroxydase und Katalase. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 469—83. 25/8. Buitenzorg.) PROSKAUER.

E. de Kruyff, *Untersuchungen über auf Java einheimische Hefearten*. Aus Bodenarten, Blättern u. anderen Materialien isolierte Hefearten zeigten gegenüber Kohlehydraten folgendes Verhalten, das tabellarisch zusammengestellt ist (+ bedeutet Vergärung, — keine Vergärung):

	Glucose	Saccharose	Maltose	Lävulose	Galaktose
Saccharomyc. javanic. Nr. 1	+	+	+	—	
„ „ „ 2	+	+	+	—	
„ „ „ 3	+	+	+	—	
„ „ „ 4	+	—	+	—	
„ „ „ 5	+	+	+	—	
„ „ „ 6	+	+	+	—	
„ „ „ 7	+	—	+	—	
Zygosaccharom. javanic.	+	+	—	—	+

(Zentralbl. f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 21. 616—19. 17/9. [März.] Buitenzorg.) PROSKAUER.

W. Coblitz, *Die kontinuierliche Hefereinzucht*. Um bei der Gewinnung von *Reinzuchthefe* die Manipulationen, welche eine Infektion zur Folge haben können, möglichst zu beschränken, hat Verfasser einen neuen *Apparat* konstruiert. Den

wichtigsten Teil desselben bildet ein Glaskolben, der mit drei Rohrstützen versehen ist. Davon ist der eine mit der LINDNERSchen Trommel, der andere mit einem Karlsbergkolben verbunden, der dritte wird durch einen Glasstöpsel verschlossen. Die Trommel wird mit Würze gefüllt und in üblicher Weise sterilisiert. Die dabei entweichenden Wasserdämpfe dienen gleichzeitig zur Sterilisation des Glas- und Karlsbergkolbens. Man läßt dann in den Glaskolben etwa $\frac{1}{2}$ l Würze übertreten, sperrt die Verb. zwischen Trommel und Kolben mit einer Klemmschraube, impft durch den dritten Rohrstützen mit Reinhefe u. verschließt ihn nunmehr mit einem sterilen Luftfilter. Nach beendeter Gärung drückt man aus der Trommel Würze durch den Glas- in den Karlsbergkolben; natürlich wird dabei auch die entwickelte Hefe mit übergespült. Durch einfache, ohne weitere Erklärung verständliche Operationen wird ein Teil der Hefe in den Glaskolben zurückgebracht, um hier in frischer Würze sich von neuem zu entwickeln. Der Karlsbergkolben wird durch einen neuen sterilen ersetzt, der neue Kolben wird ebenso gefüllt etc., bis die Trommel leer ist, worauf auch diese erneuert wird, ohne daß eine Unterbrechung der *kontinuierlichen Reinzucht* erfolgt. Der Glaskolben bietet gleichzeitig den Vorteil, daß er eine gewisse Kontrolle des Gärverlaufs ermöglicht. (Wehschr. f. Brauerei 25. 641—43. 10/10. Berlin. Botan. Lab. des Inst. f. Gärungsgewerbe.) MEISENHEIMER.

Ferdinand Stockhausen, *Biologische Analyse und Probenahme von Betriebshefen. Herführung reiner Anstellhefe, ein praktischer Beitrag zur natürlichen Reinzucht.* Zur biologischen Analyse von Betriebshefen wird eine Probe in sterilen W. aufgeschlämmt u. davon Tröpfchenkulturen nach LINDNER angelegt; es entwickeln sich nur Bakterien auf Kosten der Nährstoffe der in diesem Medium nicht wachsenden Kulturhefe. Eine weitere Probe wird behufs Entw. der Kulturhefe in Würze eingimpft und ebenfalls in Tröpfchenkulturen mkr. beobachtet. Sarcinen lassen sich am besten im Vaselineinschlußpräparat nach BETTGES u. HELER in endvergorenem, neutralem, künstlich kleistertrüb gemachtem Bier mit einem Gehalt von $\frac{4}{10}$ A. nachweisen. — Die *Probenahme von Betriebshefen* muß ohne Infektion erfolgen; betreffs des vom Vf. vorgeschlagenen Verf. vergl. Original. — Herführung reiner Anstellhefe (in Gemeinschaft mit W. Coblitz). Die Bereitung größerer Mengen praktisch reiner *Anstellhefe* wird in mit geeigneten Deckeln verschlossenen Kupferkesseln vorgenommen. Dieselben werden vor dem Gebrauch durch Auskochen mit Sodalösung und Abreiben mit Formalinlösung sterilisiert, mit möglichst h., direkt an der Pumpe im Sudhaus entnommener Würze gefüllt und mit Reinzuchtheferimpfung. Der App., welcher von der Glasbläserei der V. L. B. zu beziehen ist, empfiehlt sich durch seine Einfachheit und Billigkeit u. gewährleistet eine absolute Reinheit der Anstellhefe. (Wehschr. f. Brauerei 25. 637—41. 10/10. Berlin. Botan. Lab. d. Vers. u. Lehranst. f. Brauerei.) MEISENHEIMER.

Arthur Slator, *Die Faktoren, welche den Verlauf der alkoholischen Gärung beeinflussen.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 93. 217; C. 1908. I. 1569.) Vf. gibt eine kurze Zusammenfassung der früheren Resultate. Die Umwandlung des Zuckers in A. und CO₂ besteht wahrscheinlich aus einer Reihe von Rkk. — Das Enzym, welches Mannose vergärt, scheint gegen Hitze empfindlicher zu sein, als dasjenige, welches Glucose vergärt. — Es ist vorteilhaft, die Anfangsgeschwindigkeiten von Enzymreaktionen zu vergleichen, da sich dann störende Einflüsse weniger bemerkbar machen. (Chem. News 98. 175. 9/10.) MEISENHEIMER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Scurti und G. Corso, *Über das Verhalten der Esterverbindungen beim Altern von Wein*. Die Behauptung (vgl. PEANO, Staz. sperim. agrar. ital. 38. 963; C. 1906. II. 542), daß die Menge der Gesamtester im Wein beim Altern abnimmt, erscheint nach den Vf. durchaus nicht begründet, zumal die Erscheinung sich auch theoretisch schwer würde erklären lassen. Vielmehr ist anzunehmen, daß die Weine beim Altern sich beträchtlich an Estern anreichern, bezw. daß die Esterifizierung ein Vorgang ist, der mit dem Aufbewahren der Weine fort dauert u. noch sich steigert. Dies beweist auch die in sehr alten Weinen gefundene große Menge von Estern, die unmöglich aus noch esterreicheren Weinen entstanden sein können. Bei den Verss. und Schlußfolgerungen von PEANO ist gewissermaßen Voraussetzung, daß die Extraktstoffe des Weines keinen Einfluß auf die Esterbildung und auf ihr Gleichgewicht in der Mischung haben, so daß also Muster verschiedener Jahrgänge trotz verschiedenen Extraktgehalts vergleichbar bleiben, u. ferner, daß die Extraktstoffe ohne Einfluß auf das bei der Verseifung der Ester benutzte Kali sind. Es zeigte sich aber, daß zwar nicht die Zucker, wohl aber die anderen Extraktstoffe auf die Verseifungsgeschwindigkeit und auf das Endgleichgewicht der Ester einwirken und wahrscheinlich auch die Esterifizierungsvorgänge beeinflussen. PEANO selbst bemerkte schon, daß die Methode zur Best. der Gesamtester in Süßweinen unzuverlässige Resultate ergab. Vf. zeigen nun, daß einzelne Bestandteile, wie z. B. *Oenocyanin*, besonders aber *Tannin*, das sich bis zu 5 und 6‰ im Weine findet, beträchtliche Mengen $\frac{1}{10}$ -n. KOH verbrauchen, so daß also die gewöhnliche Methode zur Best. der Gesamtester im Wein nicht anwendbar ist. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 507—19. [Juli.] Rom. Agrikulturchem. Station.) ROTH-Cöthen.

J. M. Krasser, *Zur Beurteilung der alkoholfreien Weine*. Vf. fordert, daß als „alkoholfreie Weine“ nur solche Prodd. bezeichnet werden, die durch Entgeisten von Naturwein entstanden sind, und daß sie gleich wie die Weine den Anforderungen des Weingesetzes zu unterstellen sind. Demgegenüber sind sterilisierte Moste als „Traubensaft“ oder „Traubenmost“ zu bezeichnen. Die vom Vf. untersuchten 6 Proben sogenannter alkoholfreier Weine waren nicht völlig vergoren, wie der Glyceringehalt (0,100—0,288 g in 100 ccm) zeigt, hatten Zuckerzusatz erhalten u. waren durch Wasserzusatz wesentlich gestreckt worden; der zuckerfreie Extrakt betrug in 4 Fällen 0,911—1,492 g, in den beiden anderen 1,924 und 2,513 g in 100 ccm. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 16. 398—400. 1/10. Bregenz a. B. Landwirtsch.-chem. Vers.-Stat. des Landes Vorarlberg.) RÜHLE.

Otto Mezger, *Der Wassergehalt des Brotes*. Ausgedehnte Unterss. von Weiß- und Schwarzbrot ergaben, daß die bisher in Stuttgart gültigen Vorschriften über den Wassergehalt des Brotes (Weißbrot höchstens 45%, Schwarzbrot höchstens 48%) sich nicht aufrecht erhalten lassen und durch die Vorschrift, daß das Brot gut ausgebacken sein müsse, ersetzt werden sollten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 16. 395—97. 1/10. Stuttgart. Chem. Lab. d. Stadt. Direktor: Dr. BUJARD.) RÜHLE.

H. Lührig, *Über geschwefelte Früchte*. Durch die Ergebnisse der Unterss. von Aprikosen und Prünellen wird gezeigt, daß die Verteilung der SO_2 sowohl in einem Probestück an und für sich, als auch in den einzelnen Packstücken einer gleichartigen und gleichhaltigen Sendung sehr verschieden sein kann, und wie wenig berechtigt eine Maßnahme wäre, die, gestützt auf einen einzelnen Befund, ein Ver-

füguungsrecht über eine ganze Sendung beanspruchte. (Pharm. Zentralhalle **49**. 851 bis 854. 15/10. Breslau. Chem. Unters.-Amt der Stadt.) HEIDUSCHKA.

Otto Mezger und Karl Fuchs, *Beitrag zur Kenntnis des Hagebuttenmarks*. Das von Kernen und Haaren befreite Fruchtfleisch wird mit Wein oder W. angefeuchtet u. 4—6 Tage zum Gären aufgestellt. Die danach weich gewordene M. wird durch ein Drahtsieb getrieben und das erhaltene Mark mit gleichen Teilen Zucker verkocht (Hägenmark). Die Ausbeute an Mark schwankte (nach Abzug des zugesetzten W. oder Weines) von 140—181 g auf 1 l entkernter Früchte. 5 selbst hergestellte, noch nicht mit Zucker verkochte Markproben enthielten %: W. 73,52 bis 81,65, wasserunl. Stoffe 5,20—7,68, wasserlöslichen Extrakt 13,15—18,80, Invertzucker 2,41—2,82, Rohrzucker 1,21—2,61, Gesamtsäure als Äpfelsäure 1,25—2,05, flüchtige S. als Essigsäure 0,02—0,03, Mineralstoffe 1,21—1,55, Alkalität (ccm n-Alkali) der Asche 14,21—18,20. Die Zubereitung des Marks geschah in 4 Fällen mit W., in einem Falle mit Wein; ein Einfluß des letzteren auf die Zus. des Marks war nicht zu erkennen. Markproben des Handels (8 Stück) waren etwas wasserreicher (82,00—84,87% W.). Die Unters. der Proben geschah nach LUDWIG (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **13**. 5; C. **1907**. I. 836). Die nach BAIER und NEUMANN (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **13**. 675; C. **1907**. II. 360) berechneten Verhältniszahlen schwankten innerhalb verhältnismäßig enger Grenzen, und zwar für:

	Selbstbereitetes Mark	Handelsware
Mineralstoffe: Alkalität = 1:	11,65—12,31	12,39—13,46
Wasserunl. Extrakt: wasserlöslichem, zuckerfreiem Extrakte = 1:	1,66—1,96	1,67—1,99
Alkalität: Wasserunlöslichem = 1:	0,36—0,44	0,28—0,36
Summe der beiden letzten Verhältniszahlen .	2,03—2,36	2,01—2,34

Die entsprechenden für Pflaumen- und Äpfelmark sich ergebenden Zahlen weichen wesentlich von obigen ab, so daß Verfälschungen des Hägenmarks mit beiden sich erkennen lassen; die Prüfung u. Mk. (vgl. Original) wird den analytischen Befund sicherstellen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **16**. 390 bis 395. 1/10. Stuttgart. Chem. Lab. d. Stadt. Direktor: Dr. BUJARD.) RÜHLE.

Charles Arragon, *Über eine neue Verfälschung des Fenchels*. Fenchelproben erwiesen sich wiederholt mit fremden Samen (havarierte Weizenkörner, Mohn- und Wickensamen) u. gelben Steinchen, die aus mit Eisenerocker gelbgefärbten Marmorstückchen bestanden, verfälscht. Eine Probe bestand aus 72,3% Fenchelkörnern, 16,7% fremden Samen, 10,5% gelben Steinchen. Von den Fenchelkörnern war außerdem ein großer Teil extrahiert (nach JUCKENACK und SENDTNER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **2**. 69 und 329; C. **99**. I. 545), sowie gespalten und taub. Die chemische Zus. reiner Ware ist stärkeren Schwankungen unterworfen, als sie von JUCKENACK und SENDTNER (l. c.) beobachtet worden sind. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel **16**. 400—2. 1/10. Basel. Lab. d. Verbandes Schweizerischer Konsumvereine.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

L. Brieger und Joh. Trebing, *Über die antitryptische Kraft des menschlichen Bluteserums, insbesondere bei Krebskranken*. Mit Hilfe der MÜLLER-JOCHMANNschen Rk. (Münch. med. Wchschr. **53**. 1393. 1552; C. **1906**. II. 807, 808) fanden Ver-

fasser, daß das Blutserum einer größeren Anzahl von Carcinomatösen antifermmentatives Vermögen besitzt. Sie vermischten je 1 Platinöse des zu untersuchenden Serums mit je $\frac{1}{3}$ –10, sogar 20 Platinösen der 1%igen Trypsinlg. und brachten von dieser Mischung 6–8 Ösen getrennt auf eine Serumplatte (Blutserum + traubenzuckerhaltige Bouillon), die dann 21 Stdn. lang bei 55° gehalten wurde. Normales Serum besitzt nur so viel Hemmungskraft, um noch bei der 3-fachen Menge der 1%igen Trypsinlg. jegliche Dellenbildung auf der Platte auszuschalten; deutliche Rk. trat erst bei 1 : 4 und in sehr wenigen Fällen selbst noch bei 1 : 6 auf. Bei Füllen von Tumoren nicht krebsartiger Natur bewegten sich die Rkk. innerhalb der Grenzen, welche man als n. ansehen muß. Phthisiker zeigten zum Teil herabgesetzte, zum Teil n. Bluthemmung. Außerdem wurde das Serum von Nephritikern u. Lueskranken untersucht. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1041–44. 1/6. Berlin. Hydrotherapeut. Anst. d. Univ.) PROSKAUER.

von Bergmann und Kurt Meyer, *Über die klinische Bedeutung der Antitrypsinbestimmung im Blute.* Vf. bestimmen den *Antitrypsin Gehalt des Serums* mittels einer bisher noch nicht veröffentlichten Methode von Fuld. Die Verdauungswrkg. des Trypsins wird bei derselben nachgewiesen, indem man es auf die Lsg. eines gut charakterisierten Eiweißkörpers, des Caseins, einwirken läßt. Ist die Verdauung vollständig, so bleibt die Lsg. beim Ansäuern klar, da die Verdauungsprodd. des Caseins in saurer Lsg. nicht gefällt werden; ist noch unverdautes Casein vorhanden, so wird die Lsg. trübe. Eine Antitrypsinwrkg. des Serums kommt dadurch zum Ausdruck, daß eine Trypsindosis, welche eine bestimmte Menge von Casein zu verdauen vermag, nach Zusatz von Serum hierzu nicht mehr imstande ist. Die quantitative Abschätzung wird dadurch möglich, daß, wie bei der hämolytischen Methodik, eine Reihe angesetzt wird; zu gleichen Mengen Caseinlg. (1 g Casein in 100 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH gel., mit $\frac{1}{10}$ -n. HCl gegen Lackmus neutralisiert, mit 0,85% NaCl versetzt und auf 500 ccm verdünnt) und Serum werden steigende Mengen Trypsinlg. gebracht. Nach $\frac{1}{3}$ -stünd. Verdauung im Brutschrank erkennt man beim Ansäuern der Proben, in welcher derselben noch unverdautes Casein vorhanden ist, und welche Trypsinmengen daher in ihrer Wrkg. durch das Serum gehemmt wurden. — Die zum Ansäuern benutzte S. besteht aus 5 ccm Essigsäure in 45 ccm A. und 50 ccm W.; die Trypsinlg. wird aus 0,5 g Trypsinum purissimum GRÜBLER in 50 ccm 0,85%ig. NaCl-Lsg. unter Zusatz von 0,5 ccm n. Soda-lsg. bereitet; das ganze wird mit der Kochsalzlg. auf das 10-fache verd. Zuerst wird die Wirksamkeit der Trypsinlg. mit fallenden Mengen und mit je 2 ccm Caseinlg. festgestellt.

Bei ihren Verss. fanden Vf. das Verhältnis zwischen n. und pathologischen Antitrypsinmengen zahlenmäßig übereinstimmend mit den von BRIEGER u. TREBING angegebenen (vgl. vorstehendes Referat). Jedoch scheint die von letzteren angewandte Verdauungstemperatur von ca. 57° nicht gleichgültig für Trypsin und Antitrypsin, da beide bei 58° eine erhebliche Abschwächung erfahren, die aber nicht parallel verläuft, so daß bei längerer Versuchsdauer eine Verschiebung im Verhältnisse von Trypsin zum Antitrypsin eintritt. Man darf also bei der Methode von JOCHMANN-MÜLLER, nach welcher BRIEGER u. TREBING arbeiteten, die absoluten Werte nicht ohne weiteres miteinander vergleichen.

Vf. besprechen die Verwertung der Resultate für differential-diagnostische Erwägungen. — Eine *antipeptische Wirkung des Serums* tritt erst bei weit größeren Serum mengen in die Erscheinung und ist vielleicht auf das Serumeiweiß zurückzuführen; sie geht mit der antitryptischen nicht parallel und weist geringere Schwankungen auf. Die Verss. mit Pepsin lassen ferner den Schluß zu, daß die antitryptische Wrkg. nicht die Teilerscheinung einer allgemeinen Fermenthemmung

ist. So fehlt sie anscheinend auch gegenüber der *Diastase*. Nach allem scheint es, daß die antitryptische Wrkg. spezifisch auf das Trypsin eingestellt ist. Es liegt nahe, in dem *proteolytischen Krebsferment*, das ja von verschiedenen Autoren nachgewiesen wurde, das Antigen zu suchen. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1673—77. 14/9. [10/8.] Berlin. II. Med. Klin. d. Charité.)
PROSKAUER.

Pharmazentische Chemie.

George Lunan, *Bemerkung über Ameisensäure und einige ihrer Salze*. Vf. hat die im Handel befindliche Ameisensäure u. ihr Ca-, Li-, K-, Na- u. Strychninsalz $C_3H_5N_3O_2 \cdot HCOOH, 2H_2O$ untersucht, sie besitzen den nötigen Reinheitsgrad. Das *Strychninsalz* kommt auch wasserfrei vor und ist dem wasserhaltigen vorzuziehen. Ferner bespricht er die Art u. Menge ihrer Darreichung. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 339—40. 19/9.)
HEIDUSCHKA.

H. Ribaut, *Abnahme des Alkaloidgehaltes der Solaneenextrakte während ihrer Aufbewahrung*. BRUNET hatte bereits vor einigen Jahren (Diss. Toulouse 1904) an einigen von ihm selbst im Lab. des Vf. hergestellten Solaneenextrakten durchweg eine wenn auch nur geringe Abnahme des Alkaloidgehaltes im Laufe von 5 Monaten festgestellt. Etwa 4 Jahre später hat Vf. die gleichen Extrakte, die in der im Apothekenbetrieb üblichen Weise aufbewahrt worden waren, nach dem seiner Zeit von BRUNET benutzten Verfahren auf ihren Alkaloidgehalt untersucht und folgendes gefunden. Im Laufe von 4 Jahren hatte der Alkaloidgehalt von 4 Belladonnaablätterextrakten um 3, 45, 22 und 3%, derjenige eines Hyoscyamusblättereextraktes um 69%, derjenige von 2 Stramoniumblättereextrakten um 31 und 8%, derjenige von 4 Belladonnawurzelextrakten um 4, 3, 1 und 12% und derjenige von 3 Hyoscyamussamenextrakten um 19, 25 und 24% abgenommen. Vf. glaubt, die Abnahme des Alkaloidgehaltes auf die Wirkung von Mikroben oder Schimmelpilzen zurückführen zu müssen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 495—503. Sept. Toulouse.)
DÜSTERBEHN.

Arthur Meyer, *Zum Artikel „Flores Koso“ des Arzneibuches und eine neue Methode der quantitativen mikroskopischen Analyse*. Unter *Kosoblüten* versteht das D. A. B. die nach dem Verblühen gesammelten, getrockneten weiblichen Blütenstände von *Hagenia abyssinica* samt deren Vorblättern. Im Kosoblütenpulver sollen weder Pollenkörner, noch Bruchstücke von Tracheen, welche weiter als 0,002 mm sind, vorhanden sein. Die gegenwärtig im Handel befindliche, sogen. abgestreifte Ware besteht indessen nicht aus reinen weiblichen Blüten mit ihren Vorblättern, sondern enthält außerdem männliche Blüten, Blütenstandsachsen und Blattreste. Die Forderung des D. A. B., daß das Pulver frei von Pollenkörnern sei, ist eine zu weitgehende, und die Forderung, daß im Pulver nur Bruchstücke von Tracheen von nicht mehr als 0,002 mm Weite enthalten sein dürfen, unerfüllbar, da die Zahl 0,002 ein Druckfehler und 0,02 gemeint sein dürfte. Auf Grund der von ihm mit Hilfe des „Suchtisches“ (Die Grundlagen und Methoden der mkr. Unters. von Pflanzenpulvern, Jena 1901) ausgeführten, quantitativen mkr. Unterss. verlangt Vf., daß das Kosopulver in 1 mg nicht mehr als 200 Pollenkörner enthält, u. daß die Breite der im Pulver vorkommenden Tracheen 0,018 mm nicht überschreitet. (Arch. der Pharm. 246. 523—40. 28/9.)
DÜSTERBEHN.

Arthur Meyer, *Zu Ernst Gilg: „Welche Strophantusart verdient in das neue Arzneibuch aufgenommen zu werden?“* (Vgl. Arch. der Pharm. 245. 351; C. 1907.

II. 1439 und GILG, S. 627.) Vf. wendet sich gegen die Ausführungen GILGS und stellt nochmals seine Argumente für die Beibehaltung der Kombedroge und gegen die Aufnahme der Hispidusdroge in das Arzneibuch zusammen. (Arch. der Pharm. 246. 541—45. 28/9.) DÜSTERBEHN.

David Hooper, *Charas von indischem Hanf*. Vf. beschreibt eingehend die Gewinnung, die Handelsverhältnisse u. die Handelsorten von Charas. Als Hauptverfälschungsmittel werden nach AITCHISON die mehligten Hüllen der Früchte von *Elaeagnus hortensis* angetroffen. Des weiteren gibt Vf. eine Zusammenstellung der Untersuchungsergebnisse einer Anzahl verschiedener Sorten, u. zwar sind darin der Alkoholextrakt (22—48,1%), die vegetabilische Substanz (11,3—52%), 1. Asche (7,9 bis 23,9%), Sand (3—39,3%), flüchtige Stoffe (3,1—12,7%) angegeben. Der N-Gehalt hängt nicht von der Qualität ab; er scheint der Menge der vorhandenen unl. vegetabilischen Substanzen zu entsprechen. Die Rkk. auf Alkaloide traten bei Zubereitungen von Charas, wenn sie überhaupt erhalten wurden, nur ganz schwach auf. Die Jodzahlen (vgl. 650) der alkoh. Extrakte von 3 Proben waren 234, 231, 233, an Unverseifbarem enthielten diese Extrakte 87,6, 84,4, 83,5%, die Jodzahlen dieser unverseifbaren Substanzen waren 183, 184, 179. Die chemische Prüfung verschiedener Charasproben zeigte, daß systematische Verfälschungen nicht vorkommen. — Durch die Verss. EVANS wurde festgestellt, daß nur das Amritsarcharas dem Bengalyanja in der physiologischen Wrkg. gleichkommt, alle anderen Proben zeigten einen geringeren Wert. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 347—49. 19/9.) HEIDUSCHKA.

J. Theodore Cash, *Die Merkmale und Wirkungen der Samen von Omphalea megacarpa (diandra), Omphalea triandra und Garcia nutans (Trinidad)*. Nach einer botanischen Beschreibung dieser Samen teilt Vf. die Resultate seiner Verss. in bezug auf ihren Wrkg. mit: Die Samen von *Omphalea* und die daraus gewonnenen Öle wirken ohne unangenehme Nebenerscheinungen abführend. Die Samen von *Garcia nutans* haben auch drastische Eigenschaften, doch scheinen sie einen schädlich wirkenden Stoff zu enthalten und müssen daher mit Vorsicht gebraucht werden, das Öl davon könnte nur Verwendung finden, wenn es sich frei von schädlichen Stoffen herstellen ließe. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 351—52. 19/9.)

HEIDUSCHKA.

F. Blatz, *Nochmals über stark wasseraufnahmefähige Vaselinealben*. Vf. polemisiert gegen RUNGE (S. 1121), er stellt fest, daß *Oetosan* neutral reagiert u. gleich dem Eucerin eine ideale Grundlage für Kühlalben ist. (Pharm. Zentralhalle 49. 811—13. 1/10. Frankfurt a. M.)

HEIDUSCHKA.

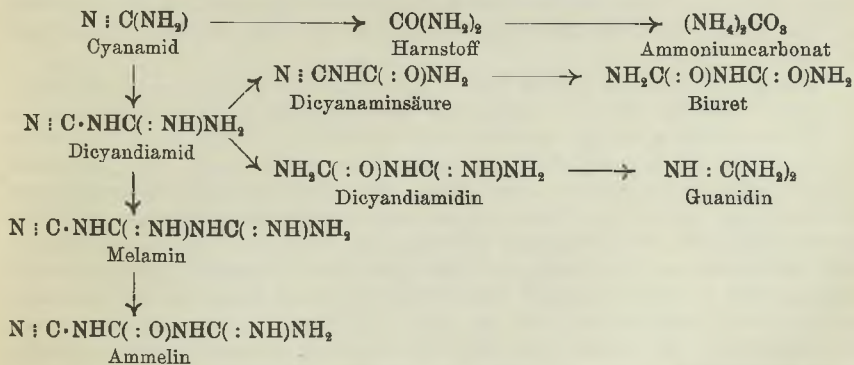
Agrikulturrechemie.

Masaniello Cingolani, *Untersuchungen über den Denitrifikationsprozeß*. In Fortführung der Unterss. von AMPOLA über die Denitrifikation im Boden hat Vf., ausgehend von einer Fl., enthaltend 100 g W., 0,3 g NaNO_3 und 5 g frische Kalbsfaeces, das Verschwinden der HNO_3 feststellen u. 2 Mikroorganismen aus der Klasse der Kokkobakterien isolieren können. Vf. beschreibt eingehend diese beiden Bakterien, *Bacillus porticensis denitrificans* α und β , die gleichzeitig beide zugegen sein müssen, um in einer Nitrat enthaltenden Kulturlsg. HNO_3 völlig zu zerstören. *Bac. porticensis denitrificans* β greift die HNO_3 an unter Reduktion zu HNO_2 , gegen die er indifferent ist, während *Bac. porticensis denitrificans* α , anscheinend ohne Einw. auf HNO_3 , HNO_2 unter Entw. von freiem N zerlegt. Vf. folgert aus seinen Verss. weiter, daß bei dem Übergang von HNO_3 in freiem N NH_3 als

Zwischenprod. auftritt, so daß also der freiwerdende N der Zers. des gebildeten Ammoniumnitrits zuzuschreiben wäre. Diese Annahme wird noch dadurch bestätigt, daß die Denitrifikation sich in einer sehr kurzen Zeit in fast stürmischer Weise vollzieht, wenn man an Stelle von NaNO_2 oder KNO_2 in der Kulturfl. NH_4NO_2 anwendet. Der Denitrifikationsvorgang ist also völlig umgekehrt wie die Nitrifikation. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 530—40.)
ROTH-Cöthen.

Marco Soave, *Über den Mechanismus der Einwirkung von in der Landwirtschaft angewandtem Gips. Betrachtungen und vorläufige Versuche.* Vf. geht zunächst ausführlich mit eingehender Literaturangabe auf die verschiedenen Ansichten über die Wrkg. des Gipses ein und berichtet dann über vorläufige eigene Verss., die mit Erde allein, mit Erde + Gips, Erde + Blut, Erde + Blut + Gips, Erde + Ammoniumsulfat, Erde + $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ + Gips unter der Praxis möglichst entsprechenden Verhältnissen ausgeführt wurden. Bei diesen Verss. wurde eine spezifische Wrkg. des Gipses kaum beobachtet; auch von einer das Kalium l. machenden Wrkg. kann kaum beim Gips die Rede sein. Immerhin sind weitere Verss. noch zur Aufklärung der Gipswrkg. erforderlich. In einem Anhang bespricht Vf. die *kolloidalen Eigenschaften des Tonbodens*. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 473—506.)
ROTH-Cöthen.

C. Ulpiani, *Über die vermeintliche ammoniakalische Gärung des Cyanamids.* Gegenüber LÖHNIS vertritt Vf. auch weiter die Ansicht, daß das Cyanamid an sich unangreifbar von Bakterien ist, und daß es nur insoweit ammoniakalisiert werden kann, als es sich im KOCHSchen Ofen oder im Erdboden in ein ammoniakalisierbares Prod. umwandelt. Vf. wendet sich gegen die Theorien von LÖHNIS und berichtet über eigene Verss. Danach enthält frisch bereiteter Kalkstickstoff ohne Zweifel seinen N in Form von Calciumcyanamid. Sich selbst überlassen und den Atmosphärien ausgesetzt, erleidet der Kalkstickstoff eine langsame Umwandlung, durch welche das *neutrale Calciumcyanamid*, CaCN_2 , sich umwandelt in *saures und basisches Calciumcyanamid*, in *Calciumcyanamidcarbonat*, in *Harnstoff*, *Dicyandiamid*, *Calciumaminodicyanat* und wahrscheinlich noch in *Melamin*, $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$, und *Ammelin*, $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}$. Diese Umwandlung vollzieht sich bei Behandlung des Düngers mit sd. W. sehr rasch, in wenigen Stunden. Bei der Best. des N im Kalkstickstoff erhielt Vf. bei Anwendung der DUMASSchen Methode durchweg niedrigere Werte, als mit



der KJELDAHLSchen, u. zwar waren die Differenzen um so größer, je frischer der Dünger war. Wahrscheinlich zeigt diese Differenz die Menge des noch vorhandenen neutralen Calciumcyanamids, CaCN_2 , an, das der Verbrennung nach DUMAS ent-

gehen kann. Ein Bild von den Umwandlungen des Cyanamids gibt die obenstehende Tabelle.

Als Gesamtergebnis seiner Unterss. folgert Vf., daß *Cyanamid* einerseits in biologischer Hinsicht giftig für die *Pflanzen* und unangreifbar für die Bakterien ist, andererseits aber in chemischer Beziehung ein labiles Molekulargebilde ist. Es vermag sich in doppelt verschiedener Hinsicht unter bestimmten Bedingungen umzuwandeln, entweder in Hydrations- oder Polymerisationsprodd., in Harnstoff oder in Dicyandiamid. Diese beiden Umwandlungsprodd. sind ammoniakalisierbar, der Harnstoff rasch, das Dicyandiamid langsam. Beide Prodd. sind für die Vegetation unschädlich, wenigstens in den landwirtschaftlich in Betracht kommenden Gaben, und bewirken eine völlige Entgiftung des Kalkstickstoffs. Jedenfalls wird dadurch das Problem des Kalkstickstoffs noch komplizierter. Man wird in der Zukunft genau den landwirtschaftlichen Wert der beiden Umwandlungsprodd. des Cyanamids bestimmen müssen, ferner das Verhältnis, in dem sich diese Verbb. entwickeln, und die Möglichkeit ins Auge fassen, den einen oder anderen Vorgang zu begünstigen. Wegen des übrigen Inhalts der umfangreichen Abhandlung sei auf das Original verwiesen. (Gazz. chim. ital. 38. II. 358—417. 1/10. [31/7.] Portici. Agrikulturchem. Vers.-Stat.)

ROTH-Cöthen.

Arnold Buschmann, *Untersuchungen über den Einfluß der Ernährung auf die Milchsekretion des Rindes*. (Unter Mitwrkg. von O. Girgensohn und Fr. Ferle.) Vf. hat in ähnlichen Verss. wie v. KNIERIEM u. BUSCHMANN (Landw. Jahrb. 36. 185 u. 241; C. 1907. II. 835 u. 836) die Wrkg. von *Cocoskuchen*, *Sonnenblumenkuchen*, *Weizenkleie* und *Baumwollsaatkuchen* studiert. Das Hauptergebnis dieser Verss. ist folgendes: Wird ein bestimmtes, für die Milchbildung unerläßliches Maß an Eiweiß im Futter der Milchkuh nicht unterschritten, so folgt bei einer Veränderung der Nährstoffgabe der Ertrag in erster Reihe der gesamten produktiven Wrkg., bezw. dem Stärkewert der Ration; eine einseitige Mehrzufuhr an Eiweiß liefert nicht mehr Milch und Milchbestandteile, als die gleiche Stärkewertmenge in Form von N-freien Stoffen. Vf. hält ferner nach den beobachteten Veränderungen im Fettgehalt der Milch (besonders die Baumwollsaatkuchen wirkten günstig auf den Fettgehalt) den Schluß für berechtigt, daß auch den sogen. spezifischen Nebenwrkgg. der Futtermittel ein Einfluß auf die Gesamtwrkg. zuzuschreiben ist. Auch scheint die mehr oder weniger reichliche Fütterung für den Grad des Einflusses gewisser Futtermittel auf die Veränderungen in der Zus. der Milch maßgebend zu sein.

Hieran anschließende Studien über den Einfluß der Futtermittel auf das *Butterfett* haben wiederum erkennen lassen, daß die Konstanten der Butterfette von denen der Futtermittelfette deutlich abhängig sind, so daß ein direkter Anteil der Futtermittelfette an der B. des Butterfettes angenommen werden muß. Die Beschaffenheit, insbesondere die Konsistenz der *Butter*, hängt wesentlich von den verabreichten Futtermitteln, bezw. ihren Fetten ab und läßt sich durch Beifütterung geeigneter Futtermittel nach einer bestimmten Richtung hin verändern. Die FF. der Butterfette laufen mit der Konsistenz der zugehörigen Butter innerhalb gewisser Grenzen nicht parallel u. lassen jedenfalls keinen Schluß auf die Konsistenz zu. Bei allen hierauf bezüglichen Unterss. muß die *Best. der Konsistenz* daher gesondert vorgenommen werden. Vf. bedient sich hierzu eines in einer senkrechten Hülse stehenden, unten zugespitzten, oben mit Schale für Gewichte versehenen Glasstabes, der so weit belastet wird, bis er 1 cm tief in das in einem Gefäß befindliche Fett bei bestimmter Temp. eindringt. (Landw. Jahrb. 37. 899—959. 21/9. Versuchsfarm Peterhof bei Riga.)

MACH.

Ostertag und Zuntz, *Nachtrag zu den Untersuchungen über die Milchsekretion des Schweines.* (Vgl. Landw. Jahrb. 37. 201; C. 1908. I. 1642.) Vf. besprechen zwei von ihnen übersehene Arbeiten über die Milch des Schweines. (Landw. Jahrb. 37. 1051—52. 21/9.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. J. Strutt, *Helium und Radioaktivität in seltenen und gewöhnlichen Mineralien.* Man nahm bisher an, daß He sich nur in den eigentlich radioaktiven, d. h. U-, bezw. Th-haltigen Mineralien findet. Der Vf. hat eine große Reihe seltener und gewöhnlicher Mineralien auf ihren Gehalt an He untersucht u. ist dabei zum Schluß gekommen, daß He ein fast allgemeiner Bestandteil der Mineralien ist; das Spektrum des Ar konnte ebenfalls in fast allen Fällen beobachtet werden, so daß wahrscheinlich mit verfeinerten Untersuchungsmethoden auch dieses Gas als beständiger, nicht aus der Luft stammender Begleiter der Mineralien isoliert werden kann. Das He verdankt seine Ggw. in den Mineralien deren Gehalt an Radium, bezw. Uran (manchmal auch Thor), und es zeigte sich, daß die Menge des He in den meisten Fällen den Mengen des anwesenden Ur und Ra entspricht. Natürlich hängt die Heliummenge auch von der Zeit ab, die seit der B. der betreffenden Mineralien verflossen ist. Auch ist es nicht sicher, ob alles in den Mineralien gebildete He vollständig in den Mineralien geblieben ist.

Die zur Unters. gelangenden Mineralien werden bis zur Rotglut erhitzt, u. die entweichenden Gase von H, CO, N etc. befreit. Das He wird nach DEWAR isoliert.

Die erhaltenen Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Aus ihnen geht hervor, daß nur in einem Fall die Radioaktivität nicht den hohen Gehalt an He zu erklären vermag, nämlich beim *Beryll*, der möglicherweise ein noch unbekanntes Element enthält.

Die Ansicht einer allgemeinen Radioaktivität ist nach den Unterss. des Vf. nicht haltbar.

Die vulkanischen Gesteine und allgemein die Silicate enthalten kleine Mengen Argon. Der Ar-Gehalt ist aber, besonders bei den andern Mineralien, so klein, daß er vernachlässigt werden kann; das Ar scheint also nicht aus radioaktiver Materie zu stammen, sondern aus der Atmosphäre aufgenommen worden zu sein.

Neon ist in einigen Gesteinen vulkanischen Ursprungs beobachtet worden (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 79. 437). Die experimentellen Schwierigkeiten sind in diesen Fällen aber sehr groß, da z. B. eine geringe Menge Luft hinreicht, um deutlich das Spektrum des Ne zu erzeugen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 80. 572—97. 20/6. [23/4.]; Le Radium 5. 202—11. 7/5.) BLOCH.

Hans Leitmeier, *Beiträge zur Kenntnis des Verhältnisses zwischen Quarz, Chalcedon und Opal.* Vf. stellte in folgender Weise Lösungsverss. an: 1 g mittel-fein gepulverte Substanz wurde 5 Stdn. lang mit 60 ccm 50%iger KOH auf 80° erhalten, das verdunstende W. wurde erneuert. Hierauf wurde die KOH abgossen, der Rückstand noch 3 mal mit KOH übergossen u. dann erst mit W. ausgewaschen und filtriert. Die Resultate siehe unten. Nach denselben ist die Löslichkeitsreihe Quarz, Chalcedon, Opal nicht stichhaltig (siehe in der Tabelle 2 und 6). Am einfachsten scheint die Annahme zu sein, daß Quarz und Chalcedon verschiedene Varietäten desselben Minerals sind, u. letzterer nie Opal enthält. Opal von White Cliffs gab bei 12-stdg. Kochen in W. 0,22% SiO₂ in Lsg., der Chalcedon von den Färörern nur unwägbare Spuren. Genetisch scheint zu gelten, daß von Chalcedon und Quarz der erstere allemal zuerst entsteht, jener aber nie in diesen übergeht,

wonach sich auch beide als fixe Typen ein und desselben Minerals ergeben. Der Opal erscheint dann als gallertartige Ausscheidung, als Gel, dem jede selbständige Zus. fehlt und keine konstante Eigenschaft zukommt. Bezüglich des Kaschelung meint Vf., daß dieser Sammelname Mineralien zusammenfaßt, die teils dem Chalcedon, teils dem Opal angehören, vielleicht Übergangsglieder der gallertigen zur faserigen Kieselsäure:

Mineral	D.	H ₂ O bei 90°	H ₂ O als Glühverl.	Löslichkeit bei 5-stdg. Einw. von KOH-Lsg. 1 : 2 bei 85°
1. Quarz von Rauris	2,613	—	(0,22%)	7,23%
2. Chalcedon von Weitendorf . .	2,608	—	1,50 „	76,02 „
3. Derselbe ohne Wasser	—	—	—	53,10 „
4. Chalcedon von den Färöern . .	2,591	0,10%	1,02 „	42,30 „
5. Kaschelung von den Färöern . .	2,370	0,25 „	1,35 „	54,49 „
6. Opal von Waltsch	2,177	34 „	3,04 „	56,68 „
7. Opal von White Cliffs	2,121	2,40 „	6,23 „	100 „
8. Derselbe ohne Wasser	—	—	—	82,34 „

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 632—38. 15/10. Graz.)

ETZOLD.

Charles Palache und C. H. Warren, *Kröhnkit, Natrochalcit (ein neues Mineral) und andere Sulfate aus Chile*. Aus auflässigen Kupferminen im Distrikt Chuquicamata (Provinz Antofagasta) wurde erhalten: Kröhnkit, Natrochalcit, Blödit, Brochantit, Atacamit, Chalcanthit, Copiapit, Botryogen, Sideronatrit, Halit und Gips. Am häufigsten ist der *Kröhnkit*, derselbe bildet teils Gruppen matt grünblauer, oktaedrischer Krystalle, teils tritt er in Gestalt blaßblauer Einzelkrystalle oder faseriger Aggregate auf, teils auch bildet er feste, dunkelvitriolblaue Krusten. Die Spaltbarkeit ist vollkommen nach {010}, gut nach {011}, Härte fast 3, D.⁴ 2,061. Zus. 1, demnach die Formel $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Mineral ist nächst Atacamit das älteste der oben aufgeführten, enthält gelegentlich Einschlüsse von Copiapit, Brochantit u. Atacamit, mit anderen Mineralien tritt es nicht vergesellschaftet auf. — Die neue Spezies *Natrochalcit* ist glänzend smaragdgrün u. bildet entweder Einzelkrystalle oder Krusten von monoklinen Pyramiden (1,423 : 1 : 1,214, $\beta = 61^\circ 17' 30''$). Vollkommene basale Spaltbarkeit, Härte 4,5, D. 2,33. Zus. 2. Formel $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cu}_4(\text{OH})_2(\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das W. entweicht allmählich bei über 150°, zwischen 350° und Rotglut tritt Zers. ein. Das Mineral vertritt den *Kröhnkit*, tritt nicht mit ihm zusammen auf. — *Blödit*, Zus. 3, Formel $\text{MgSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

	CuO	MgO	Na ₂ O	SO ₃	H ₂ O	Unl.	Cl	Summe
1.	23,25	—	18,89	47,60	10,72	—	—	100,46
2.	41,95	—	8,44	42,10	7,70	0,70	0,05	100,94
3.	—	12,00	18,20	47,49	21,60	0,50	—	99,70.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 342—48. Okt. Cambridge.)

ETZOLD.

A. Bukovský, *Kuttenberger Serpentinmineralien*. Es werden 13 Analysen gegeben, und zwar von dunkelgrünem Serpentin, apfelgrünem, dichtem Serpentin, Pikrolith, Pikrophyll, faserigem Serpentin und *Gymnit*. Im letzteren ist das Verhältnis $\text{SiO}_2 : \text{MgO} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 4 : 5$, die Formel wäre also $\text{Mg}_4\text{Si}_5\text{O}_{10} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, oder nach dem Verhalten des W. $\text{H}_4\text{Mg}_4\text{Si}_5\text{O}_{19} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, da von den 20,92% H₂O 7,35 im Exsiccator, 6,34 bei 100°, 7,23 über 100° abgehen. (Programm Realschule Kuttenberg 1906. 22 S.; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 403—4. 22/9. Ref. SLAVÍK.) ETZOLD.

Frederick Leslie Ransome, *Apatitminette aus dem nordöstlichen Washington*.

Das dunkelgrüngraue von HILLEBRAND analysierte Ganggestein besteht aus vorherrschendem, blättrigem Biotit und einer poikilitischen Grundmasse von Feldspat (Orthoklas und Albit), Biotit, Pyroxen (diopsidähnlicher Augit), Apatit, Titanit, sowie wenig Pyrit und Magnetit. Die Analyse fällt besonders durch ihren hohen P_2O_5 -Gehalt auf, sind doch unter den von WASHINGTON zusammengestellten 2112 Gesteinsanalysen nur 2, die über 3% P_2O_5 aufweisen, aus diesem Grunde wird das Gestein Vertreter der neuen Unterordnung *Washingtonose* im amerikanischen System und steht dem Wyomingit u. Shonkinit am nächsten. Bis jetzt lag keine Minettenanalyse vor, die der des Wyomingit vergleichbar gewesen wäre.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	H ₂ O—	H ₂ O+
41,57	9,75	4,06 ¹⁾	4,47 ¹⁾	8,65	11,10	1,57	6,10	1,54	2,30
TiO ₂	ZrO ₂	CO ₂	P ₂ O ₅	Cl	F	Cr ₂ O ₃	NiO	MnO	BaO
2,36	0,02	1,24	4,05	0,04	0,23	0,04	0,02	0,25	0,44
SrO	Li ₂ O	V ₂ O ₅	FeS ₂	Summe	ab	O = F, Cl	Summe		
0,11	Spur	0,04	0,06	100,01		0,11	99,90		

¹⁾ Nicht auf den Einfluß von V₂O₅ korrigiert.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 337—41. Oktober.)

ETZOLD.

G. Gallo, *Radioaktivität der Gesteine in der Gegend der Zufahrtlinien zum Simplon*. Die Apparatur wird beschrieben. Der Vf. arbeitet mit 100 g feingepulverte Substanz und gibt die Aktivität in Volt pro Stunde an. Die erste Gruppe von Mineralien (Kalk, Dolomit, Gips) ist so gut wie inaktiv. Am aktivsten sind gneisartige Gesteine, die zu der Gruppe der granitischen eruptiven Magmen gehören. Die Radioaktivität ist meist von dem V. gewisser Mineralien, wie Titanit u. Zirkon, begleitet. Pyritische, schwach goldhaltige Gesteine sind ebenfalls etwas radioaktiv, doch ist es unsicher, ob die Radioaktivität von den Sulfiden selbst oder von der Gangart, die sie begleitet (Gneis), herrührt. Auch von DEM BORNE (Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik 2. 142; C. 1905. II. 1006) hatte die aus dem Gneis u. Granit kommenden Quellen am emanationshaltigsten gefunden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 209—14. 6/9.* Rom. Kgl. Ingenieurschule. Lab. f. angew. Chem.)

W. A. ROTH-Greifswald.

John Satterly, *Der Betrag der Radiumemanation in der Atmosphäre*. Zur Ansammlung der in der atmosphärischen Luft von Cambridge vorhandenen *Radiumemanation* kamen 2 Methoden zur Verwendung: 1. die Absorption durch Cocosnußkohle bei gewöhnlicher Temp. in einer später zu erhitzenden Porzellanröhre, und 2. die Kondensation mittels fl. Luft. Beide Methoden führten zu ziemlich übereinstimmenden Werten, doch ergaben sich erhebliche Schwankungen für den Gehalt eines cbm Luft an Emanation. Ein Zusammenhang zwischen diesen Schwankungen und dem Barometerstand und dem Wetter konnte nicht gefunden werden. Im Mittel enthält 1 cbm soviel Emanation, wie mit 10⁻¹⁰ g Radium im Gleichgewicht steht. Diese Emanationsmenge und die entsprechenden Zerfallsprodd. würden etwa 3 Ionen im ccm in der Sekunde erzeugen. Die tatsächlich in der Luft vorhandene Ionenmenge ist aber etwa 10 mal so groß, sie wird also nur zu einem kleinen Teil durch Radiumemanation erzeugt. (Philos. Magazine [6] 16. 584—615. Oktober. [21/5.] Cavendish Lab.)

SACKUR.

A. S. Eve, *Über den Gehalt der Atmosphäre an Radiumemanation in der Nähe der Erdoberfläche*. Die früher begonnenen Messungen wurden vervollkommenet und

über einen großen Zeitraum ausgedehnt (Philos. Magazine [6] 14. 735; C. 1908. I. 438). Der mittlere Gehalt von 1 cbm Luft an Emanation entspricht einer Radiummenge von $60 \cdot 10^{-12}$ g (in der ersten Mitteilung war $80 \cdot 10^{-12}$ g angegeben worden). Der Gehalt schwankt mit den meteorologischen Bedingungen so stark, daß sich der maximale und minimale Wert wie 7 zu 1 verhalten. Die Temp. selbst scheint keine merkliche Wrkg. auf den Emanationsgehalt auszuüben, dagegen rufen feuchte, regenbringende Winde eine Vermehrung, trockene dagegen eine Verminderung hervor. Dieses Resultat ist leicht zu verstehen, da Feuchtigkeit und niedriger Barometerstand eine Auflockerung des *Erdbodens* und das Entweichen von Emanation begünstigen. (Philos. Magazine [6] 16. 622—32. Oktober. [27/6.] Hornsea.) SACKUR.

F. Bordas und Touplain, *Analyse der in flüssiger Luft nicht zu verflüssigenden Gase der Atmosphäre*. Mit Hilfe des von BORDAS zum Nachweis kleiner Mengen Helium in den Mineralien benutzten App. (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 628; C. 1908. I. 1647) haben Vff. das in fl. Luft nicht zu verflüssigende Gas der Atmosphäre analysiert und gefunden, daß dasselbe aus *Neon* und *Helium* besteht. Es gelang den Vff. hierbei, das Helium vollständig vom Neon zu trennen u. eine Reihe neuer Linien in dem Spektrum des *reinen Neons* aufzufinden. Die Best. der Wellenlängen dieser neuen Linien führte zu folgenden Werten. Im Rot: 7267, 7050, 6943, 6732, 6610, 6572, 6535, 6509, im Orange: 5905, 5890, im Gelb: 5820, 5808, 5765, im Grün: 5750, 5722, 5694, 5659, 5569, 5441, 5407, 5348, 5336. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 591—94. [5/10.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

L. E. Walbum, *Ein neues Albuminimeter*. Das Prinzip des Verf. beruht darauf, daß *Trichloressigsäure* mit *Eiweißlg.* eine Trübung erzeugt; eine solche Trübung, aus einer ganz bestimmten Menge Eiweiß (von Menschenserum) sich ergebend, ist nun durch ein gleich stark getrübbtes Normalglas ein für allemal fixiert. Je nach der größeren Menge Eiweiß, welche in der zu untersuchenden Fl. enthalten ist, muß eine Verdünnung stattfinden, um den gleichen Grad der Trübung zu erreichen, den das „Vergleich-Normalglas“ zeigt. Auf dem zylindrischen Reaktionsgefäß befindet sich eine empirische Teilung, welche die ‰- oder %-Zahlen für Eiweiß angibt. Die Vergleichung der Reaktionsflüssigkeit mit dem Normalglas geschieht in einem kleinen schwarzen Holzrahmen. Ist die Durchsichtigkeit der Fl. bei einem Teilstrich genau die gleiche, wie bei dem Normalglas, so zeigt die Zahl den ‰-Gehalt Eiweiß im Urin direkt an, ist sie aber noch immer geringer, als diejenige des Normalglases, so enthält der Harn mehr als 1‰ Eiweiß. Man wiederholt im letzteren Falle den Vers. mit größeren Mengen Urin, und kann so einen Eiweißgehalt bis zu 10‰ schätzen. (Dtsch. med. Wochenschr. 34. 1728—29. 1/10. Kopenhagen. Staatl. Seruminst.) PROSKAUER.

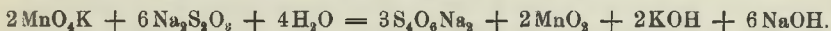
Paul Funke & Co., *Funkes Butterwasserkontrollwage „Perplex“*. Neuer Apparat zur Wasserbestimmung der Butter. Die mittels einer eigens hierfür konstruierten einschenkeligen Wage in einem Schmelzbecher stets in gleicher Menge abgewogene Butter wird vorsichtig geschm. u. bis zur vollständigen Vertreibung des W. erhitzt. Nach kurzem Abkühlen wird der Becher mittels zweier Reitergewichte zurückgewogen. Die Stellung der Reiter auf der Skala des Wagebalkens gibt unmittelbar den %-Gehalt an W. an. Das Verf. ist so genau, daß bei normaler, gut gemischter Butter Unterschiede von einigen $\frac{1}{15}$ ‰ mit dem gewichtsanalytischen Verf. sehr

selten sind. Bezugsquelle ist: PAUL FUNKE & Co., G. m. b. H., Berlin N 4, Chaussee-
straße 10. (Milch-Ztg. 37. 485—86. 10/10.) RÜHLE.

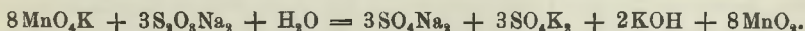
A. Wiegler und Jos. von Sury, *Ein neuer Apparat zur raschen Bestimmung des Wassergehalts in Butter und Margarine*. Eine in einem Al-Tiegel abgewogene stets gleiche Menge Substanz wird durch sorgfältiges Erhitzen von W. befreit und zurückgewogen. An der eigens konstruierten Wage ist der %-Gehalt an W. unmittelbar abzulesen. Der Höchstunterschied mit der Gewichtsanalyse (SOXHLET-scher Glycerintrockenschrank) betrug nur 0,22% (vgl. vorsteh. Referat). (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 403. 1/10. Konstanz. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

J. P. Wuite, „Die Gasanalyse von Anema und von Deventer“ (Chemisch Weekblad 5. 65; C. 1908. I. 1086) ist nur ein besonderer Fall indirekter Analyse. Allgemein ist das Problem in einer früheren Arbeit des Vfs. (Chemisch Weekblad 4. 19) behandelt. (Chemisch Weekblad 5. 623—25. 15/8. [Juli.] Amsterdam. Anorg. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

Kilian, *Über das Verhalten von Thiosulfat zu Permanganat in alkalischer Lösung*. Nach REINIGE (Ztschr. f. anal. Ch. 9. 39) kann man Alkalijodide titrimetrisch bestimmen mittels Permanganat (Oxydation zu Jodat, wenn der Überschuß des Permanganats zurückgemessen wird durch Thiosulfat in alkal. Lsg.; dabei soll Thiosulfat in Tetrathionat übergehen nach:



Nach P. HERMS und nach den vom Vf. veranlaßten Unterss. von LOEFFLER und SAUTERMEISTER wird zur Entfärbung des Permanganats achtmal weniger Thiosulfat verbraucht; letzteres wird nicht zu Tetrathionat, sondern in alkal. Lsg. glatt zu Sulfat oxydiert nach:



(Chem.-Ztg. 32. 1018. 17/10. Freiburg i. B.)

BLOCH.

G. Denigès, *Mikrochemische Reaktionen des Arsens, anwendbar in der gerichtlichen Medizin*. Bei genauer Einhaltung der nachstehend beschriebenen Arbeitsweise erhält man mit Spuren von As_2O_5 -Verbb. und verschiedenen Reagenzien direkt auf dem Objektglas sehr charakteristische Krystalle. Als Reagenzien werden benutzt: Mercurnitrat, Silbernitrat und Magnesiummischung, und zwar das AgNO_3 in 3% ig. Lsg., die entweder 10% Essigsäure oder 20% 7—8fach n. Ammoniakfl. enthält. Man bringt ein Tröpfchen der Arsensäurelsg. von nicht mehr als 5 mm Durchmesser und höchstens 0,025 mg As Gehalt auf einen Objektträger u. verdunstet ihn langsam derart, daß man nur den äußeren Rand desselben vorsichtig über einer Spiritusflamme erhitzt, bis der Durchmesser des Tröpfchens auf etwa $\frac{1}{3}$ zurückgegangen ist. Nunmehr hört man mit dem Erhitzen auf und läßt die M., die von selbst gänzlich eintrocknet, völlig erkalten. Man bringt jetzt mit Hilfe eines 3—4 mm dicken, abgerundeten Glasstabes ein Tröpfchen des Reagens in die Mitte des Rückstandes derart, daß dieses Tröpfchen nicht über den Rand des Rückstandes hinausfließt und einen flachen Meniscus zeigt. Nach kaum 3 Minuten sieht man u. Mk. bei Verwendung von ammoniakalischer Silbernitratlsg. rote hexagonale oder rhombische Krystalle, bisweilen auch Tetraeder, die auch nach dem völligen Eintrocknen der M. noch lange deutlich erkennbar sind und daher als Überführungsbeweis dienen können. Mit dem essigsauren Silbernitratreagens beobachtet man

u. a. sehr häufig dreifach verzweigte, sich von rhombischen Dodekaedern ableitende Krystalle. Bei Anwendung der Magnesiummischung erscheinen Kryställchen von der Form eines X oder farnblättrige Blättchen.

Um die Arsenflecke und -ringe als solche zu identifizieren, löst man sie in einigen Tropfen h. konz. HNO_3 , dampft die Lsg. in einer kleinen Schale vorsichtig fast zur Trockne, setzt von neuem einige Tropfen HNO_3 hinzu, verdampft wiederum und nimmt den Rückstand in 0,1 ccm oder weniger 10%ig. HNO_3 auf. Tröpfchen dieser Lsg. dienen alsdann zur Vornahme der oben beschriebenen Rkk., mit deren Hilfe man sicher weniger als 0,001 mg As nachweisen kann. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 596—97. [5/10.*])
DÜSTERBEHN.

Felix Jacobsohn, *Zur analytischen Bestimmung sauerstoffhaltiger Antimon- und Bleiverbindungen.* (Chem.-Ztg. 32. 984—85. 7/10. — C. 1908. I. 763; II. 1291.)

BLOCH.

G. Gallo u. G. Cenni, *Die elektrolytische Bestimmung des Thalliums und die wahrscheinliche Existenz eines neuen Oxyds dieses Metalles.* Vff. besprechen zunächst die vorhandene Literatur über die Best. von Tl. Verss., Tl als Metall zu bestimmen, verliefen ergebnislos. Als Oxyd (vgl. HEIBERG, Ztschr. f. anorg. Ch. 35. 347; C. 1903. II. 217) läßt sich Tl zweckmäßig in folgender Weise abscheiden: Man löst eine bekannte Menge Thallosulfat in einer CLASSENSCHEN Schale in etwa 100 ccm destilliertem W., fügt etwa 10 cg Oxalsäure hinzu und elektrolysiert die schwach saure Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur mit 3—4 Volt und 0,15—0,2 Amp. unter Anwendung einer Platinscheibe als negativer Elektrode, die mittels einer Wasserturbine oder einem elektrischen Motor in Rotation versetzt wird (etwa 800 Umdrehungen in der Minute). So gelingt einfach und glatt die Abscheidung des Thalliumoxyds an der Anode, schwieriger ist jedoch das darauffolgende Trocknen und Wägen. Stets wurden um etwa 1% zu hohe Werte erhalten, trotzdem das bei 170° getrocknete, unter den obigen Bedingungen abgeschiedene Oxyd nach den Unterss. der Vff. weder W., noch CO_2 , noch Oxalsäure enthält. Auf Grund der Bestst. berechnen Vff. das Verhältnis von Tl, Mol.-Gew. 204, zu Sauerstoff, woraus sich für das hier in Betracht kommende Oxyd das Mol.-Gew. 230,6 ergibt. Danach würde es sich nicht, wie bisher angenommen, um das Oxyd Tl_2O_3 , sondern um das höhere Oxyd $\text{Tl}_3\text{O}_5 = \text{Tl}_2\text{O}_3 + \text{TlO}_2$ handeln (Mol.-Gew. = 230,7, Tl = 204). Dafür spricht auch, daß beim Lösen des elektrolytischen Nd. in verd. HCl sich Cl entwickelt und aus der salzsauren Lsg. sich ein gelbes Salz der Zus. $\text{TlCl}_3 \cdot 3\text{TlCl}$ abscheidet. Über das neue Oxyd sollen weitere Mitteilungen folgen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 276—84. 20/9. Rom. Lab. f. angew. Chem. R. SCUOLA Ingegnieri.)
ROTH-Cöthen.

E. Ebler, *Über die Trennung der Metalle der Schwefelammoniumgruppe.* An Stelle der bisherigen, manchmal nicht immer gute Resultate gebenden Trennungsweisen der $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ -Gruppe empfiehlt Vf. eine neue Methode, welche zuerst in KNÖVENAGEL, Practicum des anorganischen Chemikers, S. 218, als „Wasserstoff-superoxydtrennung“ beschrieben ist. Nach Entfernung der Phosphor-, Fluß-, Borsäure, der komplexen Cyanide und der organischen Substanzen wird unter Zusatz von 1—2 g Hydrazin- oder Hydroxylaminchlorid — zur Vermeidung des Mitreißen der Erdalkalien — mit $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ gefällt und der Nd. durch Kochen mit konz. Salzsäure und, wenn der H_2S entfernt ist, event. unter Zusatz von HNO_3 gel. Die zur Entfernung der S. eingedampfte und mit 10 ccm 3%ig. H_2O_2 versetzte Lsg. wird langsam in ein Gemisch von 25 ccm 20%ig. reiner (Al- und Si-freier) Natronlauge und ebenso viel 3%ig. H_2O_2 (oder auch 7—10 g Kaliumpercarbonat) eingetragen u. alles $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Dadurch fallen aus (Nd_1) Ferrihydr-

oxyd, Mangansuperoxydhydrat, Kobaltihydroxyd, Nickelhydroxyd, in Lösung (F_1) gehen Natriumaluminat, Natriumzinkat u. Natriumbromat. Der nach Verdünnen abfiltrierte und gut ausgewaschene Nd_1 wird in konz. HCl unter Erwärmen gel. u. die Lsg. nach Zusatz von 10 ccm 3%ig. H_2O_2 unter Umrühren in ein Gemenge von 20 ccm konz. NH_3 u. ebensoviel 3%ig. H_2O_2 eingetropf. Der Nd_2 , Ferrihydroxyd und Mangansuperoxydhydrat, wird in HCl gel., mit 1 g NH_4Cl und 1 g Hydroxylaminchlorid versetzt, mit NH_3 übersättigt und die so entstandene Fällung einige Zeit erwärmt. Fe fällt aus, Mn bleibt vollständig in Lsg. und kann durch $(NH_4)_2S$ im Filtrat als fleischfarbiges MnS abgeschieden werden. Im Filtrat F_2 von Fe u. Mn, welches Ni und Co als komplexe NH_3 -Salze enthält, wird vorteilhaft nach GROSSMANN und SCHÜCK (Chem.-Ztg. 31. 535; C. 1907. II. 183) durch Zusatz von 2–3 g Dicyandiamin und überschüssiger Kalilauge das Ni abgeschieden und im Filtrat davon Co nachgewiesen, oder es wird eingedampft, die NH_4 -Salze durch Abdampfen mit rauchender HNO_3 zerstört und im Rückstand Ni und Co wie üblich getrennt. Zum Filtrat F_1 wird zur Fällung von Aluminium festes NH_4Cl gesetzt, beim Erwärmen ausfallendes $Al(OH)_3$ wird durch Eintragen in einen Tropfen einer durch H_2SO_4 angesäuerten Lsg. von Caesiumsulfat u. Mk. als Caesiumalaun nachgewiesen — die Probe mit THÉNARDS Blau ist nicht eindeutig, da auch SiO_2 und andere Substanzen die gleiche Rk. geben; das Filtrat von $Al(OH)_3$ wird zur Reduktion des Chromats nach Ansäuern mit HCl mit SO_2 gekocht und mit NH_3 gefällt; es scheidet sich $Cr(OH)_3$ ab, Zn bleibt in Lsg. und kann durch Fällung in der Siedehitze mit $(NH_4)_2S$ als ZnS abgeschieden u. als Rinmanusgrün oder besser noch mikrochemisch als Thallozink-o-phthalat identifiziert werden. — Die Trennungsmethode läßt auch Abänderungen zu, so kann man z. B. nach Zusatz von Hydroxylamin und NH_4Cl durch NH_3 Aluminium, Chrom und Eisen fällen und sodann im Filtrat durch $(NH_4)_2S$ die übrigen Metalle.

Besonders wichtig erweist sich das neue Verf. zur Trennung des Urans vom Thorium; letzteres bleibt beim $(NH_4)_2S$ -Nd., während Uran bei Ggw. bei Hydroxylamin dadurch nicht gefällt wird u. als komplexe Hydroxylaminammoniakverb. der Uransäure ins Filtrat geht, aus dem es nach Zerstörung des Hydroxylamins durch Brom mittels NH_3 als Ammoniumuranat abgeschieden werden kann. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 665—77. Nov. Heidelberg. Chem. Lab. der Univ.) DITTRICH.

Pierre Balavoine, *Über die volumetrische Wismutbestimmung*. Vf. weist darauf hin, daß er bereits 1905 (Chem.-Ztg. 29. 133) vor MOSER (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 223; C. 1907. I. 1224) Unterss. über volumetrische Wismutbest. veröffentlicht habe, welche das gleiche negative Resultat ergeben hätten, besonders deshalb, da die Bi-Salze nie eine konstante Zus. besitzen. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 681. Nov. Genf. Kantonales Lab.) DITTRICH.

H. Bollenbach, *Kurze Mitteilungen zur qualitativen Analyse*. 1. Zur Trennung der Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe. Statt wie üblich das Pb aus der salpetersauren Lsg. als Sulfat abzuscheiden, welches in HNO_3 ziemlich löslich ist und später sich bei Cadmium störend bemerkbar macht, fällt Vf. Pb u. Bi durch Kochen mit (natürlich bleifreiem) Ammoniumpersulfat in ammoniakalischer Lsg. als Superoxyde; im Filtrat bleibt nur Cu u. Cd gel., welche nach Zerstörung des Persulfats durch Kochen in üblicher Weise getrennt werden. Der Superoxydnd. wird in wenig konz. HCl gel.; ein Teil der Lsg. wird nach Zugeben von K_2CrO_4 erst ammoniakalisch, dann wieder essigsauer gemacht; $PbCrO_4$ bleibt unlöslich zurück, Bi Chromat löst sich in Essigsäure leicht und kann nach Zusatz von Stannochlorid durch überschüssige Natronlauge als schwarzer Nd. nachgewiesen werden. — 2. Zum Nachweis der schwefligen Säure. Quecksilberchlorid wird nicht

nur durch schweflige S., sondern auch durch antimonige S. zu Kalomel reduziert; die Rk. ist daher nur bei Abwesenheit von Sb u. auch von Sn zum Nachweis von SO₂ zu gebrauchen. — 3. Zum Nachweis der salpetrigen Säure. Die Erkennung der salpetrigen S. durch KJ u. Stärke in essigsaurer Lsg. kann auch unsicher gemacht werden, wenn neben Cu NH₄-Salze oder Tartrate oder auch Fe in dreiwertiger Form bei Ggw. gewisser organischer Verbb. vorhanden sind, welche bei Auskochen mit Soda in Lsg. gehen und dann nach dem Ansäuern mit KJ Abscheidung von Jod geben. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 690—93. Nov. Bunzlau i. Schlesien. Lab. der K. Keramischen Fachschule.)

DITTRICH.

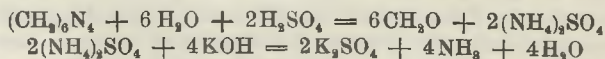
H. Bollenbach, Beitrag zur maßanalytischen Bestimmung des Ferrocyankaliums.

Nach den Erfahrungen des Vfs. gibt die maßanalytische Methode zur Best. von Ferrocyaniden von RUPP und SCHIED (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2430; C. 1902. II. 543) nur dann gute Resultate, wenn man deren Gehalt einigermaßen kennt, was bei technischen Prodd. nicht immer der Fall ist. Durch folgende Modifikation des Verf. von DE HAEN (LIEBIGS Ann. 90. 160) erhielt Vf., wie er an einer Reihe von Analysen zeigt, zufriedenstellende Resultate: Die Kaliumferrocyanidlg. wurde nach starkem Ansäuern mit verd. H₂SO₄ mit KMnO₄-Lsg. bis zur deutlichen Rotfärbung versetzt und der Überschuß der letzteren nach Zusatz von Ferrisulfatlg. tropfenweise mit $\frac{1}{10}$ -n. K₂FeCy₆ zurücktitriert, bis — nach Verbrauch des Permanganats — eine dauernd grünblaue Färbung (von Berlinerblau) entsteht. (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 687—90. Nov. Bunzlau i. Schlesien. Lab. der K. Keramischen Fachschule.)

DITTRICH.

W. A. Puckner und W. S. Hilpert, Der Nachweis und die Bestimmung von Hexamethylentetramin in Arzneigemischen. Zur Identifizierung erwies sich das Verhalten des Hexamethylentetramins gegen Br (HORTON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21. 2000) und gegen HgCl₂ (DOBRINER, Ztschr. f. anal. Ch. 36. 44) als geeignet. Durch Bromwasser wird Hexamethylentetramin als orangefarbiges Tetrabromid, C₆H₁₂N₄Br₄, gefällt, das beim Stehen, besonders über KOH, 2 Br verliert und quantitativ in das Dibromid übergeht. Letzteres kann durch seine kanariengelbe Farbe u. den F. (198—200° unter Zers.) identifiziert werden. HgCl₂ fällt aus einer wss. Hexamethylentetraminlösung ein weißes, amorphes Pulver, das beim Stehen krystallinisch wird u. durch verd. SS. in Formaldehyd, NH₃, Hexamethylentetramin u. das Hg-Salz der betreffenden S. gespalten wird.

Die Best. des Hexamethylentetramins beruht darauf, daß Hexamethylentetramin, wie KIPPENBERGER (Ztschr. f. anal. Ch. 42. 691) und WÖHLK (Ztschr. f. anal. Ch. 44. 265) gezeigt haben, mit Alkali gekocht werden kann, ohne sich praktisch zu verändern, während es durch SS. in Formaldehyd und NH₃ gespalten wird. Die Ausführung geschah in der folgenden Weise. 5,0346 g des von den Vff. untersuchten Präparates wurden auf 500 cem verd. und nach Zusatz von 10 g KOH in offener Flasche $\frac{1}{3}$ Stde. lang gekocht, um alles nicht als Hexamethylentetramin gebundene NH₃ zu vertreiben. Das Gemisch wurde dann durch Zusatz von 125 cem verd. H₂SO₄ angesäuert und $\frac{1}{3}$ Stde. lang gekocht. Nach dem Abkühlen wurden 50 cem 30%iger KOH zugefügt und dann in (ca. 100 cem) $\frac{1}{10}$ -n. HCl dest., bis ca. $\frac{2}{3}$ der Fl. übergegangen waren. Aus den Gleichungen:



ergibt sich 0,003479 als Faktor, der, mit der Anzahl der entwickelten cem $\frac{1}{10}$ -n. NH₃ multipliziert, das Gewicht des vorhandenen Hexamethylentetramins anzeigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1471—74. Chicago. Ill. Chem. Lab. of the American Medical Association.)

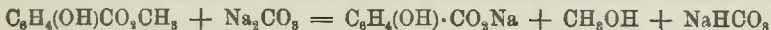
ALEXANDER.

H. D. Gibbs, *Salicylsäuremethylester*. Die analytische Trennung und Bestimmung von Salicylsäure und Salicylsäuremethylester und die Verseifung des Esters. Salicylsäure oder deren Salze sind häufig neben Salicylsäuremethylester in Nahrungsmitteln, und zwar besonders in alkoholfreien Getränken oder Limonaden enthalten. Die Ggw. der S. kann durch den Ester, der den Nahrungsmitteln in Form von synthetischem Salicylsäuremethylester, Wintergrün- oder Birkenöl zugesetzt wird, dadurch veranlaßt werden, daß entweder der Ester schon mit S. verunreinigt ist, oder daß er in den betreffenden Prodd. gespalten wird.

Die Trennung von S. und Ester und deren Best. kann auf die folgende Weise ausgeführt werden. Die zu untersuchende Substanz macht man mit einer ca. n. Lsg. von reinem NaHCO_3 , das kein normales Na_2CO_3 enthält, gegen Kongorot stark alkal. Ist das Gemisch nicht homogen, so scheidet man die wss. Lsg. ab und wiederholt den Prozeß, bis der Rückstand durch die NaHCO_3 -Lsg. vollkommen extrahiert ist. Alle Salicylsäure u. kleine Mengen des Methylesters sind dann in der NaHCO_3 -Lsg. enthalten, erstere in Form des Na-Salzes. Diese Lsg. extrahiert man wiederholt, mindestens dreimal mit kleinen Mengen Chlf., bis jede Spur des Methylesters entfernt ist, säuert dann mit H_2SO_4 (1 : 3) an u. extrahiert u. bestimmt die Salicylsäure in üblicher Weise.

Die Methode wurde auch bei Leberthranemulsionen, die meist sehr schwer zu trennen sind, mit Erfolg angewendet. Die NaHCO_3 -Schicht wird dann durch eine schnell rotierende Zentrifuge abgeschieden. Während der Extraktion müssen größere Temperatursteigerungen vermieden werden, weil die Verseifungsgeschwindigkeit des Esters mit der Temperatur zunimmt. Unterhalb 35° ist die Verseifungsgeschwindigkeit sehr gering. Den durch Chlf. extrahierten Ester verseift man durch Kochen mit einem großen Überschuß starker Ätzalkalilsg. am Rückflußkühler, wozu meist $\frac{1}{2}$ Stde. genügt. Dann vertreibt man das Chlf., verd. die Lsg. auf ein bekanntes Volumen u. bestimmt die Salicylsäure in aliquoten Anteilen.

Um den Verlauf der Verseifung des Salicylsäuremethylesters durch Na_2CO_3 und NaOH zu bestimmen, wurden ca. 0,2- u. 0,1-n. NaOH -Lsgg. (aus metallischem Na dargestellt) u. 0,2-n. Lsgg. von reinem Na_2CO_3 mit überschüssigem Ester bei 30° geschüttelt. In bestimmten Intervallen wurden je 10 ccm entnommen und titriert. Dabei zeigte sich, daß die Verseifung des Esters durch NaOH in ca. 24 Stdn. zur Vollendung, d. h. zu dem Punkt gelangt, wo alles NaOH für die Rk. aufgebraucht ist. Mit Na_2CO_3 wird in ca. 1 Monat ein Gleichgewichtszustand erreicht, bei dem alles normale Carbonat entsprechend der Gleichung:



in Dicarbonat umgewandelt ist. Bei tagelangem Schütteln des Esters mit 0,1-n. NaHCO_3 -Lsg. konnte nur eine sehr geringe Rk. konstatiert werden. Die Verseifung durch NaHCO_3 verläuft demnach mit so geringer Geschwindigkeit, daß sie die Genauigkeit der angegebenen Methode nicht beeinflussen kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1465—70. Sept. [Mai.]; The Philippine Journ. of Science 3. 101—9. Manila, P. I., Bureau of Science, Chem. Lab.)

ALEXANDER.

William M. Dehn, *Eine charakteristische Probe für Hippursäure*. Die folgende Probe ermöglicht es, Hippursäure direkt im Harn bis zu Verdd. von $\frac{1}{100}$ -n. nachzuweisen. Einige ccm Harn versetzt man in einem Reagensglas mit soviel Natriumhypobromitlsg., als erforderlich ist, um den Harnstoff zu zers. u. das Gemisch bleibend gelb zu färben. Erhitzt man dann zum Sieden, so entsteht bei Ggw. von Hippursäure ein orangefarbiger oder braunroter Nd. Enthält die Lsg. nur eine Spur Hippursäure, so erscheint sie rauchig und schwach rot gefärbt, bei Ggw. größerer Mengen wird sie opak und orange bis braunrot gefärbt. In jedem

Falle klärt sich die Lsg. nach einigem Stehen, u. es scheidet sich ein feinverteilter Nd. aus, der aus einem Gemisch von weißen Erddalkaliphosphaten mit einer amorphen orangefarbenen oder braunroten Substanz besteht. Andere Harnkonstituenten (Harnsäure, Benzoesäure, Oxalsäure, Fettsäuren, Kreatinin, Aceton, Acetessigester, Glucose, Glykogen, Leucin) geben keine Färbungen. Kocht man eine $\frac{1}{10}$ -n. Hippursäurelsg. mit Natriumhypobromitlsg., so entsteht sofort eine tiefbraunrote Färbung, und beim Stehen bildet sich am Boden des Glases eine opake, rote, festhaftende Abscheidung, die durch Dekantation mit W. nicht entfernt werden kann. Als steife, blutrote, halb feste M. erhält man die Substanz, wenn man eine konzentrierte Natriumhippuratlsg. bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumhypobromitlsg. behandelt. Sie enthält C, H, N u. Br, ist unl. in W., aber l. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Die alkoh. Lsg. wird durch W. gefällt. Die Lsg. in CS_2 dunkelt und hinterläßt beim Verdunsten einen grünschwarzen Nd. Beim Kochen mit W. tritt Isonitrilgeruch auf. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1507—8. Sept. [24/6.] Seattle, Washington.)

ALEXANDER.

William M. Dehn und Silas F. Scott, *Einige durch Natriumhypobromit hervorgerufene charakteristische Farbreaktionen*. Das im vorst. Ref. beschriebene Verhalten der Hippursäure gegen Natriumhypobromit veranlaßte die Vff, die Wrkg. dieses Reagens auf andere Verbb. eingehend zu prüfen. Dabei hat sich gezeigt, daß NaOBr allein oder in Verb. mit NH_3 ein wertvolles Reagens darstellt, um eine große Anzahl phenolartiger u. N-haltiger aromatischer Verbb. nachzuweisen u. voneinander zu unterscheiden. Nur Verbb. von den Typen $>\text{OH}$, $>\text{NH}_2$ u. $>\text{CONH}_2$, dagegen keine der geprüften aliphatischen oder Terpenverbb. gaben Färbungen. Es wurden Lsgg. verwendet, die 1 g in 100, 1000, 10000, 100000 u. 1000000 cem W. enthielten u. NaOBr bei gewöhnlicher Temp. u. in der Wärme, sowohl vor, als auch nach Behandlung mit NH_3 zugesetzt. Charakteristische zwischen Gelb, Rot, Grün, Violett u. Braun schwankende Färbungen gaben: Phenole: *Phenol, Brenzcatechin, Resorcin, Hydrochinon, Pyrogallol, Phloroglucin, o-, m- und p-Kresol, α - und β -Naphthol*. Derivate von Phenolen: *Salicylsäure, Thymol, Salol, Guajakol, Vanillin, Arbutin, Eugenol, das eugenolhaltige Bay- und Nelkenöl, Gallussäure und Gerbsäure*. Aromatische N-Verbb.: *Anilin, o- und p-Toluidin, p-Phenylendiamin-m-nitroanilin, p-Sulfanilsäure, Benzamid, Phenylurethan, Phenylhydraxin, Ammoniumphenylacetamid*. Alkaloide: *Morphin, Codein, Dionin, Apomorphin, Physostigmin, Antipyrin, Phenacetin, Acetphenetid*. Keine Farbrrk., aber charakteristische Gerüche gaben Scopolamin, Hyoscyamin, Kaffein, Atropin, Cinchonin.

p-Phenylendiamin gab nahezu quantitativ einen weißen, krystallinischen Nd., der sich bei 105° zers.

Betreffs der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. Erwähnt sei nur noch folgendes. Die zweiwertigen Phenole können auf folgende Weise voneinander unterschieden werden. Versetzt man eine ca. 0,1%ig. Lsg. mit einem Tropfen NH_3 , so wird Hydrochinon goldgelb, bei weiterem Zusatz von 2—3 Tropfen NaOBr gibt *Brenzcatechin* dunkelbraune, *Resorcin* grüne und *Hydrochinon* braunrote Färbung. *Phloroglucin* kann von anderen Phenolen durch die tief violette Färbung unterschieden werden, die beim Zusatz von NaOBr zu der mit NH_3 behandelten Lsg. entsteht. Bei den *Kresolen* unterscheidet sich die *p-Verb.* von den Isomeren dadurch, daß bei der Behandlung mit NH_3 u. NaOBr keine grüne Färbung entsteht. Mit NaOBr allein wird die *o-Verb.* dunkelbraun, die *m-Verb.* hellbraun gefärbt. *α -Naphthol* wird in einer Lsg. 1:1000 durch NaOBr purpurn, *β -Naphthol* braun gefärbt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1418—23. Sept. [4/7.] Seattle, Univ. of Washington.)

ALEXANDER.

Albert P. Sy, *Der Bleiwert von Ahornprodukten* gibt diejenige Menge Blei an, welche ausgefällt wird, wenn man 100 g oder cem Ahornzucker oder -sirup mit Bleiacetat versetzt; der Nd. besteht im wesentlichen aus *Bleimalat*. Zur Fällung eignet sich Bleizucker besser als Bleiessig. 0,1547 Teile Bleimalat lösen sich in 100 cem W. von 20°, in 100 cem 65%ig. Sirup 0,1701 Teile. — Durch vorangegangene Gärung des Sirups kann infolge des vorhandenen CO₂ ein erhöhter Bleiwert erhalten werden. Die Best. wird am besten folgendermaßen ausgeführt: 50 cem Sirup oder 50 g Zucker werden in 200 cem W. gel. und aufgekocht; dann werden 20 cem einer 10%ig. Lsg. von Bleizucker zugesetzt, wieder gekocht, nach dem Erkalten filtriert und mit W. von 20° gewaschen. Die Wägung erfolgt als PbSO₄. Der Bleiwert reiner Prodd. beträgt mindestens 0,250, gewöhnlich über 0,300. Verfälschungen mit Rohrzucker geben erheblich niedrigere Zahlen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1611—16. Oktober. [8/8.] Bureau of Chem. U. S. Dept. of Agriculture. Buffalo Lab.)

MEISENHETMER.

Th. Merl, *Zum Nachweise der Ameisensäure im Bienenhonig*. (Vgl. FARNSTEINER, S. 189.) Vf. bestimmt die Ameisensäure nach WEGNER (Ztschr. f. anal. Ch. **42**. 427; C. **1903**. II. 639) als CO; 1.ccm (0° u. 760 mm) = 1,251 mg CO entspricht 2,055 mg Ameisensäure. Zu dem Zwecke werden 50 g Honig im Wasserdampfstrom destilliert, das Destillat (1500 cem) wird neutralisiert, eingedampft und nach WEGNER mit einigen Abänderungen weiter verfahren. Es wurden erhalten bei einem als „sehr ameisensäurereich“ bezeichneten Honige 6,34 cem CO entsprechend 0,0260% Ameisensäure, während nach dem Reduktionsverf. 0,2844 g Hg₂Cl₂ entsprechend 0,0557% Ameisensäure gefunden wurden. Die Gesamtsäure dieses Honigs erforderte 4,4 cem n. Lauge, entsprechend 0,202% Ameisensäure.

Die Reduktionswrkg., die Ameisensäure auf (verd.) FEHLINGSche Lsg. nach REPITON (S. 729) ausübt, beruht wahrscheinlich auf einer durch die fast völlige Neutralisierung des freien Alkalis durch die zugesetzte S. herbeigeführten Abscheidung von Cu₂O in der Kochhitze.

Eine *Doppelverb. von Cumarin und HgCl₂* wurde aus A. von 30 Raum-% in Form kleiner Nadeln erhalten; F. 161°. Formel: C₉H₆O₂·HgCl₂. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16**. 385—89. 1/10. München. Lab. der Kgl. Unters.-Anst.)

RÜHLE.

E. Frisch, *Die Untersuchung und Beurteilung von Citronensaft*. Die Untersuchung des Citronensaftes besteht in einer Best. der D. des Saftes und des entgeisteten Saftes, des A., der Citronensäure, und zwar der freien, organisch und anorganisch gebundenen S., der flüchtigen SS., des Zuckers, der Mineralstoffe und der Alkalität derselben, des N nach KJELDAHL, des Glycerins und des Extrakts. Ferner ist auf künstliche Färbung, künstliche Süßstoffe und Konservierungsmittel zu fahnden und qualitativ mit Natronlauge (Dunkelfärbung), NH₃ (Dunkelfärbung) und A. (weiße Trübung, bezw. Fällung) zu prüfen. Man vergleiche hierzu die Arbeiten von K. FARNSTEINER, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **1**. 1—22; **8**. 593; **13**. 305; **15**. 323; C. **1903**. I. 539; **1905**. I. 125; **1907**. I. 1355; **1908**. I. 1538. Bezüglich der Glycerinbest. schlägt Vf. vor, den Gehalt an Reinglycerin nach BENEDIKT und ZSIGMONDY mittels KMnO₄ zu ermitteln und nur diesen Wert bei der Extraktbest. zu berücksichtigen. Die Natriumsulfatlsg. ersetzt man bei diesem Verf. zweckmäßig durch 10 cem 1%ig. Formalinlsg., bei Anwendung von 0,2—0,5 g Rohglycerin.

Beurteilung des Citronensaftes. Der Gehalt an freier Citronensäure schwankt zwischen 5 und 8 g C₆H₈O₇ in 100 cem Saft; in seltenen Fällen können auch Werte unter 5 g, z. B. 4,3 g, erhalten werden. Die Menge an Citronensäureestern beträgt in der Regel 0,1 g pro 100 cem, als Citronensäure berechnet, kann

aber unter normalen Verhältnissen bis 0,5 g steigen. Der Gehalt an Mineralstoffen beträgt 0,38—0,59 g pro 100 ccm, deren Alkalität 4,5—8,0 ccm n. Säure. Der N-Gehalt schwankt nach FARNSTEINER von 0,055—0,093 g pro 100 ccm, nach anderen Forschern zwischen 0,025 und 0,098. Die Größe des Extraktrestes, d. i. des Wertes, welcher sich aus dem Extrakt durch Abzug von Zucker, Glycerin, S, Mineralstoffen und an diese gebundener Citronensäure ergibt, liegt meist zwischen 0,4 und 1,0 g pro 100 ccm. — Zur Beurteilung sind besonders die Werte für Mineralstoffe, Alkalität, N und Extraktrest heranzuziehen. Da die künstlichen Citronensäfte heute in bezug auf Mineralstoffe, N und Alkalität häufig analysenfest gemacht werden, so bleibt nur noch der Extraktrest zum Nachweis der Verfälschung zurück. Es empfiehlt sich dann, die Zus. der Mineralstoffe und N-Verbb. eingehend zu prüfen. Die qualitativen Bkk., Geruch und Geschmack sind ebenfalls mit heranzuziehen. — Als Konservierungsmittel wird in letzter Zeit außer Salicylsäure häufig Ameisensäure angetroffen. (Arch. der Pharm. 246. 472—84. 16/9. u. 28/9. Hamburg.)

DÜSTERBEHN.

F. Löhnis, *Die Beurteilung der Milch mit Hilfe der Gärproben*. Das von der „Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft“ für das Preisrichten von Frischmilch angewendete Verf. der *Gärprobe* (vgl. HERZ, Jahrbuch der D. L.-G. 1907) ist eine sehr scharfe und gerechte Art der Prüfung. Es ist aber, wie Vf. durch eigene Verss. nachweist, nötig, die zu prüfende Milch bei einer Temp. unter 12° aufzubewahren, und nicht, wie bisher vorgeschrieben ist, bei einer solchen unter 15°. Das Verf. ist auch für die Kontrolle sowohl des ganzen Betriebes, als auch einzelner Teile (z. B. der Art des Futters) desselben ein gutes Hilfsmittel. Allerdings ist für diesen Zweck gelegentlich eine sinngemäße Änderung des Verf. zweckmäßig. (Milch-Ztg. 37. 484—85. 10/10. Leipzig.)

RÜHLE.

H. Drop Richmond, *Die Fettbestimmung in eingetrockneter Milch*. Ebenso wie MC LELLAN (S. 1132) hält Vf. die WEBNER-SCHMIDTSche Methode zur Fettbest. in eingetrockneter Milch für die beste, kann aber dem abfälligen Urteil über die RÖSE-GOTTLIEBSche Methode nicht zustimmen. Bei genauer Innehaltung der im nachfolgenden gegebenen Vorschriften sind auch damit gleich gute Resultate zu erhalten: 0,5—0,7 g der getrockneten Milch werden in einem länglichen Zylinder von etwa 50 ccm Inhalt mit so viel W. gemischt, daß das Gewicht 5,15 g beträgt, hierzu noch 0,5 ccm Ammoniak (von D. 0,88, welches mit dem gleichen Volumen W. verd. ist) gegeben und die Milch darin, wenn nötig, unter Erwärmen gel. Nach Zugabe von 5 ccm A. wird geschüttelt, bis die Mischung gleichmäßig ist. Nun werden 12,5 ccm, am besten frisch destillierter, Methyläther (D. 0,720) zugegeben und alles wieder gut durchgeschüttelt. Schließlich fügt man noch 12,5 g niedrig sd. (unter 60°) PAe. zu und schüttelt wieder 2—3-mal. Wenn sich die Schichten getrennt haben, wird die obere abgehoben; durch Zugabe einer Mischung von Ä. u. PAe. läßt sich alles Fett ausziehen. Nach Abdestillieren des Ä. wird der Rückstand gewogen, nochmals mit PAe. ausgezogen u. der nun verbleibende Rückstand von dem vorigen abgezogen; die Differenz ist reines Fett. (The Analyst 33. 389 bis 390. Okt.)

DITTRICH.

A. Agrestini, *Über die Ermittlung der Albuminoide in den mit Formaldehyd behandelten Milchproben mit der volumetrischen Methode von Dénigès und über ihre Anwendung zur direkten Bestimmung des Formaldehyds in der Milch*. Die Methode von DÉNIGÈS (Journ. Pharm. et Chim. 1898. 9; C. 98. I. 351) gibt nicht nur die Menge des vorhandenen Caseins, sondern die der ganzen Albuminoide an, liefert aber befriedigende Ergebnisse im Vergleich zum Verf. von BONDZYNSKI. Die Resultate fallen aber weit niedriger aus in mit Formaldehyd behandelter Milch, u.

zwar um so niedriger, je mehr Formaldehyd vorhanden. Die Ursache hierfür liegt in der Einw. von KCN auf CH_2O . Um diese zu beseitigen und die in ihrer Ausführung so bequeme Methode von DÉNIGÈS auch auf mit Formaldehyd behandelte Milch anwenden zu können, erwies es sich am zweckmäßigsten, vor dem Zusatz der Hg-Lsg. 10%ige Hydroxylaminchlorhydratlsg. zuzufügen, wodurch der Aldehyd in das Oxim verwandelt wird, das gegen die bei dem DÉNIGÈSschen Verf. angewandten Legg. völlig inaktiv ist. Indem man zwei Bestst. nach DÉNIGÈS, einmal mit u. einmal ohne Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat ausführt, wird man auf diese Weise auch Formaldehyd in Milch nachweisen können. Man wird allerdings bei dieser Formaldehydbest. nur dann verwertbare Resultate erhalten, wenn die Milch nicht mehr als 1 g Formaldehyd pro l enthält. In der Praxis handelt es sich ja aber meist um den Zusatzwert geringerer Mengen Formaldehyd zur Milch. (Staz. sperim. agrar. ital. 41. 520—29. [10/7.] Urbino.)
ROTH-Cöthen.

Walther Löb, *Zur Wertbestimmung der Katalasen und Oxydasen im Blut*. Erste Mitteilung. Vf. gibt zwei Methoden an, um aus der katalytischen Zers. von H_2O_2 einen Wert für den relativen Enzymgehalt des Blutes zu ermitteln, eine Volum- und eine Druckmethode. Das in ein kleines Glasschälchen gebrachte Blut läßt man mittels einer Fallvorrichtung in eine H_2O_2 -Lsg. fallen und bestimmt, ähnlich wie bei dem VIKTOR MEYERSchen Dichteverfahren, die Menge der verdrängten Luft bei Atmosphärendruck. Bei der Druckmethode ist an das mit Fallvorrichtung versehene Zersetzungsgefäß ein kleines Quecksilbermanometer angebracht. Man ermittelt entweder die Volum-, bezw. Druck-Zeitkurven oder bestimmt das scheinbare Gleichgewicht, das sich bei geeigneten Bedingungen schnell erreichen läßt. Vgl. auch das folgende Referat. (Biochem. Ztschr. 13. 339—47. 10/10. [24/8.] Biochem. Lab. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses Berlin.)
LÖB.

Walther Löb u. Paul Mulzer, *Zur Wertbestimmung der Katalasen und Oxydasen im Blut*. Zweite Mitteilung. Die Arbeit enthält die nach den in der ersten Mitteilung (vgl. das vorhergehende Referat) beschriebenen Methoden gewonnenen Resultate in Tabellen u. Kurven, die sich der auszuweisenden Wiedergabe entziehen. Bei genügend geringem Blutzusatz u. hoher H_2O_2 -Konzentration läßt sich leicht ein scheinbares Gleichgewicht erreichen. Die Rk. der katalytischen Zers. erwies sich in ihrer Gesamtheit nicht als eine solche erster Ordnung. Die Geschwindigkeit der Zers. ist maßgebend durch die Blutmenge bestimmt, schwankt aber auch für gleichbleibende Blutmengen bei den einzelnen Tieren (Kaninchen). Die mittels der Volummethode ausgeführten Verss. über den Einfluß leicht oxydabler Stoffe zeigten, daß *Alkohol* wie *Zucker* u. *Fett* nicht unter dem Einfluß der Blutoxydase durch H_2O_2 oxydiert werden, wohl aber *Formaldehyd*, *Salicylaldehyd*, *Pyrogallol* u. *Benzidin*. Bei den letzteren tritt aber gleichwohl regelmäßige, nur verminderte Entw. von O_2 ein, so daß nur ein Teil des O_2 aus H_2O_2 , der aktiviert abgespalten wird, wirksam erscheint. Weitere Verss. galten dem Vergleich der Druckmethode mit der Volummethode. Die beiden Methoden geben parallele und reproduzierbare Resultate. Es scheint, daß die *katalytische Wrkg. des Blutes auf Wasserstoffperoxyd* vorwiegend durch den Erythrocyten-, bezw. Hämoglobingehalt reguliert ist. (Biochem. Ztschr. 13. 475—95. 10/10. [10/9.] Biochem. Lab. des RUDOLF VIRCHOW-Krankenhauses Berlin.)
LÖB.

Walter Wolff und Zdzislaw v. Tomaszewski, *Über Pepsin und Pepsinbestimmung mittels der Edestinprobe*. Edestin in einer Lsg. von 1:1000 in HCl (30 ccm $\frac{1}{10}$ -n. S. und 70 ccm dest. W.) wird mit dem auf das 10—20-fache verd. Magensaft gemischt, und zwar in einer fortlaufenden Reihe von Reagensgläsern

mit steigenden Mengen (0,1—1,0) in einer Abstufung nach Wurzeln aus 10, d. h. 0,1—0,16—0,25 etc. (cf. FULD u. LEVISON, Biochem. Ztschr. 6. 473; C. 1908. I. 301), dann schnell je 2 ccm Edestinlg. zugefügt u. das Ganze bei Zimmertemp. $\frac{1}{3}$ Stde. lang gehalten. Nach dieser Zeit setzt man zu jeder Probe NaCl in bestimmten Mengen und beobachtet, bis zu welcher Grenze eine milchige Trübung der vorher klaren Fl. auftritt. Vf. erzielen eine klare, haltbare Edestinlg. durch Aufkochen. Anacide Magensäfte werden nur auf das 10-fache verd.; bei stärkerer Verdünnung findet man häufig gar keine Ausverdauung der angestellten Proben in $\frac{1}{2}$ Stunde. Auch bei der 10-fachen Verdünnung ist es ratsam, bei Säften, von denen man einen sehr geringen Wert erwartet, die Proben von vornherein auf über 1 ccm Magensaft in derselben Weise fortzusetzen. Der Zusatz von NaCl in Substanz ist nicht zweckmäßig, dafür nehmen Vf. je 0,3 ccm einer k. gesättigten Lsg. Die Resultate werden in *Pepsineinheiten* ausgedrückt, wie dies auch von den Genannten vorgeschlagen wird.

Mittels des Edestinverf. wurde eine größere Anzahl von Probefrühstücksfiltraten untersucht, dann auch Magensäfte kranker Personen. Die Pepsinwerte wurden mit den Säurewerten verglichen. Ein Parallelismus bei Magensekreten mit n. und erhöhter Acidität konnte nicht beobachtet werden; bei Anacidität waren die Pepsinwerte sehr niedrig. Ulcera scheinen annähernd n. Pepsinwerte zu liefern, Neurosen erhöhte; Magenkatarrhe gehen bezüglich Pepsingehalt u. Acidität ziemlich parallel. — Im Anschluß an diese Unters. wurden Verss. über die Pepsinabsonderung bei bestimmten Reizen auf die Verdauungsorgane und über das Verhalten des Pepsins im nüchternen Magen ausgeführt. (Berl. klin. Wchschr. 45. 1051—56. 1/6. Berlin. Inn. Abtlg. i. Poliklin. d. Augustahospitals.) PROSKAUER.

E. W. Pollard, *Bemerkung über die Valentasche Probe*. Auf Grund seiner Verss. gibt Vf. folgende Ausführung der VALENTASCHEN Probe (*Verhalten der Fette gegen Eg.*) an: Genau je 1 g reiner Eg. (F. 15,6°) und Öl werden in einer dünnwandigen Flasche (4 ccm) gegeben, das Glas gut verschlossen u. unter Erwärmen bis zum Klarwerden des Gemisches geschüttelt, dann in ein doppeltes Wasserbad (2 ineinandergestellte Bechergläser), dessen Temperatur 10° höher als der zu erwartende Valentawert ist, gebracht. Sobald sich nun die Mischung zu trüben anfängt, wird die Temperatur (Valentawert) abgelesen. — Öle, die wesentliche Mengen Glyceride der niederen SS. der Essigsäurereihe enthalten, haben niedrigere Valentawerte. Die Glyceride der Linolsäure scheinen den Wert herabzusetzen. — Vf. empfiehlt diese VALENTASCHEN Probe, sie hat nach seiner Ansicht annähernd den Wert der Jodzahl. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 361—63. 19/9.) HEIDUSCHKA.

Elton Fulmer und Theo. C. Manchester, *Der Einfluß der Hitze auf die physikalischen und chemischen Konstanten des Baumwollsamensöls*. Nach Verss. der Vf. werden im allgemeinen beim Erhitzen auf Temp. zwischen 180 u. 270° D., Brechungsindex u. Gehalt an freien Fettsäuren erhöht, während die Jodzahl in dem Maße erniedrigt wird, wie die Temp. ansteigt. Die Herabsetzung der Jodzahl verläuft oberhalb 180° ziemlich schnell und ist abhängig sowohl von der Höhe der Temp., als auch von der Dauer der Erhitzung. Das Verseifungsäquivalent bleibt praktisch konstant. Der Brechungsindex ist erst oberhalb 220° von der Höhe der Erhitzungstemp. abhängig u. wird beim Erhitzen auf mehr als 220° stärker von der Erhitzungsdauer, als von der Höhe der Temp. beeinflußt. Der Gehalt an freien Fettsäuren verändert sich unterhalb 220° nur wenig, wird aber mehr als verdoppelt wenn das Öl 10 Minuten lang auf 220—240° erhitzt wird, ist nach 30 Minuten langem Erhitzen auf diese Temperatur 4-mal so groß, nach 10 und 30 Minuten langem Erhitzen auf 270° 9 bzw. 15-mal so groß, wie im ursprünglichen Öl. Ober-

halb 220° beeinflußt die Erhitzungsdauer den Säuregehalt ebenso stark oder stärker, als die Höhe der Temp.

Die Veränderungen der physikalischen und chemischen Konstanten durch die Erhitzung sind, abgesehen vom Säuregehalt, so gering, daß die Werte beim erhitzten Öl die Grenzen der Werte für normales, nicht erhitztes Öl nicht überschreiten. Bei Gemischen von erhitztem Baumwollsaamenöl mit Olivenöl ist auch die Best. des Säuregehalts für den Nachweis der Erhitzung ohne Wert, weil der Säuregehalt des Olivenöls meist höher ist, als der Säuregehalt des Baumwollsaamenöls auch nach 30 Minuten langem Erhitzen auf 270°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1477—78. PULLMAN, Washington State Coll., Chem. Lab.)

ALEXANDER.

Otto Rammstedt, *Das „sogenannte Fett“ der Chinarinde*. Vf. ergänzt seine Monographie der quantitativen *Alkaloidbestimmungsmethoden* (Apoth.-Ztg. 22. 1067; C. 1908. I. 681) durch eine Besprechung einer Arbeit HESSES über das sogenannte Fett der Chinarinde (LIEBIGS Ann. 228. 288; C. 85. 632). (Apoth.-Ztg. 23. 754. 10/10.)

HEIDUSCHKA.

E. M. Chace, *Der Nachweis kleiner Mengen Terpentingöl in Citronenöl*. SCHIMMEL & Co. (Halbjahresbericht 1896; C. 96. II. 977) haben eine Methode angegeben, die auf der Verschiedenheit der Drehung des ursprünglichen Öls und der ersten 10% beruht, die aus einem LADENBURG'schen Dreikugelkolben destilliert werden. SOLDANI u. BERTE haben diese Methode dahin modifiziert, daß nicht 10, sondern 50% abdestilliert wurden. Beiden Methoden steht entgegen, daß verschiedene Analytiker unter wechselnden Versuchsbedingungen arbeiten, und daß die optische Drehung des amerikanischen Terpentingöls großen Schwankungen unterworfen ist. Vf. gibt nun eine Methode an, die auf der Darst. der Nitrosochloride beruht. 50 ccm der Probe destilliert man aus einem LADENBURG'schen Dreikugelkolben oder aus einer gewöhnlichen, mit einem GLINSKY'schen Dreikugelrohr versehenen Flasche, versetzt die ersten 5 ccm des Destillats mit 5 ccm Eg., kühlt in einer Kältemischung, fügt in der Kälte 5 ccm Äthylnitrit hinzu u. läßt 2 ccm konz. HCl langsam zutropfen. Nach 15 Minuten langem Stehen filtriert man durch einen Buchnertrichter und wäscht die Krystalle mit ca. 50 ccm 95%igem A., vereinigt die aus dem Filtrate nach 15—20 Minuten langem Stehen im Kältegemisch sich ausscheidenden Krystalle mit der ersten Ausbeute und wäscht mit starkem A. gut aus. Nach dem Trocknen löst man die Krystalle in möglichst wenig Chlf., fügt h. Methylalkohol zu, bis die Krystallisation beginnt, und läßt abkühlen. Schließlich fügt man noch mehr Methylalkohol hinzu, filtriert die Krystalle ab und prüft sie in Olivenöl oder in ein anderes vegetabilisches Öl eingebettet u. Mk. Pinennitrosochlorid und Limonennitrosochlorid lassen sich durch die Krystallform leicht unterscheiden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1475—77. Sept. Washington. Division of Foods of the Bureau of Chemistry.)

ALEXANDER.

Ercole Covelli, *Über die Diazoreaktion des Atoxyls*. Die Lsgg. des Atoxyls geben mit Calciumhypochlorit einen gelben Nd. oder Gelbfärbung, mit Calciumhypochlorit unter Zusatz von Phenol und NH₃ eine Blaufärbung (noch bei Verdünnung 1 : 100000), mit Reduktionsmitteln (Zn + H₂SO₄ in der Kälte, Zinnchlorür oder unterphosphoriger S. in konz. HCl in der Wärme) einen gelben Nd., mit aliphatischen Aldehyden und Mineralsäuren in der Wärme gelbe Färbung. Noch charakteristischer sind die Rkk. mit *Arsendiazobenzol*, das in der auf Atoxyl zu prüfenden Lsg. entsteht durch Zusatz einer 1/2%ig. NaNO₂-Lsg. und weniger Tropfen H₂SO₄. Diese Fl. gibt a) mit α -Naphthylaminchlorhydrat eine purpurrote Färbung von sehr großer Empfindlichkeit. Diese Rk. ist anwendbar zum *Nachweis*

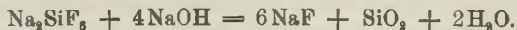
von *Atoxyl* im Harn (ohne Entfärbung des letzteren, wenn er nicht zu stark gefärbt ist). 0,01 g *Atoxyl* wird um 10 Uhr eingeführt; um 10 Uhr 30 Min. wird der Harn mit HNO_3 und α -Naphthylaminchlorhydrat behandelt — er wird pomeranzenfarbig; um 11 Uhr gelassener Harn färbt sich purpurrot, um 12 Uhr erreicht die Färbung ihren Höhepunkt —, um 2 Uhr ist keine Färbung mehr zu beobachten. Andere Amino- und Amidoverbb. wie Harnstoff etc. beeinträchtigen die Rk. nicht. Sie läßt sich auch zur colorimetrischen Best. verwenden. — b) Nach Zusatz eines Tropfens Acetaldehyd zu einer Arsensdiazobenzollsg. entsteht bei tropfenweisem Zufügen von KOH jedesmal eine karmoisinrote Färbung, die unter Gelbwerden der Fl. verschwindet; wird überschüssiges KOH zugegeben, so bleibt die karmoisinrote Farbe bestehen. — c) Mit β -Naphthol, Abrastol, Resorcin, Morphin, Dionin und anderen Phenolen eine purpurrote Färbung. — d) Gegen Biliverdin und einen pathologischen Harn, der EHRlich'sche Diazork. gibt, verhält sich Arsensdiazobenzol wie Sulfodiazobenzol. (Chem.-Ztg. 32. 1006. 14/10.) BLOCH.

P. Ehrlich und A. Berthelm, *Zur Diazoreaktion des Atoxyls*. Die von COVELLI (vgl. vorstehendes Referat) geschilderten Rkk. sind bereits zum Teil Eigentum der Literatur (vgl. EHRlich, BERTHEIM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3292; BLUMENTHAL, HERSCHMANN, S. 88; LOCKEMANN, PAUCKE, S. 1542; DRP. 193 542, C. 1908. I. 998). Die Diazoverb. des Atoxyls ist richtiger als *Diazophenylarsinsäure* zu bezeichnen (vgl. BERTHEIM (S. 303). (Chem.-Ztg. 32. 1059. 28/10.) BLOCH.

Technische Chemie.

H. Wichelhaus, *Die Einführung der Alkalischemelze von Sulfosäuren in die Technik*. Kurze Darstellung der Geschichte der Einführung der Alkalischemelze der Sulfosäuren in die Technik. (Beiträge aus der Geschichte der Chemie 1908. 4 Seiten. Sep. vom Vf.) BLOCH.

Julius Grünwald, *Beitrag zur chemischen Technologie der Emailleindustrie*. Bestst. der D. einzelner Emailen ergaben für Grundemaille, gemahlen, einschließlich Zusätze, ohne H_2O 2,04, mit 30% H_2O 1,55; für weiße Emaille, gemahlen, einschließlich Zusätze, ohne H_2O 2,8, mit 30% H_2O 1,8. — Zum raschen qualitativen Nachweis von Blei in Emaille eignet sich folgendes Verf.: Man betupft eine Stelle des zu untersuchenden emaillierten Gegenstandes mit reiner konz. HNO_3 , erhitzt die Stelle bis zum Verdampfen der S., bringt einige Tropfen W. auf die Stelle u. setzt einige Tropfen 10%ig. KJ-Lsg. zu. Bei Ggw. auch nur geringer Spuren von Pb entsteht Gelbfärbung. — Da *Kieselfluornatrium* vielfach in Emaillierwerken u. Glashütten verwandt wird, so dürfte nachfolgende Methode zur raschen maßanalytischen Unters. dieses Salzes von Interesse sein: Man titriert eine abgewogene Menge Na_2SiF_6 mit $\frac{2}{1}$ n. NaOH, bis Phenolphthalein rot gefärbt wird, u. berechnet den Reingehalt des Salzes aus der Gleichung:



(Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 271—73. Lafeschotte.)

HENLE.

Th. Geilenkirchen, *Die Entschwefelung des Flußeisens im elektrischen Induktionsofen*. Bezugnahme auf OSANN (S. 916). (Stahl u. Eisen 28. 1507—8. 14/10. [August.] Remscheid.) BLOCH.

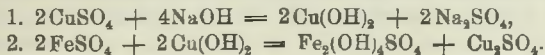
B. Osann, *Die Entschwefelung des Flußeisens im elektrischen Induktionsofen*.

Bezugnahme auf GEILENKIRCHEN (vgl. das vorstehende Referat). (Stahl u. Eisen 28. 1508—9. 14/10. [September.] Clausthal.) BLOCH.

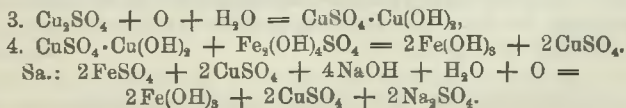
H. Mennicke, *Fortschritte und Neuerungen in der Metallurgie des Zinns, speziell in elektrochemischer Hinsicht, im Jahre 1907*. Zusammenstellung der Preise, der Produktion, einschlägiger Patente, der einschlägigen Literatur. Die Patentnahme für Verff. zur Zinnengewinnung war eine sehr rege. Unter den chemischen Prozessen treten namentlich solche hervor, die das Sn aus den verschiedenartigsten Sn-haltigen Prodd. mit Chlor extrahieren u. direkt Sn-Salze darstellen. Die elektrochemischen Patente beziehen sich hauptsächlich auf die Darst. von Reinzinn. Einzelne Patente werden ausführlich durchgesprochen und kritisiert. (Elektrochem. Ztschr. 15. 78—81. (Juli); 101—2 (Aug.); 123—24 (Sept.); 148—50 (Okt.). Rheinau bei Mannheim.) W. A. ROTH-Greifswald.

John B. C. Kershaw, *Neue Fortschritte in der elektrochemischen Kupferindustrie*. Während Amerika bis in den Beginn der 80er Jahre sein Rohkupfer in Europa raffinieren ließ, werden jetzt 86—87% des gesamten Cu-Bedarfs in Amerika elektrisch raffiniert. Auch in Australien und in Rußland sollen große Zentralraffinerien eröffnet werden. In Rußland ist ein neuartiges Verf. in Benutzung, um das Cu aus den Erzen zu gewinnen: Rösten der feinstgesiebten, mit Ton zu Brikketts gepreßten Erze, wobei das Fe als Fe_2O_3 in dem benutzten Lösungsmittel unl. wird; Auslaugen der Erze mit 5%ig. H_2SO_4 in mit Bleiblech ausgeschlagenen Bottichen (Gegenstrom); Elektrolyse der 5% Cu, 1% H_2SO_4 enthaltenden, filtrierten Lsg. mit dicken, eingehüllten Pb-Anoden und dünnen Cu-Kathoden; die Lsg. wird gerührt, die Stromstärke so hoch gehalten, daß die Ausbeute pro Bad und Tag 25 kg ist. Die übrigbleibende Lsg. wird wieder zur Extraktion benutzt. In England wird neuerdings eine praktische Art, den Elektrolyten durchzurühren, benutzt (Brit. Pat. 12442; 1901). Der automatisch in die Zellen eintretende Elektrolyt reißt (wie bei den Wasserluftpumpen) Luft mit, die den Elektrolyten lüftet, reinigt u. durchmischt. (Elektrochem. Ztschr. 15. 141—44. Okt.) W. A. ROTH-Greifswald.

Hermann Frischer, *Kupfer- und Eisensalze bei Gegenwart von Alkalien und Säuren*. (Vgl. MILLBERG, Chem.-Ztg. 30. 511; 31. 1143; C. 1906. II. 75; 1908. I. 179.) MILLBERG läßt die Gewinnung von Ag und Au, welche in den meisten Pyritabbränden einen erheblichen Wert darstellen, außer acht. Seine Betrachtungen und die bis jetzt allgemein bestehenden Ansichten über die *Fällung des Eisenhydroxyds aus seinen Oxydulsalzen mittels Alkalien, bezw. Kalkhydrat und Luft bei Ggw. von Kupferoxydsalzen* stimmen mit dem tatsächlichen Verhalten dieser Salze nicht überein. Eisenoxydul wird bei Ggw. von Alkali durch Kupferoxydsalze zu Eisenoxyd oxydiert, bezw. Kupferoxydsalze werden von Eisenoxydul zu Kupferoxydulsalzen reduziert. Läßt man in die Lsg. eines Eisenoxydul- und Kupferoxydsalzes nur so viel Alkali zufließen, als zur vollständigen Fällung des Eisens nötig ist, so gelten die Formeln:



Leitet man in das Gemenge Luft, so oxydiert sich das Kupferoxydulsalz verhältnismäßig rasch zum Kupferoxydsalz:



Es kann kein basisches Ferrisulfat als Endprod. entstehen, da die von MILLBERG als unterste und gleichzeitig als oberste Grenze mit $\frac{2}{3}$ der theoretisch gefundenen Alkalimenge die theoretisch maximale ist, um einerseits die Kupferlsg. eisenfrei und andererseits das Eisenhydroxyd Cu-frei zu erhalten. Jeder größere Alkalizusatz hat ein Verbleiben von $\text{Cu}(\text{OH})_2$ zur Folge.

Der chemische Vorgang ist also der, daß das Kupfersulfat unverändert bleibt u. nur als O-Überträger auftritt; man kann mit einer u. derselben Menge Kupferoxydsalz beliebige Mengen Eisenoxydsalz oxydieren. Das zeigt sich in folgendem: Versetzt man ein Gemenge von Eisenoxydul- und Kupferoxydsalzen mit genügend Seignettesalzlsg. und dann mit überschüssigem Alkali, so scheidet sich schon in der Kälte Kupferhydroxydul aus, welches in der Kochhitze in das rote Anhydrid zerfällt (bei genügendem Eisenoxydulüberschuß unter B. von Zwischenoxydationsstufen sogar in metallisches Cu), während gebildetes Eisenoxydsalz in Lsg. bleibt (*Nachweis von Ferrosalzen*). Oder durch allmählichen Zusatz von Eisenoxydullsgg. zu ammoniakal. Kupferoxydsalzlsgg. fällt Eisenhydroxyd aus, die Blaufärbung wird im gleichen Maße schwächer, verschwindet zum Schlusse, und in der Lsg. findet sich in NH_3 farblos l. Kupferoxydsalz. Man kann sich auf diese Weise einfach die ammoniakal. Kupferoxydsalzlsgg. für die Kohlenoxydbestimmung in der Gasanalyse herstellen. — Nach obigem ist zur Trennung von Kupfer und Eisen mittels NH_3 eine vorherige Oxydation des Eisenoxyduls nicht nötig, wenn Cu im Verhältnis zu Fe in gleicher Menge oder im Überschusse vorhanden ist; dagegen sind *colorimetrische Cu Best.* wegen der farbeschwächenden Wrkg. des Eisenoxyduls nicht ohne Oxydation desselben auszuführen. (Chem.-Ztg. 32. 1005—6. 14/10. Neuß a. Rh.)

BLOCH.

F. Ehrlich, *Die organischen Nichtzuckerstoffe der Rübe und die Möglichkeit ihrer technischen Verwertung*. Vf. bespricht in dem auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Zuckertechniker zu Hildesheim gehaltenen Vortrag kurz die bisher ausgearbeiteten Verf. zur technischen Verwertung der Nichtzuckerstoffe der Rübe und beschäftigt sich etwas ausführlicher mit einer neuerdings von ihm gefundenen Verwendung des *Betains*, welches stets in großer Menge in der Melasse auftritt. Das salzsaure Salz des Betains wird unter dem Namen *Acidol* als Ersatz für die fl. officinelle Salzsäure, vor welcher es mancherlei Vorteile bietet, in den Handel gebracht. Auch als Ursubstanz für die Alkalimetrie dürfte sich das Betainchlorhydrat wegen seiner Beständigkeit und konstanten Zus. eignen. (Zentralblatt für die Zuckerindustrie 16. Sep. v. Vf. Berlin.)

MEISENHEIMER.

Albert P. Sy, *Geschichte, Fabrikation und Analyse von Ahornprodukten*. Ausführliche Angaben über die Geschichte und Entw. der Ahornzuckerindustrie, über Botanik, Geographie und Physiologie des Ahorns und über die Fabrikation des Ahornzuckers und die Verbreitung dieser Industrie in Nordamerika. Zur Prüfung der Ahornprodd. auf Verfälschungen eignet sich die Unters. der Farbe (S. 1381) und des Geruches. Der Stoff, der den charakteristischen Geruch veranlaßt, ist ein mit Wasserdampf flüchtiger Ä. oder Aldehyd, der bisher nicht in zur Unters. hinreichender Menge erhalten werden konnte. (Journ. Franklin Inst. 166. 249—80. Oktober.)

MEISENHEIMER.

O. Mohr, *Die Chemie der Dextrine während der letzten 25 Jahre*. Kurzer Überblick über die Forschungsergebnisse auf genanntem Gebiet mit besonderer Berücksichtigung der für Brau- und Brennereigewerbe wichtigen Arbeiten. (Wchschr. f. Brauerei 25. 628—37. 10/10.)

MEISENHEIMER.

Aus dem Laboratorium einer Großbrauerei, *Ein Beitrag zur Wasserfrage*.

Mit *Calciumbicarbonat*wasser geweichte Gerste liefert ein aromatischer schmeckendes *Malz* als mit *Gips-* oder *Kalkwasser* geweichte. Ebenso besitzt die *Würze*, die mit *Calciumbicarbonat* haltendem W. gemischt ist, einen volleren süßeren Geschmack und dunklere Farbe als mit *Gips* gemischte; doch schwächt der Zusatz von *Calciumbicarbonat* die *Diastase* und erschwert so die *Verzuckerung*, während *Gips* gerade im Gegenteil sehr günstig wirkt. Aus ersterem *Malz* hergestelltes *Bier* ist zwar vollmundig, schmeckt aber rau und besitzt insbesondere einen unangenehm kratzenden, stark bitteren *Hopfengeschmack*. *Bier* aus mit *Gipswasser* gemischter *Würze* zeigt sehr guten und ausgeglicheneren *Malz-* und *Hopfengeschmack*. In der chemischen Zus. unterscheidet sich letzteres *Bier* kaum von dem vorher erwähnten; die *Gipswasserwürze* besitzt einen geringeren *Phosphor-* und höheren *Stickstoffgehalt* als die aus *Calciumbicarbonat*wasser. Ein Zusatz von *Calciumbicarbonat* zum *Brauwasser* liefert also ein *Bier* mit höherem *Endvergärungsgrad*, niedrigerem *Extrakt-* und größerem *Alkoholgehalt* u. geringerer *Bekömmlichkeit*. Als *Weichwasser* empfiehlt sich *Kalkwasser* am meisten. (Wchschr. f. Brauerei 25 586—91. 3/10.; Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 483—96. 9/10.) MEISENHEIMER.

Otto Pankrath, *Endvergärung und Malzanalyse*. Durch Kochen eines Teiles der *Maische* wird die *Endvergärung* nur wenig beeinflusst, maßgebend bleibt die *Abmaischtemperatur*. *Verzuckerungstemp.* von 75° lassen die *Rk.* auf *Stärke* eher verschwinden als solche von 70°, liefern aber weniger *vergärbaren Zucker* in der *Maische*: *dunkle Malze* werden dabei stärker beeinflusst als *helle*. Die letzteren *verzuckern* schneller und liefern höher *vergärende Würzen* als *dunkle*. Je schneller auf die *Abmaischtemp.* hochgemischt wird, desto weniger *vergärbarer Zucker* wird gebildet. Von den *Schrotsortierungen* *verzuckern* die *Mehle* langsamer als die *Griese*, und diese langsamer als die *Spelzen*, aber die *Mehle* geben die höchst *vergärenden Würzen*. *Vergleiche* von *Laboratoriumswürzen* mit *Betriebswürzen* zeigen, daß die *Best.* des *Endvergärungsgrades* bei der *Malzanalyse* kaum Zweck haben dürfte, da sie doch mit den *Endvergärungen* im *Großen* wegen des überall *differierenden Maischverfahrens* nicht in *Einklang* zu bringen ist. Dies gilt insbesondere bei *Maischtemp.* von 70°; besser schon würde sich 75° eignen, doch sind auch hier noch bei *sorgfältigster Arbeit* *Differenzen* bis zu 2% nicht ausgeschlossen. (Wchschr. f. Brauerei 25. 591—96. 3/10. Frankfurt a. M. Brauerei HENNINGER.)

MEISENHEIMER.

M. Rigaud, *Über Malzbereitung aus geschälter Gerste*. In Anknüpfung an die Beobachtung, daß durch *Drusch* verletzte *Körner* nach der *Weiche* auf der *Tenne* schneller *ankeimen* als *unverletzte*, wurde versucht, ob es nicht möglich sei, alle *Körner* in diesen Zustand zu bringen, d. h. bei allen künstlich die *Spelzen* zu verletzen. Es gelingt dieses leicht mit Hilfe einer *Schälmaschine* von MARTIN in *Bitterfeld*, welche im *Original* kurz beschrieben ist. — Die *geschälte Gerste* bietet bei der *Verarbeitung* folgende *Vorzüge*: Sie nimmt beim *Weichen* rascher W. auf; es genügt in der *Praxis* eine *Weichzeit* von 52—54 *Stdn.* (ungeschält 68 *Stdn.*). Sie *keimt* rascher an, nämlich in 12 *Stdn.* stärker als *ungeschälte* in 24 *Stdn.* Die *Keimungsenergie* wird erhöht, und die *Mälzungsdauer* verkürzt; eine *Erhöhung* der *Extraktausbeute* konnte dagegen nicht konstatiert werden. *Bier* aus *geschältem Malz* schmeckt *milder* und *angenehmer*, eine *Folge* der *Verringerung* der *Spelzen*. *Schwierigkeiten* irgendwelcher Art ergeben sich bei der *Verarbeitung* von *geschältem Malz* nicht. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 485—88. 9/10. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.)

MEISENHEIMER.

H. Fecht, *Zur Theorie der Farbsalze*. Bei *gefärbten Additionsverb.* scheint die *Färbung* sehr häufig durch die *Differenz* der *elektrischen Eigenschaften* der

beiden Komponenten bedingt zu sein, und zwar ist sie um so tiefer, je positiver die eine Hälfte u. je negativer die andere ist. Chinon + Phenol ist rot, Chinon + p-Phenylendiamin oder Benzidin blau, Chloranil + Benzidin grün. Das Diimin des Diphenyls gibt gelbliche Lsgg., die blau werden, wenn die chinoide Komponente durch Salzbildung negativer wird, die aber wieder entfärbt werden, wenn auch die positive Hälfte zur Salzbildung gezwungen wird. Umgekehrt wird Chinon + Phenol blau, wenn das Phenol als positiverer Komplex (Na-Salz) vorliegt. Die Verb. Chinon + Anilin müßte hiernach eine violettrote Farbe haben, scheint aber nicht isolierbar zu sein, da selbst *Chloranil* + *Dimethylanilin* nur in überschüssigem Dimethylanilin all., lange, violette, in der Aufsicht metallglänzend schwarzviolette Nadeln liefern, die schon an der Luft oder beim Waschen mit PAe. sich zersetzen. Anilin + Chinon scheidet beim Verdampfen der Chlf.-Lsg. gelbbraune Blättchen mit violetter Oberflächenfarbe ab, die aber kein einfaches Additionsprod. mehr sind. Betrachtet man die Wrkg. der *Auxochrome* in Triphenylmethanfarbstoffsalzen etc. unter diesem Gesichtspunkt, so ergibt sich, daß den Halogenen, der OH- oder NH₂-Gruppe an sich weder eine farbertiefende, noch eine farbaufhellende Wrkg. zukommt, sondern sie können die Farbe vertiefen oder abschwächen, je nachdem sie die Differenz im positiven und negativen Verhalten der beiden Komponenten vergrößern oder verkleinern.

Glutarsäuredimethylester gibt mit überschüssigem Phenylmagnesiumbromid in Ä. das Keton $C_{23}H_{30}O = (C_6H_5)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, mit der berechneten Menge C_6H_5MgBr den Ester $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2C : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$. Das Keton bildet derbe, farblose Krystalle (aus Eg.), F. 176°. Färbt in Spuren konz. H₂SO₄ blaugrün; stärkere Lsgg. sind in der Durchsicht rot, in der Aufsicht blaugrün. Die Färbung rührt von einem in PAe. etwas schwerer l. Kondensationsprod. her. Schüttelt man nämlich die CS₂-Lsg. des Ketons mit konz. H₂SO₄ und zersetzt das Farbsalz sofort mit Eiswasser, so entsteht ein farbloses Öl, das sich in Eg. mit etwas Mineralsäure blaugrün färbt, mit konz. H₂SO₄ dieselbe Rk. wie das Keton gibt und aus der PAe.-Lsg. mit HCl-Gas metallglänzende, schwarzblaue, in der Durchsicht braungelbe Nadeln abscheidet. — Der Ester hat F. 120° (aus Eg.), ist grünstichig gelb l. in konz. H₂SO₄.

Chinon u. Benzidin geben in Chlf. die Verb. $C_{14}H_{10}O_2N_2$; blauviolette, rötlich metallglänzende Nadeln, schm. gegen 118°, erstarrt dann wieder, zers. sich über 200°. Bräunt sich an der Luft unter Zers. Mit Chloranil gibt Benzidin in Chlf. eine schwarzgrüne, sofort zu zersetzlichen, braungrünen und violetten Nadeln erstarrende Lsg. — *Dijoddiphenyldichlorid*, $C_{12}H_8Cl_2J_2$ (aus Dijoddiphenyl in Chlf. mit Cl; gelbliche Krystalle, schm. gegen 146° unter Aufkochen; unl. in allen Lösungsmitteln), liefert mit Benzidin in sd. Chlf. oder CS₂ die Verb. $C_{14}H_{10}N_2Cl_2J_2$; violettblaues Pulver, sublimiert gegen 300° unter Zers. Zll. in W. u. CH₃OH unter Abscheidung von Dijoddiphenyl und rascher Verfärbung der dunkelgrünblauen Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2983—87. 26/9. [12/8] Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.)

HÖHN.

H. Freundlich und W. Neumann, *Zur Systematik der Farbstofflösungen*. Auf Grund ihrer Diffusionsgeschwindigkeit und auf Grund ihres Verhaltens unter dem Ultramikroskop lassen sich Farbstofflsgg. in wahre, halbkolloide und kolloide Lsgg. einteilen. Wahre Lsgg. in W. bilden Chrysoidin, Bismarckbraun, Alizarinrot, Auramin, Pyronin, Fluorescein, Eosin, Thionin, Methylenblau, Safranin, Magdalarot, Pikrinsäure, Rhodamin; halbkolloide Lsgg. bilden Methylviolett, Krystallviolett, Fuchsin, Neufuchsin, Diamantfuchsin, Capriblau, Nilblau, Neutralrot; kolloide Lsgg. bilden Kongorot, Kongoechtblau, Benzopurpurin, Azoblau, Benzoazurin, Diaminreinblau, wasserlösliches Anilinblau, Alkaliblau, wasserlösliches Indulin, Nachtblau. Durch Messen der Oberflächenspannung kann man weiter er-

mitteln, ob eine kolloide Lsg. ein Suspensionskolloid oder ein Emulsionskolloid enthält; erstere zeigen praktisch die gleiche, letztere oft eine niedrigere Oberflächenspannung als das reine Lösungsmittel. Diesbezügliche Messungen ergaben, daß Nachtblau zu den Emulsionskolloiden, Kongorot dagegen sehr wahrscheinlich zu den Suspensionskolloiden gehört. — Unterwirft man *Rosanilinchlorhydrat* oder *Methylviolett* der Molekulargewichtsbest. in wss. und in alkoh. Lsg., so wird in alkoh. Lsg. das theoretische, in wss. Lsg. ein zu hohes Mol.-Gew. gefunden; in Übereinstimmung hiermit zeigte sich, daß in alkoh. Lsgg. von Nachtblau, Krystallviolett oder Rhodamin eine Erniedrigung der Oberflächenspannung des Alkohols nicht eintritt, wogegen wässrige Lsgg. der gleichen Farbstoffe eine ausgesprochene Verminderung der Oberflächenspannung gegenüber reinem W. aufweisen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 80—83. August.) HENLE.

H. Walder, *Über Erschwerung von Rohseide*. Wird Seide bereits in rohem Zustande mit Fetten, Wachs oder gar mit Schwermetallverbb., wie Chlorzinn, beschwert, so kann es vorkommen, daß nach dem Färben weder in bezug auf Egalität der Färbung, noch bezüglich Griff oder Festigkeit der Seide irgendwelche Fehler zu beobachten sind; gleichwohl kann eine derart behandelte Seide im Verlauf einiger Jahre vollständig verderben, indem das sauer reagierende Beschwerungsmittel allmählich konz. und dadurch in Stand gesetzt wird, die Seide chemisch zu verändern. Aus diesem Grunde muß vor der Verwendung erschwerter Rohseide durchaus gewarnt werden. (Färber-Ztg. 19. 331—32. 15/10.) HENLE.

G. Stoltzenwald, *Wiedergewinnung der Schwefelsäure und Öle aus Abfallsäuren beliebiger Herkunft*. Der Vf. beschreibt ein ihm patentiertes Verf., nach welchem durch allmähliches Erhitzen der Abfallsäure nach Behandlung mit W. alle Öle zu gewinnen, die noch verbleibenden Harze und Teere durch Steigerung der Temp. auf etwa 240° in einem besonderen App. zu zers. und der größte Teil der H_2SO_4 in ziemlicher Reinheit wiederzugewinnen sind. (Chem.-Ztg. 32. 1017. 17/10.)

BLOCH.

Andrea Ricevuto, *Ein Beitrag zur Kenntnis der Gerbprozesse*. Vf. studierte das Verhalten von Gerbstofflösungen (Tannin, Galläpfel, Sumach, Kastanien, Fichte, Quebracho) zu Gelatinelösungen. Die Lsgg. waren durch Dialyse gereinigt. Durch NaOH sorgfältig neutralisierte Gerbstofflsgg. gaben keine Fällung. Letztere tritt erst ein bei einer bestimmten, von der Kolloidkonzentration u. dem Dissoziationsgrad der S. abhängigen Menge S. ($CH_3 \cdot CO_2H$ oder HCl); Gerbstoff und Gelatine müssen dabei eine verschiedene elektrische Ladung erhalten. Bei größerem Zusatz von HCl hört die Fällung (wahrscheinlich, indem der Gerbstoff die gleiche Ladung wie Gelatine erhält) wieder auf. Im elektrischen Strom wandern die Gerbstoffe in saurer Lsg. zur Anode, in alkal. zur Kathode (also umgekehrt wie bei Gelatine). — Zuletzt werden aus diesen Verss. und dem Verhalten von Chromalaunlg. im elektrischen Strom (mit und ohne Ggw. von Soda), sowie aus den Verss. von MYLIUS und GROSCHUFF über kolloide und nichtkolloide Kieselsäure (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 116; C. 1906. I. 639) einige Schlüsse für die Praxis der Gerberei gezogen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3. 114—18. Sept. [Juli.] Messina. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Patente.

Kl. 6b. Nr. 202952 vom 22/7. 1906. [9/10. 1908].

Jokichi Takamine, New-York, *Verfahren der Gewinnung eines stark ver-*
XII. 2. 109

zuckernden Enzyms. Das aus stärkehaltigen Früchten, Knollen o. dgl. durch wss. Extraktion und Fällen des Extrakts mit A. erhaltliche, auf Stärke schwach verflüssigend, dagegen stark verzuckernd auf *verflüssigte Stärke* wirkende, nach dem Verjagen des Fällungsmittels ein weißliches Pulver darstellende Enzym, verliert infolge Einw. eines ebenfalls durch A. fällbaren Bestandteiles bei längerem Aufbewahren sein Verzuckerungsvermögen. Diese schädliche Beimengung des durch Ausziehen von grob gemahlenem Getreide (Gerste, Mais, Weizen, Reis), Knollen, Getreideabfällen, Kleie, Mittelmehlen u. dgl. mit W. bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temp. erhaltenen Extrakts kann nun durch S. ausgefällt werden, was entweder im Wege der sauren Gärung, oder durch Zusatz einer verd. Säure, z. B. *Milchsäure*, erfolgen kann. Der sodann vom Nd. befreite Extrakt wird entweder bis zur Sirupsdicke eingeengt, oder man fällt aus ihm das Enzym durch Zusatz von A. In gleicher Weise wie mit dem rohen Extrakt kann man auch mit dem aus ihm durch A. gefällten Enzym verfahren, indem man es in wss. Lsg. in der gleichen Weise behandelt.

Kl. 6b. Nr. 203074 vom 30/10. 1907. [15/10. 1908].

John Uri Lloyd, Cincinnati (Ohio, V. St. A.), *Verfahren zum Abscheiden von Nachlauf aus Spiritus oder Branntwein u. dgl.* Das Wesentliche des neuen Verf. ist, daß der Rohspiritus nur an der Oberfläche erhitzt, in den tieferen Schichten dagegen gekühlt wird, so daß nur ein Gemisch von A. und Vorlauf überdestilliert, der schwer flüchtige Nachlauf dagegen in der Destillierblase zurückbleibt. Natürlich können auch an andere *Mischflüssigkeiten*, in welchem flüchtige und weniger flüchtige Substanzen enthalten sind, nach diesem Verf. getrennt werden. Am einfachsten wird das Verf. derart ausgeführt, daß dicht unter dem Flüssigkeitsspiegel eine Heizschlange und darunter eine Kühlschlange in der zu trennenden Fl. angeordnet und entsprechend gespeist wird.

Kl. 12h. Nr. 202400 vom 22/1. 1907. [12/10. 1908].

Aluminium-Industrie-Aktien-Gesellschaft, Neuhausen, Schweiz, *Vorrichtung zur Ausführung von Gasreaktionen mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens.* Bei Gasreaktionen mittels des elektrischen Lichtbogens benutzt man entweder eine einzige Flamme, der künstlich eine große Oberfläche erteilt ist, oder man bringt die Energie in Form vieler kleiner Flammenelemente zur Entladung. Dabei sind alle App. hintereinander oder nebeneinander geschaltet, so daß Schwankungen in den Stromverhältnissen der einzelnen Flammenbögen die anderen beeinflussen und zum Teil das Arbeiten ganz unmöglich machen. In einfachster Weise wird nun dieser Übelstand durch eine Vorrichtung an Wechselstromgeneratoren oder Transformatoren, durch welche die Entladung der Energie in einer größeren Zahl von voneinander unabhängigen Flammen oder Funkenelementen mit kleinem Energieverbrauch ermöglicht werden soll, beseitigt, und zwar indem der Strom der einzelnen Teile des induzierten Leiters des Wechselstromgenerators oder des Transformators nicht, wie üblich, gesammelt, sondern sogleich zum Verbrauchsort (zu einem App.) geführt wird. Zwecks Strommessung ist diese Energieverteilung bereits bekannt, aber noch nicht zur Ausführung von Gasreaktionen benutzt worden.

Kl. 12h. Nr. 202559 vom 28/2. 1905. [12/10. 1908].

J. J. Thoresen, Kristiania und **Filip Tharaldsen**, Meraker, Norwegen, *Verfahren und Einrichtung zur Ausziehung von elektrischen Bögen oder Entladungen, vornehmlich zur Behandlung von Gasen.* Das Wesentliche dieses Verf., bezw. App. zum Ausziehen elektrischer Bögen etc. besteht zum Unterschied von dem **BIRKELANDS**chen Verf., welches einen stillstehenden Magnet u. die Änderung seiner

Magnetisierung zum Ausziehen des Bogens benutzt, darin, daß hierzu ein *rotierendes magnetisches Feld*, und zwar derart benutzt wird, daß Elektrodenpaare in einem zwischen zwei Eisenkörpern rotierenden magnetischen Felde und senkrecht zu dem Felde angebracht werden, wodurch man in stande ist, den Bögen eben die Form, Geschwindigkeit und Dauer, welche den größten Nutzeffekt bedingen, geben zu können; der App. zur Ausführung dieses Verf. zum Zwecke der Zers. der Luft mittels solcher elektrischer Bogen oder elektrischer Entladungen ist im wesentlichen gekennzeichnet durch die Anordnung von übereinander etagenweise angebrachten Kreisen von Elektrodenpaaren, deren zugehörige Primärkerne auf einem inneren Zylinder und deren Sekundärkerne auf einem äußeren konzentrischen Zylinder oder umgekehrt angebracht sind, wobei die Elektroden mittels Wänden aus feuerfestem, isoliertem Material von den Primär- u. Sekundärkernen getrennt, u. die Gase von der Mitte des App. durch die Primärkerne geleitet werden, so daß diese abgekühlt werden und als Vorwärmer für die Gase wirken, welche nachher durch die Bogen und hierauf an dem anderen Eisenkern vorbei oder durch denselben hindurchgehen, um wieder abgekühlt zu werden.

Kl. 12h. Nr. 202695 vom 2/8. 1904. [12/10. 1908].

(Der diesem Patent zugrunde liegenden Patentanmeldung ist die Priorität der schwedischen Patentanmeldung vom 23/12. 1903 gewährt.)

Albert Johan Petersson, Alby (Schweden), Verfahren und Einrichtung zur Durchführung endothermisch verlaufender Gasreaktionen. Das Wesentliche dieses Verf., bzw. dieser Einrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß auf den Lichtbogenstrom durch besondere Ströme von passender Stromstärke, welche durch die Elektroden, bzw. besondere, in deren Nähe vorgesehene Leiter hindurchgeleitet werden, eine verstärkte elektrodynamische Wrkg. ausgeübt wird. Die zwischen den Elektroden in geeigneter Weise eingeleiteten Lichtbögen werden dabei mit solcher Geschwindigkeit durch die zu behandelnde Gasmasse verschoben, daß sie als eine zusammenhängende, flächenartige Lichtbogenflamme erscheinen. Bei derartiger elektrodynamischer Beeinflussung von zwischen *hörnerförmigen Elektroden* eingeleiteten Lichtbögen wird noch der besondere Vorteil erreicht, daß die das Kraftfeld erzeugenden Leiter in die Ebene der Lichtbogenfläche, d. h. an die kurzen Seiten des für gewöhnlich flachen Ofens verlegt werden. Es wird hierdurch möglich, eine beliebige Anzahl von Ofenkammern dicht nebeneinander aufzureihen, bzw. lange Öfen zu bauen, welche durch Zwischenwände in eine größere Anzahl flacher Ofenkammern geteilt sind, u. dadurch eine beträchtliche Ersparnis an Raum und Kosten zu erreichen.

Kl. 12h. Nr. 202763 vom 14/2. 1906. [16/10. 1908].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, Verfahren zur Behandlung von Luft oder anderen Gasen oder Gasgemischen mit elektrischen Starkstromflammenbögen unter Verwendung divergierender Elektroden. Das Ausdehnen der aus divergierenden (*Hörner-*) Elektroden übergehenden Flammenbögen durch den ganzen, der Rk. zu unterwerfenden, mit hoher Geschwindigkeit strömenden Gasstrom erfordert einen hohen, mit großem Kraftaufwand erzeugten Gasdruck; daß neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich ein elektrischer Flammenbogen durch einen verhältnismäßig schwachen Luftstrom zu sehr großer Länge ausdehnen läßt, vorausgesetzt, daß derselbe einmal eine gewisse Minimallänge überschritten hat, welche letztere wahrscheinlich eine Funktion des Elektrodenmaterials ist und den Moment kennzeichnet, in welchem der Lichtbogen in einen Flammenbogen übergeht. Unter Benutzung dieser Tatsachen wird das Verf. nun derart ausgeführt, daß nur ein kleiner, unter Druck stehender Teil der zu behandelnden Gasmenge,

welcher in den langsameren Hauptgasstrom unter einem Winkel einmündet, den an den Stellen des kleinsten Elektrodenzwischenraumes erzeugten Lichtbogen mit großer Geschwindigkeit den in die Richtung des Hauptgasstromes umbiegenden Elektrodenteilen mit großem gegenseitigen Abstand zubläst.

Kl. 12h. Nr. 203747 vom 26/2. 1907. [27/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202763 vom 14/2. 1906; vgl. vorstehend. Der diesem Patent zugrunde liegenden Anm. ist die Priorität der franz. Anm. vom 8. 8. 1906 gewährt.)

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, Verfahren zur Behandlung von Luft oder anderen Gasen oder Gasgemischen mit elektrischen Starkstromflammenbögen unter Verwendung divergierender Elektroden. Um bei dem Verf. des Hauptpat. zu erreichen, daß der Flammenbogen in möglichst innige Berührung mit der zu behandelnden atmosphärischen Luft kommt, sind nun die hörnerartigen Elektroden nicht nach den Richtungen der beiden Luftströme gebogen, sondern liegen in einer Ebene, in welcher ebenfalls die Achse der Luftdüse und damit die Richtung des kleinen Luftstromes liegt. Der Hauptluftstrom wird in 2 oder mehrere Teile geteilt und in Kanälen zugeleitet, die auf beiden Seiten der Ebene des Elektrodenpaares symmetrisch angeordnet sind, und deren Achse unter möglichst spitzem Winkel die Ebene des Elektrodenpaares schneidet.

Kl. 12i. Nr. 202500 vom 28/4. 1906. [5/10. 1908].

Fritz Ratig, Neu-Staßfurt, Verfahren zur Elektrolyse von Alkali- oder Erdalkalichlorid behufs Darstellung von Chlorat. Das Verf. bezweckt, die sogenannten Wasserzersetzungsverluste, welche dadurch entstehen, daß der Strom Hypochlorit und unterchlorige S. unter Sauerstoff- und Wasserstoffentw. zersetzt, auf ein Minimum herabzudrücken; und zwar beruht das Verf. auf der Beobachtung, daß diese Verluste sehr gering bleiben, solange sich eine kleine Menge freien Chlors im Elektrolyten befindet. Demnach wird vor oder während der Elektrolyse periodisch oder kontinuierlich Chlorgas eingeleitet, wobei der Elektrolyt auch noch den Zusatz eines reduktionsverhindernden Mittels erhalten kann.

Kl. 12i. Nr. 202501 vom 28/3. 1907. [6/10. 1908].

Friedrich Weber, Hamburg, Elektrolytischer Wasserzersetzungsgapparat zur Gewinnung eines mit Luft gemischten, z. B. zum Betriebe von Explosionsmotoren zu verwendenden Knallgases. Auf der das Knallgas liefernden, elektrolytischen Zelle befindet sich ein schornsteinartiger Aufsatz, durch welchen das Knallgas abgeführt wird und in welchem es mit Luft in beliebigem Verhältnis gemischt werden kann.

Kl. 12i. Nr. 202561 vom 19/7. 1907. [6/10. 1908].

Chemische Fabrik von Heyden, Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, Verfahren zur Herstellung von Arsen in kolloidaler Form enthaltenden Präparaten. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß, wenn man Arsenverb. statt wie bisher bei saurer Rk. in alkal. Lsg. zu Arsen reduziert, man dabei zu haltbaren kolloidalen Lösungen von Arsen gelangt, wenn man diese Reduktionen bei Ggw. von Schutzkolloiden, wie *Eiweißkörpern*, eiweißähnlichen Körpern (*Lysalbinsäure, Gelatine*), deren Spaltungs-, Verdauungs- oder sonstigen Abbauprodukt, *Gummiarten, kolloidalen Kohlenhydraten* etc., vornimmt. Als Reduktionsmittel haben sich als besonders geeignet erwiesen: *Pyrogallol, Brenzcatechin, p-Aminophenol* und ähnliche Phenolkörper. Bei der Reduktion tritt Erwärmung ein. Man erhitzt noch einige Zeit auf dem Wasserbade und reinigt die erhaltene Lsg. durch Dialyse oder indem man das kolloidale Arsen durch Ansäuern ausfällt, den Nd. auswäscht und durch Neutralisation wieder löst. Die so gereinigte Lsg. dunstet man ein oder man versetzt sie

mit bekannten Kolloidfällungsmitteln, wie A., Alkohol + Ä., Aceton etc., behufs Abscheidung des Prod. in fester Form. Man erhält das *kolloidale Arsen* beim Eindampfen der Lsg. in Form schwarzer, glänzender Lamellen, welche sich im W. mit tief dunkelbrauner Farbe lösen.

Kl. 12i. Nr. 202562 vom 21/1. 1908. [9/10. 1908].

Rudolf von Hasslinger, Prag-Smichov, *Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Chloraten*. Um bei der elektrolytischen Herst. von Chloraten dauernd die ursprüngliche saure Rk. zu erhalten, benutzt dieses Verf. die bekannte Tatsache, daß bei der Elektrolyse einer Chloridlsg. mit poröser Anode im Innern der Poren die Elektrolyse mehr Chlorid verbraucht, als von außen nachdiffundiert; die Folge davon ist eine Säurebildung, infolgedessen S. nach außen gelangt. Demnach wird die Chloratelektrolyse nun so ausgeführt, daß man unter Einhaltung eines möglichst hohen Chlorpartialdruckes über der Lsg. eine Anode von derartiger Porosität und eine solche Temp. wählt, daß durch die in den Poren stattfindende Elektrolyse stets soviel S. gebildet wird, um in dem Elektrolyten stets eine kleine Menge freier unterchloriger S. zu erhalten. Verwendet man beispielsweise zur Chloratherst. einen Platinschwamm von etwa 20% Porenvolumen in einer gegen Eindringen von Luft entsprechend geschützten Zelle und läßt die Elektrolyse bei etwa 60° vor sich gehen, so bleibt während beliebig langer Dauer der Elektrolyse die Lsg. stets in einer für die Chloratbildung günstigen Konzentration schwach sauer, und man kann mit 99% Stromausbeute, ohne sich weiter um die Elektrolyse bekümmern zu müssen, Chlorat erhalten. Diese hohe Stromausbeute wird neben der günstigen Säurekonzentration auch noch durch die verschwindend kleine Überspannung, welche an solchen rauen Elektroden auftritt und Entladung von Hydroxylionen fast gänzlich ausschließt, mitbedingt.

Kl. 12i. Nr. 202631 vom 10/4. 1907. [13/10. 1908].

Eugen Hoefling, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Bleikammern*. Gemäß diesem Verf. werden in die Eingangs- u. Übergangsröhre der Kammer Spiralen oder spiralförmige Segmente eingebaut, wodurch die Gase in eine rotierende Bewegung in diesen Röhren und damit auch in den Kammern versetzt werden, so daß eine innige Mischung der Gase bewirkt wird.

Kl. 12i. Nr. 202954 vom 1/5. 1906. [15/10. 1908].

Hermann Lewis Hartenstein, Constantine (Mich., V. St. A.), *Verfahren zur Darstellung von Carbid*. Um die beim Kalkbrennen erzeugte Hitze für den Carbidbildungsprozeß nicht verloren gehen zu lassen, wird in ununterbrochenem Arbeitsgang ungebrannter Kalkstein (kohlenaurer Kalk) zu Pulver zerkleinert, mit Koks pulver gemischt in einem Brennofen gargebrannt und in h. Zustande in eine Mischvorrichtung befördert, in welcher eine Mischung mit vorgewärmter entgaster Kohle stattfindet, worauf das Gemisch, gegebenenfalls unter Zuschlag eines Hitze erzeugenden und Phosphor bindenden Materials in einen Schmelzofen behufs Garschmelzung gelangt.

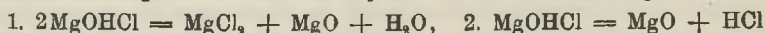
Kl. 12i. Nr. 203019 vom 7/11. 1907. [16/10. 1908].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zum Haltbarmachen von Wasserstoffsuperoxydlösungen*. Als konservierender Zusatz für Wasserstoffsuperoxydlösungen soll nun *Harnsäure* verwendet werden, welche den Vorzug der sauren Konservierungsmittel besetzt, ohne ätzend oder giftig zu sein. So genügen z. B. 2 g Harnsäure für 60 l Wasserstoffsuperoxydlsg. Die bekannte Schwerlöslichkeit der Harnsäure bot zunächst erhebliche Schwierigkeiten, die jedoch überwunden werden, wenn man

dieselbe zunächst als Salz löst und dann mit Hilfe von SS. in äußerst feinem Zustande niederschlägt, wobei man den Nd. gegebenenfalls durch Auswaschen von allen Salzresten befreien kann.

Kl. 12i. Nr. 203080 vom 8/12. 1906. [16/10. 1908].

Otto Dieffenbach und Wilhelm Moldenhauer, Darmstadt, *Verfahren zur Gewinnung von Salzsäure und Magnesia aus Magnesiumoxychloridhydrat*. Das Verf. bezweckt, ohne Überleiten von Wasserdampf eine nahezu vollkommene Zers. des $MgOHCl$ zu MgO u. HCl zu erreichen und somit ein hochprozentiges, fast wasserfreies Salzsäuregas zu erzielen. Erhitzt man nämlich das Magnesiumoxychloridhydrat mit oder ohne Beimengung von Magnesiumchlorid oder Magnesia von etwa 300° an aufwärts, so findet bis zu etwa 500° keine weitere Zers. statt, falls man das im ersten Augenblick entstehende Gasgemisch von Salzsäure und W. über dem Oxychlorid stagnieren läßt, d. h. jede Störung dieses Gasgleichgewichts, wie sie durch Überleiten von Wasserdampf oder anderen Gasen, oder durch künstlichen Zug hervorgerufen wird, vermeidet. Geht man mit der Temp. über 500° hinaus, so beginnt die Zers. des Magnesiumoxychloridhydrats. Aber während sie zunächst etwa zu gleichen Teilen nach jeder der beiden Gleichungen:



stattfindet, überwiegt mit zunehmender Temp. immer mehr die Zers. zu MgO und HCl , bis sie bei etwa 750° fast nur noch in der letzteren Art vor sich geht. Dabei ist bis zu etwa 700° die Geschwindigkeit der Zers. eine sehr mäßige, falls man auch jetzt noch vermeidet, durch Überleiten von Wasserdampf oder starkem Zug etc. das Gleichgewicht der entwickelten Gase innerhalb des Zersetzungsapparates zu stören. Erst von etwa 750° an wird dann die Zersetzungsgeschwindigkeit eine sehr beträchtliche. Bringt man daher die zu zersetzende M. über das Temperaturintervall von etwa 300 bis etwa 700° rasch und ohne erhebliche Störung des Gleichgewichts der zunächst entwickelten Gase hinüber, so findet in diesem Intervall nur eine geringe Zers. unter gleichzeitigem Auftreten von Wasserdampf oder Salzsäure statt, und es tritt dann, sobald die Temp. von etwa 750° erreicht ist, fast nur noch Salzsäure auf. Falls es darauf ankommt, daß der Rückstand absolut frei von Magnesiumchlorid ist, so genügt es hierfür, zum Schluß geringe Mengen von Wasserdampf überzuleiten. Das neue Verf. wird am besten in besonders niedrigen Muffeln ausgeführt, die bereits vor dem Einbringen des zu zersetzenden Materials auf hohe Temp., etwa 800 — 900° u. mehr, geheizt werden, und auf deren Herd das Material in geformtem oder ungeformtem Zustand ausgebreitet wird. Um die ungünstigen Wirkungen des in der freien Muffel von vornherein herrschenden Zuges zu vermeiden, wird das zu zersetzende Material zweckmäßig in einem besonderen, mit gelochtem Deckel versehenen Behälter eingefüllt und mit diesem in die Muffel eingesetzt. Die Löcher des Deckels gestatten in diesem Falle ein Austreten der Gase, ohne daß das Gasgleichgewicht im Inneren erheblich gestört werden könnte. Handelt es sich nicht um die Gewinnung eines möglichst wasserfreien Salzsäuregases, sondern um die Herst. eines solchen, das bei der Kondensation noch eine mindestens 30% ig. Salzsäure ergibt, so kann man das Verf. in der Weise ausführen, daß man bis zu den entsprechenden, zwischen 500 u. 700° liegenden Temp. ohne Überleiten von Wasserdampf erhitzt, und von da ab dann Wasserdampf zuführt.

Kl. 12i. Nr. 203541 vom 21/8. 1907. [24/10. 1908].

Hans Kühne, Goslar a. H., *Verfahren zur Unschädlichmachung der bei chemischen und metallurgischen Prozessen entweichenden schwefligen Säure unter Gewinnung von Schwefelsäure*. Dieses Verf. zur Unschädlichmachung u. Wiedergewinnung der

bei vielen chemischen und metallurgischen Prozessen entweichenden schwefligen S. gründet sich auf die bekannte Tatsache, daß eine wss. Lsg. schwefliger S. im Licht langsam in Schwefelsäure übergeht. Es hat sich gezeigt, daß dieser Prozeß im ultravioletten Licht wesentlich schneller vor sich geht. Die entweichende schweflige S. wird, gegebenenfalls nach vorheriger Befreiung von Flugstaub, mit Luft gemischt in einem Turm aus Bleiblech einem Wassernebel entgegengeführt, der durch Streudüsen erzeugt wird. Gleichzeitig sind in diesen Turm *Quarz-* oder *Uviolampen* eingeführt. Die Türme sind zu mehreren nach Bedarf hintereinandergeschaltet. Während bei Nichtbestrahlung das W. die schweflige S. nicht vollständig absorbiert, geschieht dies bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, und gleichzeitig wird die entstandene schweflige Säurelsg. unter Einw. der Luft u. des Lichtes vollständig in Schwefelsäure übergeführt. Diese verd. Schwefelsäure wird nun an Stelle des W. im Turm zerstäubt und teils durch Anreicherung, teils durch die Wärme der entgegenströmenden schwefligen S. konz., bis das Auftreten von SO_2 in den Abgasen anzeigt, daß von neuem W. eingeführt werden muß. Ohne die Ggw. von W. gelingt diese Überführung (brit. Pat. 10881/1904) nicht.

Kl. 12i. Nr. 203749 vom 6/7. 1907. [27/10. 1908].

Antonio Gaillard, Barcelona, *Bleikammer für die Herstellung von Schwefelsäure*. Diese Bleikammer ermöglicht die Erzeugung des für den Kammerprozeß erforderlichen Wasserdampfes in der Kammer selbst durch Verdampfung von W. u. gewährleistet unter Vermeidung einer Vergrößerung der Kammern durch Verlängerung des Fallweges eine vollständige Verdampfung des zugeführten W. Dies wird dadurch erreicht, daß auf der Decke der Kammer eine Anzahl Aufsätze aus Blei angeordnet werden, derart, daß deren Höhe u. Durchmesser zur vollständigen Verdampfung des zugeführten, zerstäubten W. ausreicht. Vorteilhaft werden diese Aufsätze konisch u. im Winkel des Streukegels der Zerstäubungsdüsen ausgebildet. Der untere Rand der Aufsätze kann durch Lötung, Wasserverschluß oder in anderer geeigneter Weise mit der Decke der Kammer verbunden werden.

Kl. 12i. Nr. 203748 vom 10/3. 1907. [26/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202563 vom 10/3. 1906; vgl. S. 1656.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Gemischen von Ammoniak und Stickoxyden oder von letzteren aus Cyanstickstofftitan*. Das Verf. des Hauptpat. wird nun dahin abgeändert, daß man zum Zwecke der Darst. von *Gemischen von Ammoniak und Stickoxyden* oder von letzteren die Behandlung des Cyanstickstofftitans mit oxydierenden Mitteln in Ggw. von *Kontaktkörpern* ausführt (z. B. indem man das Cyanstickstofftitan mit *Platinlsg.* durchtränkt u. dann im Luft-Wasserdampfstrom auf 300–400° erhitzt), die im stande sind, eine Überführung von Ammoniak in Stickoxyde zu bewirken.

Kl. 12i. Nr. 203750 vom 31/8. 1907. [27/10. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Titanstickstoffverbindungen*. Dieses Verf. beruht auf der überraschenden Beobachtung, daß die B. von *Titanstickstoffverb.* durch Erhitzen eines Gemenges von *Titansäure* oder anderen Titanverb. mit Kohle im Stickstoffstrom auch bei verhältnismäßig niedriger Temperatur rasch erfolgt, wenn man dem Gemenge ein *Alkalisalz*, *Natriumsulfat*, *Alkalicarbonat* oder dgl. zusetzt. Das Alkalisalz spielt hierbei anscheinend die Rolle eines Stickstoffüberträgers, wobei bereits geringe Mengen eine auffällige beschleunigende Wrkg. hervorrufen.

Kl. 12i. Nr. 203751 vom 11/9. 1907. [27/10. 1908].

Albert Hempel, Leipzig-Oetzsch, *Verfahren zur Darstellung von Nitriten*. Zur Erzielung befriedigender Ausbeute bei der Darst. von Nitrit durch Erhitzen von Nitrat mit *Formiat* hat man bisher Ätzalkali zusetzen müssen, wodurch das Verf. wesentlich verteuert wird. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß eine quantitative direkte Umsetzung zwischen Nitrat u. Formiat zu Nitrit u. Soda ohne jeden Zusatz von Ätzalkali oder dgl. dadurch gelingt, daß man diese Umsetzung bei etw. 300° unter Vakuum vornimmt. Dabei ist jede Gefahr oder Belästigung ausgeschlossen. Das Endprodukt enthält neben Nitrit nur Carbonat (Soda). Man trägt es in W. ein u. kaustisiert die Lsg. zwecks Zurückgewinnung des gesamten aus dem Natriumformiat stammenden, in Form von Soda in der Lsg. befindlichen Natrons. Die kaustisierte Lösung dampft man ein, damit Nitrit auskristallisiert. Zweckmäßig ist es, an Stelle von *Natriumformiat* solche Formiate zu verwenden, welche neben dem leicht löslichen Nitrit unlösliches Carbonat, wie z. B. *Calciumformiat*, liefern.

Kl. 12i. Nr. 203846 vom 23/5. 1907. [30/10. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von festen, haltbaren und leicht löslichen Verbindungen von Zinkhydro-sulfid und Ammoniumsulfid*. Das leicht erhältliche Zinknatriumhydro-sulfid ist wegen seiner geringen Löslichkeit schlecht verwendbar; leicht isolierbare n. gut haltbare wie dieses, dagegen aber ll. Doppelverb. des Zinkhydro-sulfids mit Ammoniumsulfid werden nun erhalten, wenn man die Reduktion des Alkalibisulfids mit Zinkstaub bei Ggw. eines Ammoniumsulfids, zweckmäßig von *Chlorammonium*, vornimmt. Infolgedessen wird nicht das wl. Zinknatriumhydro-sulfid gebildet, sondern es scheidet sich die aus Zinkhydro-sulfid und Ammoniumsulfid bestehende ll. Verb., die durch Schleudern oder Nutschen isoliert u. ohne Zers. getrocknet werden können, quantitativ ab. Vor dem Verf. nach franz. Pat. 350189, welches zunächst das schwierig gewinnbare Zinkhydro-sulfid darstellt und dieses mit Chlorammonium vereinigt, ist das neue Verf. durch Einfachheit ausgezeichnet.

Kl. 12k. Nr. 202399 vom 5/10. 1906. [9/10. 1908].

Camille Petri, Straßburg i. Els., *Verfahren zur Gewinnung löslicher Ferrocyanverbindungen aus Gasreinigungsmasse oder anderen Ferrocyanisenverbindungen in unlöslicher Form enthaltenden Massen durch Aufschließen mit Kalk*. Bei der Gewinnung l. Ferrocyanverb. aus *Gasreinigungsmasse* oder dgl. durch Aufschließen mit Kalk verbleibt im Rückstand stets eine unl. *Ferrocyanisenoxycalcverb.*, die einen erheblichen Verlust bedeutet; dies soll nun vermieden werden, wenn man das Auslaugen der mit Kalk versetzten u. gegebenenfalls reduzierten M. in Ggw. von *Chlornatrium*, *Chlorcalcium* oder *Chlorammonium* vornimmt. Gleichzeitig soll dadurch die sonst auftretende B. von *Rhodanverb.* verhindert werden.

Kl. 12k. Nr. 202563 vom 10/3. 1907. [9/10. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus Cyanstickstoffitan*. Von dem bisherigen Verf. zur Gewinnung von Ammoniak aus Cyanstickstoffitan (Schmelzen mit Alkali oder Überleiten von Wasserdampf über glühendes Cyanstickstoffitan) ist das erstere zu kostspielig, während das letztere nur ungenügende Ausbeuten liefert. Das neue Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich der Stickstoff aus dem Cyanstickstoffitan in meist glattem Reaktionsverlauf u. in quantitativer Ausbeute in gebundener Form, und zwar als *Ammoniak* gewinnen läßt, wenn man die genannte Verb. mit Oxydationsmitteln in der Wärme behandelt und hierbei die Temp. so niedrig

hält, daß eine Oxydation des entstehenden Ammoniaks zu freiem Stickstoff ganz oder doch tunlichst vermieden wird. Man kann sowohl in alkal. wie in neutraler oder saurer Lsg. (Suspension) oder Schmelze arbeiten. Als Oxydationsmittel seien beispielsweise genannt: Chromsäure, Braunstein, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Ceroxyd, Quecksilberoxyd etc. oder die entsprechenden Salze. Man kann ferner mit Schwefelsäure oder Bisulfat erwärmen, event. unter Zusatz von W. unter Druck, oder Elektrolyse mit oder ohne Zusatz von Sauerstoffüberträgern anwenden oder durch Luft in Ggw. von Wasserdampf oder W., event. unter Druck, mit oder ohne Zusatz von sauerstoffübertragenden Mitteln oxydieren.

Kl. 12k. Nr. 203308 vom 11/9. 1907. [20/10. 1908].

Cyanid-Gesellschaft m. b. H., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Stickstoffverbindungen der Erdalkalimetalle durch Überleiten von Stickstoff über die entsprechenden Carbide bei erhöhter Temperatur.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man die die Temperatur der Stickstoffaufnahme herabmindernden und die Rk. beschleunigenden Zusätze, wie Oxyde, Hydroxyde, Carbonate, Chloride, Fluoride etc. der Alkalien, bezw. der alkalischen Erden, entbehren kann, wenn man den Carbiden fertig gebildete, aus Carbiden entstandene Stickstoffverb., wie dies die Salze des Cyanamids sind, z. B. *Calciumcyanamid (Kalkstickstoff)*, zufügt. Es wird hierdurch die Wrkg. der oben erwähnten Zusätze einerseits erreicht, andererseits aber ein Prod. erhalten, welches keine fremden Bestandteile enthält und darum genau so stickstoffhaltig ist, als das bei hohen Temp. aus reinen Carbiden erhaltene. Dies ist namentlich von Wichtigkeit bei der Darst. von rohem Calciumcyanamid, welches als *Düngemittel* verwendet und nach Stickstoffgehalt bezahlt, bezw. gehandelt wird.

Kl. 12k. Nr. 203309 vom 11/1. 1908. [20/10. 1908].

Edgar Erlenbach, Zabrze, O.-S., *Verfahren zur Herstellung von schwefelsaurem Ammonium.* Dieses Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der zur Bindung des Ammoniaks erforderlichen *Schwefelsäure* dem Bade in konzentriertem Zustande kontinuierlich zugeleitet wird, während der Rest der S. verd. und im Überschuß auf die aus dem Bad entweichenden Ammoniakdämpfe zur Einw. gelangt.

Kl. 12n. Nr. 203310 vom 29/9. 1907. [21/10. 1908].

Gustav Schreiber, Gerstungen, *Verfahren zur Abscheidung von Kobalt, Nickel und Mangan aus Rohlaugen unter gleichzeitiger Trennung des Mangans von Kobalt und Nickel.* Das neue Verf. erreicht seinen Zweck durch fraktionierte Fällung der genannten Rohlaugen; demnach werden nun die Kobaltlaugen, die in bekannter Weise von Eisen, Tonerde und Arsen durch kohlen sauren Kalk und von Kupfer durch Schwefelwasserstoff befreit sind, mit verd. Lsgg. von Ätzalkalien, Ätzbaryt, Ätzstrontian oder Ätzkalk, unter Umständen in Form von Kalkmilch, am besten heiß, nacheinander behandelt. Dadurch gelingt es, die einzelnen Oxyde voneinander zu trennen, da bei allmählichem Zusatz des Fällungsmittels der Hauptsache nach zuerst *Kobalt*, dann *Nickel* und zuletzt *Mangan* ausfällt.

Kl. 12n. Nr. 203311 vom 29/11. 1907. [21/10. 1908].

Giacomo Carrara, Mailand, *Verfahren zur Herstellung von Zinkchlorid.* Dieses Verf., welches die Darst. von Zinkchlorid aus sauerstoffhaltigen Zinkmaterialien (*Galmei, Kisselgalmei, Zinkaschen* etc.) durch direkte Verwendung von Chlor bezweckt, ohne daß dasselbe erst, wie bisher, in Salzsäure übergeführt werden muß, beruht auf einer exothermischen Rk., wodurch die zuzuführende Wärmemenge sehr verringert wird und wobei das Chlor vollständig ausgenutzt wird. Das Verf. besteht darin, daß man das Chlor auf eine auf 120–130° erwärmte innige Mischung

von zermahlenden Zinkerzen mit *Sägespänen* wirken läßt. Die Sägespäne können durch Lignit- oder Torfstaub, zerschnittenes Stroh oder jede andere Sorte von Holzprodd. (Holzspäne, Papier etc.), welche Cellulose oder Lignin enthalten, ersetzt werden. Die Rk. entwickelt große Wärme. Bei entsprechender Regulierung des Chlorstromes erwärmt sich die M. bis zu 230—250°, ohne wesentliche weitere Zuführung von äußerer Wärme. Erst wenn ungefähr $\frac{3}{4}$ des zur vollständigen Umsetzung in Zinkchlorid nötigen Chlors durchgeströmt sind, ist es nötig, die äußere Temp. zu erhöhen, bis die M. auf ungefähr 300° erwärmt ist. Diese Erwärmung wird eine gewisse Zeitlang weitergeführt, damit bei der Rk. auch das Chlor zur Wrkg. kommt, welches in Gestalt organischer Chloride in der Holzmasse zurückgehalten wird. Es ist ratsam, eine etwas geringere Chlormenge, als zur vollständigen Umsetzung der Zinkerze notwendig ist, durchströmen zu lassen.

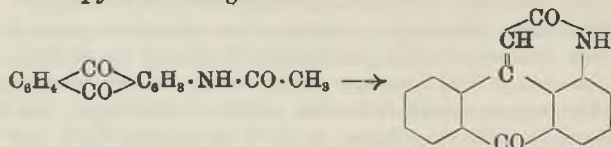
Kl. 12p. Nr. 202955 vom 28/4. 1907. [30/10. 1908].

Gedeon Richter, Budapest, *Verfahren zur Darstellung des Wismutsalzes der Paranucleinsäure*. Das Verf. zur Darst. des Wismutsalzes der *Paranucleinsäure* besteht darin, daß man wasserl., anorganische *Wismutsalze* mit paranucleinsaurem Calcium, unter Verwendung gesättigter Kochsalzlsg. als Lösungsmittel für beide Komponenten, umsetzt. Das Prod. ist ein in W. unl., fast weißes Pulver, das pharmazeutische Verwendung finden soll; es enthält etwa 50% Wismut.

Kl. 12p. Nr. 203752 vom 5/3. 1907. [28/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192201 vom 23/3. 1906; früheres Zus.-Pat. 199713; C. 1908. II. 363.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten*. Gemäß Pat. 192201 (C. 1908. I. 571) werden die Acetylverb. der α -Alkylamino- oder Arylaminoanthrachinone durch Behandlung mit Alkalien in die entsprechenden, am Kernstickstoff alkylierten oder arylierten Pyridone übergeführt. Es wurde nun gefunden, daß diese Rk. eine noch allgemeinere Anwendung finden kann, indem in analoger Weise auch die Acetylverb. der α -Aminoanthrachinone selbst unter Wasserabspaltung in die entsprechenden *Anthrapyridone* übergehen:

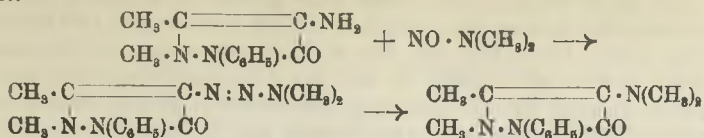


Die Pyridone aus den Acetylverb. von α -Aminoanthrachinon, 1-Amino-2-bromanthrachinon, 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon, 1-Amino-2-brom-4-oxyanthrachinon u. 1,4-Diaminoanthrachinon lösen sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in 40%ig. Oleum mit gelber oder braungelber und in Pyridin mit gelber, orangegelber oder roter Farbe.

Kl. 12p. Nr. 203753 vom 3/12. 1907. [28/10. 1908].

Société Chimique de l'Avanchet, Vernier bei Genf, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon*. Das Verf. zur Darst. von Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon besteht darin, daß Aminophenyldimethylpyrazolon mit Nitrosodimethylamin allein oder in Ggw. von Kupferpulver in offenem Gefäß oder im Autoklaven erhitzt wird. Hierbei bildet sich zunächst ein Diazoderivat des Aminophenyldimethylpyrazolons, welches durch Ab-

spaltung von Stickstoff in das 4-Dimethylamino-1-phenyl-2,3-dimethyl-5-pyrazolon übergeht:



Kl. 12 q. Nr. 202566 vom 29/11. 1907. [5/10. 1908].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung der p-Aminophenol-o-sulfosäure*, $\text{OH} : \text{NH}_2 : \text{SO}_3\text{H} = 1 : 4 : 2$. Dem Verf. liegt die Beobachtung zugrunde, daß die in Pat. 132 423 (vgl. C. 1902. II. 170) beschriebene 4-Chlor-1-phenol-2-sulfosäure durch Erhitzen mit Ammoniak unter Druck in Ggw. von Kupferverb. in die entsprechende, bekannte *p-Aminophenol-o-sulfosäure* übergeht; dabei ist die Dauer des Erhitzens wesentlich von der angewendeten Menge des Ammoniaks, bezw. davon abhängig, bei welcher Temp. die Rk. durchgeführt wird.

Kl. 12 q. Nr. 202632 vom 22/6. 1907. [8/10. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von 5-Alkyloxy-2-acetyl-1-thiophenolen*. Die genannten *Thiophenole*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH}) \cdot (\text{COCH}_3)_2(\text{O-Alkyl})^2$, werden erhalten, wenn man *3-Alkyloxy-1-thiophenole* mit Acetylchlorid bei Ggw. von Aluminiumchlorid kondensiert und aus den so erhaltenen *5-Alkyloxy-2-acetyl-1-acetylthiophenolen*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{S} \cdot \text{COCH}_3) \cdot (\text{COCH}_3)_2(\text{O-Alkyl})^2$, durch Erwärmen mit verd. Mineralsäuren die Acetylgruppe abspaltet. Die zur Ausführung dieses Verf. erforderlichen *3-Alkyloxy-1-thiophenole* erhält man aus den alkylierten *m-Phenolsulfosäuren* oder deren Chloriden durch Reduktion mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure oder aus *m-Aminophenolen* durch Alkylieren der Hydroxylgruppe und Ersatz der Aminogruppe durch den Rest SH nach bekanntem Verf. Die so erhaltenen *5-Alkyloxy-2-acetyl-1-thiophenole* sind schön kristallisierende, in Ätzalkalien, sowie Schwefelalkalien l. Verbh., welche bei geeignet geleiteter Oxydation (Pat. 198509, vgl. C. 1908. I. 2118) in schwefelhaltige Farbstoffe übergehen. *5-Methoxy-2-acetyl-1-thiophenol* (Formel s. oben) aus dem *3-Methoxy-1-thiophenol*, Kp_{9-10} 90—100°, nach der Reinigung durch Dest. im Vakuum und Umkristallisieren aus A., farblose, tafelförmige Krystalle, F. 94—96°, wl. in Ä., Lg. u. k. A., ll. in h. A., Natronlauge oder Schwefelalkalien. — *5-Äthoxy-2-acetyl-1-thiophenol*, aus dem *3-Äthoxy-1-thiophenol*, Kp_{9-10} 104—105°, farblose Krystalle, F. 64—65°, wl. in Ä., Lg. und k. A.

Kl. 12 q. Nr. 203083 vom 25/12. 1906. [10/10. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren, um in Halogenanthrachinonen oder deren Derivaten die Halogenatome ganz oder teilweise durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen*. Gemäß den Pat. 110768, 110769, 113934 und 128573 (vgl. C. 1900. II. 510. 796 u. 1902. I. 550) werden blaue Farbstoffe erhalten, wenn man auf die in den Pat. 104901, 106227, 113292, 114840, 115048 und 125094 (vgl. C. 99. II. 1038; 1900. I. 740; II. 654. 1092. 1093 und 1901. II. 1137) beschriebenen Halogenanthrachinonderivate rauchende Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure einwirken läßt. Der Reaktionsverlauf ist damals nicht aufgeklärt worden. Es hat sich ergeben, daß es sich dabei im wesentlichen um den Austausch von Halogenatomen gegen Hydroxylgruppen handelt, u. daß die Behandlung von Halogenanthrachinonderivaten mit rauchender oder konzentrierter Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure ein allgemein anwend-

bares Mittel darstellt, um Halogenatome in Halogenanthrachinonderivaten durch die Hydroxylgruppe zu ersetzen, und bildet diese Methode den Gegenstand des vorliegenden Pat. Beschrieben ist die Darst. des *Chinizarins* aus *1,4-Dichloranthrachinon* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1994 u. **33**. 2019) und aus *1,4-Chloroxyanthrachinon* (Pat. 131403; vgl. C. **1902**. II. 80); des *1-Amino-2-brom-4-oxyanthrachinons* (F. 243° unter Zers., in Pyridin blaurot, in Schwefelsäure gelb l.; Zusatz von Borsäure bewirkt Umschlag der Farbe nach Blaurot und B. eines kräftigen Spektrums, bestehend aus zwei Linien in Grün und Gelb) aus *1-Amino-2,4-dibromanthrachinon* (Pat. 115048; vgl. C. **1900**. II. 1093). Ferner erhält man aus *1-Amino-2,4-dichloranthrachinon* (Pat. 115048) das dem entsprechenden Bromderivat sehr ähnliche *1-Amino-2-chlor-4-oxyanthrachinon*, braunrotes Pulver, in Pyridin blaurot, in Schwefelsäure gelb u. in Schwefelsäure u. Borsäure blaurot mit Fluorescenz l. Aus *1-Amino-4-bromanthrachinon* (erhältlich durch Nitrieren und Reduzieren von α -Bromanthrachinon, l. in Pyridin braun u. in konz. Schwefelsäure gelb) erhält man *1,4-Amino-oxyanthrachinon* (Pat. 94396; vgl. C. **98**. I. 543); aus *1-Methylamino-4-bromanthrachinon* (Pat. 164791; vgl. C. **1905**. II. 1757) *1-Methylamino-4-oxyanthrachinon* (Pat. 144634; vgl. C. **1903**. II. 750).

Kl. 21b. Nr. 203284 vom 8/1. 1908. [7/10. 1908].

Thomas Alva Edison, Llewellyn Park, V. St. A., *Elektrischer Sammler mit alkalischem Elektrolyten und Nickelsauerstoffverbindungen als wirksame Masse enthaltender positiver Polelektrode*. Bei diesem Sammler soll die Kapazität der *Nickelhydroxydmasse* dadurch wesentlich gesteigert und zugleich längere Zeit erhalten werden, daß dem alkalischen Elektrolyten (Kali- oder Natronlauge) eine geringe Menge *Lithiumhydroxyd* zugesetzt wird; eine Erklärung für die Wrkg. dieses Zusatzes vermag der Erfinder nicht zu geben.

Kl. 22a. Nr. 202908 vom 21/6. 1906. [9/10. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 200263 vom 22/5. 1906; vgl. S. 362.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung wasserunlöslicher Monoazofarbstoffe*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man in dem Verf. des Hauptpat. das *2-Nitro-4-chloranilin* durch seine Isomeren *6-Nitro-3-chloranilin* oder *3-Nitro-4-chloranilin* (BELSTEIN, III. Aufl. Bd. 2, 320 u. Ergänzungsband 2, 144) ersetzen kann; diazotiert und mit β -Naphthol kombiniert, ergeben sie wasserunlösliche Farbstoffe, welche bei einer von Gelborange bis Orangerot wechselnden Nuance mit geringen Abweichungen die genannten guten Eigenschaften der *2-Nitro-4-chloranilinkombination* des Hauptpat. zeigen und besonders mit ihr den außergewöhnlich hohen Grad von Lichtechtheit teilen.

Kl. 22a. Nr. 202639 vom 17/11. 1907. [6/10. 1908.]

(Zus.-Pat. zu Nr. 199979 vom 15/8. 1907; vgl. S. 366.)

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von braunen Schwefelfarbstoffen*. Diese Abänderung des Verf. des Hauptpat. beruht auf der Beobachtung, daß ganz allgemein *höherwertige Alkohole*, wie *Pentosen*, *Hexosen* und *Kohlenhydrate*, wie z. B. *Stärke* oder *Dextrin*, sich ähnlich wie Glycerin verhalten u. in Mischung mit aromatischen, *hydroxylyfreien m-Dinitroverbindungen* oder deren *Reduktionsprodd.* bei der Schwefelalkalischmelze sehr lebhaft braune Schwefelfarbstoffe liefern.