

# Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 1.

6. Juli.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Otto Scheuer, *Physikochemische Studien an binären Gemischen mit einer optisch-aktiven Komponente*. Zur Prüfung der Hypothese von BIOT, daß die Änderung im Drehungsvermögen mit der Konzentration eines in Lsg. befindlichen optisch-aktiven Körpers durch B. von Verbb. mit dem Lösungsmittel veranlaßt sei, nahm Vf. von verschiedenen binären Systemen, die aus einem optisch-aktiven Körper und einem inaktiven Lösungsmittel bestanden, die *Erstarrungskurven* nach der RAOULT-BECKMANN'schen Methode (Beschreibung eines für kleine Substanzmengen bestimmten App. s. im Original) auf und bestimmte bei verschiedenen Temp. (meist zwischen 55 und 99°) *Dichte*, *Ausdehnungskoeffizienten* (dilatometrisch), *Viscosität* (nach der Methode von OSTWALD), *optisches Drehungsvermögen* (mit LIPPICH'schem Polarimeter und filtriertem Auer- oder Quecksilberlicht verschiedener Wellenlängen) dieser Mischungen. Den großen Einfluß des Lösungsmittels auf das Drehungsvermögen des optisch-aktiven Körpers konnte Vf. bestätigen. Doch ließ sich in keinem Falle die Existenz stabiler Molekularverbb. mit dem Lösungsmittel weder in der festen, noch in der fl. Phase feststellen. Die Änderungen im Drehungsvermögen können daher nur durch Formationsänderungen der Mole infolge Änderung des Binnendruckes mit Konzentration und Lösungsmittels (LANDOLT) oder durch Auftreten tautomerer Formen oder durch Dissoziation, bezw. Polymerisation veranlaßt sein. — Die *Dispensionskoeffizienten des Menthols* sind von der Temp. und der Konzentration der Lsgg. fast oder ganz unabhängig und bleiben für alle untersuchten Lsgg., mit Ausnahme der in Nitrobenzol, konstant. Die Abweichung bei den letzteren scheint in der schwachen Eigenfärbung des Nitrobenzols begründet zu sein.

*Nitrobenzol*: F. 5,7°; D.<sub>4</sub><sup>99</sup> 1,1255. — *m-Nitrotoluol*: F. 16,1°; D.<sub>4</sub><sup>99</sup> 1,0831. — *Äthylbromid*: F. 9,95°; D.<sub>4</sub><sup>99</sup> 2,0110. — *Phenol*: F. 40,0°; D.<sub>4</sub><sup>99</sup> 1,0046. — *Naphthalin*: F. 80,1°; D.<sub>4</sub><sup>99</sup> 0,9635. — *Anethol*: F. 21,3°; Kp.<sub>12</sub> 104°; D.<sub>4</sub><sup>99</sup> 0,9224. — *Methylurethan*: F. 54,0°; D.<sub>4</sub><sup>99</sup> 1,0896. — *Diäthyläcetyltartrat*: F. 67,0°; Kp.<sub>10,5</sub> 149°; D.<sub>4</sub><sup>99</sup> 1,0828;  $[\alpha]_D = +6,015$  bei 99,0° (ohne Lösungsmittel). Eutektischer Punkt mit Nitrobenzol  $-1,65^\circ$  und 26,05% Tartrat; mit m-Nitrotoluol  $+9,85^\circ$  u. 25,31%; mit Äthylbromid  $+1,95^\circ$  und 19,26%; mit Phenol  $-24,15^\circ$  und 55,52%; mit Naphthalin 43,0° u. 69,23%. — *Menthol*: F. 42,0°; Kp.<sub>22</sub> 111°; D.<sub>4</sub><sup>99</sup> 0,8372;  $[\alpha]_D = -49,941$  bei 99° (ohne Lösungsmittel). Eutektischer Punkt mit Nitrobenzol 2,60° und 9,29% Menthol; mit Naphthalin 31,7° und 86%; mit Anethol 13,9° u. 35,8%; mit Methylurethan 32,15° und 89%. Aus den großen Werten der Mol.-Gew., die sich aus den Gefrierpunktserniedrigungen von Nitrobenzol, bezw. Menthol berechnen lassen, ergibt sich, daß Nitrobenzol mit Menthol und Menthol mit Methylurethan Mischkrystalle bilden. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß auf das Original mit seinen zahlreichen Tabellen u. Kurvenzeichnungen verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. 72. 513—608. 3/5. [26/1.] Genf. Lab. f. theoret. und techn. Chem.)

GROSCHUFF.

H. W. Foote, *Über die Bildung von Doppelsalzen*. Zweck der vorliegenden Unters. war das Studium des Einflusses, den verschiedene organische Lösungs-

mittel auf die B. und Zus. von Doppelsalzen ausüben, die aus W. als Hydrate krystallisieren. Vf. wählte die schon früher (Amer. Chem. Journ. **35**. 236; C. **1906**. I. 1402) untersuchten *Doppelsalze von  $HgCl_2$  mit Alkalichloriden*. Zur Ermittlung der entstehenden Verb. wurde die früher (Amer. Chem. Journ. **30**. 330; C. **1903**. II. 1112) angegebene Löslichkeitsmethode benutzt. — Aus NaCl u.  $HgCl_2$  in absol. A. wurde kein Doppelsalz erhalten, während in wss. Lsg. das Salz  $NaCl \cdot HgCl_2 \cdot 2H_2O$  entsteht. —  $5KCl \cdot 6HgCl_2 \cdot 2C_3H_5O$ , aus absol. A. bei  $25^\circ$ , feine, seidenglänzende Nadeln, die auch direkt analysiert wurden. —  $KCl \cdot 5HgCl_2 \cdot C_3H_5O$  u.  $5KCl \cdot 6HgCl_2 \cdot 2C_3H_5O$ , aus Aceton bei  $25^\circ$ . Das letztere Salz läßt sich umkrystallisieren. Beide verlieren an der Luft rasch Aceton. — Die aus W. erhaltenen Salze (l. c.) folgen in ihrer Zus. anderen Typen, das Lösungsmittel ist also von wesentlichem Einfluß auf die B. u. Zus. der Salze. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 618—22. Mai. New Haven, Conn. SHEFFIELD Chem. Lab.)  
PINNER.

**St. Ruzicka**, *Mischkrystalle oder feste Lösungen?* LEHMANN hat die Theorie der festen Lsgg. einer direkten Prüfung unterzogen (Ann. der Physik [3] **51**. 67), indem er Krystalle von *Mekonsäure*, welche mit violetter Fettfarbe intensiv gefärbt waren, längere Zeit in k. Ä. einlegte. Da hierdurch ebenso wenig wie durch wiederholtes Behandeln mit h. Bzl. der Farbstoff aus den mikroskopisch kleinen Blättchen ausgezogen werden konnte, schließt er, daß keine merkbare Diffusion des Farbstoffs in der festen Masse möglich ist und somit die VAN'T HOFFsche Auffassung der Mischkrystalle und amorphen Gläser als feste Lsgg. unhaltbar sei. Vf. hat nun einen Einwand OSTWALDS (Ztschr. f. physik. Ch. **13**. 758) gegen diesen Schluß widerlegt, indem er auch umgekehrt längere Zeit (5 Wochen) Krystalle von Mekonsäure in konz. Lsg. von roter oder violetter Fettfarbe in PAe. legte, ohne eine auch nur oberflächliche Färbung der Krystalle beobachten zu können. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 381—82. 12/4. [24/1.] Karlsruhe. Physik. Inst. d. techn. Hochschule.)  
LEIMBACH.

**M. Le Blanc** und **F. Kerschbaum**, *Elektrizitätsleitung durch Glas*. Durch Elektrolyse wird Natronglas in einen schlechtleitenden Stoff umgewandelt, dem wesentlich andere Eigenschaften zukommen als der ursprünglichen M. Als Elektroden diente Quecksilber, das von unten und oben her, in eine Glasröhre eingeschlossen, gegen die zu untersuchende Glasplatte preßte. An die Glasplatte, in deren anodischen Teil durch die Elektrolyse eine schlecht leitende Schicht erzeugt ist, wird entsprechend der Strommenge Na kathodisch abgeschieden. In der schlecht leitenden Schicht ist die Elektrizitätsleitung mit Massentransport nicht mehr verbunden. Es ändert sich in ihr die Stromstärke mit dem Quadrat der Spannung, es gilt also nicht das OHMSche Gesetz, sondern die „Parabelbeziehung“.  $I = K \cdot E^2$ , worin  $I$  die Stromstärke,  $E$  die Spannung und  $K$  eine Konstante bedeutet. Unter den Versuchsbedingungen bei  $320^\circ$  entledigten sich die Silicationen ihrer elektrischen Ladung ohne Zerfall. Brachte man an Stelle der bisher kathodischen Hg-Masse 1%ig. Na-Amalgam und leitete den Strom in entgegengesetzter Richtung durch, so wurde der durch die Elektrolyse erzeugte Stoff durch Einführung von Na-Ionen wieder vollständig in ursprüngliches Glas verwandelt. Erhitzte man die schlecht leitende M. auf höhere Temp., so wurde eine der bei der Elektrolyse abgeschiedenen Na-Menge proportionale Menge Sauerstoff entwickelt. Die Wanderungsgeschwindigkeit der Na-Ionen in dem untersuchten Natronglas betrug bei  $320^\circ$  rund  $1 \cdot 10^{-8}$  cm-Sek./Volt. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 468—507. 26/4. [Febr.] Leipzig. Physik.-chem. Inst. d. Univ.)  
LEIMBACH.

**Georg Gehlhoff**, *Der Kathodenfall in Argon an Kalium und seine Herabsetzung durch den lichtelektrischen Effekt*. DEMBER und der Vf. hatten früher (vgl.

z. B. Ann. der Physik [4] 20. 379; C. 1906. II. 395) Beobachtungen über den Gegenstand gemacht, die Widerspruch erfahren haben. Der Vf. prüft die Resultate nach und bestätigt sie: Ist die Stromstärke schwach, so daß nur ein Teil der Kaliumkathode von Glimmlicht bedeckt ist, so erniedrigt Bestrahlung mit ultraviolettem Licht den Kathodenfall und erhöht die Stromstärke. Ist die Stromstärke so groß, daß der Kathodenfall anomal ist, so wird er durch Bestrahlung gesteigert. Die Verss. sind beliebig reproduzierbar. An einer Kupferkathode in Wasserstoff übt Bestrahlung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht keinen Einfluß aus. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 12. 411—13. 15/5. [29/4.\*] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

**P. Pascal**, *Messen der magnetischen Empfindlichkeiten der festen Körper.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] 19. 5; C. 1910. I. 809.) Die Methode der Best. der magnetischen Empfindlichkeit gel. und fl. Substanzen mittels der U-Röhre besteht darin, den von dem magnetischen Feld auf die Oberfläche einer Fl. ausgeübten Druck durch die Störung der wagerechten Lage der Fl. zu messen. Vf. hat diesen Druck jetzt mit Hilfe der Wage bestimmt, um auch die magnetische Empfindlichkeit fester Körper rasch und genau messen zu können. Mit dem zu untersuchenden Körper füllt man eine dünnwandige Glasröhre von 10—30 cm Länge und 8 mm lichter Weite zur Hälfte an. Diese Röhre ist durch einen Draht von 60—70 cm Länge mit dem einen Ende des Wagebalkens einer Wage verbunden und hängt im Zwischenraum eines kräftigen WEISSschen Magneten. Die Oberfläche des Körpers befindet sich im Zentrum des Feldes. Eine nicht magnetische Schale endlich ist am unteren Ende der Röhre befestigt. Man vervollständigt den App. durch ein feststehendes Mikroskop mit Mikrometerokular, mit dessen Hilfe man die Oberfläche des Körpers stets auf die gleiche Stelle des magnetischen Feldes einstellen kann. Man bestimmt den Nullpunkt des im Gleichgewicht befindlichen App., läßt den Magneten wirken und stellt durch Abänderung der Gewichte auf der Schale von neuem das Gleichgewicht her. Auf diese Weise läßt sich die Stärke des durch das magnetische Feld ausgeübten Druckes  $F$  bis auf  $\frac{1}{10}$  mg bestimmen.

Wenn  $a$  und  $D$  die spezifischen MM. der Luft und der Substanz sind und  $\rho$  die scheinbare spezifische M. der Röhrenfüllung ist, so ergibt sich die spezifische Empfindlichkeit aus der Formel:

$$\chi_s = \left[ 1 - a \left( \frac{1}{D} - \frac{1}{\rho} \right) \right] \left[ (\chi' - \chi_0) \frac{F'}{\rho F} - \frac{\chi_0}{D} \right],$$

welche sich bei beständigen Fl. oder festen Körpern durch  $\rho = D$  vereinfacht.  $F'$  ist die Stärke des Druckes auf W.,  $\chi$  die Empfindlichkeit des Körpers,  $\chi_0$  diejenige der Luft. Die Resultate sind bis auf  $\frac{1}{150}$  genau. — Der App. ist im Original durch eine Fig. erläutert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1054—56. [25/4.\*].)

DÜSTERBEHN.

**A. Hantzsch**, *Optische Untersuchungen über die Chromophore farbiger Salze und Säuren.* Farbige SS., Salze und Basen verändern sich optisch nicht oder nur sehr wenig, solange ihre farbigen Anionen und Kationen  $\text{PtCl}_6''$ ,  $\text{MnO}_4'$ ,  $\text{CrO}_4''$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ ,  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4''$  u. a. chemisch unverändert bleiben. Diese sind die wahren Chromophore, die durch Ionisation gar nicht und durch verschiedene Lösungsmittel nur sehr wenig optisch verändert werden. Der Satz von der optischen Konstanz farbiger Komplexe wird natürlich nur annähernd gelten. Auch die optischen Komplexe werden nicht absolut gesättigt und danach auch nicht optisch absolut unveränderlich sein; die Veränderlichkeit wird aber im Gegensatz zu der großen optischen Veränderung durch chemische Änderung der Komplexe von anderer, viel geringerer Größe sein. Von diesem Gesichtspunkte aus sind untersucht worden: Chlorplatinsäure und ihre Salze,  $\text{PtCl}_6(\text{H}, \text{Me})_2$ , Chromsäure und Chromate, Kalium-

diammintetranitrokobalt,  $\text{Co}(\frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_2})_2\text{K}$  (sogenanntes ERDMANN'Sches Salz), *Ferrocyan-kalium*, *Kupfervitriol*, *Kupferperchlorat*.

Das Ergebnis der Unters. war folgendes: 1. Die optische Identität des dissoziierten und undissoziierten Anteiles in Lsgg. farbiger Salze mit gesättigten Komplexen wird bestätigt. — 2. Erhebliche Abweichungen von BEER'S Gesetz können durch chemische Veränderungen der farbigen Komplexe erklärt und meist auch beseitigt werden, z. B. in Monochromatlsgg. durch Alkalisieren. — 3. Alkal. Chromatlsgg. enthalten nur den Monochromatkomplex  $(\text{CrO}_4)''$ . Alle sauren Chromatlsgg. (von Dichromat und freier Chromsäure in W. und in SS.) enthalten zwar im wesentlichen Dichromatkomplexe  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)'$ , folgen aber dem Gesetz von BEER nicht, und zwar wegen Anwesenheit wechselnder, mit zunehmender H-Ionenkonzentration zunehmender Mengen von Trichromatkomplexen  $(\text{Cr}_3\text{O}_{10})''$ . — 4. Verschiedene farbige Komplexe, wie  $\text{CrO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MnO}_4$  und  $\text{Co}(\frac{\text{NH}_3}{\text{NO}_2})_2$ , sind selbst bei  $100^\circ$  bei Ausschluß von Zers. in wss. Lsg. optisch fast konstant; andere, wie  $\text{PtCl}_6$  und  $\text{Fe}(\text{CN})_6$ , zeigen einen geringen und nur Kupfervitriol (vielleicht wegen Anwesenheit eines Aquosulfatkomplexes) im Unterschied zu Kupferperchlorat einen erheblichen Temperaturkoeffizienten. Überall aber wandert die Absorption, wie bereits bekannt, mit steigender Temp. nach dem Gebiet größerer Wellen, und zwar nahezu parallel, also viel regelmäßiger, als es nach verschiedenen älteren Messungen der Fall zu sein schien.

5. Lösungsmittel vermindern die Lichtabsorption gesättigter, farbiger Komplexe ebenfalls nur wenig, aber doch deutlich nachweisbar; ihr Einfluß äußert sich wie der der Temp. in einer fast parallelen Verschiebung der Absorptionskurven. — 6. Feste, farbige Stoffe konnten optisch meist nicht mit ihren Lsgg. verglichen werden, mit bisher einziger Ausnahme des Kupfervitriols. Hier macht die geringe optische Differenz zwischen festem und gel. Salz auch für ersteres die Ggw. des Kupfertetraquokomplexes  $\text{Cu}(\text{OH}_2)_4$  und damit die Formel  $\text{Cu}(\text{OH}_2)_4 \cdot \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  wahrscheinlich. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 362—80. 12/4. [16/2.]) LEIMBACH.

**E. Hagen und H. Rubens**, *Über die Änderungen des Emissionsvermögens der Metalle mit der Temperatur im kurzwelligen ultraroten Spektrum*. Die Vf. haben früher (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1909**. 478; C. **1909**. I. 1458) gefunden, daß die Temperaturkoeffizienten des Emissionsvermögens der Metalle bei  $8,85 \mu$  noch vollkommen den „elektrischen“ entsprechen. Die Messungen werden zunächst mit den kurzwelligeren Reststrahlen von Kalkspat wiederholt, für die das Maximum bei  $6,59$ , der Schwerpunkt bei  $6,65 \mu$  liegt. Die Vf. bestimmen die Isochromaten für den schwarzen Körper und eine Reihe von Metallen zwischen Zimmertemp. und  $500^\circ$  für  $6,65 \mu$  und finden, wie für die Reststrahlen von Quarz, bei sämtlichen Metallen gegen die Theorie zu kleine Emissionsvermögen, aber eine Abhängigkeit der Konstanten von der Temp., fast wie sie die elektromagnetische Theorie fordert.

Mit der Reststrahlenmethode kann man zu geringeren Wellenlängen nicht gelangen; man muß die Strahlen spektrometrisch zerlegen und, um genügend starke Strahlung zu erhalten, bei so hohen Temp. arbeiten, wie sie nur Platin u. Platinrhodium ohne Oberflächenänderung länger aushalten. Mit beiden Metallen wird zwischen  $400$  und  $1400^\circ$  gemessen. Zwischen  $0$  und  $800^\circ$  wird das *Leitvermögen* beider Metalle gemessen:  $w_t = w_0 (1 + \alpha t + \beta t^2)$ , u. für *Platin*  $\alpha = +3,64 \times 10^{-3}$  u.  $\beta = -4,0 \times 10^{-7}$ , für *Platinrhodium*  $\alpha = +1,59 \times 10^{-5}$  u.  $\beta = +1,4 \times 10^{-7}$  gefunden wird. Für  $6$  und  $4 \mu$  stimmen die beobachteten und berechneten relativen Emissionsvermögen beider Metalle sehr gut überein. Für  $\lambda = 2 \mu$  ist eine

systematische Änderung des Emissionsvermögens mit der Temp. nicht zu erkennen. Der Übergang des „optischen“ Temperaturkoeffizienten in den „elektrischen“ vollzieht sich also für Pt und Platinrhodium (10% Rh) zwischen 2 und 4  $\mu$ .

Bei anderen Metallen kann man nur in der Weise arbeiten, daß man das Reflexionsvermögen bei verschiedenen Temp. sehr genau mißt. Dabei wird das Licht einer NERNSTschen Lampe mehrmals zwischen zwei Platten reflektiert und dann spektral zerlegt. Die Platten stehen in einem mit trockenem Stickstoff gefüllten Widerstandsofen. Das Verhältnis der Reflexionsvermögen können die Vf. auf ca. 0,1% genau bestimmen. Untersucht werden Nickel, Stahl, Konstantan und Spiegelmetall. Die verwendeten Wellenlängen liegen zwischen 0,78 und 5,00  $\mu$ . Bei 0,78  $\mu$  ist die Abhängigkeit des Reflexionsvermögens von der Temp. in allen Fällen sehr gering, beim Konstantan, seinem elektrischen Verhalten entsprechend, auch für die anderen Wellenlängen. Die anderen Metalle, besonders Nickel, zeigen eine erhebliche Temperaturabhängigkeit, namentlich bei größeren Wellenlängen. Für 3,4 und 5  $\mu$  laufen die Änderungen bei Nickel, Stahl u. Spiegelmetall in der von der elektromagnetischen Lichttheorie geforderten Richtung. Bei  $\lambda = 5 \mu$  ist die beobachtete Änderung für Nickel und Spiegelmetall auch quantitativ gleich der theoretischen, für Stahl nähern sich die beiden Werte. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 467—87. 12/5. [21/4.\*] Charlottenburg. Physik.-Techn. Reichsanst.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. Wien, *Positive und negative Ionen in den Kanalstrahlen des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Stickstoffs.* Wahrscheinlich hängt das Verhältnis der Anzahl der positiven u. negativen Atome zu den ungeladenen von den im Beobachtungsraum vorhandenen Gasen ab. Da die Fluoreszenz die magnetische Ablenkbarkeit nur bei den Kanalstrahlen des Wasserstoffs zu messen gestattet, benutzt der Vf. eine RUBENSsche lineare Thermosäule, die meßbar durch das Strahlenbündel bewegt wird und eine Energiekurve der Kanalstrahlen gibt. Die Versuchsanordnung wird so gewählt, daß sich die Strahlen in einem ganz hoch getriebenen Vakuum und einem kurzen Magnetfeld bewegen. Die Energiekurve zeigt bei genügend hoher Verdünnung ein ausgeprägtes zweites Maximum, das dem abgelenkten Bündel entspricht. Bei Wasserstoff ist die Energie der positiven Ionen wesentlich größer als die der negativen. Beim Sauerstoff ist das Magnetfeld, das das Energiemaximum um dieselbe Strecke ablenkt, 4-mal so stark als beim Wasserstoff, entsprechend  $\sqrt{H} : \sqrt{O}$ . Bei großen Verdünnungen überwiegen beim Sauerstoff die negativen Ionen; da das beim Kühlen mit fl. Luft aufhört, dürften Quecksilberdämpfe das Überwiegen hervorrufen. (Physikal. Ztschr. 11. 377—79. 1/5. [6/4.] Würzburg.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. Gehrcke und O. Reichenheim. *Das magnetische Spektrum und das Dopplerspektrum der Kanalstrahlen.* In Sauerstoff, Stickstoff etc. hat man bisher nur Kanalstrahlen von Wasserstoff beobachten können. Die Vf. verkürzen die Entfernung zwischen Kathode und Fluoreszenzschirm möglichst, machen das Entladungsgefäß groß, das Magnetfeld kurz und bringen den Fluoreszenzschirm (Willemitt) nahe an letzteres heran.

In Luft und Sauerstoff beobachten die Vf. außer den beiden von THOMSON dem H und H<sub>2</sub> zugeschriebenen Flecken noch einen dritten, weniger ablenkbaren, der in Wasserstoff, Helium und Argon nicht auftritt. Die Ablenkungen der drei Flecke vom neutralen, nicht abgelenkten Fleck verhalten sich wie 1 : 1,4 : 4 = 1 :  $\sqrt{2}$  :  $\sqrt{16}$ . Ihre Massen verhalten sich also wie 1 Atom Wasserstoff : 1 Molekül Wasserstoff : 1 Atom Sauerstoff. Der dritte Fleck verschwindet am leichtesten. In Helium stehen die Ablenkungen der drei Flecke im Verhältnis 1 :  $\sqrt{2}$  :  $\sqrt{4}$  (H,

H<sub>2</sub>, He). In Argon und Stickstoff können die Vf. die Realität eines dritten, dem A oder N zukommenden Fleckes nicht sicher behaupten.

Die Ablenkung der Flecken spricht für die Annahme, daß die mit einer einfachen Elementarladung beladenen Wasserstoffatom- und Wasserstoffmolekülstrahlen durch ein und dieselbe beschleunigende Ursache entstehen. Sendet ein Wasserstoffstrahl mit den Teilchen H und H<sub>2</sub> und den Geschwindigkeiten  $v_{H_2}$  und  $v_H$  ( $= \sqrt{2} v_{H_2}$ ) eine Spektrallinie aus, so müssen die Dopplereffekte (Starkeffekte) im Verhältnis 1 :  $\sqrt{2}$  stehen. Treten umgekehrt an Wasserstofflinien positiver Strahlen Dopplereffekte auf, deren Maxima sich wie 1 :  $\sqrt{2}$  verhalten, so wird man umgekehrt schließen, daß die Träger dieser verschobenen Spektrallinien zur Zeit der Emission Wasserstoffatome und -moleküle waren.

Diese Annahme erklärt alle Verss. von PASCHEN, STARK und STEUBING u. a. einfach. Die Frage, ob das Licht der Kanalstrahlen von neutralen oder geladenen Teilchen ausgesandt wird, kann durch die Verss. der Vf. und die anschließenden Überlegungen nicht entschieden werden. (Verh. der Dtsch. Physik. Ges. 12. 414—19. 15/5. [29/4.\*] Charlottenburg. Physik. Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

**H. v. Wartenberg**, *Thermochemie*. Bericht über Veröffentlichungen von Oktober 1909 bis April 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 2. 205—14. 15/5.) BLOCH.

**Kōtarō Honda**, *Die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente*. Vf. weist nach, daß den 4 von CURIE (Ann. Chim. et Phys. [7] 5. 289) ausgesprochenen Sätzen nicht die allgemeine Bedeutung zukommt, welche man ihnen gewöhnlich zuschreibt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 666—72. 9/2. [29/1.\*] BOSSCHA-Lab.) LEIMBACH.

## Anorganische Chemie.

**W. Hallerbach**, *Eine Gehaltstabelle der wichtigsten Salze an wasserfreiem Salz und Krystallwasser*. Tabelle mit Angabe dieses Gehaltes und den 100 Tln. des wasserfreien Salzes entsprechenden Mengen des wasserhaltigen Körpers. (Chem. Ind. 33. 318 u. 333—36. 15/5.) BLOCH.

**G. Tammann**, *Über das Verhalten des Wassers bei hohen Drucken und tieferen Temperaturen*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 285; C. 1909. II. 1406; Ztschr. f. physik. Ch. 69. 569; C. 1910. I. 1205.) Vf. hat seine Unterss. über das Verhalten des W. weiter fortgesetzt und namentlich auch auf die nichtstabilen Zustände ausgedehnt. Dabei wurde eine neue instabile Eisart (*Eis IV*) aufgefunden, welche ein wenig dichter als das gewöhnliche Eis (*Eis I*), aber ebenfalls leichter als W. ist und vielleicht mit dem tetragonalen Eis von NORDENSKIÖLD (Ann. der Physik [2] 114. 615), oder dem regulären Eis von BARENDRECHT (Ztschr. f. physik. Ch. 20. 240; C. 1896. II. 534) identisch ist. Eis IV zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie Eis I; die Lage der Existenzfelder ist eine sehr ähnliche. Andererseits gleichen sich auch *Eis II* und *Eis III* bezüglich ihres Verhaltens und der Lage ihrer Existenzfelder. Eis II ist nicht neben Eis III, u. Eis IV nicht neben Eis I existenzfähig. Dagegen kann Eis I sowohl mit Eis III (Tripelpunkt  $-22^{\circ}$  u. 2200 kg) als mit Eis II (Tripelpunkt  $-22,4^{\circ}$  und 2230 kg) im Gleichgewicht sein; der Verlauf der beiden Umwandlungskurven zeichnet sich durch einen abnorm großen Einfluß des Druckes auf die Umwandlungstemp. und durch je einen Umkehrpunkt aus. Ob Eis IV mit

Eis III oder II im Gleichgewicht sein kann, wurde noch nicht festgestellt. Die Schmelzkurven von Eis I u. Eis IV fallen mit steigendem Druck zu tieferen Temp., während die von Eis III u. IV mit wachsendem Druck zu höheren Temp. steigen. Die Schmelzwärmen der 4 Eisarten können bei  $-22^{\circ}$  und 2200 kg nur sehr wenig verschieden sein.

Außer den Gleichgewichtskurven wurden auch die Kurven, bis zu denen Eis I, II und III im instabilen Zustand realisierbar sind, und bei deren Überschreitung spontane Umwandlung in die stabile Eisart erfolgt (vom Vf. Kurven der Realisierbarkeit genannt), und die Kurven der spontanen Krystallisation von Eis I und III bestimmt. Die Grenzen, bis zu denen Eis III und Eis II längere Zeit haltbar sind, fallen praktisch zusammen und verschieben sich mit sinkender Temp. zu niedrigeren Drucken (unterhalb  $-130^{\circ}$  findet auch bei Atmosphärendruck keine spontane Umwandlung in Eis I mehr statt). Bei Eis I bewegt sich dagegen die Grenze mit fallender Temp. zu höheren Drucken (bei  $-180^{\circ}$  und 3200 kg erfolgt innerhalb  $\frac{1}{2}$  Stde. keine freiwillige Umwandlung). — Bei 2650 kg Druck hat das W. die größte Unterkühlungsfähigkeit (bis  $-40^{\circ}$ ). Eis I scheidet sich spontan bei rascher Abkühlung und Drucken bis zu 2500 kg, Eis III bei Drucken oberhalb 2500 kg ab. Das W. vermag also nur bei Drucken bis 2500 kg eine Sprengkraft infolge Krystallisation auszuüben. Eis IV bildet sich spontan an Stelle von Eis I bei genügend langsamer Abkühlung (der Nachweis von Eis IV wird am besten dilatometrisch geführt). — Durch das Verhalten des W. bei der spontanen Krystallisation, bezw. spontanen Umwandlung werden die früheren Schlüsse des Vfs. bezüglich des *Molekulargewichtes der Eisarten* (l. c.) bestätigt. (Ztschr. f. physik. Ch. 72. 609—31. 3/5. [3/3.] Göttingen. Physik.-chem. Inst.) GROSCHUFF.

**Franz Fischer und Otto Hänel**, *Über die Reindarstellung von Argon und Stickstoff*. (Vgl. FISCHER, RINGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2017; C. 1908. II. 283). An Hand von Abbildungen beschreiben Vff. den für die Darst. von reinem Rohargon benutzten App., der allgemein für die *Reindarstellung von Gasen* benutzt werden kann. Das Eindringen von Luft wird erfolgreich durch *Quecksilberdichtungen* verhindert; auch die Glashähne sind mit derartigen Dichtungen versehen. — Ähnlich wie bei Neon und Helium zeigten sich beim Argon mit fortschreitender Reinigung intensive Leuchterscheinungen; beim Stickstoff wurden sie nicht beobachtet. Für das reine Rohargon ergab sich eine mittlere D. von 19,945; für reinen  $N_2$  14,018. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1435—42. 28/5. [29/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

**Franz Fischer und Fritz Schröter**, *Neue Untersuchungen über die Verbindungsfähigkeit des Argons*. (Vgl. FISCHER, ILIOVICI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 527; C. 1909. I. 827.) Vff. haben den App. zur *Erzeugung von Lichtbögen in fl. Argon* so weit vervollkommen, daß er allen Ansprüchen in bezug auf Dichtigkeit und Regulierbarkeit genügt. Das in dem (im Original durch Abbildungen erläuterten) App. befindliche Argon blieb während der zahlreichen, sich über 1 Jahr ausdehnenden Verss. absolut rein. — Um das fraktionierte *Absieden des Stickstoffs* aus der zum Kühlen benutzten *flüssigen Luft zu verhindern*, benutzten Vff. eine im Original abgebildete, sinnreiche Vorrichtung, die gestattet, die Luft dauernd in der anfänglichen Zusammensetzung und bei der tiefen Anfangstemp. zu erhalten; sie besteht im Prinzip aus einer engen, messingenen Kühlschlange, in welcher fl. Luft zu schneller Verdunstung gebracht wird; der Verbrauch an fl. Luft ist sehr gering. Der App. erwies sich als unentbehrlich für die Kondensation und Kühlung des Argons.

Bei nicht oder schwer verstäubenden Metallen wurde eine *Funkenzündungs-*

vorrichtung zur dauernden Zündung des Lichtbogens angewandt, die gleichfalls im Original skizziert ist. Durch Darst. des explosiven *Cadmiumstickstoffs* führte man den Nachweis, daß die verwendete Methode zur Unters. der Reaktionsfähigkeit des Argons brauchbar ist. Genannte Verb. bildet sich, wenn der Lichtbogen in einem fl. Gemisch von Argon und Stickstoff zwischen Cadmumelektroden erzeugt wird; sie ist bei Zimmertemp. derartig instabil, daß sie bei geringer Erschütterung unter B. von Cd und N<sub>2</sub> explodiert. — Auf ihr Verhalten in reinem, fl. Argon wurden 45 Metalle untersucht; sie blieben teils unverändert, teils verstäubten sie unter B. meist schwarzer Pulver. Mit Ausnahme von Gruppe I und VII des periodischen Systems stehen die nicht verstäubenden Elemente in der linken Vertikalreihe, die verstäubenden in der rechten; dabei sind die Elemente der beiden obersten Horizontalreihen linksstehend gedacht. Es verstäuben: Zn, Cd, Hg; In, Tl; Sn, Pb; As, Sb, Bi; Te. — Nicht verstäubende Metalle liefern in fl. Argon einen metall-dampffreien Lichtbogen von hohem Widerstand, der aus glühendem Argon besteht; das Licht dieses Bogens ist reich an ultravioletten Strahlen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1442—54. 28/5. [29/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

Franz Fischer und Fritz Schröter, *Über die Modifikationen der Metalle bei der elektrischen Verstäubung im flüssigen Argon*. Vgl. das vorstehende Referat. Bei den Verss. mit Alkalimetallen wurde eine Silberanode verwendet; die Ergebnisse sind aus folgender Tabelle ersichtlich:

	<i>Lithium</i>	<i>Natrium</i>	<i>Kalium</i>	<i>Rubidium</i>	<i>Caesium</i>
Aussehen der Substanz . .	graubraun	ockerbraun	blau	blau	blau
Relative Mengen . . . .	>Na	>K	>Rb	>Cs	—
D., bez. auf fl. Argon . .	ca. = D <sub>Ar</sub>	<D <sub>Ar</sub>	<D <sub>Ar</sub>	>D <sub>Ar</sub>	—
Verhalten beim Sublimieren	grauer Spiegel	weißer Spiegel	weißer Spiegel	blauer Spiegel	—
Farbe des Lichtbogens . .	purpurn	gelb	violett	violett	violett

Die Beschläge der Dämpfe von Li, Na, K und Rb auf Glas waren silberglänzend, im durchfallenden Licht blau. Bei Alkalichloriden dürften die künstlichen Färbungen auf freies Metall zurückzuführen sein. — Für die Versuche mit *Kupfer, Silber, Gold* benutzte man aus gleichartigem Material gefertigte Elektroden. Der Lichtbogen enthielt keinen Metaldampf; Cu und Ag verstäubten nicht; bei Au überzog sich die Kathode mit einem lockeren, schwarzen Überzug.

Auch bei *Zink, Cadmium, Quecksilber* ist es trotz vieler Verss. nicht gelungen, einen entscheidenden Nachweis für die Reaktionsfähigkeit mit Argon zu erbringen. Zn bildet einen hellblauen Lichtbogen und verstäubt zu einer tief schwarzen Substanz, die sich, nach Absieden des Gases, bei Zimmertemp. in ein graues, metallisches Pulver verwandelt. Letzteres ist pyrophor. — Cd verstäubt doppelt so stark wie Zn; es entsteht, bei grünem Bogen, ein tief schwarzes Pulver, das bei Zimmertemp. grau wird. — Bei Hg (Anode aus Cu) ergab sich ein schwarzes Pulver, das aus feinverteiltem Hg bestand. — *Indium* und *Zinn* wurden als pyrophore Pulver erhalten; das tief schwarze Verstäubungsprod. von *Wismut* wird bei Zimmertemp. grau. — Schwarze Verstäubungsprodd. liefern auch *Arsen, Antimon* und *Tellur*. — *Mangan* ergab bei starker Verstäubung einen leuchtend blauen Bogen; das schwarze Verstäubungsprod. verbrannte unter B. eines violetten Funkenregens zu braunem Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. — In keinem Falle entstehen also Argonverb.; es konnte nicht einmal ihre vorübergehende Existenz nachgewiesen werden; sie dürften demnach, wenn sie sich überhaupt bilden, noch viel explosiver sein als Cadmium-



stickstoff. Die fein verteilten Verstäubungsprodd. besitzen bei Zimmertemp. kein Adsorptionsvermögen für Argon. Bei der schwarzen Form des Zinks ist dies auch bei der Temp. der fl. Luft nicht der Fall. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1454—64. 28/5. [29/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

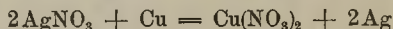
**Franz Fischer und Fritz Schröter**, *Über neue Metallstickstoffverbindungen und ihre Stabilität an der Hand des periodischen Systems*. Bezüglich der verwendeten Apparatur vgl. das Referat S. 7. Es wurde ein Gemisch von 90% Argon und 10% Stickstoff verwendet, dessen Kp. bei  $-187^{\circ}$  bis  $-190^{\circ}$  liegt (fl. Luft:  $-191,5^{\circ}$ ). Neben diesen Verss. mit fl. Gas wurden auch solche über die Lichtbogenentladung in gasförmigem Stickstoff angestellt; der hierbei benutzte App. ist im Original abgebildet. Die Ausführung der Versuche wird eingehend beschrieben. — Nach der Methode der plötzlichen Abkühlung in dem flüssigen Gemisch von Argon und Stickstoff lassen sich die unbeständigen Nitride sämtlicher Metalle der rechten Vertikalreihen des periodischen Systems direkt aus den Elementen gewinnen, sogar die ganz instabilen, wie Hg-, Tl-, Pb- u. Bi-Nitrid. Die Verb. bilden sich durch die Rk. der Metalldämpfe des Lichtbogens mit dem Stickstoff bei hoher Temp. und werden durch die plötzliche Abkühlung innerhalb des fl. Gases konserviert. Dargestellt wurden nach dieser Methode die Nitride von Na, K, Rb, Zn, Cd, Hg, In, Tl, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Te und Mn. Noch nicht bekannt waren die Nitride von Na, K, Rb, Cd, In, Tl, Pb, As, Sb, Te.

Diese Verb. sind sämtlich Abkömmlinge des  $\text{NH}_3$ , nicht etwa Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, also richtige Nitride, keine Azide. In allen Fällen waren die Verb. durch überschüssigen Metallstaub, und zwar meist schwarz gefärbt. Zinnstickstoff konnte durch Variation der Herstellungsbedingungen, Sb-Stickstoff durch Analyse bezüglich seiner Zus. untersucht werden. Bei allen anderen zeigte man, daß sie mit SS. stets  $\text{NH}_4$ -Salze, nie aber Hydrazinsalze o. dgl. lieferten; teilweise waren sie mit bekannten, auf anderem Wege erhaltenen Nitriden identisch. — Die Nitride der Elemente mit höherem At.-Gew. sind explosiv, z. B. Cd-, Hg-, Pb- und Bi-Nitrid; die übrigen zers. sich bei vorsichtigem Erhitzen nur unter schwachem Verpuffen oder überhaupt ganz ruhig. — Durch Lichtbogenentladung in gasförmigen  $\text{N}_2$  wurde bei Zn, Cd, Pb, Bi und Ni kein Nitrid erhalten; spurenweise erhielt man Nitrid bei Sn und Sb, in großen Mengen bei Mn. — Abgesehen von der ersten Gruppe des periodischen Systemes, zeigte sich ganz allgemein, daß die linken Vertikalreihen nur Elemente enthalten, welche bei Zimmertemp. beständige Nitride bilden, während die rechten Vertikalreihen nur solche Elemente aufweisen, deren Nitride bei Zimmertemp. instabil sind und durch Stoß oder Wärme zur Zers. gebracht werden. — Auf Grund der Beobachtung, daß  $\text{N}_2$  sich bei hoher Temp. mit fast allen Metallen verbindet, kann man die Hypothese aufstellen, daß der  $\text{N}_2$  der Atmosphäre, als die Temp. der Erde noch einige Tausend Grad betrug, zum Teil wenigstens in Form solcher endothermer Nitride gebunden war; während der langsamen Abkühlungszeit sind die Nitride wieder zerfallen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1465—79. 28/5. [29/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

**Louis J. Curtman**, *Einige neue Doppelarseniate*. Analog den früher (COHEN, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 714. 1194; C. 1907. II. 517. 1310) untersuchten Doppelphosphaten bildet sich ein Doppelarseniat  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4 \cdot \text{FeAsO}_4$ . Zu seiner Darst. gibt man zu einer auf  $70^{\circ}$  erwärmten Lsg., die 100 ccm 10% ig.  $\text{FeCl}_3$ , 50 ccm  $\text{HCl}$  (D. 1,2) u. 50 ccm W. enthält, unter beständigem Rühren eine h. Lsg. von 105 g  $(\text{NH}_4)_2\text{HAsO}_4$  in 175 ccm W. Unter B. eines sich wieder lösenden Nd. wird die Fe-Lsg. allmählich entfärbt. Zuletzt entsteht ein gelatinöser Nd., der bei weiterem Rühren feinkörnig wird. Man erhitzt 1 Stde. auf  $100^{\circ}$ , läßt über Nacht

stehen und wäscht mit verd. A. aus. Das Salz ist ein weißes, etwas grüngelbstichiges Pulver, ll. in k. konz. HCl (mit gelber Farbe), in h. HNO<sub>3</sub>, h. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (75% As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthaltend). Aus der letzteren (farblosen) Lsg. fällt durch überschüssiges NH<sub>3</sub> nicht das ursprüngliche Salz, sondern ein rotbrauner Nd., dessen Farbe von der Menge des ersteren abhängt. Das Salz ist in 50%ig. Essigsäure und in konz. NH<sub>4</sub>Cl-Lsg. unl. Durch kautisches Alkali, weniger durch W., wird es unter B. von Fe(OH)<sub>3</sub> zers., konz. h. NH<sub>3</sub> bildet eine tiefrote Lsg., aus der durch 95%ig. A. eine rotbraune Verb., wahrscheinlich ein basisches Doppelnitrat, ausgefällt wird. — Bei Anwendung von K<sub>2</sub>HAsO<sub>4</sub> an Stelle des NH<sub>3</sub>-Salzes entsteht gleichfalls ein weißer Nd., der das analoge K-Fe-Doppelnitrat zu sein scheint. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 626—30. Mai. [Febr.] New-York City. Lab. of analyt. Chem. of the College of the City of New-York.) PINNER.

**A. Guntz und F. Martin**, *Über die Darstellung einiger wasserfreier Nitrate durch doppelte Umsetzung.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1004; C. 1910. I. 87.) Vff. haben versucht, die wasserfreien Nitrate des Mn, Ni, Co u. Cu durch Umsetzung von AgNO<sub>3</sub> mit den Metallen in Ggw. wasserfreier, stark ionisierender Lösungsmittel, wie Aceton, Benzonitril u. fl. NH<sub>3</sub>, darzustellen. — Aceton. Behandelt man AgNO<sub>3</sub> in Ggw. von wasserfreiem Aceton mit überschüssigem, fein verteiltem, reduziertem Cu, so ist die Umsetzung:



in etwa 2 Stdn. beendigt, und man erhält eine dunkelgrüne Lsg., die sich bei der Dest. im Vakuum zunächst immer weiter verdickt, um sich schließlich explosionsartig zu zers. Behandelt man die Lsg., sobald sie noch etwa 30% Aceton enthält, mit wasserfreiem Ä., so erhält man eine dunkelblaue Fl., welche beim Abkühlen blaue Krystalle vom F. — 28° abscheidet. Im Vakuum zerfallen diese Krystalle in ein blaßblaues Pulver von der Zus. 5Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>, F. 115° unter Zers., teilweise l. in W. unter Zers., ll. in verd. SS. u. verd. NH<sub>3</sub>, liefert beim Erhitzen im Vakuum wachsende Mengen von basischem Salz. — Mn reagiert mit AgNO<sub>3</sub> in analoger Weise, doch ließ sich der gebildete Komplex nicht isolieren. Verss. mit Fe u. Al verliefen ergebnislos.

**Benzonitril.** Die Umsetzung von pyrophorischem Mn mit AgNO<sub>3</sub> in Ggw. von Benzonitril verläuft sehr leicht; die blaßgelbe Lsg. hinterläßt bei der Dest. im Vakuum eine blaßbraune Krystallmasse, die nach dem Waschen mit Äther und Trocknen im Vakuum der Zus. 2Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN entspricht. Das Prod. schm. unter beginnender Zers. bei 120°, ist in W. unter teilweiser Zers. l. und geht bei 150° unter Entw. nitroser Dämpfe in Oxyd über. — Cu liefert unter den gleichen Versuchsbedingungen ein grünes Krystallpulver von der Zus. 4Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN, swl. in W., ll. in verd. SS. u. verd. NH<sub>3</sub>, beginnt sich bei 150° unter Entw. nitroser Dämpfe zu zers. — Verss. mit Fe u. Al verliefen resultatlos.

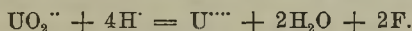
**Verflüssigtes NH<sub>3</sub>.** Die Umsetzungen des AgNO<sub>3</sub> mit fein verteiltem Mn, Ni, Co u. Cu sind erst in etwa 20 Stdn. beendigt. Mn bildet ein *ammoniakalisches Mangannitrat*, Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9NH<sub>3</sub>, weiße, an der Luft u. am Licht sich rasch bräunende Krystalle, zers. sich in Ggw. von W. unter B. eines Hydrates, beginnt bei 150° nitrose Dämpfe zu entwickeln, zers. sich beim raschen Erhitzen unter Glüherscheinungen, verliert im Vakuum wachsende Mengen von NH<sub>3</sub>, ohne aber reines Nitrat zu hinterlassen. — Durch Glühen des Oxalats und Reduktion des resultierenden Oxyds mittels H bei möglichst niedriger Temp. gewonnenes Ni bildet unter den gleichen Versuchsbedingungen ein *ammoniakalisches Nickelnitrat* von der Formel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·9NH<sub>3</sub>, blaßviolette Blättchen, verhält sich im übrigen wie das vorhergehende Nitrat. — Aus fein verteiltem, in der beim Ni angegebenen Weise dar-

gestelltem CO u. AgNO<sub>3</sub> erhält man das *ammoniakalische Kobaltnitrat*, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 9NH<sub>3</sub>, blaßorangerote, an der Luft sich verändernde Blättchen, die im übrigen dem vorübergehenden Nitrat gleichen. — Reduziertes Cu bildet das *ammoniakal. Kupfernitrat*, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 7NH<sub>3</sub>, blaue Krystalle, die beim langsamen Erhitzen bereits bei 90° nitrose Dämpfe entwickeln und im Vakuum über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> allmählich 3 Mol. NH<sub>3</sub> verlieren. Das hierbei entstehende Nitrat Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4NH<sub>3</sub> ist etwas blasser mit einem Stich ins Violette gefärbt. — Verss. zur Darst. eines ammoniakalischen Eisennitrats waren bisher erfolglos. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 313—26. 20/4.) DÜSTERBEHN.

**Nicolay Titlestad**, *Photo-Voltaketten mit Urano- und Uranyl-sulfat*. Es sollte die Einw. des Lichtes auf Urano-Uranyl-sulfat-lsgg., wie sie von BAUR (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 683; C. 1908. II. 1447) entdeckt worden ist, mit Hilfe der elektrometrischen Methode untersucht werden. Es waren zunächst die Dunkelpotentiale der Lsgg. zu ermitteln, und dann alle Einflüsse zu studieren, welche bei der Potentialänderung im Licht zur Geltung kommen können: wie Lichtstärke, Temp., Zus. der Lsg., ihre Konzentration, der Einfluß der Elektrode und die Form der Belichtungszelle, der Einfluß der Wellenlänge des Lichtes, der Zusammenhang mit der Absorptionskurve der Sulfate des Urans, und vor allem der zeitliche Verlauf der Erscheinung. Es ergibt sich, daß die Potentiale der Urano-Uranyl-sulfat-lsgg. im Dunkeln völlige Abhängigkeit von der Formel:

$$\pi = \varepsilon + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[UO_2''] [H']^4}{[U''']}$$

zeigen. Alle Elektroden, sowohl die platinieren als auch die blanken und die Netzelektroden hatten übereinstimmende Potentiale, so daß die Gewähr geboten erscheint, daß die gemessenen Potentiale die richtigen, nämlich umkehrbaren u. von der Elektrode unabhängigen Potentiale des Oxydations-Reduktionsvorganges sind.  $\varepsilon$  ist der Wert des elektrolytischen Potentials der Urano-Uranyelektrode und folgt aus der angeführten Formel auf Grund der Elektrodengleichung:



$\varepsilon$  ist um 0,404 positiver als die Normalwasserstoffelektrode. Den Einfluß des Lichtes studierte Vf., indem er gegen eine Dunkelektrode eine zweite belichtete Elektrode schaltete. Beide Elektroden tauchten in dieselbe Uransalzlsg., u. es entstand eine durch Licht betriebene VOLTAsche Kette, die sog. „Photo-Voltakette“. Im Lichte verschiebt sich das Potential nach der negativen Seite. Die Verschiebung ist im allgemeinen nur an blanken Elektroden meßbar. Zwischen Lichtstärke und Potentialverschiebung wurde ein angenähert logarithmisches Verhältnis gefunden. Bei Lsgg. verschiedener Zus. nehmen die Höchstpotentiale mit der Uranylkonzentration zu, während das Abklingen sich verlangsamt. Mit einem kleineren Höchstwerte ist also ein schnelleres Abklingen verbunden. Die Anfangsgeschwindigkeit der Anklungung ist der Lichtstärke proportional. Die maximalen Potentiale kommen nicht durch eine einfache Superposition der Abklingskurven über die Anklingskurve zustande. Von den äußeren Umständen erweist sich die Anklingsgeschwindigkeit im allgemeinen als unabhängig, abhängig aber ist sie von Zus., Konzentration und Temp., und zwar nimmt sie mit zunehmender Temp. und Konzentration u. mit abnehmender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Konzentration zu. Nach häufiger Belichtung tritt eine Positivierung der Elektrode auf, deren Ursache noch nicht festgestellt werden konnte. Um die Positivierung von der Elektrode zu entfernen, war längeres Baden in einer Urano-Uranyl-sulfatlsg., zuletzt in der Wärme nötig. Zusatz geringer Mengen A. üben einen gewissen Einfluß auf die Belichtungspotentiale aus. Die

erreichten Höchstpotentiale waren umso kleiner, je größer der Alkoholzusatz war. Bei zunehmender Lichtstärke nähern sich die Höchstpotentiale der mit A. versetzten Zellen einander. Die Anklingungsgeschwindigkeit war für sämtliche Alkoholzellen dieselbe, die Abklingungsgeschwindigkeit dagegen war bei der mit 0,3 cem A. versetzten Lsg. größer als bei der mit 0,1 cem versetzten. Doch kann das mit der beim Belichten erfolgenden Reduktion zusammenhängen.

Das Absorptionsverhältnis erweist sich beim Uranosulfat als abhängig von der Konzentration. Dies wird auf die elektrolytische Dissoziation des Uranosulfats zurückgeführt. Die größte photochemische Wrkg. wird im Blau u. Violett bei den Wellenlängen 484—423 gefunden. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 257—307. 12/4. [12/1.] Braunschweig. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

**C. Schaper**, *Über das Oxydationspotential der Oxalate des Eisens und des Oxalations*. Wie bereits von BAUR (Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 683; C. **1908**. II. 1447) mitgeteilt worden ist, liegt das elektrolytische Potential der Ferro-Ferrioxalatelektrode bei +0,02 Volt (bezogen auf die Wasserstoffelektrode). Hier werden die Messungen wiedergegeben, aus denen sich dieses Potential ergibt. Im übrigen kommen nur die Dunkelpotentiale u. daran anschließend die Verss. über die Einw. der Kohlensäure auf Ferrokaliunoxalat zur Darst. Der Wert für  $\varepsilon$  der Ferro-Ferrioxalatelektrode wurde nach der Formel berechnet:

$$\pi = \varepsilon + 0,058 \log \frac{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3'']}{[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)'] [\text{C}_2\text{O}_4'']}$$

Die Potentiale der an einem oder mehreren Bodenkörpern gesättigten Lsgg. sind im Hinblick auf die Unterss. des Lichteinflusses gemessen worden. In der Mitteilung von BAUR (l. c.) wurde berichtet, daß die Zers. des Kaliumferrioxalats unvollständig sei, und daß  $\text{CO}_2$  von gewöhnlichem Druck eine merkliche Oxydation von Kaliumferrioxalat bewirkt. Die damals angewandte Analysenmethode hat sich als unzuverlässig herausgestellt, und ist jetzt durch die Titration mit Permanganat ersetzt worden. Da ergab sich, daß die Zers. des Kaliumferrioxalats im Sonnenlicht so gut wie vollständig ist, daß aber bei mäßiger Lichtstärke die Zers. zum Stillstand zu kommen scheint, bevor alles Ferrisalz zersetzt ist. Andererseits wurde festgestellt, daß  $\text{CO}_2$  von gewöhnlichem Druck, wenn überhaupt, so doch nur Bruchteile eines Prozentes des Ferrioxalatkomplexes zu oxydieren vermag. Daß eine kleine Einw. in der Tat stattfindet, nimmt Vf. auf Grund von Verss. unter höherem Druck an. Hier erfolgt zweifellos Oxydation durch  $\text{CO}_2$ . Aus den bei hohem Druck gefundenen Daten berechnet Vf. das elektrolytische Potential der Oxalsäure-Kohlensäureelektrode:  $\varepsilon_{\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4} = -0,095$  oder rund 0,1 Volt. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 308—22. 12/4. [14/1.] Braunschweig. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

**Emil Baur**, *Bemerkungen zu den Abhandlungen von N. Titlestad und C. Schaper*. (Vgl. voransteh. Referate.) Die Höchstpotentiale im Licht sind als stationäre Zustände zu betrachten. Der Nachweis, daß der stationäre Zustand im Licht nicht durch Superposition der im Dunkeln zu messenden Abklingung auf den Potentialzuwachs im Licht zustande kommt, ist zwar unerwartet, wirkt aber aufklärend. Die Abklingung erfolgt schneller als der einfachen Superposition entspricht, und ist außerdem nicht proportional der ersten Potenz des Potentialunterschieds hell-dunkel. Dieser Umstand schließt wohl die Auffassung der Abklingung als Dämpfung einer durch Lichtwirkung geschaffenen intramolekularen oder Elektronenschwingung aus. Vielmehr läßt sich beschleunigte Abklingung im Dunkeln entsprechend einem Bilde erklären, welches LUTHER einmal gebraucht hat. Der lichtempfindliche Stoff ist wie ein undichter Druckkessel, in den durch Betrieb einer

Pumpe Luft eingepreßt wird. Die Pumpe ist hier die Lichtwirkung, die Undichtigkeit entspricht dem Verlust des Lichtinhalts während der Bestrahlung. Kommt die Pumpe außer Betrieb, so verschwindet der Druck durch die Undichtigkeiten u. dadurch, daß der Kolben zurückgeht. Dieses entspricht der beschleunigten Rückkehr zum Dunkelzustand. Im übrigen ist die photochemische Potentialverschiebung als eine Änderung des thermodynamischen Potentials zu betrachten, u. nicht korrekt ist es, wie dies GOLDMANN (Ann. der Physik [4] 27. 494; C. 1909. I. 250) getan hat, die Photo-Voltketten als lichtelektrische Ketten zu bezeichnen.

Daß das stationäre Potential im Licht dem Logarithmus der Lichtstärke proportional ist und nicht etwa dieser selbst, wird folgendermaßen erklärt: haben wir im Lichte so langsame chem. Rk., daß die Geschwindigkeit der Lichtsaugung groß dagegen ist, so wird der Stoff mit seinem vollen Lichtinhalte in Rk. treten. Dann ist zu erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht dem Logarithmus der Lichtstärke unter sonst gleichen Umständen proportional sei. Wenn aber die Reaktionsgeschwindigkeit groß ist gegen die Geschwindigkeit der Lichtsaugung, dann wird der Stoff mit einem nur eben beginnenden Lichtinhalte in Rk. treten; dann wird also die Anfangsgeschwindigkeit des Potentialanstieges im Licht für die Reaktionsgeschwindigkeit maßgebend sein. Diese Anfangsgeschwindigkeit ist aber der Lichtstärke proportional. Offenbar vermögen die lichtempfindlichen Stoffe im Licht äußerst rasch zu reagieren. Weiter wird der Fall diskutiert, daß der lichtempfindliche Stoff durch irgend eine chemische Umsetzung im Licht im Vergleich zu seiner Anklingungsgeschwindigkeit rasch entfernt wird. Die photochemisch gebundene Lichtenergie strömt dann in dem Maße, in dem sie aufgenommen wird, in die Wärmetönung der Rk. hinein, die den lichtempfindlichen Stoff verzehrt. Der Reaktionsteilnehmer, der den lichtempfindlichen Stoff verzehrt, wirkt dann wie ein Depolarisator. Eine solche Depolarisation tritt auch ein, wenn man die Photo-Voltkette schließt u. Strom liefern läßt.

Schon immer ist der kleine Temperatarkoeffizient der Lichtreaktion aufgefallen. Die Messungen TITLESTADS erklären diesen Umstand einfach dahin, daß die gemessene Geschwindigkeit diejenige der Lichtsaugung ist, welche von der Temp. nicht oder wenig beeinflußt wird. Im selben Sinne ist auch die Analogie zwischen der Abklingung der Lichtpotentiale und der Phosphoreszenz der Leuchtsteine zu verstehen. Die Stärke der Phosphoreszenz entspricht ganz der Geschwindigkeit der Abklingung. Beide wachsen stark mit der Temp., während die Geschwindigkeit der Anklingung oder Lichtsaugung davon unberührt bleibt.

Innerhalb recht weiter Grenzen wurden die Höchstpotentiale dem Logarithmus der Lichtstärke proportional gefunden. Extrapolation nach unten läßt einen Schwellenwert definieren, unterhalb dessen das Licht nicht mehr wirkt. Es ist aber wahrscheinlich und wird begründet, daß die Schwellenwerte in rigorosem Sinne nicht existieren, sondern nur in praktischem, mit anderen Worten, daß das logarithmische Gesetz bei kleinen Lichtstärken nicht mehr gilt.

Besonders bemerkenswert unter den Ergebnissen der Arbeit TITLESTADS ist der Nachweis der Abhängigkeit des Lichtinhalts von der Konzentration auch deshalb, weil daraus folgt, daß, soweit solche Konzentrationseinflüsse vorhanden sind, sie ausschließen, daß für photochemische Gleichgewichtsverschiebungen das gewöhnliche Massenwirkungsgesetz bestehen kann. Weiter wird noch eine vorläufige Vorstellung über die „Positivierung“ der Uransulfatzellen entwickelt und gewisse Sätze der früheren Abhandlung (Ztsch. f. physik. Ch. 63. 683; C. 1908. II. 1447) richtig gestellt. Daß es für die Pflanze eine Erleichterung bedeutet,  $\text{CO}_2$  primär zu Oxalsäure statt gleich zu Ameisensäure oder Formaldehyd zu reduzieren, ist wohl richtig, kommt jedoch nur in neutraler Lsg. zur Geltung und entsteht allein dadurch, daß das Oxalation- $\text{CO}_2$ -Potential nicht säureempfindlich ist, während das

Formaldehyd-, ebenso wie das Ameisensäure- und das Kohlenoxydpotential dies wohl sind. Ein Versehen war es, wenn Vf. geglaubt hat, daß EULER das aus Uranylacetat im Sonnenlicht sich entwickelnde Gas für  $O_2$  gehalten habe. Der Originaltext (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 3411; C. 1904. II. 1327) läßt diese Frage vollkommen offen. (Ztschr. f. physik. Ch. 72. 323—37. 12/4. [12/1.] Braunschweig-Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

**Margherita Traube-Mengarini** und **Alberto Scala**, *Die Wirkung des destillierten Wassers auf Metalle*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 542; II. 111; C. 1909. II. 179. 1411.) Die *Löslichkeit des Bleies in destilliertem Wasser bei Zimmertemperatur* wird studiert. Enthält das destillierte W. Sauerstoff, so wird das Blei zwar angegriffen, in Lsg. geht aber nichts, was nicht durch 1—2 Filter zurückgehalten wird. Es bildet sich ein weißer Nd., der geringer wird, wenn wenig Sauerstoff im W. gel. ist. Der Angriff des Bleies durch das W. geschieht momentan; ebenso wirkt der Luftsauerstoff sehr rasch auf das gel. Blei ein. Das W. wird nach vorübergehender Trübung wieder ganz klar. Der dabei entstehende weiße Nd. wird nicht am Metall selbst, sondern eine kleine Strecke davon sichtbar. Der dazwischen liegende „tote Raum“ dürfte von kolloidaler Lsg. erfüllt sein. Die Krystallformen des gebildeten *Bleioxydhydrats*, die u. Mk. denen des Eises ähneln, werden beschrieben. In einer Stickstoffatmosphäre bildet sich statt des weißen Häutchens an der Wasseroberfläche ein mehr graues von Blei, sonst ist die Lsg. klar; bei Luftzutritt bilden sich dann kleinere Oxyhydratkrystalle. Das kolloidale Blei wird, ohne vorher in elektrolytische Lsg. überzugehen, direkt in den krystallinischen Zustand übergeführt. Das *kolloidale Blei* hat keine Tendenz, größere Aggregate zu bilden; nur an der Oberfläche bildet sich (vollkommene Abwesenheit von Sauerstoff vorausgesetzt), wenn die Lsg. gesättigt ist, etwas graues Pulver. Läßt man Pb nur eine Minute mit W. in Berührung, so beobachtet man schon Opalescenz, aber noch keinen Nd.; die *krystalline, kolloidale Lösung von Oxyhydrat* ist auch u. Mk. klar. Nach 5 Minuten langer Einw. ist das W. u. Mk. mit kleinsten Nadeln erfüllt, die lebhaftere BROWNSCHE Bewegung zeigen und bakterienähnlich aussehen.

In einer verd. Lsg. von Elektrolyten, z. B. einer 0,25%ig. Lsg. von  $KNO_3$ , bildet sich eine erheblich dickere, weißliche Patina auf dem Blei als in dest. W. Neben den sechseckigen Krystallen bildet sich ein amorphes Gerinnsel, das Spuren des Elektrolyten zu enthalten scheint. In einer konzentrierteren Lsg. vermehrt sich der anfangs gebildete Nd. nicht. Andere Salze wie  $Na_2SO_4$  u.  $NaCl$  hemmen die B. des Nd. schon in weit kleineren Mengen.

Ggw. von viel Kohlensäure kann die Form der Krystalle stark modifizieren u. die kleineren Krystalle wieder lösen.

An der Luft lösen 100 ccm W. bei 3 qcm Bleioberfläche 13 mg pro Stunde, nach 24 Stunden sinkt dieser Betrag erheblich, was verwunderlich ist, da das gel. Pb sofort oxydiert wird. Auch bei Ausschluß der Luft tritt rasch eine *Sättigung* ein (ca. 9 mg Pb bei den angeführten Versuchsbedingungen).

Das *Bleioxyhydrat* ist ganz *unlöslich*; die dekantierte Lsg. gibt keine Bleireaktion. Die Flächenkrystalle von Bleioxyhydrat, die sich namentlich an der Oberfläche der Lsg. bilden, sind als eine Art Übergang zu den sich langsamer bildenden Vollkrystallen zu betrachten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 240—50. April.) W. A. ROTH-Greifswald.

**G. Mc Phail Smith** und **H. C. Bennett**, *Ergänzende Bemerkungen über die Alkali- und Erdalkaliamalgame*. Vf. haben die von ihnen (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 799; C. 1909. II. 1123) erhaltenen Amalgame nochmals analysiert und in

einigen Fällen andere Resultate erhalten als früher, da sie eine bessere Methode zur Trennung der Krystalle von der Mutterlauge anwandten. — Die durch Filtration durch Sämschleider erhaltenen Amalgamkrystalle wurden in Glasröhrchen in geschmolzenem Zustande durch Klopfen von Luftblasen u. Hydroxyden befreit. Durch Zerschneiden der Röhren erhält man das Amalgam in festen, krystallinischen Stücken, die in offenen Goochtiiegeln zentrifugiert wurden. Der Alkaligehalt wurde nach dem Lösen in  $\frac{1}{10}$ -n. HCl titrimetrisch bestimmt. Beim Caesiumamalgam oxydierten sich die auf die angegebene Weise erhaltenen krystallinischen Stücke rasch während des Zentrifugierens; die Oxydation konnte aber bei Anwendung großer, durch Abkühlen des fl. Amalgams erhaltener Krystalle vermieden werden.

Die erhaltenen Zahlen sprechen für die Verb.  $CsHg_{12}$ ,  $RbHg_{12}$ ,  $KHg_{12}$ ,  $NaHg_6$ ,  $LiHg_3$ ,  $BaHg_{12}$  u.  $SrHg_{12}$ . Jedoch halten die Vf. nur die für Na- u. Li-Amalgam gefundenen Werte für verbindlich, während die Formeln  $MeHg_{12}$  nur die Bedeutung von Maximalwerten für das Hg haben. Die Formeln für Li- u. Na-Amalgam stimmen mit den von KERP u. BÖTTGER (Ztschr. f. anorg. Ch. 25. 1; C. 1900. II. 710) gefundenen nicht überein, dagegen mit den Unterss. von MAEY (Ztschr. f. physik. Ch. 29. 119; C. 99. II. 6) über das spezifische Volumen der Amalgame. — Die Erscheinung, daß die Amalgame der Alkalien u. alkal. Erden, nicht aber Hg selbst Pt und Fe benetzen, führen die Vf. auf Unterschiede der Oberflächenspannung (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 31—35; C. 1909. I. 731) und der Kohäsion zurück. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 622—26. Mai. Urbana, Illinois.)

PINNER.

## Organische Chemie.

**Fritz Ackermann**, *Organisch-chemische Arbeitsmethoden*. Bericht über Fortschritte von Mai 1909 bis April 1910. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 2. 243—54. 15/5.)

BLOCH.

**Pariselle**, *Über den Allylcarbinoläthyläther*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 295; C. 1909. II. 1315.) Durch Einw. von Chlormethyläthyläther,  $C_2H_5OCH_2Cl$ , auf Allylmagnesiumbromid nach LESPIEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1161; C. 1907. II. 385) erhält man den *Allylcarbinoläthyläther*,  $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ , Kp.  $90^\circ$ ,  $D_4^{20}$  0,811,  $n_D^{20} = 1,396$ , Mol.-Refr. = 30,48, ber. 30,80. Durch Anlagerung von Brom entsteht das *Dibromderivat*,  $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ , Kp.<sub>13</sub>  $98^\circ$ ,  $D_4^{20}$  1,76,  $n_D^{20} = 1,512$ , Mol.-Refr. = 45,2, ber. 47. Beim Verseifen mit W. in der l. c. angegebenen Weise bildet das Dibromid das l. c. beschriebene

*Oxyhydrofuran*,  $CH_2 \cdot CHOH \cdot CH_2CH_2 \cdot O$ , und das *Äthylin*,  $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ , Kp.<sub>14</sub>  $130^\circ$ ; *Diurethan*, F.  $98-99^\circ$ . Der Allylcarbinoläthyläther addiert ferner unterchlorige S., wobei als Hauptprod. die Verb.  $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$ , Kp.<sub>12</sub>  $88-90^\circ$ ,  $D_4^{20}$  1,1138,  $n_D^{20} = 1,45$ , Mol.-Refr. = 37,9, ber. 37,89, entsteht, während der Körper  $CH_2OH \cdot CHCl \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  nur in sehr geringer Menge gebildet wird. Wird nämlich das Anlagerungsprod. 2 Tage lang bei  $110^\circ$  mit HBr-Gas behandelt, so entsteht in der Hauptsache die Verb.  $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2Br$ , Kp.<sub>13</sub>  $103-106^\circ$ ,  $D_4^{20}$  1,71,  $n_D^{20} = 1,52$ . Letztere liefert bei der Einw.

von KOH in äth. Lsg. das l. c. beschriebene *Epibromhydrin*,  $CH_2Br \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O$ . In analoger Weise entsteht aus der Verb.  $CH_2Cl \cdot CHOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  u. KOH

in äth. Lsg. das *Epiäthylin*,  $C_2H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot O$ , Kp.  $146-147^\circ$ , welches bei der Einw. von HCl das obige Chlorhydrin regeneriert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1056—58. [25/4\*].)

DÜSTERBEHN.

**Dionneau**, *Synthese der diprimären Glykole*  $HO(CH_2)_n +_2 OH$  mit Hilfe der um zwei Stufen niedrigeren Halogenderivate  $X(CH_2)_nX$ . Während Äthylen-, Trimethylen- und Tetramethylenbromid, bezw. -jodid ein Mg-Derivat nicht oder nur in sehr geringer Menge zu bilden vermögen, löst *Pentamethylenbromid* nur etwas weniger als 2 Atome Mg auf. Diese Lsg. reagiert mit Chlormethyläther,  $CH_3 \cdot O \cdot CH_2Cl$ , unter B. von *Heptandiol-1,7-dimethyläther*,  $CH_3O \cdot (CH_2)_7 \cdot OCH_3$ , Öl, Kp.  $201^\circ$ , Kp.<sub>35</sub>  $104-105^\circ$ , Ausbeute 47%. — *Hexamethylenbromid* bildet in analoger Weise mit Mg und Amyloxybrommethan,  $C_6H_{11}OCH_2Br$ , *Octandioldiamyläther*,  $C_8H_{17}O \cdot (CH_2)_6 \cdot OC_5H_{11}$ , Fl., Kp.<sub>35</sub>  $212^\circ$ , mit Methoxychlormethan,  $CH_3OCH_2Cl$ , *Octandioldimethyläther*,  $CH_3O \cdot (CH_2)_8 \cdot OCH_3$ , Kp.  $221^\circ$ , Kp.<sub>35</sub>  $121^\circ$ . Ausbeute 40—43%. Beim Behandeln mit überschüssiger HBr liefern die beiden Ester *Dibromoctan-1,8*, F.  $13^\circ$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 327—29. 20/4.) DÜSTERBEHN.

**Dionneau**, *Bemerkungen zur Synthese der Hexandiol-1,6-äther; Bildung von Hexenäthern*,  $BOC_6H_{11}$ . (Vergl. v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4541; C. 1910. I. 250.) Bei der Einw. von Na auf *Phenoxyjodpropan*,  $J(CH_2)_3OC_6H_5$ , *Äthoxyjodpropan*,  $J(CH_2)_3OC_2H_5$ , oder *Methoxyjodpropan*,  $J(CH_2)_3OCH_3$ , entsteht neben dem gewünschten Äther  $RO(CH_2)_6OR$  stets eine gewisse Menge des Allyläthers,  $ROC_3H_6$ , und eines Hexenäthers,  $ROC_6H_{11}$ . — *Phenoxyhexen*,  $C_6H_5OC_6H_{11}$ , Kp.  $249^\circ$ , Kp.<sub>35</sub>  $147^\circ$ , addiert sehr lebhaft Brom, doch ließ sich das Additionsprod. nicht in reinem Zustande gewinnen. Bildet bei der Einw. von HJ in der Kälte die *Verbindung*  $C_6H_5OC_6H_{12}J$ , Kp.<sub>25</sub>  $198^\circ$ , in der Hitze Phenol und ein *Dijodhexan*,  $C_6H_{12}J_2$ , Kp.<sub>33</sub>  $160^\circ$ , erstarrt bei  $0^\circ$  nicht. — *Methoxyhexen*,  $CH_3OC_6H_{11}$ , Kp.  $123^\circ$ , bildet ein *Bromadditionsprodukt*,  $CH_3OC_6H_{11}Br_2$ , vom Kp.<sub>30</sub>  $148^\circ$ . — *Äthoxyhexen*,  $C_2H_5OC_6H_{11}$ , Kp.  $140^\circ$ ; *Bromadditionsprod.*,  $C_2H_5OC_6H_{11}Br_2$ , Kp.<sub>30</sub>  $154^\circ$ . — Das Phenoxyhexen scheint mit dem von SOLONINA beschriebenen Prod. vom Kp.  $243-246^\circ$  identisch zu sein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 329—30. 20/4.) DÜSTERBEHN.

**Arthur M. Comey und Cecil F. Backus**, *Der Ausdehnungskoeffizient des Glycerins*. Auf Grund sehr genauer Bestst. der D. (bei  $15,5, 20, 25$  u.  $30^\circ$ ) haben Vff. den *Ausdehnungskoeffizienten des Glycerins (B)* berechnet nach der Formel

$$B = \frac{s - \left( \frac{W}{C} \cdot \frac{1}{1 + a(t - 15,5)} \right)}{t - 15,5};$$

bei  $15,5^\circ$ ,  $W$  das Gewicht des Glycerins bei  $t^\circ$ ,  $C$  das Fassungsvermögen des angewandten Pyknometers in Gramm.  $W$ . bei  $15,5^\circ$ ,  $a$  den (thermischen) Ausdehnungskoeffizienten des Glases (0,000025 für jeden Grad C. zwischen  $15,5$  und  $30^\circ$ ) und  $t$  die Temp., bei der die Beobachtung gemacht wurde. Es ergaben sich die durchschnittlichen Werte für den Ausdehnungskoeffizienten von 0,000612 bei  $20^\circ$ , 0,000617 bei  $25^\circ$  u. 0,000622 bei  $30^\circ$ ; leichter lassen sich die abgerundeten Zahlen 0,00061, 0,000615 und 0,00062 merken, und diese sind nach Angabe der Vff. auch für die meisten praktischen Zwecke genau genug. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 11—16. Jan. 1910. [17/10. 1909.] E. J. DUPONT de Nemours Powder Co., Eastern Lab.) HELLE.

**J. A. Muller**, *Über die Verbrennungswärmen und spezifischen Gewichte der Methylamine*. (Vgl. Bull. Soc. Chim. Paris [2] 44. 608.) Die Bestst. der Verbrennungswärmen wurden in der BERTHELOTSchen Bombe in Ggw. eines geringen O-Überschusses ausgeführt, wobei sich geringe Mengen von  $NH_3$  (1,1 mg beim Mono-, 0,7 mg beim Di- und 0,5 mg beim Trimethylamin) bildeten, die bei der Berechnung berücksichtigt wurden. Die mol. Verbrennungswärme des *Monomethylamins* betrug 260,4 Cal. bei konst. Vol., 261,4 Cal. bei konst. Druck, diejenige



des *Dimethylamins* 426,9, bzw. 428,2 Cal., diejenige des *Trimethylamins* 592,1, bzw. 593,7 Cal. 1 l Monomethylamin wiegt bei 15° und 760 mm Druck 1,3425 g, 1 l Dimethylamin bei 17° und 760 mm Druck 1,9663 g. Das Trimethylamin folgt dem Gesetz von MARIOTTE zwischen 15 und 20° schlecht; das Gewicht von 1 l dieses Gases  $\delta'$  bei  $t'$  und  $H'$  läßt sich durch die Formel:

$$\delta' = \frac{1,0624 \delta H'}{(1 + 0,00367 t')H} + c(H' - H)$$

berechnen, in der  $\delta$  das Gewicht von 1 l Gas bei 17° u. einem Druck  $H$ , der vom Druck  $H'$  wenig verschieden ist, bedeutet. Für  $c$  ergeben sich bei 760, 600 u. 500 mm Druck die Werte 0,00013, 0,00006 und 0,00003. Demnach wiegt 1 l Trimethylamin bei 17° u. 760, 600 u. 500 mm Druck 2,5804, 2,0204, 1,6795 g. (Ann. Chim. et Phys. [8] 20. 116—30. Mai.) DÜSTERBEHN.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der Dihydrazine*. (3. Mitteilung.) (2. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2604; C. 1908. II. 1028.) Während *Diphenylmethandimethyldihydrazin* mit Aceton und seinen Homologen in Ggw. von etwas überschüssiger Essigsäure außerordentlich langsam reagiert, geben die Diketone vom Diacetyl bis zum 2,9-Undekandion aufwärts mit dem Dihydrazin sehr leicht schon bei gewöhnlicher Temp. Verb., in denen nur eine Carbonylgruppe an den Hydrazinstickstoff gebunden ist. Die Reaktionsprod. aus 2,9-Undekandion u. Acetylaceton sind sehr zähe, in k. A. wl. Öle. — *Hydrazon aus Acetylaceton*,  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Krystalle aus A., F. 144°. — *Hydrazon aus Benzoylaceton*,  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . Gelbe Blättchen aus Chlf. + A., F. 147°. — *Methylphenylhydrazon des Acetylacetons*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Aus Acetylaceton und einer essigsäuren Lsg. von Methylphenylhydrazin. Spießige Krystalle aus A., F. 98°; Kp.<sub>12</sub> 165°. Dasselbe Prod. entsteht, wenn man die Komponenten ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade zur Rk. bringt. Die Angabe von KOHLRAUSCH (LIEBIGS Ann. 253. 15; C. 89. II. 592), daß unter diesen Bedingungen das Hydrazon als gelbes, nicht festwerdendes Öl erhalten wird, sowie die Angabe dieses Autors bezüglich des *Benzoylacetonmethylphenylhydrazons*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , sind irrtümlich. Letztere Verb. wird aus den Komponenten in verd. Essigsäure oder ohne Lösungsmittel erhalten u. schm. bei 80°. — Von cyclischen Ketonen, die die Gruppe  $-\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2-$  aufweisen, reagieren der 1-Methylcyclohexanon-(5)-carbonester-(2), der 1,3-Dimethylcyclohexanon-(5)-carbonester-(2), das Dihydroisophoron, der Dihydroisophoronecarbonester und die 1-Phenylcyclohexanon-(3)-essigsäure-(5) mit dem Diphenylmethandimethyldihydrazin in Ggw. von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter B. von Bishydrocarbazonderivaten. — *Verb. aus Methylcyclohexanoncarbonester*. Amorph. Die aus ihr durch Verseifung erhaltene Säure ist ein schwach gefärbtes Pulver, das sich bei ca. 200° zers. — Durch Verseifen des Reaktionsprod. aus Dimethylcyclohexanoncarbonsäureester wird eine bei F. 171° schm. Carbonsäure erhalten. — *Verb. aus Dihydroisophoron*. Schm. gegen 180°. — *Verb. aus Dihydroisophoronecarbonester*. Hellbraunes Pulver, F. 102°. — *Verb.  $\text{C}_{45}\text{H}_{42}\text{O}_4\text{N}_2$*  (aus Phenylcyclohexanoneessigsäure). Sintert bei 155° zusammen, schm. 20° höher. — Indifferent gegen das Dihydrazin verhalten sich außer den bereits früher ausgeführten Ketonen das Carvon, Thujon, Diosphenol u. Dimethylbicyclonanonol.

Ketosen setzen sich nicht mit Diphenylmethandimethyldihydrazin um. Von den Aldosen sind die Glykose, die Xylose und das Glykosamin, sowie die Bi- und Triosen, in denen das endständige Glied Fructose oder Glykose (z. B. Lactose, Rohrzucker) ist, kaum zur Rk. befähigt, während Arabinose, Rhamnose, Galaktose und Mannose in wss.-essigsaurer oder wss.-alkoh. Lsg. quantitativ die entsprechen-

den Hydrazone abscheiden. Diese werden aus Pyridin + A. als nicht krystallisierende, sehr leichte, in A. unl. Pulver erhalten. — *Hydrazon aus l-Arabinose*,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4]_2$ . F. 180° (Zers.). — *Hydrazon aus Rhamnose*,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_4]_2$ . F. 163°. — *Hydrazon aus d-Mannose*,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5]_2$ . F. 179°. — *Hydrazon aus d-Galaktose*. F. 185°. — Das Verhalten der Aldosen gegen das Dihydrazin bietet ein bequemes Mittel für ihre Trennung, z. B. von Mannose u. Glykose, sowie für ihren Nachweis, z. B. Arabinose im Harn.

Das *Diphenylmethandithyldihydrazin*,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH}_2]$ , wurde zum Vergleich mit der oben benutzten Methylverb. herangezogen, bietet jedoch diesem gegenüber keinen Vorteil. — Das Diäthyldihydrazin wird durch Reduktion des Nitrosoderivats des symm. Diäthylidiaminodiphenylmethans in der bei der Methylverb. angegebenen Weise (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2151; C. 1908. II. 702) als nicht krystallisierendes und nicht destillierbares Öl erhalten. — Sulfat. In W. wl. — *Semicarbazid*,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2]_2$ . Pulver, F. 251°; wl. in A. u. Chlf. — Das Dihydrazin reagiert mit Ketonen (Aceton, Acetophenon) nur langsam,

mit Aldehyden momentan. Seine Verb. mit aliphatischen Aldehyden, mit Furfurol und Brenztraubensäure sind ölig. — *Verb. mit Glyoxal* (s. obenst. Formel). Gelb, wl. in h. Pyridin. — *Hydrazon aus Benzaldehyd*,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5]_2$ . Blättchen, F. 161°; unl. in A., l. in Pyridin. — *Hydrazon aus Anisaldehyd*,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3]_2$ . F. 142°. — Mit Zuckern reagiert die Äthylverb. langsamer als die Methylverb. — *Hydrazon der d-Mannose*,  $\text{CH}_2[\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5]_2$ . F. 183°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1495 bis 1505. 28/5. [6/5.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

**J. W. Turrentine**, *Über die Oxalate des Hydrazins*.  $(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  krystallisiert beim Erkalten der h. konz. wss. Lsg. von 1 Mol. Oxalsäure u. 2 Mol.  $\text{N}_2\text{H}_4\text{OH}$ . Farblose, feine Nadeln u. Blätter, sl. in W. (1 g W. von 35° löst 2,009 g), unl. in A. und Ä. Zers. sich bei 130° ( $\pm 2^\circ$ ) unter B. einer klaren Fl., die beim Erkalten erstarrt und dann bei 150° ( $\pm 2^\circ$ ) schm. Beim Erhitzen im H-Strome oder im Vakuum entstehen W.,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}$  und  $\text{C}$ , außerdem eine in farblosen Nadeln sublimierende,  $\text{N}_2\text{H}_4$  enthaltende Verb. —  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , glänzende, monokline (C. A. GILL) Nadeln, wl. in k. W. (1 g W. von 22,5° löst 0,020 g), ll. in h. W., unl. in A. u. Ä. Zers. sich beim Erhitzen im offenen Rohr bei 230°, ohne zu schm. F. (unter Zers.) 200° im zugeschm. Rohr. Bei der trockenen Dest. in Abwesenheit von Luft entstehen dieselben Prodd. wie aus dem Monooxalat, mit Ausnahme des Hydrazins, ferner eine sublimierende Verb., das  $\text{NH}_3$ -Salz einer S., welche ein in k. W. unl., in h. W. l. Ca-Salz bildet. — Zur *Titration des Hydrazinoxalats* versetzt man das Salz in alkal. Lsg. mit so viel  $\text{KMnO}_4$ , daß das Hydrazin, aber noch nicht die S. oxydiert wird, säuert an und titriert mit  $\text{KMnO}_4$  bis zur bleibenden Rötung. Man kann auch das sauer reagierende Dioxalat mit Erythrosin als Indicator alkalimetrisch bestimmen (der Endpunkt entspricht dem Monooxalat). Mit Phenolphthalein als Indicator kann die ganze Oxalsäure durch Alkali titriert werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 577—88. Mai 1910. [Sept. 1909.] CORNELL Univ.)

PINNER.

**P. Carles**, *Unfähigkeit der Weinsäuremutterlaugen zur Krystallisation*. Die Unfähigkeit zur Krystallisation beruht auf einem Eisengehalt der Weinsäuremutterlauge. Man beseitigt diesen Übelstand dadurch, daß man die meistens sirupösen Mutterlaugen reichlich mit W. verd. und in die Fl. KCN unter Vermeidung eines Überschusses einträgt, wodurch sämtliches Fe als Berlinerblau ge-

fällt wird. Die dekantierte, farblose Fl. dampft man entweder zur Krystallisation ein, oder man behandelt sie mit einer passenden Menge von  $K_2CO_3$ , um die Weinsäure als Ditartrat zu fällen. Das Berlinerblau enthält häufig infolge des KOH-Gehaltes des KCN etwas Ditartrat. Die Arbeit ist, weil sich hierbei stets etwas HCN entwickelt, bei starkem Luftzug vorzunehmen! (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 326—27. 20/4.)

DÜSTERBEHN.

**G. Freylon, Über Verbindungen mit verzweigter Kette.** Die vorliegende Arbeit wurde zu dem Zwecke unternommen, den Einfluß der Einführung substituierter Radikale auf die Funktionen eines Mol. kennen zu lernen. — I. Versuche zur Darstellung des Diisobutylacetessigesters. *Isobutylacetessigester*,  $Kp_{10}$  99 bis  $100^\circ$ , wird bei der Einw. von Na-Äthylat und Isobutylbromid in alkoh. Lsg. in Isobutyllessigester u. Essigsäure gespalten. Da andererseits bei der Einw. von Na-Amid auf eine äth. Lsg. von Isobutylacetessigester sich regelrecht unter Entw. von  $NH_3$  das entsprechende Na-Derivat bildete, dieses aber mit dem Isobutylbromid nicht in Rk. trat, untersuchte Vf. zunächst, ob dieser Mißerfolg auf eine unvollständige B. des Na-Derivates oder eine ungenügende Einw. des Isobutylbromids zurückzuführen sei. Die Verss. entschieden die Frage im letzteren Sinne. Läßt man nämlich auf das aus Isobutylacetessigester u. Na-Amid in Ggw. von Bzl. gewonnene Na-Derivat Methylsulfat oder Jodmethyl einwirken, so erhält man im ersteren Falle ein Gemisch von Methylisobutylacetessigester mit nicht methyliertem Ester im letzteren Falle nahezu reinen Methylisobutylacetessigester. Eine Trennung des Methylisobutylacetessigesters von dem nicht methylierten Ester gelingt durch Erhitzen des Gemisches mit 30%ig. Kalilauge auf  $110^\circ$ , wodurch der monosubstituierte Ester zum korrespondierenden Keton zers. wird. — *Methylisobutylacetessigsäureäthylester*,  $C_{11}H_{20}O_3$ ,  $Kp_{23}$  115— $117^\circ$ ,  $D_4^0$  0,964, wird durch  $FeCl_3$  nicht gefärbt, reagiert nicht mehr mit Hydrazinhydrat. Als nunmehr das Isobutylbromid durch das korrespondierende Jodid ersetzt wurde, stellte es sich heraus, daß dasselbe mit dem Na-Derivat des Isobutylacetessigesters ebenfalls nicht reagiert. — Auch die Verss., auf indirektem Wege, nämlich nach dem Verf. von BLAISE durch Einw. von  $CH_3MgJ$  auf Diisobutylcyanessigester zum Diisobutylacetessigester zu gelangen, schlugen fehl.

II. Über die sich vom Cyanessigester ableitenden Produkte. Bei der Einw. von 1 Mol. Isobutylbromid auf die Na-Verb. des Cyanessigesters in alkoh. Lsg. entsteht bereits, entgegen der Meinung von L. HENRY, nicht das Mono-, sondern das Disubstitutionsprod. neben unverändertem Ausgangsmaterial. — *Diisobutylcyanessigsäureäthylester*,  $C_{13}H_{23}O_2N$ ,  $Kp_{15}$  132°,  $D_4^0$  0,948, liefert bei der Reduktion durch Na und absol. A. an Stelle des erwarteten Aminoalkohols das einfache Amin, das  $\alpha,\alpha$ -Diisobutyläthylamin,  $(C_4H_9)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ ,  $Kp_{18}$  85— $86^\circ$  (s. unten), ferner *Diisobutyllessigsäure*,  $Kp_{19}$  140— $142^\circ$  (Amid, F. 74— $75^\circ$ ) u. *Diisobutylcyanessigsäure*,  $C_{11}H_{19}O_2N = (C_4H_9)_2C(CN) \cdot COOH$ , Krystalle aus PAe., F. 90— $91^\circ$ ,  $Kp_{10}$  175— $180^\circ$  ohne Zers., l. in allen organischen Lösungsmitteln, schwer verbrennlich. Bei der Dest. unter gewöhnlichem Druck geht die Diisobutylcyanessigsäure unter Verlust von  $CO_2$  in das *Diisobutylacetonitril*,  $C_{10}H_{19}N = (C_4H_9)_2CH \cdot CN$ , ziemlich bewegliche Fl.,  $Kp_{15}$  90— $91^\circ$ ,  $D_4^0$  0,825, über. Das Diisobutylacetonitril bildet weder ein Amidoxim, noch einen Iminoäther, läßt sich aber durch Na u. A. zum  $\alpha,\alpha$ -Diisobutyläthylamin,  $C_{10}H_{23}N = (C_4H_9)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH_2$ , reduzieren. Das  $\alpha,\alpha$ -Diisobutyläthylamin (s. oben) zieht aus der Luft begierig  $CO_2$  an.  $C_{10}H_{23}N \cdot HCl$ , Krystalle aus sd. Lg., F. 179— $180^\circ$  (Hg-Bad), ll. in h. W. *Harnstoff*,  $C_{11}H_{24}ON_2 = (C_4H_9)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , aus dem Chlorhydrat und Kaliumcyanat, Krystalle aus PAe., F. 84— $85^\circ$ , l. in Ä. *Phenylharnstoff*,  $C_{17}H_{28}ON_2 = (C_4H_9)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , aus dem Amin u. Phenylisocyanat, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 123°, ll. in

A. und h. Bzl. — Erhitzt man 15 g Diisobutylacetonitril mit 3 g Na längere Zeit im Ölbade auf 140°, so tritt keine Kondensation, sondern eine Zers. ein unter B. von *Diisobutylmethan* (2,6-Dimethylheptan),  $C_8H_{20} = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ , Kp. 132—133° u. *symm. Diisobutylketon* (Dimethyl-2,6-heptanon-4),  $C_8H_{16} \cdot CO \cdot C_4H_9$ , Fl. von kräftigem Geruch, Kp. 170—180°; Semicarbazon, F. 116—117°. Zum Vergleich dieses Ketons mit dem synthetischen Prod. oxydierte Vf. das nach den Angaben von GRIGNARD aus Isobutylmagnesiumbromid und Methylformiat gewonnene Diisobutylcarbinol, welches hierbei in nicht völlig reinem Zustande erhalten wird, mittels Chromsäuregemisch, verwandelte das entstehende Keton in das Oxim und zerlegte dieses durch sd. 20% ig.  $H_2SO_4$ . Oxim,  $C_9H_{19}ON$ , Kp.<sub>10</sub> 104 bis 106°. *Carbanilid*,  $C_{16}H_{24}O_2N_2$ , aus dem Oxim u. Phenylisocyanat, weißes Krystallpulver aus Lg., F. 91—92°, ll. in Ä., l. in A. und Bzl., wl. in Lg. Reines *Diisobutylketon*, Kp.<sub>18</sub> 60—61°; *Semicarbazon*,  $C_{10}H_{26}ON_3$ , Krystalle aus Lg., F. 117°, unl. in W., zl. in A. und Bzl., wl. in Lg., gleicht dem obigen Prod. Das aus diesem Diisobutylketon durch Reduktion mittels Na und A. gewonnene reine *Diisobutylcarbinol*,  $C_9H_{20}O$ , besitzt den Kp.<sub>18</sub> 81—82°. *Phenylurethan*,  $C_{15}H_{25}O_2N$ , Nadeln aus A. + Lg., F. 61—62°, ll. in den organischen Lösungsmitteln. *Brenztraubensäureester*, Kp.<sub>18</sub> 118—120°; *Semicarbazon* dieses Esters,  $C_{13}H_{25}O_3N_3$ , Krystalle aus A. + Lg., F. 114—115°, l. in A., unl. in Lg.

III. Über die sich vom Malonester ableitenden Produkte. Bei der Kondensation von Na-Malonester mit Isobutylbromid nach PERKIN u. BENTLEY, die am besten im Autoklaven ausgeführt wird, entsteht neben Isobutylmalonester auch eine gewisse Menge von Diisobutylmalonester. Die beiden Ester können durch Behandlung mit sd., 30% ig. wss. Kalilauge, wodurch der erstere Ester verseift, der letztere Ester aber nicht angegriffen wird, getrennt werden. Der Diisobutylmalonester wird seinerseits durch alkoh. Kalilauge leicht verseift, wobei als Nebenprod. der *saurer Diisobutylmalonsäureäthylester*,  $C_{13}H_{24}O_4 = COOH \cdot C(C_4H_9)_2 \cdot COOC_2H_5$ , Fl., Kp.<sub>12</sub> 155—160°, entsteht. — *Isobutylmalonsäure*, F. 107—108°. — *Diisobutylmalonsäure*,  $C_{11}H_{20}O_4$ , Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 157—158°. — *Diisobutylmalonsäure-diäthylester*,  $C_{15}H_{28}O_4$ , Kp.<sub>14</sub> 148—150°. — *Isobutylmalonsäuredimethylester*,  $C_9H_{16}O_4$ , aus dem Na-Salz der S. und Methylsulfat in Ggw. von Holzgeist, farblose, bewegliche Fl. von äth. Geruch, Kp.<sub>15</sub> 101°. — *Isobutylmalonsäurediäthylester*,  $C_{11}H_{20}O_4$ , aus der S., absol. A. u.  $H_2SO_4$ , farblose, ziemlich bewegliche Fl., Kp.<sub>16</sub> 119—120°. — *Isobutylmalonsäuredichlorid*,  $C_7H_{10}O_2Cl_2$ , aus der S. u.  $PCl_5$ , Kp.<sub>22</sub> 83—85°. — *Isobutylmalonsäurediamid*,  $C_7H_{14}O_2N_2$ , aus dem Chlorid u.  $NH_3$ -Gas in Ggw. von Ä. oder aus dem Dimethylester und wss.  $NH_3$  bei gewöhnlicher Temp., Nadeln aus A., F. 195—196° (Hg-Bad), unl. in W., wl. in Ä. — Die Diisobutylmalonsäure läßt sich durch A. und  $H_2SO_4$  oder HCl nicht esterifizieren, dagegen gelangt man zum *Diisobutylmalonsäuredimethylester*,  $C_{13}H_{24}O_4$ , Kp.<sub>16</sub> 133—135°, wenn man die S. mit Na-Methylat und Methylsulfat behandelt. Dieser Dimethylester läßt sich durch wss.  $NH_3$  nicht in das Diamid verwandeln. — *Diisobutylmalonsäureäthylmethylester*,  $C_{14}H_{26}O_4$ , aus dem Monoäthylester u. Methylsulfat in Ggw. von Na-Methylat, farblose Fl., Kp.<sub>16</sub> 140—142°. — *Diisobutylmalonsäuredichlorid*,  $C_{11}H_{18}O_2Cl_2$ , aus der S. und  $PCl_5$ , Kp.<sub>20</sub> 136—140°. — *Diisobutylmalonsäurediamid*,  $C_{11}H_{20}O_2N_2$ , aus dem Chlorid und  $NH_3$ -Gas in Ggw. von Ä., Blättchen aus A., F. 280—281° (MAQUENNEscher Block), unl. in W. u. Ä., l. in A.

Die Diisobutylmalonsäure zerfällt beim Erhitzen auf 180—200° in  $CO_2$  u. *Diisobutylelessigsäure*,  $C_{10}H_{20}O_2$ , Kp.<sub>18</sub> 139—141°, D.<sub>4</sub> 0,903. — *Diisobutylelessigsäuremethylester*,  $C_{11}H_{22}O_2$ , aus der S. u. Methylsulfat in Ggw. von Na-Methylat, Kp.<sub>15</sub> 87—89°, reagiert nicht mit wss.  $NH_3$ . — *Diisobutylelessigsäureäthylester*,  $C_{12}H_{24}O_2$ , aus der S., absol. A. u.  $H_2SO_4$ , Kp.<sub>13</sub> 91—93°, D.<sub>4</sub> 0,870. — *Acetolester der Diisobutylelessigsäure*,  $(C_4H_9)_2CH \cdot COO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , aus dem Na-Salz der S. u. Monochloraceton

bei 120–130°, dickliche Fl., Kp.<sub>13</sub> 135–140°; *Semicarbazon* dieses Esters, C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus PAe. + A., F. 119–120°. — *Diisobutylacetylchlorid*, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>CH·COCl, aus der S. und PCl<sub>3</sub>, Kp.<sub>13</sub> 80–83°. — *Diisobutylacetamid*, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>ON, quadratische Blättchen aus Ä., F. 74–75°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. Das von PERKIN u. BENTLEY als Diisobutylacetamid beschriebene Prod. vom F. 120–121° ist in Wirklichkeit das *Monoisobutylacetamid*. Das zum Vergleich dargestellte *Semicarbazon des Acetolesters der Monoisobutyllessigsäure*, C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Krystalle aus A. + PAe., schm. bei 70–71°. — Läßt man das Diisobutylacetylchlorid direkt auf Brom einwirken und trägt das entstehende Bromid, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>CBr·COCl, allmählich in überschüssigen A. ein, so erhält man den *Bromdiisobutyllessigsäureäthylester*, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>CBr·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Kp.<sub>14</sub> 130–135°, während *Bromdiisobutylacetamid*, C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>ONBr, Krystalle aus Lg., F. 77–78°, ll. in Ä., zll. in den organischen Lösungsmitteln, entsteht, wenn man das obige Bromid in äth. Lsg. mit NH<sub>3</sub>-Gas behandelt. — Wird das Bromdiisobutylacetamid nach MANNICH u. ZERNIK 5–6 Stdn. mit 40%ig. wss. oder 20%ig. alkoh. Kalilauge auf dem Wasserbade erhitzt, so geht es in *Diisobutylketon* (2,6-Dimethylheptanon-4), Kp.<sub>20</sub> 72–73° (s. oben), über. — Durch Reduktion mittels Na und A. nach BOUVEAULT u. BLANC bildet der Diisobutyllessigester den korrespondierenden *Diisobutyläthylalkohol*, C<sub>10</sub>H<sub>22</sub>O, Kp.<sub>17</sub> 101–103°, D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 0,846. *Brenztraubensäureester*, Kp.<sub>21</sub> 135–140°; *Semicarbazon* dieses Esters, C<sub>14</sub>H<sub>27</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, weißes Pulver aus Bzl., F. 159–160°. *Phenylurethan*, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N, Nadeln aus PAe., F. 54–55°, l. in allen organischen Lösungsmitteln.

Unterwirft man den Diisobutylmalonester der Reduktion mittels Na u. A., so erhält man Diisobutyläthylalkohol (s. o.), *Diisobutyltrimethylenglykol*, (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)<sub>2</sub>, Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 75–76°, Kp.<sub>15</sub> 150–155°, Diisobutyllessigsäure, Kp.<sub>12</sub> 131 bis 132° u. *α,α-Diisobutyl-β-oxypropionsäure* (*Diisobutylhydracylsäure*), C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub> = (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>2</sub>OH)·COOH, Krystalle aus Ä. + Lg., F. 83–84°, Kp.<sub>12</sub> 173–176°. *Diisobutyloxypropionsäuremethylester*, C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub>, aus der S. u. Methylsulfat in Ggw. von Na-Methylat, Kp.<sub>11</sub> 121–123°, D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 0,973, liefert bei der Reduktion mittels Na und A. das obige Diisobutyltrimethylenglykol. Die gleiche Diisobutyloxypropionsäure erhält man aus Bromdiisobutyllessigsäureäthylester (s. oben) u. Trioxymethylen in Ggw. von Ä. und Mg-Amalgam neben einer gewissen Menge von 2,2,4,4-Tetraisobutylacetyllessigsäureäthylester, C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>O<sub>3</sub> = (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>CH·CO·C(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Krystalle aus PAe., F. 59–60°, Kp.<sub>15</sub> 193–194°. Der letztere Ester ließ sich weder durch wss. oder alkoh. Kalilauge, noch durch konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> verseifen.

Diisobutyllessigester reagiert mit CH<sub>3</sub>MgJ in Ggw. von Ä. unter B. von *Dimethyl-α,α-diisobutyl-β,β-äthanol-β* (*Diisobutomethyldimethylcarbinol*), C<sub>12</sub>H<sub>26</sub>O = (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>CH·C(OH)(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>7</sub> 93–94°. Beim Erhitzen mit Brenztraubensäure auf 110–120° ebenso bei der Einw. von Phenylisocyanat in Ggw. von Lg. geht dieses Carbinol unter Austritt von W. in *Diisobutyl-α,α-dimethyl-β,β-äthylen*, C<sub>12</sub>H<sub>24</sub> = (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>C:C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Kp.<sub>10</sub> 65°, über. — Diisobutylmalonester bildet dagegen bei der Einw. von CH<sub>3</sub>MgJ an Stelle des erwarteten ditertiären Glykols *α,α-Diisobutylpropanon* neben Diisobutyllessigsäure und etwas *β-Oxy-β,β-dimethyl-α,α-diisobutylpropionsäure*, C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub> = OH·C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·C(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>·COOH, dickliche Fl., Kp.<sub>15</sub> 155–160°. *Semicarbazon des Acetolesters* der letzteren Säure, C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, Blättchen aus Lg. + A., F. 91–92°, unl. in Ä. und PAe., zll. in sd. A. *α,α-Diisobutylpropanon*, C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O = (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>2</sub>CH·CO·CH<sub>3</sub>, Fl. von ziemlich kräftigem Geruch, Kp.<sub>11</sub> 83–84°, D.<sub>4</sub><sup>0</sup> 0,839; *Semicarbazon*, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>ON<sub>3</sub>, Krystalle aus Lg. + Ä., F. 138–139°; *Oxim*, C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>ON, farblose, dickliche Fl., Kp.<sub>10</sub> 123–126°. — Zur Identifizierung des *α,α-Diisobutylpropanons* wurde dasselbe nach 3 verschiedenen Verff. synthetisch dargestellt, und zwar 1. durch Einw. von Zinkmethyl auf Diisobutylacetylchlorid, 2. durch Kondensation von Diisobutylacetaldehyd mit CH<sub>3</sub>MgJ und Oxydation des entstehenden Diisobutylpropanols, 3. durch Kondensation von Diisobutylacetonitril mit CH<sub>3</sub>MgJ.

$\alpha, \alpha$ -Diisobutylpropanol,  $C_{11}H_{24}O = (C_4H_9)_2CH \cdot CHOH \cdot CH_3$ , farblose, ziemlich bewegliche Fl., Kp.<sub>18</sub> 105°, D<sub>4</sub> 0,844. Brenztraubensäureester, Kp.<sub>13</sub> 125—130°; Semicarbazon dieses Esters,  $C_{15}H_{29}O_3N_3$ , feines Krystallpulver aus sd. A., F. 128 bis 129°, unl. in W. und Lg., wl. in k., ll. in h. A. — Bei dieser Gelegenheit teilt Vf. folgendes Verf. zur Darst. von Zinkmethyl mit. Zuvor sorgfältig entfettetes und getrocknetes Zink- und Kupferpulver mischt man innig und erhitzt das Gemisch ziemlich stark bis zur B. eines schwärzlichen Pulvers, bringt dieses in einen Kolben und verschließt ihn mit einem dreifach durchbohrten Stopfen, der einen Rückflüßkühler, einen Tropftrichter u. ein Gaszuleitungsrohr trägt. Man verdrängt zunächst die Luft durch  $CO_2$ , gibt allmählich das Jodmethyl hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis kein  $CH_3J$  mehr destilliert. Während dieser Operation, die bisweilen 2 Tage dauern kann, erhält man ständig eine  $CO_2$ -Atmosphäre in dem Kolben. Man legt jetzt den Kühler um, erhitzt den Kolben im Ölbade und fängt das überdestillierende Zinkmethyl in einem mit  $CO_2$  gefüllten Kölbchen auf, das alsdann zugeschmolzen wird. — Bei der Oxydation des  $\alpha, \alpha$ -Diisobutylpropanons mittels  $KMnO_4$  in alkal. Lsg. entsteht Isobuttersäure und Diisobutylbrenztraubensäure,  $C_{11}H_{20}O_3 = (C_4H_9)_2CH \cdot CO \cdot COOH$ , dickliche Fl., Kp.<sub>14</sub> 124—126°. Semicarbazon,  $C_{12}H_{23}O_3N_3$ , feines Krystallpulver aus Ä. + PAe., F. 165—166°, unl. in W., ll. in A. u. Holzgeist, zl. in Ä., wl. in Lg. Oxim,  $C_{11}H_{21}O_3N$ , durchscheinende, quadratische Blättchen aus A., F. 159—160° unter Zers., ll. in k. A. u. Ä. — Durch N-Hypobromit wird das  $\alpha, \alpha$ -Diisobutylpropanon nicht zu Diisobutylelessigsäure oxydiert; das in  $\alpha$ -Stellung stark verzweigte Keton reagiert also anders, als die einfachen Ketone  $R \cdot CO \cdot CH_3$ .

Durch Überleiten über fein verteiltes Cu nach dem von BOUVEAULT modifizierten Verf. von SABATIER u. SENDERENS (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 120; C. 1908. I. 1375) geht der Diisobutyläthylalkohol bei 230—240° in einen polymerisierten Diisobutylacetaldehyd,  $[(C_4H_9)_2CH \cdot CHO]_2$ , Kp.<sub>20</sub> 160—170°, über, der durch 20%ig. h.  $H_2SO_4$  nicht angegriffen, durch wasserfreies  $FeCl_3$  dagegen depolymerisiert wird. — Diisobutylacetaldehyd,  $C_{10}H_{20}O$ , farblose, ziemlich bewegliche, sehr stark riechende Fl., Kp.<sub>18</sub> 82—83°, D<sub>4</sub> 0,825; Oxim,  $C_{10}H_{21}ON$ , Kp.<sub>20</sub> 125—126°; Semicarbazon,  $C_{11}H_{23}ON_3$ , Nadeln aus A. + Lg., F. 139—140°, ll. in A., unl. in Lg. — In der Hoffnung, auf diesem Wege zu einer größeren Menge des Diisobutyltrimethylenglykols,  $(C_4H_9)_2C(CH_2OH)_2$ , zu gelangen, unterwarf Vf. den Diisobutylacetaldehyd der Einw. von Formaldehyd in Ggw. von Ätzkalk nach dem Verf. von TOLLENS, erhielt hierbei aber nur eine geringe Menge des gewünschten Glykols neben Diisobutylelessigsäure, Diisobutyläthylalkohol und einem neutralen Prod. vom Kp.<sub>20</sub> 135—145°. (Ann. Chim. et Phys. [8] 19. 551—74. April; [8] 20. 58—115. Mai.)

DÜSTERBEHN.

**Peter Bergell und Hanns v. Wülfing**, Über Verbindungen von Aminosäuren mit Ammoniak. V. Mitteilung. Die Methode zur Darst. von Amidn der Aminosäure (IV. Mitteilung vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 348; C. 1910. I. 1345) wird als Ausgangspunkt zur Darst. von Amidn der Peptide benutzt. Ausgehend vom Leucinamid wurden die im folgenden näher beschriebenen Verbb. dargestellt, welche sämtlich die Amidgruppe an dem Carboxyl des endständigen Leucins enthalten: Chloracetylleucinamid,  $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH_2 = C_8H_{15}O_2N_2Cl$ . B. aus bromwasserstoffsäurem Leucinamid u. Chloracetylchlorid in alkal. Lsg. bei 0°. Perlmutterglänzende Blättchen aus verd. A., F. 157° (korr.). Zwl. in k. W., l. in h. W. und in A., wl. in Ä. Mit 25%ig.  $NH_3$  entsteht Glycyl-D,L-leucinamidchlorhydrat,  $HCl, NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH_2 = C_8H_{15}O_2N_3Cl$ . Flache Blättchen aus A., F. 211—212° (korr.). Sil. in W., ll. in h. A., wl. in k. A. Schmeckt bitter, reagiert sauer. — Brompropionylleucinamid,  $Br(CH_2)_3CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH[CH_2 \cdot$

$\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$ . B. aus Brompropionylbromid u. Leucinamid. Rosettenartig gruppierte Nadeln aus A., F. 150—151° (korr.). Wl. in k. W., l. in h. W., zwl. in k. A., wl. in Ä. — *Allanylleucinamidbromhydrat*,  $\text{HBr} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}[\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_9\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_3\text{Br}$ . Nadeln aus A. Bei 80° schmilzt die Substanz in ihrem Krystallwasser (1 Mol.), wird bei 110° wieder teilweise fest und schmilzt vollständig bei 140°. — *Chloracetylglycylleucinamid*,  $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}[\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_3\text{Cl}$ . B. aus Glycylleucinamid u. Chloracetylchlorid. Nadelchen aus verd. A., F. 190—191° (korr.). Wl. in k. W., ll. in A., wl. in Ä. Aus dem nicht isolierten Amidierungsprodukt entsteht durch weitere Kuppelung mit Chloracetylchlorid *Chloracetyldiglycylleucinamid*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cl}$ . Krystalle aus verd. A., F. 193—194° (korr.). (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 489—96. 2/5. [23/3].) GUGGENHEIM.

**Ercole Covelli**, *Über eine unterscheidende Reaktion zwischen den organischen Derivaten der arsenigen Säure und denjenigen der Arsensäure*. (Vgl. Vf., Chem.-Ztg. 33. 1209; C. 1910. I. 302.) Die organischen Derivate der beiden Säuren des As verhalten sich bei der Reduktion wie die SS. selbst. *Atoxyl* wird in saurer Lsg. von naszierendem H reduziert, u. man erhält einen gelben Nd., in alkal. Lsg. wird es nicht angegriffen. Dagegen wird das dem Atoxyl entsprechende Derivat des 3-wertigen As sowohl in saurer, wie in alkal. Lsg. von naszierendem H reduziert. Dieses Derivat,  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{AsO} + 2\text{H}_2\text{O}$ , kann man leicht erhalten, indem man Atoxyl mit  $\text{SO}_2$  in der Kälte behandelt, dann mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  fällt u. aus h. W. umkrystallisiert (F. 90°). — Die in saurer Lsg., dagegen nicht in alkal. Lsg. reduzierbare *Methylarsinsäure* gibt beim Behandeln mit  $\text{SO}_2$  eine Fl., die mit  $\text{KOH} + \text{Al}$  einen gelben Nd. bildet und ammoniakalisches Silbernitratpapier bräunt. (Boll. Chim. Farm. 49. 50—51. Januar.) HEIDUSCHKA.

**P. Biginelli**, *Digallussäure oder „künstliches Tannin“ von Hugo Schiff. Erwiderung an Herrn W. Nierenstein*. In einer früheren Abhandlung (Gazz. chim. ital. 39. II. 268; C. 1909. II. 1861) hatte Vf. angegeben, daß die sogenannte *Digallussäure* von H. SCHIFF ein Gemisch von arsenhaltigen u. arsenfreien Verbb. wie Hexaoxybenzophenon und Gallussäure ist. Die Richtigkeit dieser Angabe war von NIERENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 628) angezweifelt worden, u. zwar weil bei Destillation von Digallussäure mit Zinkstaub niemals der Geruch von Arsenwasserstoff beobachtet worden ist. Dieser Beweisgrund NIERENSTEINS ist nach Vf. hinfällig; zur sicheren Erkennung des Arsens ist vorherige Zerstörung der organischen Substanz notwendig; die bloße Dest. der Substanz mit Zinkstaub braucht bei dem in Betracht kommenden Arsengehalt keineswegs zum Auftreten bemerkbarer Mengen von Arsenwasserstoff Anlaß zu geben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1541—43. 28/5. [9/4.] Rom. Lab. della Sanità.) PRAGER.

**Alexander Ellinger und Jashiro Kotake**, *Synthese der p-Oxymandelsäure und ihr angebliches Vorkommen im Harn bei akuter gelber Leberatrophie*. Die Entstehung der von SCHULZEN und RIESS (Ann. des Charitékrankenhauses 15. 74) im Harn von Kranken mit akuter Leberatrophie beobachteten p-Oxymandelsäure läßt sich mit den gegenwärtigen Anschauungen über den intermediären Eiweißstoffwechsel nicht in Einklang bringen. Vf. geben eine Aufklärung dieses Widerspruchs durch *Synthese der p-Oxymandelsäure* (d- u. l). Der Vergleich ergab, daß die von SCHULZEN u. RIESS beschriebene S. keine p-Oxymandelsäure ist.

Experimentelles. *p-Methoxyphenylglyoxyssäure*,  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. aus Methoxyacetophenon (CHARON, ZAMANAS, C. r. d. l'Acad. des sciences 133. 741; C. 1901. II. 1341) durch Oxydation mit alkal.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. bei 0°, F. 88°. Durch

Erhitzen mit Ätzkali im Autoklaven auf 170° entsteht *p*-Oxyphenylglyoxylsäure,  $C_8H_6O_4$ , F. 172—173°. Daneben bildet sich eine geringe Menge eines in Nadeln kristallisierenden Prod. vom F. 178°, wahrscheinlich eine *Oxytoluylsäure*,  $C_8H_8O_3$ , von einer Verunreinigung des Anisols herrührend. Durch Reduktion der *p*-Oxyphenylglyoxylsäure mit Na-Amalgam gelangt man zur *d,l*-*p*-Oxymandelsäure,  $C_8H_8O_4 + H_2O$ . Aus W. in Blättchen vom F. 80—90°. F. der krystallwasserfreien S. 105—106°. Sll. in W. Aus der Lsg. der Cinchoninsalze der *d,l*-Oxymandelsäure scheidet sich das *Cinchoninsalz der d,l*-Oxymandelsäure aus. Prismen aus h. W. Nach Zers. mit  $NH_3$  wird die *l*-Oxymandelsäure,  $C_8H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ , erhalten, F. 102—103°. Die Mutterlauge des *l*-oxymandelsauren Cinchonins gab nach Zers. mit  $NH_3$  *d*-Oxymandelsäure,  $C_8H_8O_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen aus W., F. 103—104°.  $[\alpha]_D$  in 1,5% ig. wss. Lösung =  $\pm 144,4^\circ$ . *Ca*-Salz der *d*- und *l*-S., Tafeln mit  $5\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ . Wird Oxyphenylglyoxylsäure oder *d,l*-Oxymandelsäure Hunden und Kaninchen per os oder subcutan eingegeben, so läßt sich im Harn nur die unveränderte S., jedoch kein optisch-aktives Umwandlungsprod. isolieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 402—13. 2/5. [15/3.] Königsberg. Lab. f. med. Chemie und exper. Pharmakol.) GUGGENHEIM.

**H. Finger und W. Zeh**, *Eine neue Synthese von Benzoylenharnstoff*. Die Vff. versuchten, durch Kondensation von *Cyanimidkohlen säure äthylester*,  $NC-(NH)OC_2H_5$ , mit Anthranilsäureester zu einem Dichinazolinderivat zu gelangen. Bei der Rk. entstand jedoch nicht der erwartete Körper, sondern unter Entw. von Blausäure *Cyananilid-o-carbonsäure äthylester*,  $NC-NHC_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ , und zwar entsteht der gleiche Äthylester, gleichgültig ob der Methyl- oder Äthylester der Anthranilsäure benutzt wird. Die Kondensation gelingt ohne weiteres nur bei Verwendung alter Präparate von Anthranilsäureestern. Frisch dargestellte Ester reagieren jedoch in gleicher Weise, wenn man Kupferchlorür als Katalysator zusetzt. Mit Mineralsäuren liefert der Cyananilid-o-carbonsäureester den schon bekannten *Benzoylenharnstoff*.

*Cyananilidcarbonsäure äthylester*,  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = NC-NHC_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ . Aus 2 g Cyanimidkohlen säure äther u. 6 g Anthranilsäuremethyl- oder -äthylester beim Erhitzen mit ganz wenig Kupferchlorür. Weiße Nadelchen aus Essigester, Par-aldehyd oder W. F. 176°. Ll. in A. und Ä., sll. in Chlf. — Chlorhydrat,  $C_{10}H_{11}O_2N_2Cl$ . Weißer Nd. beim Einleiten von HCl in die Chlf.-Lsg. F. 344°. Beim Erhitzen der Chlorhydrate für sich oder in A. oder beim Kochen des freien Esters mit wss. Salzsäure entsteht *Benzoylenharnstoff*,  $C_8H_6O_2N_2$ . Krystalle aus Eg. oder W. F. 348°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 466—70. 23/4. Darmstadt. Inst. f. org. Chem. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

**H. Finger**, *Alkylierung des Cyananilid-o-carbonsäureesters*. Der in vorstehender Arbeit beschriebene *Cyananilid-o-carbonsäureester* liefert bei der Alkylierung ein Derivat des Carbodiimids, das *o*-Carboxäthylphenylmethylcarbodiimid,  $CH_3N:C:NC_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ , das beim Erhitzen mit HCl in den schon bekannten  $\gamma$ -Methylbenzoylenharnstoff,  $C_8H_4 \begin{matrix} CO-N \cdot CH_3 \\ | \\ NH-CO \end{matrix}$ , übergeht.

*o*-Carboxäthylphenylmethylcarbodiimid,  $C_{11}H_{12}O_2N_2 = CH_3N:C:NC_6H_4 \cdot COOC_2H_5$ . Aus Cyananilidcarbonsäureester in w. A. mit Natriumäthylat und Dimethylsulfat. Weißgelbe Nadelbüschel aus PAe. Erweicht bei 75°. F. 77,5°. Ohne Zers. destillierbar. Sll. in Ä., A. und Chlf. Dichlorhydrat. In Chlf. mit HCl gefällt. Nadelchen. Unbeständig. Monochlorhydrat,  $C_{11}H_{13}O_2N_2Cl$ . Aus dem Dichlorhydrat beim Stehen über NaOH. Weißes Pulver. Ll. in Chlf. Das Chlorhydrat



liefert beim Erhitzen für sich oder beim Stehen in Chlf.-Lsg. oder beim Erhitzen in wss. Lsg.  $\gamma$ -Methylbenzoylenharnstoff,  $C_6H_5O_2N_2$  (Konstitution siehe oben). Erweicht bei  $234^\circ$ . F.  $237,5^\circ$ . (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 470—72. 23/4. Darmstadt. Inst. f. organ. Chem. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

**C. Liebermann**, *Über Distyrol*. Die (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2255; C. 89. II. 751) bei der trockenen Dest. der  $\beta$ -Truxillsäure erhaltene und als *Distyrol* angesprochene Verb. hat sich als *Stilben* erwiesen (vgl. ERLÉNMEYER, LIEBIGS Ann. 372. 247; C. 1910. I. 1830). Bei der B. des KW-stoffs aus Truxillsäure, bezw. *Zimtsäureestern* oder -salzen möchte Vf. nicht eine vorherige Polymerisation zu Truxillsäureestern annehmen. Eher dürfte sich gebildetes Styrol zu einem Distyrol,  $C_6H_5-CH-CH_2$ , polymerisieren, das dann bei der hohen Reaktionstemp. in Stilben  $C_6H_5-\underset{|}{CH}-\underset{|}{CH_2}$ , u. Äthylen zerfällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1543—44. 28/5. [2/5.]) JOST.

**A. Béhal** und **M. Tiffeneau**, *Über die Phenoläther mit Pseudoallylseitenkette*. (IV.). *o*-Kresotinreihe. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 729; C. 1908. II. 594.) Vf. haben ihre Verss. mit völlig reiner *o*-Kresotinsäure wiederholt u. dabei festgestellt, daß die früher benutzte S. große Mengen *m*-Kresotinsäure enthalten haben muß. — *Pseudoallyl-o*-kresol (*Methyl-3-oxy-2-pseudoallyl-1-benzol*),  $(CH_3)(OH) \cdot C_6H_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2$ , aus 1 Mol. *o*-Kresotinsäuremethylester und 4 Mol.  $CH_3MgJ$  in Ggw. von Ä., Kp.  $211-213^\circ$ , Kp.<sub>14</sub>  $100-102^\circ$ , D.<sup>o</sup> 0,9952, färbt  $FeCl_3$  schwach orangefarbig, während die *m*-Verb. eine grüne Färbung erzeugt. — *Methyl-3-methoxy-2-pseudoallyl-1-benzol*, Kp.  $208-210^\circ$ , D.<sup>o</sup> 0,972. — *o*-Thymolmethyläther, durch Reduktion der vorhergehenden Verb. mittels Na und A. und Entfernen des nicht reduzierten Anteils durch Behandlung mit k.  $KMnO_4$ -Lsg.; Kp.  $210-212^\circ$ , D.<sup>o</sup> 0,9518. — Durch Erhitzen des *o*-Thymolmethyläthers mit HJ, D. 1,27, erhält man das *Isotymol* (*o*-Thymol), Kp.  $225-226^\circ$ , D.<sup>o</sup> 0,9924, reduziert Jodsäure, färbt  $FeCl_3$  schwach orangefarbig, bildet mit Monochloressigsäure in Ggw. von NaOH *Isopropyl-o-oxykresoxyessigsäure*, F.  $84^\circ$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 330—32. 20/4.)

DÜSTERBEHN.

**C. Guillaumin**, *Über zwei neue Isomere des Thymols, Methyl-3-oxy-2-isopropyl-1-benzol (o-Thymol) und Methyl-4-oxy-2-isopropyl-1-benzol (p-Thymol)*. (Vgl. vorst. Ref.) 1. *o*-Reihe. *Methyl-3-methoxy-2-benzoesäuremethylester (Methyl-o-kresotinsäuremethylester)*,  $(CH_3O)(CH_3)C_6H_3 \cdot COOCH_3$ , aus dem K-Derivat des *o*-Kresotinsäuremethylesters u.  $CH_3J$ , ziemlich bewegliche, nahezu geruchlose Fl., Kp.<sub>763</sub>  $249,5$  bis  $250,5^\circ$  (korr.), Kp.<sub>14</sub>  $129-131^\circ$  (korr.), D.<sup>o</sup> 1,1258, D.<sup>17,4</sup> 1,1102,  $n_D^{17,4} = 1,51664$ , Mol.-Refr. 49,02, ber. 48,39. — *Methyl-1-methoxy-2-benzoesäure-3*, durch Verseifen der vorhergehenden Verb. mit alkoh. Kalilauge, Krystallbüschel aus  $25\%$  ig. A., F.  $83^\circ$ , fast unl. in k. W., leichter in h. W., ll. in A. u. Ä. — (*Methyl-3-methoxy-2-phenyl-2-propanol-2*,  $C_{11}H_{16}O_2 = (CH_3O)(CH_3)C_6H_3 \cdot C(OH)(CH_3)_2$ , aus 1 Mol. *Methyl-o-kresotinsäuremethylester* und 2,5 Mol.  $CH_3MgJ$ , dickliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp.<sub>14</sub>  $131-132^\circ$  (korr.), D.<sup>o</sup> 1,0542, D.<sup>14,8</sup> 1,0420,  $n_D^{14,8} = 1,52147$ , Mol.-Refr. 52,64, ber. 52,65, Kp.  $239-243^\circ$  unter teilweiser Zers. in W. u. KW-stoff. — *Methyl-3-methoxy-2-pseudoallyl-1-benzol (Pseudoallyl-o-kresolmethyläther)*,  $C_{11}H_{14}O = (CH_3O)(CH_3)C_6H_3 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_3$ , durch 12-stdg. Erhitzen des vorhergehenden tertiären Alkohols mit Essigsäureanhydrid über freier Flamme, farblose, bewegliche Fl. von stechendem Geruch, Kp.  $209-210^\circ$  (korr.), Kp.<sub>14</sub>  $95-96^\circ$ , D.<sup>o</sup> 0,9713, D.<sup>16</sup> 0,9599,  $n_D^{16} = 1,52049$ , Mol.-Refr. 50,73, ber. 51,34. Fixiert augenblicklich Brom, reduziert  $KMnO_4$  in der Kälte, liefert bei der Reduktion mittels Na und A. *o*-Thymolmethyläther. Fixiert in wss.-äth. Lsg. unter dem Einfluß von J u. HgO

JOH unter B. des Monojodhydrins des Methyl-3-methoxy-2-pseudoallyl-1-benzols, welches durch  $\text{AgNO}_3$  oder  $\text{AgOH}$  in ein aromatisches Keton mit linearer Seitenkette verwandelt wird. — *Methyl-3-methoxy-2-isopropyl-1-benzol* (*o*-Thymolmethyläther),  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O} = (\text{CH}_3\text{O})(\text{CH}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , durch Reduktion des Methyl-3-methoxy-2-pseudoallyl-1-benzols mittels Na und A. (s. o.), farblose, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>760</sub> 210—211° (korr.), D.<sup>o</sup> 0,9515, D.<sup>14,6</sup> 0,9397,  $n_D^{14,6} = 1,50063$ , Mol.-Refr. 51,31, ber. 51,13. — *Methyl-3-oxy-2-isopropyl-1-benzol* (*o*-Thymol),  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} = (\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ , durch Behandeln des Methyläthers mit HBr, farblose, allmählich grün werdende Fl. von einem an *o*-Kresol erinnernden Geruch, Kp.<sub>760</sub> 225—226° (korr.), D.<sup>o</sup> 0,9986, D.<sup>15,2</sup> 0,9865,  $n_D^{15,2} = 1,52385$ , Mol.-Refr. 46,51, ber. 46,35, l. in W. von 17° zu etwa 0,80%, ll. in den organ. Lösungsmitteln, färbt  $\text{FeCl}_3$  orange-gelb. Eine Lsg. von einigen Tropfen *o*-Thymol in 1 ccm Eg., 1 ccm W. und 2 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt sich beim Erhitzen rot, wie eine Lsg. von natürlichem Thymol. Eine Lsg. von 0,2—0,3 g *o*-Thymol in 5 ccm Natronlauge färbt sich beim Erhitzen in 10—15 Sekunden grünlich schwarz, während Thymol u. *p*-Thymol unter den gleichen Bedingungen nur eine schwache, bräunlichgelbe Färbung liefern.

2. *p*-Reihe. *Methyl-p-kresotinsäuremethylester* (*Methyl-4-methoxy-2-benzoessäuremethylester*), aus der K-Verb. des *p*-Kresotinsäuremethylesters und  $\text{CH}_3\text{J}$ , farblose, nahezu geruchlose Fl., Kp. 263—265° (korr.), Kp.<sub>14</sub> 143—146° (korr.), D.<sup>o</sup> 1,1430, D.<sup>17,2</sup> 1,1287,  $n_D^{17,2} = 1,53106$ , Mol.-Refr. 49,34, ber. 48,39. — *Methyl-5-methoxy-2-benzoessäure*, durch Verseifen des obigen Esters mittels alkoh. Kalilauge, F. 69°. — (*Methyl-4-methoxy-2-phenyl-2-propanol-2*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , farblose, ziemlich dickliche Fl. von angenehmem Geruch, Kp.<sub>14</sub> 134—136° (korr.), D.<sup>o</sup> 1,0440, D.<sup>15</sup> 1,0321,  $n_D^{15} = 1,52094$ , Mol.-Refr. 53,09, ber. 52,65, Kp. 242—248° unter teilweiser Zers. — *Pseudoallyl-p-kresolmethyläther* (*Methyl-4-methoxy-2-pseudoallyl-1-benzol*),  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}$ , sehr bewegliche Fl. von stechendem Geruch, Kp. 218—220° (korr.), Kp.<sub>18</sub> 105—107° (korr.), D.<sup>o</sup> 0,9806, D.<sup>15,8</sup> 0,9676,  $n_D^{15,8} = 1,53148$ , Mol.-Refr. 51,83, ber. 50,73. Verhält sich im übrigen wie die *o*-Verb. — *Methyl-4-isopropyl-1-methoxy-2-benzol* (*p*-Thymolmethyläther),  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}$ , farblose, bewegliche Fl. von charakteristischem Geruch, Kp. 213—214° (korr.), D.<sup>o</sup> 0,9554, D.<sup>14,8</sup> 0,9435,  $n_D^{14,8} = 1,50873$ , Mol.-Refr. 51,87, ber. 51,13. — *Methyl-4-isopropyl-1-oxy-2-benzol* (*p*-Thymol),  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}$ , durch Erhitzen des Methyläthers mit HBr in Eg.-Lsg., farblose, allmählich braun werdende Nadeln aus Eg., F. 36°, Kp.<sub>768</sub> 228—229° (korr.), D.<sup>o</sup> 0,9954, D.<sup>17,8</sup> 0,9817,  $n_D^{17,8} = 1,52438$ , Mol.-Refr. 46,77, ber. 46,35, l. in W. von 17° zu 0,166%. Der Geruch des *p*-Thymols weicht von dem des natürlichen Thymols ziemlich ab und nähert sich mehr dem des *p*-Kresols. Die wss. Lsg. färbt  $\text{FeCl}_3$  nicht. Eine Lsg. von etwas *p*-Thymol in 1 ccm Eg., 1 ccm W. u. 2 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  färbt sich beim Erhitzen gelb. Läßt sich nach dem Verf. von MESSINGER-VORTMANN titrieren. — *Isopropyl-p-kresoxyessigsäure*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ , aus *p*-Thymol, Monochloressigsäure u. NaOH, farblose Krystalle aus 25%ig. A., F. 131,5°, wl. in k. W., leichter in h. W., ll. in A. u. Ä. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 332—42. 20/4. Paris. Hospital Boucicaut, Lab. von TIFFENEAU.) DÜSTERBEEN.

Ph. Barbier und V. Grignard, *Über das flüssige Pinenchlorhydrat*. Vf. haben das nach den Angaben von BARBIER (Bull. Soc. Chim. Paris 1883. 323) dargestellte fl. Pinenchlorhydrat, in dem bekanntlich ein Gemisch des festen Chlorhydrats mit anderen, schlecht definierten Isomeren vorliegt, in die Mg-Verb. verwandelt und diese der Einw. von O u.  $\text{CO}_2$  unterworfen. Bei näherer Unters. dieser Prodd. stellte es sich heraus, daß in dem fl. Chlorhydrat nicht das erwartete wahre Pinychlorid mit unveränderter Pinenstruktur, sondern nahezu untrennbare Gemische enthalten waren, unter diesen neben Bornylchlorid eine gewisse Menge Fenchylchlorid und wahrscheinlich auch andere, ohne Zweifel tertiäre Chloride,

von denen ein Teil unter dem Einfluß von Mg direkt sein HCl verlor, während ein anderer Teil einen unbeständigen, bei der Einw. von Phthalsäureanhydrid W. verlierenden Alkohol lieferte. Aus 800 g l-Pinen erhielten Vf. etwa 5% Fenchylchlorid. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 342—50. 20/4.) DÜSTERBEHN.

**L. Bouveault**, *Über die  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäurederivate*. Zur Aufklärung der Konstitution der sich bei der Verseifung des Cyclogeraniumsäurenitrils bildenden beiden Amide vom F. 121, bezw. 202° (BARBIER u. BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15. 1002; C. 96. II. 782) hat Vf. zunächst  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure auf synthetischem Wege dargestellt. Durch Kondensation von Jodessigester mit Methylheptenon in Ggw. von Zn entsteht *Oxydihydrogeraniumsäureäthylester*, der durch Abspaltung von W. *Geraniumsäureäthylester* liefert. Wird dieser Ester in der beim Geraniumsäurenitril angegebenen Weise isomerisiert, so erhält man einen unreinen Cyclogeraniumsäureäthylester, welcher durch Behandeln mit der Hälfte der zur Verseifung notwendigen Menge alkoh. Kalilauge gereinigt wird und dann eine farblose Fl. vom Kp.<sub>10</sub> 101—102° darstellt. Dieser Ester, der äußerst schwer verseifbar ist, dürfte ein Gemisch des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Esters sein. Durch wiederholtes, 20 Stdn. langes Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Autoklaven auf 110—120° wird der Ester langsam verseift; die resultierende, aus PAe. umkrystallisierte  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure schm. bei 106°. Diese S. läßt sich durch A. u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> nicht esterifizieren, dagegen gelingt die Esterifizierung durch Erhitzen mit Na-Äthylat und Jodäthyl im Autoklaven auf 120°. Der resultierende  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäureäthylester, farblose Fl., Kp.<sub>10</sub> 101—102°, ist sehr schwer verseifbar, liefert aber dabei reine  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure, ein Beweis dafür, daß eine Isomerisierung bei seiner Darst. nicht eingetreten ist. Das aus der reinen  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäure u. PCl<sub>5</sub> erhaltliche, ohne Zers. sd. Chlorid bildet bei der Einw. von NH<sub>3</sub>-Gas in Ggw. von Ä. ein Amid vom F. 120—121°, welches also das  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäureamid ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 350—54. 20/4.) DÜSTERBEHN.

**L. Bouveault**, *Über das  $\alpha$ -Cyclogeraniol*. Unterwirft man den im vorsteh. Ref. erwähnten, reinen  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäureäthylester der Reduktion mittels Na und A., so erhält man reines  $\alpha$ -Cyclogeraniol, C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O, farblose, angenehm riechende Fl., Kp.<sub>10</sub> 213—217°. *Acetat*, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, farblose Fl., Kp.<sub>20</sub> 115°. *Phenylurethan*, C<sub>17</sub>H<sub>25</sub>O<sub>3</sub>N, weiße Nadeln aus PAe., F. 75°. Wird das  $\alpha$ -Cyclogeraniol mit Brenztraubensäure auf 120—140° erhitzt, so bildet sich zunächst der korrespondierende Brenztraubensäureester, der aber sofort in ein *Lacton*, C<sub>13</sub>H<sub>20</sub>O<sub>3</sub>, Tafeln aus sd. A. oder Ä. + PAe., F. 114°, Kp.<sub>10</sub> 180°, übergeht. Die Verb. ist unl. in NH<sub>3</sub> und Alkalicarbonaten, fixiert kein Brom und reagiert weder mit Hydroxylamin, noch mit Essigsäureanhydrid, löst sich dagegen in Natronlauge auf unter B. von krystallisierbaren Salzen einer sehr unbeständigen Oxysäure, die unter dem Einfluß von Mineralsäuren das Lacton regenerieren. — Das gleiche  $\alpha$ -Cyclogeraniol entsteht auch bei der Reduktion des  $\alpha$ -Cyclogeraniumsäureamids mittels Na und Amylalkohol. — Das durch Isomerisierung des Geranylacetats erhaltliche *künstliche Cyclogeraniol* ist kein homogenes Prod., da es bei der Einw. von Brenztraubensäure neben dem obigen Lacton vom F. 114° auch einen wirklichen Brenztraubensäureester lieferte, aus dem sich der zugehörige A. regenerieren ließ. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 354 bis 357. 20/4.) DÜSTERBEHN.

**George M. Beringer**, *Bemerkung über Kardamom und Kardamomöl*. Das Ergebnis einer Umfrage bei verschiedenen Händlern und Fabrikanten war folgendes: Das Oleum Cardamomi hält sich ebensogut wie die meisten anderen äth. Öle und sogar besser wie viele davon. Das Öl des Handels wird aus kultivierten Ceylon-

und Malabarkardamomen (*Elettaria Cardamomum* WHITE und MATON) destilliert, seine D. schwankt von 0,929—0,947, es ist rechtsdrehend +22 bis +40° (100 mm bei 25°). Öle von niedriger D. und optischem Drehungsvermögen oder minderwertigerem Geruch stammen von wilden oder anderen Kardamomen und sind zu verwerfen. Frisches, reines Öl ist in 3, etwas älteres Öl in 4 Volumenteilen 70%ig. A. l. (Amer. Journ. Pharm. 82. 167—75. April.) HEIDUSCHKA.

**A. Haller** und **A. Lassieur**, *Untersuchung des Cocosbuttervorlaufs. Zusammensetzung des ätherischen Cocosöles.* Zur Beseitigung des unangenehmen Geruches der rohen Cocosbutter wird diese nach der Behandlung mit Alkalien oder Erdalkalien der Dest. mit überhitztem Wasserdampf unterworfen. Das aus mitgerissenem Fett, freien Fettsäuren und neutralen Riechstoffen bestehende Produkt, der sogen. Vorlauf, bildet eine mehr oder weniger dunkel gefärbte Fl. von nachhaltigem, an Rautenöl erinnerndem Geruch. Die neutralen Anteile des Vorlaufes enthielten eine geringe Menge eines opt.-akt. Aldehyds, ferner Methylonylketon u. Methylheptylketon. Beide Ketone sind auch in äth. Rautenöl enthalten, wovon sich Vf. durch eine direkte Nachprüfung überzeugten. — *Methylonylketon*,  $C_{11}H_{22}O$ ,  $Kp_{-12}$  105—106°,  $Kp_{-760}$  225°, D. 0,832, F. 15°. *Oxim*,  $C_{11}H_{23}ON$ , weiße Prismen, F. 44—45°; *Acetat*,  $C_{11}H_{22}ONCOCH_3$ , farblose, sehr bewegliche, fast geruchlose Fl.,  $Kp_{-12}$  164—166°, erstarrt nicht in Chlormethyl. *Semicarbazon*,  $C_{11}H_{22}N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ , weiße Prismen, F. 120°, nach dem Wiedererstarren 114°, l. in sd. A., swl. in k. A. Das Methylonylketon ist beständig gegen  $KMnO_4$  und Chromsäuregemisch, wird aber durch Na-Hypobromit in der Kälte zu Bromoform u. Caprinsäure oxydiert. Beim Überleiten über fein verteiltes Ni in Ggw. vom H bei 250—300° liefert das Methylonylketon ein *Nonan*,  $C_9H_{20}$ ,  $Kp_{-760}$  150—155°, u. ein *Pinakolin des Methylonylketons*,  $C_{22}H_{44}O = (C_9H_{19})(CH_3)_2C \cdot CO \cdot C_6H_{19}$  (?), weiße Krystallmasse, F. 27°,  $Kp_{-12}$  220—225°; *Oxim*,  $C_{22}H_{45}ON$ , farblose, dickliche Fl.,  $Kp_{-15}$  233—237°; *Semicarbazon*, F. 225—227°. Das Pinakolin ist gegen NaOBr beständig. — *Methylheptylketon*,  $C_9H_{18}O$ ,  $Kp_{-12}$  75—80°; *Semicarbazon*,  $C_{10}H_{21}ON_2$ , F. 119—120°. — Da durch Behandlung der rohen Cocosbutter mit A. dieser ein im Geruch dem Vorlauf völlig gleichendes Prod. entzogen werden konnte, dürften die beiden Ketone in der Cocosbutter präexistieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1013—19. [25/4.\*]) DÜSTEBEHN.

**R. C. Cowley**, *Cajeputöl.* Melaleuca Leucadendron findet sich, in etwa sieben Arten, häufig in den Küstendistrikten von Queensland. In der Gegend von Brisbane kommt Melaleuca L. var. lancifolia (dort als „Ti-tree“ bekannt) vor, aus dem an genanntem Orte in geringem Umfange u. auch nur schlechter Ausbeute ein dem Cajeputöl sehr ähnliches äth. Öl gewonnen wird. Das Öl ist, da kupferne Apparate bei seiner Gewinnung vermieden werden, völlig farblos und riecht ausgesprochen nach Cajeputöl; ein untersuchtes Muster hatte D. 0,922,  $\alpha_D = -3^\circ$  (100 mm),  $n_D = 1,4623$  und enthielt 45% Cineol. (The Chemist and Druggist 76. 832. 28/5. Brisbane. College of Pharmacy.) HELLE.

**Hans Finkelstein**, *Darstellung organischer Jodide aus den entsprechenden Bromiden und Chloriden.* Die bekannte Darst. organischer Jodide mit aliphatisch gebundenem J wird dahin abgeändert, daß an Stelle von KJ wasserfreies NaJ und als Lösungsmittel statt der üblichen Alkohole Aceton verwendet wird. — *Wasserfreies Natriumjodid* ist in Aceton ll. und krystallisiert daraus mit 3 Mol. Krystallaceton. — Die Reaktionsgeschwindigkeit bei der B. der Jodide variiert innerhalb weiter Grenzen mit der Konstitution der organischen Verb. — Primäre Alkylbromide reagieren mit NaJ am leichtesten, die sekundären schwerer, die tertiären am

schwersten. Bromide reagieren schneller als Chloride. — Das Verf. eignet sich besonders zur Darst. von primären Alkyljodiden, von  $\alpha$ -jodierten Ketonen, von SS. und ihren Derivaten, sowie von Benzyljodid und seinen Substitutionsprodd. Nicht anwendbar ist die Methode bei erwähnten Körpern mit reaktionsträgem Halogen, bei Säurechloriden und in denjenigen Fällen, wo die entstehende Jodverb. unbeständig ist. Abspaltung von J erfolgt in der Regel, wenn an dem C-Atom, das das Halogen trägt, mehrere CO-, CO<sub>2</sub>H- oder C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen haften, sowie stets bei 1,2-Dijodiden, indem die intermediär gebildeten Jodide unter B. einer neuen C-Bindung entweder innerhalb des Moleküls (B. einer Doppelbindung: Äthylen aus Äthylenbromid, Zimtsäure aus ihrem Dibromid; Ringschluß: Dibrombenzocyclobutan aus Tetrabrom-o-xylol) oder zwischen den Resten zweier Moleküle (s. unten u. das folgende Ref.) J verlieren.

Nach dem obigen Verf. wurden dargestellt: *Isoamyljodid* aus Isoamylbromid, *Isopropyljodid* aus Isopropylbromid, *Trimethylenjodid* aus Trimethylenbromid, *Jodessigester* aus Bromessigester, *p-Nitrobenzyljodid* aus p-Nitrobenzylchlorid, *o-, m-, p-Xylylenjodid* aus den entsprechenden Bromiden. — *m-Xylylenjodid*, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>2</sub>J)<sub>2</sub>. Krystalle aus Aceton, F. 106°. — *Äthantetracarbonester*, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O·CO)<sub>2</sub>CH—]<sub>2</sub>. Aus Brommalonester und NaJ in sd. Aceton. — *Äthylentetracarbonester*, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·O·CO·)<sub>2</sub>CH=]<sub>2</sub>. Aus Dibrommalonester und NaJ in sd. Aceton. — *Tetraphenyläthylen*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>C:C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Aus 6 g Benzophenonchlorid mittels 55 ccm n. NaJ in Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1528—32. 28/5. [9/5.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.)

SCHMIDT.

**Hans Finkelstein**, *Über symmetrisches Dichlortetraphenyläthan*. Das von SCHMIDLIN u. v. ESCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1153; C. **1900**. I. 1833) beschriebene *symm. Dichlortetraphenyläthan*, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CCl·CCl(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> wird zweckmäßig aus 200 g Benzophenonchlorid mittels einer Lsg. von 140 g NaJ in 1000 ccm Aceton erhalten. Bei Verwendung der nach der Theorie berechneten Menge NaJ bleibt ein großer Teil des Benzophenonchlorids unverändert; ein großer Überschuß an NaJ führt zur B. von Tetraphenyläthylen. — Benzophenonbromid reagiert nicht mit NaJ. — Das obige Dichlorid entsteht auch bei der Einw. von Cl auf Tetraphenyläthylen in CCl<sub>4</sub>. Beim Erhitzen des Dichlorids über seinen F. entsteht neben Tetraphenyläthylen ein im Kern substituiertes Cl-Prod. Beim Kochen des Dichlorids, mit Methylalkohol wird quantitativ  $\beta$ -Benzpinakolin erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1533—35. 28/5. [9/5.] Straßburg. Chem. Inst. der Univ.)

SCHMIDT.

**Hans Einbeck**, *Heterocyclische Verbindungen*. Bericht über den Stand im Jahre 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 255—71. 15/5.)

BLOCH.

**J. v. Braun**, *Über die leichte Bildung von Benzyläthern*. Die relativ lockere Bindung des Halogenatoms in Verbb. von der Zus. Ar·CHHal·X, wie Isoeugenoldibromid, o-Methylcumarsäuredibromid, ist neben der Natur von X und der Substitution in Ar durch die  $\alpha$ -Stellung des Halogens zum Benzolkern bedingt. Eine Bestätigung für diese Annahme sieht der Vf. darin, daß Benzylbromid u. o-Xylylbromid bereits beim Kochen mit verd. Alkoholen die entsprechenden Äther liefern (vgl. auch das folgende Ref.). — *Benzylmethyläther*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·OCH<sub>3</sub>. Kp. 174°. — *Benzyläthyläther*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·O·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Kp. 189°. — *o-Xylyläthyläther*. Pfefferminzartig riechende Fl. Kp. 208—210°. — *Benzylallyläther*, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·O·C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>. Kp. 204—205°. — Bei der Darst. der letztgenannten Verb. wird eine Verb. C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O(?) als ein Öl vom Kp. 150—152° erhalten. — Glykol und Glycerin reagieren gleichfalls mit Benzylbromid, geben aber Gemische. — Verbb., welche in  $\alpha$ -Stellung zum Halogen keinen aromatischen Kern enthalten, wie 1<sup>2</sup>-Bromäthylbenzol, lassen sich durch Alkohole

nicht veräthern. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1350—52. 28/5. [19/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. v. Braun, *Zur Kenntnis der Dihydroisindolbasen*. In Fortführung seiner Unterss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2035; C. 1909. II. 449) hat der Vf. das Verhalten von Dihydroisindolderivaten gegen Bromcyan geprüft. — Wie die Pentamethylenkette des Piperidins mit dem n. Amylrest, so läßt sich die Ringkette des Dihydroisindols,  $C_6H_5 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ C \\ CH_2 \end{array} \right\rangle$  mit dem o-Xylolrest  $C_6H_4(CH_3) \cdot CH_2$  — vergleichen. Letzterer steht in der von dem Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3933; C. 1907. II. 1526) aufgestellten Haftfestigkeitsreihe zwischen Benzyl u. Methyl. Es war demnach zu erwarten, daß bei der Einw. von Bromcyan Methyl- und Äthylidihydroisindol ebenso vollständig aufgespalten würden wie z. B. N-Amylpiperidin, daß beim N-Benzylidihydroisindol eine nicht zu umfangreiche Entbenzylierung einträte, und das N-Allyldihydroisindol zum großen Teil in N-Cyandihydroisindol übergehen würde. Der Vers. bestätigt diese Voraussetzung.



Die Haftfestigkeit des o-Xylolrestes am N wurde an dem *Methylphenyl-o-xylamin* (*o-Xylolmethylanilin*),  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ , geprüft. Man gewinnt diese Base aus Methylanilin und o-Xylolbromid. F. 34°; Kp.<sub>35</sub> 200°. — *Pikrat*. F. 110°; wl. in A. — Beim Erhitzen mit Bromcyan auf 100° im Rohr werden Methylphenylcyanamid und ω-Brom-o-xylol neben geringen Mengen eines höher sd. Öls (vielleicht o-Xylolphenylcyanamid) erhalten. — Das nach SCHOLTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 414; C. 98. I. 842) dargestellte *N-Benzylidihydroisindol* (I.) wird zweckmäßig durch Dest. im Vakuum gereinigt; Kp.<sub>10</sub> 185—186°. — Mit Bromcyan gibt die Base neben dem quaternären *Bromid*,  $C_6H_5N(C_7H_7)Br$  (Krystalle aus A., F. 220°) Benzylbromid und N-Cyandihydroisindol (s. u.). — *N-Allyldihydroisindol*,  $C_6H_5N \cdot C_6H_5$ . Aus o-Xylolbromid u. Allylamin in Chlf.-A. Kp.<sub>17</sub> 125°. — *Jodmethylat*,  $C_6H_5N(C_3H_5)(CH_3)J$ . F. 131°. — Mit Bromcyan in Ä. gibt die Base neben Allylbromid das *N-Cyandihydroisindol* (II.). Krystalle, F. 80 bis 81°, meist ll. — *Dihydroisindolharnstoff* (III.). Aus dem Cyanamid mittels sd. verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Krystalle aus A., F. 183°. — Bei längerem Kochen mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder beim Erhitzen mit HCl auf 160—170° geht der Harnstoff in das *Dihydroisindol* über. — *Methylidihydroisindol*, das außer nach dem von FRANKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 2812; C. 1900. II. 1112) angegebenen Verf. auch aus o-Xylolbromid und Methylamin gewonnen werden kann, sowie *Äthylidihydroisindol* geben mit Bromcyan ziemlich leicht bewegliche Öle, die bei der Dest. keine merklichen Mengen Cyandihydroisindol liefern, sondern sich zers. Versucht man, aus der alkoholhaltigen sauren Verseifungsfl. durch Zusatz von Alkalien die basischen Prodd. zu isolieren, so erhält man Basengemische, welche eine Zus. besitzen, die auf das Hinzutreten der Elemente des A. zu einem Teil des Methyl-, bezw. Äthylidihydroisindols hinweisen. Ähnliche Resultate liefert der Methylalkohol (vgl. dazu das vorhergehende Ref.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1353—60. 28/5. [19/4.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

R. Fosse, *Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Dinaphthopyranol. Dinaphthopyrylphosphinsäure*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1910. I. 1025.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. der *Dinaphthopyrylphosphinsäure*,  $C_{21}H_{15}O_3P$ , löst man 1 g Dinaphthopyranol in 25 ccm Eg. u. 2 ccm W., behandelt die erkaltete, rotgefärbte Lsg. mit 2 ccm unterphosphoriger S., fällt

nach 4 Stdn. mit W., nimmt den Nd. in sd., verd. Natronlauge auf, filtriert von einer geringen Menge Dinaphthopyran ab, säuert an und krystallisiert das Prod. aus verd. A. um. Kleine, weiße, sich oberflächlich rötlichviolett färbende Krystalle, deren alkoh. Lsg. in der Siedehitze  $\text{AgNO}_3$  unter Abscheidung von Metall reduziert. Das Na-Salz krystallisiert aus der konz. wss. Lsg. in silberglänzenden, am Licht sich oberflächlich violettrot färbenden Krystallen. Das Ba-Salz krystallisiert aus sd. W. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 357—59. 20/4. Lille. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

**Ernest Fourneau**, *Darstellung des krystallinischen Alkaloids der Pseudocinchona africana* A. Chev. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. II. 545.) Nachzutragen ist folgendes. Alkalien rufen in der sauren Alkaloidlsg. einen weißen, voluminösen, in Ä. und einem Überschuß des Fällungsmittels unl. Nd. hervor, der rasch krystallinisch wird. — Chlorhydrat,  $[\alpha]_D^{20} = -72^\circ 33'$  (2,930 g wasserfreies Salz, gel. in 20 cem Aceton und W. ad 100 cem),  $[\alpha]_D^{25} = -87^\circ 9'$  (0,9468 g wasserfreies Salz, gel. in 20 cem Aceton und W. ad 100 cem). (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 190—93. April.) DÜSTERBEHN.

**Emil Abderhalden**, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der bei der partiellen Hydrolyse von Proteinen auftretenden Spaltprodukte*. Bei der partiellen Hydrolyse von Seide mit 70%ig.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde nach der früher (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 401; C. 1910. I. 544) beschriebenen Methode ein Polypeptidgemenge erhalten, aus dessen konz. wss. Lsg. mit A. fast reines *d-Alanylglycin* (bis 8% des Ausgangsmaterials) abgeschieden werden konnte.  $[\alpha]_D = +48,45$ . Der Zusatz der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Seide muß bei 0° erfolgen, weil sonst leicht gallertige Nebenprodd. entstehen, welche die Gewinnung von Polypeptiden beeinträchtigt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 417—19. 2/5. [20/3.] Berlin. Physiolog. Inst. der tierärztlichen Hochschule.) GUGGENHEIM.

## Physiologische Chemie.

**Carl L. Alsberg**, *Neuere Arbeiten über biologische Chemie*. Zusammenstellung der in den letzten Jahren über Eiweiß und Spaltprodd., Fette u. Lipoide, Enzyme, Blut- und Pflanzenfarbstoffe veröffentlichten Unterss. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 704—22. Mai. Washington, D. C.) PINNER.

**J. Bougault**, *Über die Estolide der Coniferen. — Juniperin- und Sabininsäure*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 425—32. 1/5. — C. 1910. I. 1980.) DÜSTERBEHN.

**V. Lommel**, *Verschiedene Ölpalmen aus Deutsch-Ostafrika. Vergleichende Untersuchung über den Ölgehalt ihrer Früchte*. Vf. hat Fruchtbündel von wildwachsenden Palmen aus Lindi und Moschi und von angepflanzten Palmen aus Neu-Langenburg und Tanga auf Zahl und Gewicht der Früchte, auf den Gehalt der Früchte an Fruchtfleisch, Kernen und Schalen, sowie auf den Ölgehalt des Fruchtfleisches u. der Kerne untersucht. Aus den tabellarisch zusammengestellten Ergebnissen ist ersichtlich, daß die wilden Palmen kleinere Früchte, ölärmeres Fruchtfleisch und auch fettärmere Kerne liefern wie die angebauten, die jedoch in dieser Beziehung auch etwas hinter den westafrikanischen Ölpalmen zurückbleiben. (Der Pflanze 6. 36—43. 15/2. Amani. Deutsch-Ostafrika. Biol. Landw.-Inst.) MACH.

**Eug. Collin**, *Der Samen, das Pulver und der Ölkuchen der Soja*. Nach einigen einleitenden Bemerkungen über die Heimat, die Verwendung und die Anbauverss.

der Soja (*Dolichos Soja* L., *Glycine hispida* Sieb. et Zucc.) in Ungarn und Frankreich beschreibt Vf. das äußere Aussehen und den mkr. Bau der Samen, sowie die mkr. Merkmale der Ölkuchen und des Pulvers dieser Leguminose. Zum Schluß teilt Vf. die Ergebnisse der von PELLET und BRIOUX ausgeführten Analysen der Samen (I. Samen aus China, II. Samen aus Ungarn, III. Samen von Étampes) und der Ölkuchen (IV.) mit:

	I.	II.	III.	IV.
W. . . . .	9,000	10,160	9,740	11,30
Fett . . . . .	16,400	16,600	14,120	5,84
Proteinstoffe . . . . .	35,500	27,750	31,750	42,88
Stärke, Dextrin, Zucker . . . . .	3,210	3,210	3,210	29,93
Cellulose . . . . .	11,650	11,650	11,650	4,36
NH <sub>2</sub> . . . . .	0,290	0,274	0,304	—
SO <sub>3</sub> . . . . .	0,065	0,234	0,141	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	1,415	1,554	1,031	—
Cl . . . . .	0,036	0,035	0,037	—
K <sub>2</sub> O . . . . .	2,187	2,204	2,317	—
CaO . . . . .	0,452	0,316	0,320	—
MgO . . . . .	0,397	0,315	0,435	—
In SS. unl. Substanzen . . . . .	0,052	0,055	0,061	—
Na <sub>2</sub> O, Fe, Mineralstoffe . . . . .	0,077	0,104	0,247	—
Organische Substanzen . . . . .	19,289	25,589	24,127	—
Asche . . . . .	4,86	4,87	5,15	5,23

Bemerkenswert ist das nahezu völlige Fehlen von Stärke, der Reichtum an Fett und N-Substanz im Samen und die Ggw. einer Art von Casein, welche in Berührung mit W. das Öl der Soja emulgiert. (Ann. des Falsifications 3. 19—24. Januar.)

DÜSTERBEHN.

**Ch. Schmitt**, *Untersuchungen über die Ixora alba*. Vf. hat die Wurzel der *Ixora alba*, einer Rubiacee von Indochina, einer chemischen und physiologischen Unters. unterworfen, ohne aber die Ggw. eines Alkaloids feststellen zu können. Wahrscheinlich enthält die Wurzel aber neben in Ä., Chlf. u. Bzl. I. Harzen zum wenigsten ein Glucosid, welches bei der Hydrolyse einen von Glucose verschiedenen Zucker, ein in Chlf. I., bitteres und ein anderes, in A. I. Harz liefert. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 203—9. April.)

DÜSTERBEHN.

**E. Schulze** und **E. Winterstein**, *Studien über die Proteinbildung in reifenden Pflanzensamen*. Wenn man reife Leguminosensamen in verschiedenen Stadien ihrer Entwicklung untersucht, so zeigt sich, daß während des Reifens der Prozentgehalt an Protein-N sehr stark steigt, während der prozentige Gehalt der Samen an „Nichtprotein-N“ abnimmt (von mehr als 50% auf ca. 8% des Gesamt-N). Bestst. der absol. N-Mengen ergaben bei den Samen von *Phaseolus vulgaris* keine Abnahme für den „Nichtprotein-N“ während des Reifens. Samen von *Pisum sativum* zeigten eine geringe Abnahme des Nichtprotein-N nach dem Ausreifen. Die in den Hülsen e thaltene absol. N-Menge verringert sich während des Reifens bedeutend u. sinkt zuletzt bis auf ca. 30% der ursprünglich vorhandenen Quantität. Die Abnahm. betrifft sowohl die nichtproteinartigen N-Verbb., wie den Protein-N. Diese Beobachtungen geben eine Bestätigung der Annahme, daß bei den Leguminosen die Samenhülsen als Reservestoffbehälter dienen, u. daß aus ihnen N-haltige Stoffe in die reifenden Samenkörner übergehen und in der Regel rasch zur Proteinsynthese verwendet. Ein Teil bleibt jedoch in den Samen als nicht protein-



artiger N bestehen. Der quantitative und qualitative Vergleich der einzelnen Bestandteile des nichtproteinartigen N-Restes mit den Bestandteilen des Gemenges der aus den Samenhülsen zufließenden N-Verbb. soll eine Aufklärung über die Eiweißsynthese geben.

Aus den Samenhülsen von *Pisum sativum* wurden außer einer ansehnlichen Menge Asparagin kleine Quantitäten von *Arginin*, *Histidin* und *Tryptophan* dargestellt. Auch *Monoaminofettsäuren* waren vorhanden. Auch in den Samenhülsen von *Phaseolus vulgaris* sind *Asparagin*, *Tyrosin*, *Monoaminofettsäuren*, *Arginin* u. *Tryptophan* nachgewiesen worden. Die gleichen Prodd. des Eiweißabbaues treten in den Keimpflanzen der Leguminosen auf und werden den im Wachstum begriffenen Pflanzenteilen, in denen die Neubildung von Proteinen erfolgt, zugeführt. Das in den reifenden Samen von *Pisum sativum* sich vorfindende Gemenge nicht proteinartiger N-Verbb. weicht in bezug auf seine Zus. stark von denjenigen ab, das in den Samenhülsen enthalten ist. Es konnten *Glutamin*, *Tyrosin*, *Lysin* und *Vernin* isoliert werden. Asparagin findet sich nur in kleiner Menge. Die Ausbeute an Arginin ist bei den Samen mindestens 40mal so groß wie bei den Hülsen. Die Verschiedenheiten der Nichtproteine des Samens u. der Nichtproteine der Hülsen erklären sich durch eine verschieden rasche Verwertung der einzelnen Komponenten des Gemenges der zufließenden Nichtproteine bei der Synthese, wodurch andere Aminosäuren sich anhäufen, vielleicht auch durch Neubildung gewisser nichtproteinartiger Verbb. wie Arginin in den Samen oder durch direkte Zuführung durch Gefäßbündel mit Umgehung der Samenhülsen.

Milchreife Samenkörner von *Triticum* enthielten nichtproteinartige N-Verbb. nur in höchst geringer Menge. Asparagin konnte nicht dargestellt werden, Arginin fand sich nur in kleiner Menge, Monoaminofettsäuren waren in sehr geringer Quantität da. — Es gelang nicht, in den unreifen Samen von *Pisum sativum* u. *Phaseolus vulgaris* durch Autolysenversuche das Vorhandensein eines Enzyms nachzuweisen, durch welches Asparagin unter B. von  $\text{NH}_3$  zers. wird.

Experimentelles. Bei den Unterss. wurden die Früchte von *Pisum sativum* in verschiedenen Entwicklungsstadien verwendet. Zur Isolierung der N-haltigen Komponenten wurden die frischen zerkleinerten Samen, bezw. Hülsen mit w., bezw. h. W. extrahiert und die Extrakte mit Bleiessig gefällt. Betreffs des zur Gewinnung der einzelnen Komponenten benutzten Verfahrens muß auf d. Original verwiesen werden. Im wesentlichen wurden die üblichen Methoden verwendet. Zu den quantitativen N-Bestst. wurde das bei 35—40° getrocknete, in A. aufbewahrte Material verwendet. (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 431—76. 2/5. [31/3.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechnikums.)

GUGGENHEIM.

**G. Gaulier**, *Notiz über einen Eiweißharn*. Vf. fand in dem Harn einer an akuter Nephritis erkrankten Person als Maximum in 580 ccm Harn pro 24 Std. 24,49 g Eiweiß, d. s. 42,23 g pro l. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 442—43. 1/5. Mantes-la-Ville.)

DÜSTERREHN.

**Yashiro Kotake**, *Isolierung von Erythroextrin aus dem Harn eines Hundes*. Der Harn eines Hundes, der 4 g Oxyphenylglyoxylsäure erhalten hatte, enthielt eine rechtsdrehende Substanz, die Vf. als *Erythroextrin*,  $(\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$ , anspricht. Die Isolierung erfolgte aus dem mit A. extrahierten und mit neutralem Pb-Acetat behandelten Harn durch Fällung mit Bleiacetat +  $\text{NH}_3$ . Der Nd. gab nach Zers. mit  $\text{H}_2\text{S}$  eine aus konz., wss. Lsg. mit A. fällbare, weiße, flockige Substanz.  $[\alpha]_D^{20}$  in 1%ig. Lsg. = +194,3°. Rk. in wss. Lsg. neutral,  $\text{CuO}$  wird in alkal. Lsg. nicht reduziert. Hydrolyse mit verd. HCl bewirkt Umwandlung in Glucose. Mit Jodjodkaliumlsg. braunrote Färbung, die durch konz. Natriumacetatlsg. in Violett um-

schlägt. — Es ist nicht wahrscheinlich, daß die Verabreichung der Oxyphenylglyoxylsäure die Entstehungsursache der Substanz ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 414 bis 416. 3/5. [15/3.] Königsberg. Univ.-Lab. f. med. Chemie u. experim. Pharmakol.)

GUGGENHEIM.

**Alexander Ellinger**, *Über die Entstehung von Fäulnisbasen*. Vf. hält die von ACKERMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 91; C. 1910. I. 849) gewählte Versuchsanordnung und Methodik weniger geeignet zum Nachweis der B. von Putrescin aus Ornithin und der B. von Cadaverin aus Lysin als seine früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 29. 334; C. 1900. II. 124) beschriebene Fäulnismethode. (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 394—96. 2/5. [15/3.] Königsberg. Univ.-Lab. f. med. Chemie und experim. Pharmakol.)

GUGGENHEIM.

**Jerome Alexander**, *Einige kolloid-chemische Gesichtspunkte über Verdauung, mit ultramikroskopischen Beobachtungen*. Die Wände des Verdauungstraktes sind semipermeable Membranen, welche für viele Kolloidsubstanzen unserer Nahrung undurchdringlich sind. Die Vorbereitung zur Resorption besteht in einem Abbau der zu großen Teilchen. Er wird durch Enzyme bewirkt, die vielleicht erst kolloide Anlagerungsprodd. geben (vgl. BAYLISS, Das Wesen der Enzyme). Um einen derartigen Abbau direkt zu verfolgen, hat Vf. die Einw. von Diastase auf Stärke und die von Pepsin auf koaguliertes Eieralbumin unter dem Ultramikroskop verfolgt. Im ersten Falle sieht man, wie lebhaft bewegte Ultramikronen sich um die Stärkekörner anhäufen, und deren Rand allmählich ein zerrissenes Aussehen erhält. Eine verd. Lsg. von Hühnereiweiß, die durch Erhitzen opalisierend geworden war, zeigt bei Zusatz der Pepsinlsg. ein Zusammenklumpen der sich lebhaft bewegenden Ultramikronen. Nach Zugabe von HCl lösen sich die Klumpen wieder auf, die sichtbaren Ultramikronen werden kleiner, und die Aufhellung des Gesichtsfeldes zeigt die Entstehung von Amikronen an.

Kolloidsubstanzen üben noch einen anderen Einfluß auf die Verdauung aus, da in Ggw. von Schutzkolloiden Sole unter Umständen durch Membranen passieren können, die sonst für sie undurchdringlich sind. Bei der *Verdauung der Milch* wirkt das reversible *Lactalbumin* als Schutzkolloid für das irreversible *Casein*. Die leichte Verdaulichkeit der Frauen- u. besonders der Eselsmilch beruhen auf dem hohen Gehalt an Lactalbumin. Ein Zusatz von Gelat. zur Milch schützt das Casein vor der Koagulation durch Mengen von Lab oder SS., die sonst Gerinnung hervorrufen würden, wie man makroskopisch oder ultramkr. beobachten kann.

Lactalbumin wirkt ferner auf das Fett emulgierend. Durch die Koagulation des Caseins wird das Fett mit niedergerissen und macht die geronnenen Massen schlecht verdaulich, da sie fest zusammenhängen u. von den Enzymen nur schwer angegriffen werden. Ein Zusatz von Gelatine zur Milch, der die Caseinkoagulation herabsetzt, erhöht auch die Fettaufnahme. — Aus diesen Darlegungen geht hervor, daß die rein chemische Analyse eines Nahrungsmittels keinen Aufschluß über seine Verdaulichkeit geben kann, da sie den Einfluß der Kolloidsubstanzen nicht berücksichtigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 680—87. Mai. New-York. City. Lab. of National Gum and Mica Co.)

PINNER.

**L. Lutz**, *Zur physiologischen Wirkung der Bestandteile des Petersilienöles*. Vf. weist darauf hin, daß die von J. CHEVALIER (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 128; C. 1910. I. 1799) aus den Arbeiten von OUDIN und ihm gezogenen Schlußfolgerungen ungenau seien, insbesondere diejenigen, welche sich auf die durch die intravenösen Injektionen der verschiedenen Apiole beim Hunde erzeugten Blutdruckerniedrigungen beziehen. Wie CHEVALIER fordert auch Vf. die Entfernung des

krystallinischen Apols aus dem französischen Arzneibuch. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 209—10. April.)  
DÜSTERBEHN.

**Emil Abderhalden und Franz Müller**, *Die Blutdruckwirkung des reinen Cholins*. Die Verss. beweisen, daß in der überwiegenden Mehrzahl der Injektionen von 1,5—3,0 mg synthetisches *Cholin* pro kg eine Blutdrucksenkung eintritt. Rief *Cholin* Blutdrucksteigerung hervor, so erklärte sich dies durch akzessorische Momente. *Atropin* hebt die durch *Cholin* bewirkte Drucksenkung auf oder kehrt sie in eine Steigerung um. Der von **LOHMANN** beobachtete Antagonismus der *Wirkg. von Suprarenin und Cholin* auf den Blutdruck, das Herz, den Darm u. die Speichelsekretion konnte bestätigt und auch am isolierten Katzenuterus und Dünndarm und an der Katzeniris beobachtet werden. Während aber beim *Suprarenin* schon sehr große Verdünnungen wirksam sind, wirkt *Cholin* erst in Lsgg. von 1 : 100 deutlich. (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 420—30. 2/5. [20/3.] Berlin. Physiol. Inst. des tierärztl. u. tierphysiol. Inst. der landwirtschaftl. Hochschule.)  
GUGGENHEIM.

**Yashiro Kotake**, *Über l-Oxyphenylmilchsäure und ihr Vorkommen im Harn bei Phosphorvergiftung*. Vf. stellte aus *l-Tyrosin* mit  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  *l-Oxyphenylmilchsäure* dar, die sich mit der von **BLENDERMANN** (Ztschr. f. physiol. Ch. 6. 234) im Kaninchenharn gefundenen S. identisch erwies. Nach P-Vergiftung konnte im Harn von Hunden dieselbe S. nachgewiesen werden. — *l-Oxyphenylmilchsäure*,  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Die Isolierung erfolgte durch Extraktion mit Ä. oder über das swl. Pb-Salz. Nadeln, F. 162—164°, ll. in k. W.  $[\alpha]_D^{20} = -18,05$  (1,57%ig., wss. Lsg.). (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 397—401. 2/5. [15/3.] Königsberg. Univ.-Lab. für med. Chemie u. experim. Pharmakol.)  
GUGGENHEIM.

**Graham Lusk**, *Das Schicksal der Aminosäuren im Organismus* Zusammenfassende Darst. der Arbeiten über die *Umwandlung der Aminosäuren* des Nahrungseiweißes. Glykokoll, Alanin, Asparagin- u. Glutaminsäure u. wahrscheinlich Serin gehen in Zucker, Leucin in  $\beta$ -Oxybuttersäure, Cystin in Taurin über. Phenylalanin und Tyrosin werden auf dem Umwege über Homogentisinsäure abgebaut. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 671—80. Mai. New-York. Cornell Univ. Medical Coll. Physiol. Lab.)  
PINNER.

**D. Ackermann**, *Über den bakteriellen Abbau des Histidins*. Beim anaeroben, bakteriellen Abbau von Histidin erhielt Vf. neben etwas *Imidazolylpropionsäure* (**KNOOP**, **WINDAUS**, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 7. 147; C. 1906. I. 1616)  $\beta$ -*Imidazolyläthylamin*, das mit dem von **WINDAUS** und **VOGT** (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3691; C. 1907. II. 1629) synthetisch dargestellten Produkt übereinstimmt. Es gelang jedoch, mit  $\text{Ag} + \text{NH}_3$  ein weniglösliches Salz darzustellen, was **WINDAUS** und **Vogt** nicht möglich gewesen war. Das in k. W. wl., in h. ll. *Chloraurat*,  $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3 \cdot 2(\text{HAuCl}_4)$ , der Base schmolz bei 200—210°. Durch Dest. des Histidins mit  $\text{CaO}$  wurde kein *Imidazolyläthylamin*, sondern nur *Imidazol* erhalten. Durch die Gewinnung des  $\beta$ -*Imidazolyläthylamins* aus dem Histidin ist erwiesen, daß die Aminogruppe des Histidins sich in  $\alpha$ -Stellung zur Carboxylgruppe befindet. — Die Fäulnis des Histidins (49 g Chlorhydrat) erfolgte in verd. wss. Lsg. mit 10 g Pepton Witte, 20 g Traubenzucker, etwas  $\text{MgSO}_4$  u.  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  u. überschüssigem  $\text{CaCO}_3$ . Die Aufarbeitung der Fäulnisprodd. erfolgte nach **KUTSCHER** über die Ag-, Phosphorwolframsäure- und Pikrinsäureverbindungen. Aus dem Filtrat des *Imidazolyläthylaminpikrats* wurde die *Imidazolylpropionsäure* als Platinat isoliert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 504—10. 2/5. [27/3.] Würzburg. Physiol. Inst. d. Univ.)  
GUGGENHEIM.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**A. Sartory**, *Chemische Analyse eines neuen Mineralwassers*. Es handelt sich um eine 1908 bei Nancy erbohrte, 36° warme Quelle, welche pro Minute 5000 l W. liefert. Die Analyse ergab folgendes. Trockenrückstand bei 180°: 1,476 g, Glührückstand: 1,3534 g, nach dem Abrauchen mit  $H_2SO_4$ : 1,549 g, Alkalinität: entspricht 3,5 cem  $\frac{1}{100}$ -n. NaOH, D.: 1,00088,  $\Delta$ : 0°039, organische Substanz in alkal. Fl.: 0,0005, in saurer Fl.: 0,0023 (als O berechnet), Gesamthärte: 23,5°, nach dem Zusatz von Oxalsäure: 2°, Cl: 0,55 (anscheinend Druckfehler Ref.),  $SO_3$ : 0,0823,  $HNO_3$ : 0,0008,  $K_2O$ : 0,0196,  $Na_2O$ : 0,4411,  $Li_2O$ : 0,00233, CaO: 0,08584, MgO: 0,01297,  $Fe_2O_3$  vor dem Absetzen: 0,00723, nach dem Absetzen: 0,0041,  $Al_2O_3$ : 0,0086,  $Mn_3O_4$ : Spuren,  $SiO_2$ : 0,063. Br, J,  $P_2O_5$ ,  $HNO_2$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ , B, As fehlen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 312—13. 20/4.) DÜSTERBEHN.

**F. Scurti**, *Die Chemie des Weines und ihre Beziehungen zur Pflanzenbiochemie. Alkoholische Gärung und Bukett der Weine*. (Vgl. SCURTI und DE PLATO, Staz. sperim. agrar. ital. 41. 681; C. 1909. I. 1045.) Vf. gibt zuerst eine ausführliche historische Übersicht über die Weinchemie und berichtet dann über die Analysenergebnisse eines alten sizilianischen Weines (Castel vetrano): Die erhaltenen Werte sind folgende: A. 17,3 Volumprozent, Extrakt 40,22%, Gesamtsäure 6,9%, flüchtige S. 2,67%, Weinstein 1,2%, Zucker (berechnet als Lävulose) 4,72%, Glycerin 11,5%, Tannin und färbende Substanzen 0,42%, Asche 5,9%. — Diese Unterss. ergeben noch folgendes: Die flüchtigeren Ester bestehen hauptsächlich aus Äthylacetat mit deutlichen Mengen von Isobutyrat und geringen Mengen von Capryl- und Caprinsäureestern. Buttersäure und Önanthäther sind in den Bukettstoffen nicht vorhanden. Die sogenannten fixen Ester bestehen hauptsächlich aus Äthylsuccinat, gemischt mit Estern von Fettsäuren mit höherer Kohlenstoffzahl und kleineren Mengen Äpfelsäureäthylester. Äthyltartrat fehlt vollständig. Auch waren die Sauerstoffaldehyde, die nach BERTHELOT für den Alterungsprozeß von Bedeutung sind, nicht vorhanden. Kleine Mengen von aliphatischen Aldehyden und Furfurol ließen sich nachweisen. Das Gummi ist keine einheitliche Substanz und liefert keine Schleimsäure.

Zum Schluß bespricht Vf. noch die Verwendung dieses sizilianischen Weintypus zur Bereitung von Marsala und macht auf die Ähnlichkeit des letzteren mit den spanischen und portugiesischen Weinen aufmerksam. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 105—78. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) HEIDUSCHKA.

**Arthur Lowenstein und William P. Dunne**, *Der Einfluß der Erhitzungsweise auf den nichtflüchtigen Ätherextrakt von Gewürzen*. Vff. benutzen die Best. der Jodzähl nichtflüchtiger Ätherextrakte aus Gewürzen dazu, den Grad der Veränderung zu zeigen, den solch ein Extrakt erleidet, wenn es bis zum konstanten Gewicht im Luftbad (bei 110°) getrocknet wird, im Vergleich zu einem Extrakt, das im Vakuum erhitzt wurde. Erhitzen in einer Atmosphäre von indifferentem Gas ist wohl vorteilhaft, aber nicht ganz so zweckdienlich, wie Anwendung eines Vakuumtrockenschrankes. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 47—49. Febr. [6/1.] Chicago, Ill. Chem. Lab. MORRIS and Co.) HELLE.

**Richard Kissling**, *Fortschritte auf dem Gebiete der Tabakchemie*. Zusammenfassende Besprechung neuerer Arbeiten auf dem Gebiete des Anbaus, der Verarbeitung, Verwendung und Unters. des Tabaks. (Chem.-Ztg. 34. 486—88. 10/5.) RÜHLE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**B. Gossner**, *Mineralogische und geologische Chemie*. Bericht über den Stand vom April 1909 bis April 1910. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 2. 229—42. 15/5.) BLOCH.

**Charles Travis**, *Verhalten von Krystallen in zu einer optischen Achse parallelem Licht*. Wenn der senkrecht zu einer optischen Achse genommeene Schnitt eines zweiachsigen Krystalls bei gekreuzten Nikols in allen Stellungen gleichmäßig glänzt, so erklärt sich dies nach Vf. damit, daß das sogen. parallele Licht gewöhnlich beträchtlich divergent ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 427—34. Mai. Univ. of Pennsylvania.) ETZOLD.

**C. Doelter**, *Über Umwandlung amorpher Mineralkörper in kristalline*. Die Verss. beweisen, daß weder hoher Druck, noch hohe Temp. für die Mineralbildung notwendig sind. Die meisten amorphen Ndd. werden durch Digerieren mit W. bei 60—70° oder durch wochenlanges Schütteln in Ggw. von W. kristallin. So kristallisierte nach beiden Methoden Arsentrisulfid,  $As_2S_3$ , zu Auripigment, auch Antimontrisulfid,  $Sb_2S_3$ , lieferte in beiden Fällen feine, graue Nadeln. Kolloidale Lsgg. (Hydrosole des Se, Fe, Al, Mn) geben in der Schüttelmaschine kristalline Ndd. Das Eisenhydrosol lieferte neben amorphem Eisenoxydhydrat Hämatit u. Goethit, das Aluminiumhydrosol Hydrargillit. Dieselben Resultate wurden aus wss. Lsg. bei 60° u. Zusatz von 0,25%  $CaCl_2$  u. 0,25%  $MgCl_2$  erhalten. Aus Kupferoxydls. bildete sich in der Schüttelmaschine durch  $CO_2$ -Aufnahme aus der Luft Malachit. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 28. 557—59. Wien.) ETZOLD.

**K. André**, *Über einige Vorkommen von Flußspat in Sedimenten nebst Bemerkungen über Versteinungsprozesse und Diagenese*. MÜGGE beschrieb einen erraticen Sandstein mit Flußspatzement (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 33; C. 1908. I. 885); im Anschluß daran berichtet Vf. nach der Literatur u. eigenen Beobachtungen über das Auftreten von Fluor in nicht gangartiger Weise. Bei den Chemnitzer Kieselhölzern wird an eine gleichzeitig mit der Verkieselung erfolgende Fluoritisierung durch Thermen gedacht, im übrigen scheint das Auftreten sedimentären Flußspates im allgemeinen auf einen ursprünglichen F-Gehalt des Meerwassers u. der Organismen zurückzuführen zu sein; die Organismen (Korallen etc.) wirkten konzentrierend, u. im Verlauf der Diagenese erfolgte die Flußspatkristallisation um bestimmte Zentren. Durch Lateralsekretion kann dann der Flußspat wieder in Gangspalten zur Ausscheidung gelangen (F im Sämtiskalk, Zechsteindolomit, Hauptrogenstein). (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 28. 535—56. Karlsruhe.) ETZOLD.

**Albrecht Spitz**, *Basische Eruptivgesteine aus den Kitzbühler Alpen*. Von den der mitteldeutschen Diabasformation vergleichbaren Gesteinen wurden *Monzonitdiabas* aus dem Weißenbachtal bei Ellman und Hornblendediabas des Arracher Grabens durch OBERMAIER analysiert. Ersteres Gestein nähert sich den Alkaligesteinen (ROSENBUSCH), hat aber nicht den niedrigen, sich durch Analcimführung mineralisch ausprägenden  $SiO_2$ -Gehalt, also keine Feldspatvertreter, sondern reichlich Alkalifeldspate wie die Monzonite. Den Umstand, daß die Plagioklase fast reine Albite sind, welche den Diabasen fehlen, erklärt Vf. mit Metamorphose, auf welche auch die Uralit- und Epidotbildung hindeutet, dabei ist aber die Struktur

körnig geblieben, so daß die Gesteine auf den Druck nur durch chemische Umlagerung reagiert zu haben scheinen. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] 28. 497—534. Wien.) ETZOLD.

**Alvin S. Wheeler**, *Die Zusammensetzung von Seewässern bei Beaufort, Nord-carolina*. Vf. gibt folgende Zahlen für die *Zus. von Seewasserproben*, die an verschiedenen Stellen entnommen waren. In Probe C war viel Toxopneuses vorhanden, Probe E stammte aus der Mündung des Newport River:

	Teile in 1000 Tln. Seewasser					% des Gesamtsalzes				
	A	B	C	D	E	A	B	C	D	E
NaCl . .	28,043	27,836	27,977	28,006	24,796	77,743	78,340	78,229	78,083	78,010
KCl . .	0,842	0,742	0,751	0,751	0,702	2,334	2,088	2,100	2,093	2,208
MgCl <sub>2</sub> . .	3,379	3,245	3,300	3,335	2,972	9,367	9,132	9,227	9,300	9,350
MgSO <sub>4</sub> . .	2,417	2,328	2,320	2,372	2,062	6,700	6,551	6,487	6,612	6,487
CaSO <sub>4</sub> . .	1,171	1,168	1,202	1,188	1,039	3,246	3,287	3,361	3,313	3,269
CaCO <sub>3</sub> . .	0,220	0,214	0,214	0,215	0,215	0,610	0,602	0,596	0,599	0,676
	36,072	35,533	35,767	35,867	31,786					

DD. bei 28,7° (korr.) 1,0227, 1,0222, 1,0226, 1,0227, 1,0193. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 646—49. Mai. Chapel Hill, N. C. Univ. of North Carolina.) PINNER.

**C. Negro**, *Über den täglichen und jährlichen Gang der elektrischen Zerstreuung in der Atmosphäre*. Während der Vf. früher (Physikal. Ztschr. 10. 449; C. 1909. II. 556) nur im Sommer beobachtet hatte, liegen nunmehr die Beobachtungen während eines ganzen Jahres vor, die er diskutiert. Er berücksichtigt nur die an ganz klaren Tagen gemachten. Die Diskussion eigener u. fremder Beobachtungen ergibt, daß man von einer wohldefinierten jährlichen Periode der elektrischen Zerstreuung sprechen kann; das Minimum fällt in die kalte, das Maximum in die heiße Zeit; vielleicht lagert sich einer deutlichen periodischen Bewegung eine zweite schwächere über. Auch ein täglicher Gang dürfte sicher sein, wenn die Einzelwerte auch schwanken; zum Teil deshalb, weil viele Beobachter Generalmittel nehmen, ohne die Beobachtungen an anomalen Tagen auszumerzen. (Physikal. Ztschr. 11. 405—7. 1/5. [März.] Bologna.) W. A. ROTH-Greifswald.

## Analytische Chemie.

**Sherman Leavitt**, *Die Feuchtigkeitsbestimmung in ihrer Anwendung auf Cerealien*. Vf. empfiehlt, auf Grund zahlreicher Bestst. an Weizen, 2 g Substanz in runder, flacher Aluminiumschale, die während der Wägung durch einen Deckel dicht zu verschließen ist, 5 Stunden lang im Vakuumtrockenschrank bei genau 100° zu trocknen; während des Trocknens soll ein langsamer Strom trockner (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) Luft über die Proben geleitet werden bei einem Vakuum von etwa 24 Zoll. Weicht die Temp. auch nur um einen Grad nach oben oder unten von 100° ab, so ergeben sich schon erhebliche Unterschiede; wird das Trocknen über 5 Stdn. hinaus ausgedehnt, so wird regelmäßig wieder eine Gewichtszunahme der Proben beobachtet. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 19—21. Januar 1910. [5/10. 1909.] Knoxville, Tennessee. Univ. of Tennessee. Agricultural Experiment Station.) HELLE.

**Samuel S. Sadtler**, *Die Bestimmung von Feuchtigkeit durch Destillation*. Vf. hat versucht, das von anderer Seite vorgeschlagene Verf. zur H<sub>2</sub>O-Best. durch

Dest. bei Ggw. aromatischer KW-stoffe zu verbessern und zu einem allgemein anwendbaren zu machen. Er empfiehlt, 25—50 g (je nach dem Feuchtigkeitsgehalt) der zu untersuchenden Probe in einem  $\frac{1}{2}$  l-Erlenmeyerkolben mit 200—300 ccm Bzl. im Ölbade 1—2 Stdn. lang zuerst auf 110—120° zu erhitzen u. dann die Dest. zu beginnen, wobei jede Sekunde ein Tropfen übergehen soll. Das übergehende Bzl. und W. werden in einer eigens für diesen Zweck konstruierten, 250 ccm fassenden und in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilten Vorlage aufgefangen. Vf. hat mit diesem Verf. bei der Unters. von Eiereiweiß, Käse, Butter, Leinsamenmehl und Sägespänen befriedigende Resultate erzielt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 66—67. Febr. Philadelphia. Lab. of SAM. P. SADTLER and Son.) HELLE.

**H. F. Wiebe** und **P. Hebe**, *Vergleichende Prüfung englischer und deutscher Petroleumprober*. Vf. haben mit den zwei verschiedenen Formen des ABELSchen Petroleumprobers — der englischen u. der deutschen — durch eingehende vergleichende Prüfungen festgestellt, daß die englischen Petroleumprober unter Berücksichtigung aller Korrekturen den *Entflammungspunkt* nur um 0,93° niedriger angeben als die deutschen. Zur völligen Aufklärung empfehlen Vf. aber noch weitere Unters. u. neue Vergleichen von beglaubigten englischen u. deutschen Probern. (Petroleum 5. 885—89. 4/5. Phys.-techn. Reichsanstalt.) VOLLAND.

**Augustus H. Gill** und **Edward H. Bartlett**, *Die Bestimmung von Kohlenoxyd in Leuchtgas mittels Jodpentoxyd*. Vf. haben die von SMITS, RAKEN u. TERWOGT empfohlene Methode (Ztschr. f. angew. Ch. 1900. 1022; C. 1900. II. 989) bei einem aus CO, CH<sub>4</sub>, Wasser u. Stickstoff bestehenden Gasgemisch, das ungefähr die Zus. zeigte, wie sie einem von CO<sub>2</sub>, den Leuchtbestandteilen und Sauerstoff befreiten Leuchtgas eigen ist, geprüft. Sie fanden in den meisten Fällen beträchtlich mehr (durchschnittlich 9,1%) CO, als vorhanden war, führen dieses schlechte Ergebnis auf Zers. des Jodpentoxyds zurück und äußern schließlich die Meinung, daß das Verf., größere Mengen von CO durch Jodpentoxyd zu absorbieren, ungenau, unregelmäßig in der Wrkg., zeitraubend und umständlich ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 9—11. Januar.) HELLE.

**M. Centnerszwer**, *Über den Gebrauch der Phosphorlösungen in der Gasanalyse*. Die Verwendung festen P hat einige Nachteile, die vermieden werden, wenn statt dessen Aufsgg. von P in fetten Ölen benutzt werden. Vf. verwendet 1—1 $\frac{1}{2}$ °/oige Lsgg. des P in gereinigtem Ricinusöl, das gleichzeitig dessen Oxydationsprodukte auflöst. Bei Unters. des Sauerstoffs und KW-stoffhaltiger Gasgemische muß die Oxydation durch Erwärmen des Phosphoröls mittels elektrischen Stromes unterstützt werden. Zur Sauerstoffabsorption wird eine gewöhnliche oder zusammengesetzte HEMPELsche Absorptionspipette für fl. Reagenzien benutzt. Ist Erwärmung des Phosphoröls nötig, so ist eine der WINKLERSchen Verbrennungspipette ähnliche Pipette für feste u. fl. Reagenzien zu verwenden; die Einrichtung zur Erwärmung ist durch eine Abbildung erläutert. (Chem.-Ztg. 34. 494—95. 12/5. Riga. Physik.-chem. Lab. d. Polytechn. Inst.) RÜHLE.

**Remo Corradi**, *Über die Bestimmung der Nitrate in den Trinkwässern*. Zur Best. kleiner Mengen von Nitraten reduziert Vf. die HNO<sub>3</sub> zu HNO<sub>2</sub> u. bestimmt letztere nach der Methode von GRIES. Die Arbeitsweise ist folgende: 100 ccm einer Lsg., die 0,004% N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> enthält, werden mit Zn u. Eg. behandelt u. langsam (innerhalb 45 Min.) 80 ccm in einem graduierten Zylinder überdestilliert. Auf gleiche Weise verfährt man mit 100 ccm des zu untersuchenden W. In jeden Zylinder gibt man dann 5 ccm GRIESSches Reagens (modifiziert von ILOSVAY VON

LOSVA, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 2. 347; C. 89. II. 809), erwärmt  $\frac{1}{2}$  Stde. lang auf 70--80° u. vergleicht die Stärke der Färbungen. Enthält das W. Nitrite, so dampft man vorher 2 mal mit je 5 ccm Eg. zur Trockne ein, bei Ggw. von viel Nitrit verd. man außerdem noch mit W. (Boll. Chim. Farm. 49. 93--98. Febr. 1910. [Dezbr. 1909.] Palermo. Chem. Lab. des Militärspitals.) HEIDUSCHKA.

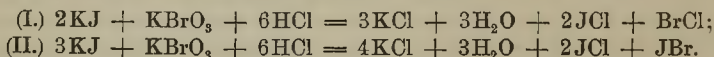
**A. Stähler**, *Elektroanalyse*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiet. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 2. 215--28. 15/5. [April.] BLOCH.

**Lawrence J. Henderson** und **Alexander Forbes**, *Über die Messung der Stärke der Acidität und Alkalität mit Dinitrohydrochinon*. Eine Lsg. von *Dinitrohydrochinon* in dest. W. hat eine leuchtende Orangefarbe, die durch S. in Grüngelb, durch Alkali in Purpurrot übergeht. Dieser große Farbenunterschied ermöglicht die Verwendung von *Dinitrohydrochinon* zur Messung der Acidität. Als Vergleichslsgg. benutzt Vf. folgende Lsgg., von denen je 250 ccm mit 10 Tropfen einer 0,1-n. alkoh. Lsg. des Indicators versetzt wurden:

Zus.	Rk.	Farbe
0,1-n. Weinsäure . . . . .	(H <sup>+</sup> ) = 10 <sup>-2</sup>	Grüngelb
0,058-n. NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> . . . . .	(H <sup>+</sup> ) = 10 <sup>-4</sup>	Orangegelb
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> : Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> = 4 : 1 . . . . .	(H <sup>+</sup> ) = 10 <sup>-6</sup>	Orange
NH <sub>4</sub> OH : NH <sub>4</sub> Cl = 1 : 27 . . . . .	(OH <sup>-</sup> ) = 10 <sup>-6</sup>	Braunrot
NH <sub>4</sub> OH : NH <sub>4</sub> Cl = 3,7 : 1 . . . . .	(OH <sup>-</sup> ) = 10 <sup>-4</sup>	Rot-purpur
1,0-n. Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> . . . . .	(OH <sup>-</sup> ) = 10 <sup>-2</sup>	Purpur

In alkal. Lsg. zers. sich der Indicator allmählich, so daß die Farbe ausbleicht, doch geht die Zers. so langsam vor sich, daß sie die Anwendung nicht stört. Die Temp. ist auf die Farbe der Lsgg. von großem Einfluß, z. B. geht die Purpurfarbe starker Alkalität beim Erwärmen in Blau über. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 687--89. Mai. HARVARD Medical School. Lab. of Biol. Chem.) PINNER.

**D. L. Randall**, *Die Reaktion zwischen Jodwasserstoffsäure und Bromsäure bei Gegenwart einer großen Menge Salzsäure*. Vf. hat versucht, bei der von ANDREWS (Journ. Americ. Chem. Soc. 25. 756; C. 1903. II. 682) angegebenen Methode zur Titration von Jodiden das Jodat durch das bequemere rein herstellbare Bromat zu ersetzen. Die Rk. verläuft nicht analog der mit Jodat eintretenden nach (I.), sondern wahrscheinlich nach (II.):



Eine Anzahl von Bestst. beweist die Anwendbarkeit der Methode unter Zugrundelegung von Gleichung (II.), es ergab sich stets ein sehr kleiner positiver Fehler, wahrscheinlich, weil der Endpunkt der Rk. nicht scharf genug erkennbar ist. — Bromide lassen sich nach dieser Methode nicht titrieren. Es tritt zwar eine Rk. ein, doch bewirkt selbst ein Überschuß an Bromat keine völlige Entfärbung des zugesetzten Chlf. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 644--46. Mai. [1/3.] Durham, N. H. New Hampshire Coll.) PINNER.

**Louis W. Riggs**, *Bestimmung des Jods in Proteinverbindungen*. (Zweite Mittheilung.) Gegenüber den Einwänden von SEIDELL (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1926; C. 1910. I. 681) zeigt Vf. an einer großen Zahl von Analysen, daß die von ihm (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 710; C. 1909. II. 861) empfohlene Reduktion



des gebildeten Jodats durchaus erforderlich ist. Es wird zum Teil die ganze Menge, fast immer aber ein bedeutender  $\%$ -Satz des Jods erst nach der Reduktion gefunden. Einmalige Extraktion mit 10 ccm  $\text{CCl}_4$  entfernte aus den verwendeten Lsgg. schon 97,5% des Jods, daher kann ungenügende Extraktion nicht als Erklärung für den Fehler herangezogen werden, den das Unterlassen der Reduktion hervorruft. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 692—98. Mai. New-York City. Departments of Chem. and Exper. Therapeutics CORNELL Univ. Medical School.) PINNER.

**Philip Adolph Kober**, *Die quantitative Destillation des Ammoniaks mittels Durchlüftung.* (Zweite Mitteilung.) (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1131; C. **1908**. II. 1122.) Gegenüber den Verss. von GILL u. GRINDLEY (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1249; C. **1910**. I. 201) zeigt Vf., daß auch in Ggw. von  $\text{MgHPO}_4$  kein  $\text{NH}_3$  zurück gehalten wird, wenn man genügend überschüssiges, konz. Alkali, ca. 40% mehr, als zum Neutralisieren der SS. erforderlich, anwendet. Durch Einschaltung einer Klemmschraube zwischen KJELDAHLSchem Kolben u. Absorptionsgefäß kann man vor dem Zufügen des Alkalis den Luftstrom regulieren (auf ca. 100 Blasen pro Min.). Während dann das Alkali eintritt, wird der KJELDAHLSche Kolben geschüttelt. — Durch Zuschrauben der Klemme kann man die Dest. unterbrechen und die Vorlage zeitweilig zum Titrieren etc. entfernen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 689—91. Mai. New-York City. Research Lab. of the ROOSEVELT Hospital.) PINNER.

**R. J. Wysor**, *Die Bestimmung von Phosphor, der von Eisenchlorid beim Trennen in ätherischer Lösung zurückgehalten wird.* Vf. prüfte das Verf., Eisen von anderen Metallen durch die Löslichkeit seines Chlorids in Ä. zu trennen, zugleich mit der Absicht, sich über das Verhalten kleiner Mengen von Phosphor dabei zu vergewissern. Bestst. wurden gemacht mit Lsgg. von Eisenerzen von verschiedenem Phosphorgehalte, denen in einigen Fällen noch ein Zusatz von einer Lsg. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  in  $\text{HCl}$  gemacht wurde. Es ergab sich, daß in allen Fällen eine gewisse Menge (unter den eingehaltenen Bedingungen 12,2—37,7% der Gesamtmenge) des Phosphors von  $\text{FeCl}_3$  in äth. Lsg. zurückgehalten wird. Unter ganz bestimmten Bedingungen ist die Menge des zurückgehaltenen Phosphors ziemlich konstant. Verfährt man nach den von der United States Steel Corporation angegebenen Methoden, so muß man wegen des in der äth. Lsg. des  $\text{FeCl}_3$  bleibenden Phosphors das Gewicht der gemischten Oxyde des Al, Fe und P korrigieren. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 45—47. Febr. 1910. [23/12. 1909.] Lab. of Duquesne Steel Works.) HELLE.

**M. Dennstedt** und **Th. Klünder**, *Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen, Graphit und Wolframmetall durch Verbrennung.* In jedem Eisen ist der Kohlenstoff verhältnismäßig leicht u. durchaus vollständig im Sauerstoffstrom u. bei sehr hoher Temp. zu verbrennen. Das Verf. ist der vereinfachten Elementaranalyse nachgebildet; statt eines Glasrohrs muß ein Quarzrohr verwendet werden. Das Eisen kann als grobes Pulver oder in Form grober Flocken oder von Drehspänen vorliegen; nur in seltenen Fällen ist es nötig, die bereits verbrannte M. zu zerkleinern und zur Herbeiführung vollständigen Verbrennens nochmals zu glühen. Im Stahl verbrennt der Kohlenstoff schwerer als im Eisen, so daß hier das Glühen mehrmals zu wiederholen sein wird. Bei Graphit vollzieht sich die Best. in gleicher Weise; trotzdem er stets als feines Pulver zu verwenden ist, geht die Verbrennung nie so heftig wie beim Eisen vor sich. Da Wolfram leichter als Eisen verbrennt, genügen hier Röhren aus Jenaer Glas; auch empfiehlt es sich, statt im Sauerstoffstrom im Luftstrom zu verbrennen. Wegen der Ausführung der Verss.

im einzelnen vgl. Original. (Chem.-Ztg. **34**. 485—86. 10/5. Hamburg. Chem. Staatslab.) RÜHLE.

**F. J. Metzger** und **M. Heidelberger**, *Die volumetrische Bestimmung des Cers in Cerit und Monazit*. Vff. zeigen die Anwendbarkeit der früher angegebenen Methode zur Best. von Ce (vgl. METZGER, Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 523; C. **1909**. II. 335) auf Cerit und Monazit. Die verwendeten Lsgg. sind dieselben wie früher. Zur Analyse des Cerits schmelzt man 0,5 g mit  $\text{KHSO}_4$ , l. in 350 g h. W. + 5 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. läßt über Nacht oder bis zur Lsg. aller basischen Salze stehen. Monazit (0,6 g) wird in gewöhnlicher Weise (l. c.) mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  behandelt. In den filtrierten Lsgg. werden die seltenen Erden mit 100 cem oder mehr gesättigter Oxalsäurelösung gefällt, da die Anwesenheit von Mn-Salzen bei direkter volumetrischer Best. zu hohe Werte hervorruft. Den Nd. der Oxalate kann man entweder direkt oder nach dem Veraschen in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen. Empfehlenswerter ist folgende Behandlung: Man wäscht die Oxalate mit h. W. und verwandelt sie durch Kochen mit  $\text{NaOH}$  in Hydroxyde, die filtriert und auf dem Filter in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöst werden, gibt so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, daß im ganzen 20 g vorhanden sind, und verd. auf 100 cem, dann werden 2 g  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  zugegeben und mit 1 g Natriumbismutat oxydiert. Durch Doppelbestst. an einer Reihe von Ceriten und Monaziten verschiedener Herkunft belegen Vff. die Brauchbarkeit der Methode. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 642—44. Mai. Columbia-Univ. HAVEMEYER Lab. Quant. Lab.) PINNER.

**L. Willen**, *Über eine Titrationsmethode von HgO in Unguentum Hydrarg. oxyd. flav. und von Hg in Unguentum Hydrarg. ciner. und noch einige Bemerkungen über Salben*. Nach Besprechung einiger anderer Methoden führt Vf. ein Verf. an, das auf nachstehenden Umsetzungen beruht:



Die Arbeitsweise ist folgende: Eine bestimmte Menge Salbe, die ca. 0,1 g HgO enthalten muß, erwärmt man mit ca. 10 g Bzn., bis alles gel. ist. Dann fügt man 15 cem  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlösung zu und erwärmt vorsichtig, bis alles HgO gel. ist. Das überschüssige J wird mit  $\frac{1}{10}$ -n. Thiosulfatlsg. ohne Indicator zurücktitriert. 1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. J = 0,0108 HgO oder 0,01 Hg. Bei Ungt. Hydrarg. ciner. läßt sich auf gleiche Weise der Hg-Gehalt feststellen.

Zum Schluß beschreibt Vf. noch ein *Salbenbereitungsverfahren*, bei welchem das mit wenig Konstituens (Vaseline, Adeps etc.) möglichst fein verriebene Pulver h. durch das feinste seidene Sieb gedrückt wird. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 250—51. 16/4. Basel.) HEIDUSCHKA.

**Guido Goldschmiedt**, *Eine neue Reaktion auf Glucuronsäure*. Bei der Unters. des *Scutellarins* (vergl. MOLISCH, GOLDSCHMIEDT, Monatshefte f. Chemie **22**. 663; C. **1901**. II. 1078), das sich als gepaarte Glucuronsäure erwies, ergab sich, daß eine Spur Glucuronsäure in ca.  $\frac{1}{2}$  cem W. gelöst, mit 1—2 Tropfen einer 15%ig. alkoh. Naphthollsg. versetzt u. auf 3—4 cem konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geschichtet eine smaragdgrüne Färbung erzeugt, die beim Verdünnen mit W. blau bis violett wird. Die Probe ist positiv mit Scutellarin, Glucuronsäure, Glucuron, Acetylscutellarin, den Phenylhydrazin- und p-Bromphenylhydrazinverb. der Glucuronsäuren, Euxanthin-, Urochloral-, Phenylglucuron- u. Glycyrrhizinsäure. Bei Hexosen und Pentosen ist die Rk. negativ, mit Harn (vgl. TOLLENS, STERN, Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 40; C. **1910**. I. 670) meist positiv. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 389—93. 2/5. [15/3.] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) GUGGENHEIM.

**H. C. Sherman**, *Eine Quelle zu Irrtümern bei der Untersuchung von Nahrungsmitteln auf Salicylsäure*. Beim Backen oder Rösten von Malz entsteht das *Maltol*, eine in Nadeln oder Blättchen krystallisierende, mit Wasserdampf flüchtige, sublimierbare und in Ä. l. Substanz von saurem Charakter, die mit  $\text{FeCl}_3$  die gleiche Violettfärbung gibt wie Salicylsäure; eine mit Maltol identische oder ihr sehr ähnliche Verb. tritt auch beim Rösten von Kaffee, sowie beim Backen von Weizenbrot auf. Um Verwechslungen dieser Substanz mit Salicylsäure zu vermeiden, empfiehlt Vf., sich zum Nachweis dieser S. der Rk. von JORISSEN zu bedienen; danach versetzt man etwa 10 ccm der zu prüfenden Fl. zunächst mit 4 oder 5 Tropfen einer 10%ig.  $\text{KNO}_3$ -Lsg., dann mit 4 oder 5 Tropfen 50%ig. Essigsäure u. endlich einem Tropfen einer 10%ig.  $\text{CuSO}_4$ -Lsg.; erhitzt man nun bis zum Sieden oder kocht, wenn nötig,  $\frac{1}{2}$  Min. lang u. läßt dann stehen, so tritt rötliche Färbung auf, die bei größerem Gehalt an Salicylsäure in Blutrot übergeht. Die Rk. läßt noch 0,00005 g Salicylsäure in 10 ccm W. erkennen, besonders wenn man einen blinden Vers. nebenher macht. Maltol gibt diese Rk. nicht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 24—25. Jan. 1910. [20/9. 1909.] The HAVEMEYER Labs. of Columbia Univ.) HELLE.

**Ivar Bang, H. Lyttkens und J. Sandgren**, *Über die Bestimmung des Blutzuckers*. Mit Hinsicht auf die Arbeit OPPLERS (Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 393; C. 1910. I. 1380) und in Anlehnung an frühere eigene Befunde (vgl. BANG, BOHMANNSON, Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 443; C. 1910. I. 577) gibt Vf. folgende Vorschrift für die *Blutzuckerbest.*: 5—10 ccm werden in ein mit 150 ccm A. beschicktes Becherglas gewogen, abgenutscht u. mit A. nachgewaschen. Der Rückstand wird noch zweimal mit ca. 50 ccm A. zerrieben und abgesaugt. Die alkoh. Filtrate werden eingedampft, auf 20 ccm gebracht, mit 5 ccm 25%ig. HCl und 2 g Blutkohle versetzt, filtriert und nach BANG titriert. Statt Blutkohle kann  $\text{FeO}$ -Lsg. (2 ccm auf 20 ccm u. einige Tropfen 26%ig. NaCl-Lsg.) verwendet werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 497—503. 2/5. [26/3.] Lund. Med.-chem. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

**Bruno Bardach und Sigmund Silberstein**, *Über die Guajacblutprobe und eine neue Modifikation derselben mit Natriumperoxyd*. Die Empfindlichkeit der *Guajac-Terpentinprobe* nimmt durch Zusatz von A. wesentlich zu. Ersetzt man das Terpentin durch *Natriumperoxyd*, so wird die Rk. noch empfindlicher. Die Ausführung der Probe erfolgt mit 5 ccm der zu untersuchenden Fl., zu der man wenige Tropfen alkoh. Guajacslg. gibt, dann eine Messerspitze  $\text{Na}_2\text{O}_2$  zufügt, mit 2 ccm 30%ig. Essigsäure ansäuert und zuletzt 1—2 ccm A. aufschichtet. Bei Anwesenheit von 7 mg Blut im l W. tritt unter diesen Umständen noch eine Blaufärbung auf. — Eine Reihe von pathologischen Harnen gab unter diesen Umständen keine positiven Reaktionen. — Lsgg. von *Chloriden* verursachen in bestimmten Konzentrationen (1,7% NaCl oder 0,5%  $\text{CaCl}_2$  oder 0,4%  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) eine intensive Blaufärbung der Guajacslg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 511—12. 2/5. [28/3.] Wien.) GUGGENHEIM.

**P. T. Trowbridge und C. K. Francis**, *Der Glykogengehalt des Rindfleisches*. (Erste Abhandlung.) Vf. geben die von ihnen befolgte Methode der Abscheidung, Reinigung und quantitativen Best. des *Glykogens* in Rindsleber u. magerem Muskelfleisch an; sie finden, daß die gravimetrische Best. des Glykogens annähernd die gleichen Resultate gibt wie das hydrolytische Verf. mit HCl mit nachfolgender Titrierung des gebildeten Zuckers mit FEHLINGScher Lsg. Die von ihnen mitgeteilten Daten genügen noch nicht, um aus diesen Schlüsse zu ziehen; dennoch ist es möglich, auf einige Faktoren hinzuweisen, die den Glykogengehalt beeinflussen können. So erscheint es wohl möglich, daß, je älter das Tier, um so größer die Neigung ist, Glykogen aufzuspeichern; alle drei Jahre (oder darüber) alten Tiere

weisen mehr als 1% Glykogen in der Leber auf. Der Zustand (Wohlbeibtheit) des Tieres kann die Aufspeicherung von Glykogen beeinflussen; die erhaltenen Resultate waren einstweilen noch etwas widersprechend. Die Länge der Zeit, die nach dem Füttern verstreicht, bevor das Tier geschlachtet wird, scheint bei der Best. des in den Organen und Muskeln aufgespeicherten Glykogens berücksichtigt werden zu müssen; wenn weitere Unterss. es bestätigen, daß das Glykogen dabei rasch hydrolytisch verändert wird, so erscheint die Glykogenbest. zur Unterscheidung von Pferde- u. Rindfleisch als wertlos. Niedere Temp. verzögert die hydrolytische Spaltung des Glykogens. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 21—24. Jan. 1910. [6/7. 1909.] Columbia, Miss. Univ. of Missouri. Dept. of Agricultural Chemistry.)

HELLE.

**Lino Metello Zampolli**, *Parallele zwischen den verschiedenen Verfahren zur Erkennung der fremden Öle im Olivenöle*. Verfälschungen von Olivenöl durch Sesam-, Arachis-, Rüb- und Baumwollsamensöl lassen sich mit Sicherheit nur dann feststellen, wenn bei der Unterss. die Gesamtheit der physikalischen u. chemischen Konstanten und die Farbenreaktionen dafür sprechen. (Boll. Chim. Farm. 49. 9—10. Januar. 1910. [28/11. 1909.]

HEIDUSCHKA.

**Otto Eisenschiml** und **H. N. Copthorne**, *Der Nachweis von Fischölen in pflanzlichen Ölen*. 100 Tropfen des zu untersuchenden Öles werden in 3 ccm Chlf. und 3 ccm Eg. gelöst; dann gibt man langsam Brom hinzu bis zu dauernder Braunfärbung u. stellt nach 10 Min. langem Stehen in kochendes W. Alle vegetabilischen Öle klären sich dabei auf, während Fischöle trüb bleiben; durch Abfiltrieren und Wägen des gebildeten Nd. kann man sich ein Urteil über die Höhe des Zusatzes bilden. Liegt gekochtes Leinöl vor, so muß man vor dem Bromzusatz die Metallsalze entfernen; das läßt sich vorteilhaft durch Schütteln mit einer mit  $\text{KNO}_3$  gesättigten 10%ig.  $\text{HNO}_3$  erreichen. Fischöle, die einige Zeit lang auf  $260^\circ$  oder höher erhitzt worden sind, geben diese Rk. nicht. Zur quantitativen Best. von Fischölen eignet sich das Verf. nicht, da Öle derselben Art, aber aus verschiedenen Quellen schwankende Mengen von Bromverb. liefern. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 43—45. Febr. 1910. [17/12. 1909.] So. Chicago, Ill. Lab. of Am. Linseed Co.)

HELLE.

**Mario Malacarne**, *Über den Nachweis des Absinthins in den Wermutweinen und in anderen Getränken*. Vf. schlägt folgendes Verf. vor: 1 l Wermutwein wird bei möglichst niederer Temp. auf  $\frac{1}{3}$  eingedampft, mit dem 4-fachen Volumen Aceton versetzt und 6—7 Stdn. stehen gelassen. Dann filtriert man und destilliert das Aceton ab. Der wss. Rückstand von 300 ccm wird mehrmals mit gleichviel Bzl. ausgezogen, das Bzl. verdampft und der Rückstand im Vakuum über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  getrocknet. Absinthin wird dann in der üblichen Weise mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nachgewiesen. Auf diese Weise lassen sich überhaupt die Bitterstoffe in den Getränken, besonders im Bier nachweisen. (Giorn. Farm. Chim. 59. 160—64. April. [März.] Turin. Städt. chem. Lab.)

HEIDUSCHKA.

**Aufrecht**, *Über die neue Schnellmethode der quantitativen Eiweißbestimmung im Harn*. Das Verf. besteht darin, daß mittels einer gesättigten Pikrinsäurelsg. auf die übliche Art gefällte Eiweiß in eigens zu diesem Zwecke konstruierten Röhren durch Zentrifugalkraft abgeschieden u. die Niederschlagsmenge an einer empirisch angebrachten Skala abgelesen wird. Die Genauigkeit des Endresultates hängt in 1. Linie ab von der Tourenzahl der zu benutzenden Zentrifuge, und es empfiehlt sich, jede Zentrifuge vorher zu kontrollieren, in dem man Hühnereweißlsgg. von bekanntem Gehalt mit dem Reagens mischt und dann so lange zentrifugiert, bis das richtige Resultat erreicht ist. — Zum Schluß zeigt Vf. noch durch Vergleichs-

analysen die gute Übereinstimmung der Resultate seiner Methode und des gravimetrische Verf. (Pharmaz. Ztg. 55. 345—46. 27/4. Berlin NW. Chem. u. bakter. Inst.)

HEIDUSCHKA.

**Bodo Spiethoff**, *Eine einfache Methode zur Differenzierung von Jod, Indican, Skatol bei der Jafféschen Indicanreaktion.* Die Ggw. von Indican oder Skatol im Harn ist eine Fehlerquelle für manche Jodrkk., wie auch umgekehrt die Anwesenheit von Jod bei Anstellung der JAFFÉSchen Indicanrk. das Vorhandensein von Skatol vortäuschen kann. Man vermeidet die Fehler, sobald man nach dem Ausschüteln mit Chlf. den Inhalt des Reagensglases filtriert. Der blaue Farbstoff setzt sich auf dem Filter ab; da derartige Filter haltbar sind, so gewinnt man durch Vergleich einer Serie der Farbfilter ein Bild von der Größe der Indicanausscheidung. Ist Skatol neben Jod vorhanden, so verschwindet beim Trocknen des Filters die blaue Jodstärkefärbung, wogegen der rote Skatolniederschlag am Boden des Filters verbleibt; bei Ggw. von Indican bleibt das Filter beim Erhitzen blau. (Münch. med. Wchschr. 57. 1066—67. 17/5. Jena.)

PROSKAUER.

**L. Rosenthaler und P. Görner**, *Aromatische Nitroderivate, insbesondere Nitrophenole als Alkaloidfällungsmittel.* Folgende Fällungsmittel gelangten zur Anwendung. o-, m- u. p-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol-(1), 2,4,6-Trinitrophenol-(1), 2,5,6-Trinitroresorcin, 3-Nitrokresol [ $\text{CH}_3(1)\text{OH}(4)$ ], 3,5-Dinitrokresol [ $\text{CH}_3(1)\text{OH}(4)$ ], 2,4,6-Trinitro-m-kresol, 2,4,6-Trinitrothymol, 2,4-Dinitro- $\alpha$ -naphthol, Trinitro- $\alpha$ -naphthol (F. 117°), Tetranitrophenolphthalein (Natriumsalz), Hexanitrodiphenylamin (Ammoniumsalz), Dinitro- $\alpha$ -naphtholsulfosäure (Kaliumsalz), Dinitroanthrachrysondisulfosäure (Natriumsalz). Mit folgenden Basen wurden Fällungsvers. ausgeführt: Adrenalin, Aconitin, Alypin, Antipyrin, Arecolin, Atropin, Berberin, Brucin, Chinidin, Chinin, Cinchonin, Dionin, Emetin, Eucaïn, Eumydrin, Euporphin, Heroin, Hordenin, Hydrastin, Hydrastinin, Cocain, Codein, Kaffein, Colchicin, Coniin, Morphin, Nicotin, Novocain, Pelletierin, Physostigmin, Pilocarpin, Stovain, Strychnin, Veratrin.

o-Nitrophenol und o-Nitrokresol geben keine Ndd., m-Nitrophenol und p-Nitrophenol dagegen fallen eine große Anzahl von Basen, und zwar beide die gleichen, ersteres ist empfindlicher als letzteres. — Die Dinitrophenole fällen nur die starken Basen. Dinitronaphthol fällt die Chinabasen und Strychnin. Dinitrophenol außerdem Berberin, und Dinitrokresol noch Berberin und Emetin. Diese Basen erweisen sich auch den übrigen Fällungsmitteln gegenüber als die am leichtesten fällbaren. — Dinitro- $\alpha$ -naphtholsulfosäure fällt die Chinabasen, Strychnin, Emetin, Berberin, Brucin, Veratrin, Aconitin, Alypin, Eucaïn, Euporphin, Heroin und Pelletierin. — Dinitroanthrachrysondisulfosäure fällt alle untersuchten Basen außer Antipyrin, Arecolin, Kaffein und Colchicin.

Die Trinitrophenole geben mit allen untersuchten Basen Ndd. mit Ausnahme von Kaffein, Colchicin, Coniin und auch Arecolin, das nur mit Trinitrophenolglucosin nach einiger Zeit einen Nd. gibt. Von Trinitrokresol wird Eumydrin nicht gefällt, von Trinitronaphthol nicht Antipyrin, Hordenin u. Pelletierin. Am empfindlichsten ist *Trinitrothymol*. Tetranitrophenolphthalein und Hexanitrodiphenylamin geben Ndd. mit sämtlichen Basen außer Antipyrin und Kaffein. — Viele der bei den Fällungen beobachteten Krystallbildungen sind so charakteristisch, daß sie zum Nachweis der betreffenden Alkaloide herangezogen werden können. Dazu gehören in 1. Linie die Verbb. von Arecolin, Cinchonin, Hordenin, Hydrastinin, Cocain, Coniin und Strychnin. Für *Berberin* ist es charakteristisch, daß seine Lsgg. auf Zusatz von Dinitro- $\alpha$ -naphtholsulfosäure gelatinieren. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 340 bis 358. Mai. Straßburg i. E. Pharmaz. Inst. d. Univ.)

HEIDUSCHKA.

**Quinto Fiori**, *Identitätsreaktionen des Atoxyls*. Atoxylsgg. geben kalt mit wenigen Tropfen Chlorkalklsg. eine orangerote Färbung und mit einem Überschuß davon einen kanariengelben Nd. Natriummethylarsinat und Natriumkakodylat erzeugen mit diesem Reagens keine Färbung, Antifebrin dagegen in der Wärme eine olivengrüne Färbung. — Beim Hinzufügen von  $\text{HgCl}_2$ -Lsgg. zu Atoxylsgg. entsteht ein weißer, in  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  l. Nd., Acetaldehyd und Natriumkakodylat geben mit  $\text{HgCl}_2$  keinen Nd., Dinatriummethylarsinat einen ziegelroten, in  $\text{HCl}$  und  $\text{NH}_3$  l. Nd. — Acetanilid wird durch  $\text{AgNO}_3$  nicht gefällt, die anderen 3 Stoffe geben dagegen einen weißen, in  $\text{NH}_3$  l. Nd. — Zum Nachweis des Anilins im Atoxyl kocht man dieses mit konz.  $\text{HCl}$ , verd. mit W. und gibt Chlorkalklsg. zu, es tritt Violett färbung ein. Um die Arsensäure nachzuweisen, bringt man Atoxyl mit  $\text{NaOH}$  und etwas W. zusammen, schmilzt, verascht, nimmt mit W. auf, neutralisiert mit  $\text{HNO}_3$  und fällt die Arsensäure mit  $\text{AgNO}_3$ . (Boll. Chim. Farm. **49**. 98—99. Februar 1910. [Juli 1909.] Rom. Chem. Lab. BIANCONI.) HEIDUSCHKA.

**A. Sartori**, *Über Krystallform und Technik der Herstellung von „Floreschen“ Krystallen aus Menschenpermaflecken*. Im Gegensatz zu DENNSTEDT (Die Chemie in der Rechtspflege, Akademische Verlagsgesellschaft, G. m. b. H., Leipzig) wird bemerkt, daß in der Mehrzahl der vom Vf. hergestellten Präparate FLORENCESCHE Krystalle erhalten wurden, die genau die gleiche Form mit den typischen Häminkrystallen hatten. Abbildungen von Mikrophotogrammen sind beigegefügt. Zur Gewinnung der Krystalle ist die von KIPPENBERGER empfohlene Reinigung der Spermaauszüge nicht notwendig; es genügt, das Untersuchungsmaterial mit W. zu befeuchten, nach 1—2 Stdn. auszudrücken und den Auszug zu filtrieren. (Chem.-Ztg. **34**. 513—14. 17/5. Breslau.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

**Morris Loeb und S. R. Morey**, *Analyse einiger bolivianischer Bronzen*. Proben von Bronzefunden aus der Nähe des Titicacasees zeigten einen Cu-Gehalt von 91,4—95,6%, Sn 4,5—8,9%, ferner Spuren von Fe und S. Die völlige Abwesenheit von Ag spricht für die Herkunft des Sn aus Cassiterit. Eine der Proben enthielt neben 97,43% Cu, 2,14% As, Spuren von Pb (?), Fe und wenig Schwefel. Diese Zus. läßt auf die Herstellung aus Domeykit oder einem anderen fast S-freien Kupferarsenid schließen. Die D.D. der untersuchten Proben betragen 8,18 (?) bis 8,94. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 652—53. Mai. [Februar.] New-York.) PINNER.

**U. Schoop**, *Neues Prinzip der Metallisierung*. Das Verfahren besteht darin, geschmolzene u. pulverisierte Metalle, z. B. Pb, Sn, Cu, Aluminiumbronze und Al, mit Hilfe geeigneter Gase, wie N, H oder überhitzten Wasserdampf, aus passenden Düsen unter starkem Druck auf die zu überziehenden Gegenstände zu schleudern. Das Metall tritt hierbei aus dem App. in staubig feiner Form als eine Art Nebel aus und wird mit solcher Heftigkeit gegen die Oberfläche der Objekte (Metall, Gips, Holz, Glas, Papier etc.) geschleudert, daß die Tröpfchen eine zusammenhängende feine Haut von  $\frac{1}{60}$  bis mehreren mm Dicke bilden. Die Temp. dieses Metallnebels schwankt zwischen 10 u. 60°, der Druck zwischen 20 u. 25 kg. Das Verf. kann sowohl zum Überziehen von Gegenständen mit Metall, als auch zur Herst. von Metallabzügen dienen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1044—46. [25/4.\*]) DÜSTERBEHN.

**O. Mohr**, *Chemie der Gärungsgewerbe*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1909. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 916—24. 20/5. [30/3.]) BLOCH.

**A. B. Adams**, *Die Destillation von Whisky*. Vf. gibt eine Schilderung der in Amerika üblichen Bereitungsweise dieses Getränkes, erörtert an der Hand zahlreicher Analysen und einiger Kurventafeln seine Zus. und bespricht schließlich eingehend die bei der Rektifikation erfolgenden chemischen Umsetzungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 34—42. Februar 1910. [17/11. 1909].) HELLE.

**H. Aisslinger**, *Die Verwendung von Fruchtzucker bei der Weinverbesserung*. Entgegen BARAGIOLA (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 149; C. **1910**. I. 1465; vgl. auch nachstehendes Ref.) ist Vf. der Meinung, daß die Verwendung des Fruchtzuckers nicht zu beanstanden ist. Fruchtzucker ist nicht nur reiner als Rübenzucker, er hat sich auch seit 24 Jahren in der Praxis bewährt. Auch der Preisunterschied ermäßigt sich auf ein Minimum, wenn man erwägt, um wieviel einfacher und leichter Fruchtzucker im Vergleich zu Rübenzucker zu verwenden ist. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 257—58. 23/4.) HEIDUSCHKA.

**Baragiola**, *Zur Verwendung des Fruchtzuckers bei der Weinverbesserung*. *Erwiderung* (vgl. vorst. Ref.). Die früheren Angaben des Vfs. fassen insbesondere die *Herbstverbesserung der Traubenmoste* ins Auge, und Vf. sieht trotz der Ausführungen AISSLINGERS die Verwendung von Fruchtzucker hierzu nach wie vor als unnötig, unvorteilhaft und als wahrscheinlich auch unzulässig an. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 258. 23/4. Wädenswil.) HEIDUSCHKA.

**Edw. A. Barrier**, *Flamm-, Brenn- und Explosionspunktsermittlung an Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff und Naphtha*. Die bei Anwendung von (Petroleum-) Naphtha zum Entfetten von Geweben und Metallwaren häufig auftretenden Brände und Explosionen haben es unangenehm empfinden lassen, daß bisher kein geeignetes unentzündliches Ersatzmittel gefunden worden ist. Als solches hat zwar in den letzten Jahren  $\text{CCl}_4$  eine gewisse Bedeutung erlangt, indessen wird er seines hohen Preises wegen nur in beschränktem Maße angewendet. Vf. untersuchte daher Mischungen von Naphtha und  $\text{CCl}_4$  auf ihre Brauchbarkeit. Er fand, daß Naphtha in gewissen Verhältnissen dem  $\text{CCl}_4$  zugesetzt werden kann, ohne daß Feuers- oder Explosionsgefahr zu befürchten ist, und zwar ist die Menge der zuzusetzenden Naphtha verschieden je nach ihrer D. Naphtha von 55° Bé. (D. 0,7556) bietet bei Zimmertemp. keine Explosionsgefahr, muß aber, um keine Feuersgefahr zu bieten, mindestens 30%  $\text{CCl}_4$  enthalten; Naphtha von 63° Bé. (D. 0,7251) bietet bei Zimmertemp. leichte Explosionsgefahr, wird aber praktisch gefahrlos bezüglich Brennens, wenn sie mindestens 45%  $\text{CCl}_4$  enthält. Naphtha von 70° Bé. (D. 0,6982), bezw. 76° Bé. (D. 0,6811) muß, um weder der Explosions-, noch Feuersgefahr verdächtig zu sein, mindestens mit 50—60, bezw. 60—70%  $\text{CCl}_4$  versetzt werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 16—19. Januar 1910. [2/9. 1909].) HELLE.

**Richard Kissling**, *Zum Streite um die Echtheit der Florabüste*. Es werden Ausführungen RAGNAR BERGS zu der Arbeit von PINKUS (Chem.-Ztg. **34**. 277 u. 353; C. **1910**. I. 1658) wiedergegeben, in denen diese als keineswegs beweiskräftig bezeichnet wird. Die chemischen Konstanten sind wegen der Schwankungen, denen sie unterliegen, keinesfalls geeignet, bei dieser Streitfrage eine Entscheidung zu ermöglichen, wohl aber sind dies physikalische Konstanten, insbesondere die Refraktion. (Vgl. auch KIRKBY, Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 511; C. **1910**. I. 1945.) (Chem.-Ztg. **34**. 493—94. 12/5. Bremen.) RÜHLE.

## Patente.

Kl. 12 o. Nr. 222195 vom 4/5. 1905. [23/5. 1910].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Formaldehydsulfoxylaten*. Es wurde gefunden, daß man die Alkalisalze der formaldehydschwefligen S. u. der formaldehydhydroschwefligen S. durch Zink ohne Zufügung von SS. reduzieren kann, wenn man gleichzeitig Zinksulfit, Zinkbisulfit oder die Zinksalze der formaldehydschwefligen oder -hydroschwefligen S. hinzusetzt. Die Wrkg. dieser Salze läßt sich so erklären, daß bei Anwendung z. B. eines Gemisches von formaldehydschwefligsaurem Alkali und Zinksulfit eine Umsetzung erfolgt:  $2\text{CH}_2\left\langle\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OSO}_2\text{Na} \end{array}\right. + \text{ZnSO}_3 = 2\text{CH}_2\left\langle\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OSO}_2\text{Zn} \end{array}\right. + \text{Na}_2\text{SO}_3$ , wobei formaldehydschwefligsaures Zink entsteht, welches dann durch Zink allein zu Formaldehydzinksulfoxylat reduziert werden kann. Um den in die Rk. eingeführten Schwefel nach Möglichkeit für die Sulfoxylatbildung auszunutzen, ist es in vorstehendem Falle zweckmäßig, gleichzeitig *Formaldehyd* zuzusetzen. Derselbe kann dann entweder mit weiter vorhandenem Zinksulfit direkt reduzierbares formaldehydschwefligsaures Zink oder mit Natriumsulfit (neben Natronhydrat) formaldehydschwefligsaures Natrium liefern, das sich mit dem vorhandenen *Formaldehydzinksulfoxylat* zu *Formaldehydnatriumsulfoxylat* und formaldehydschwefligsaurem Zink umsetzen kann, welches letztere dann mit Zink neue Mengen Formaldehydzinksulfoxylat zu liefern vermag. Es würde auf diese Weise theoretisch der Zusatz einer ganz geringen Menge Zinksalz genügen, um große Mengen von Formaldehydnatriumbisulfit zu reduzieren. Statt von Formaldehydnatriumbisulfit auszugehen, kann man auch Formaldehyd und neutrales Sulfit oder Formaldehydhydrosulfit anwenden. Ferner kann man an Stelle von Zinksulfit auch Zinkbisulfit oder die Zinksalze von formaldehydschwefliger S., bezw. hydroschwefliger S. anwenden. In den beiden letzteren Fällen ist ein gleichzeitiger Zusatz von Formaldehyd ohne Bedeutung, da von vornherein eine dem angewandten Schwefel entsprechende Menge Aldehyd vorhanden ist. Statt der genannten Zinksalze sind stets auch die entsprechenden Ammoniumsalze verwendbar; die Rk. erklärt sich durch das Eintreten einer der obigen Gleichung entsprechenden intermediären Umsetzung. Die Umsetzung wird in der Wärme oder in der Siedehitze ausgeführt. Soweit hierbei schwerlösliches, bezw. unl. Zinksalz der Formaldehydsulfoxylsäure entsteht, kann man zum Zwecke der Überführung desselben in l. Sulfoxylat von vornherein Alkalisulfite oder nachträglich diese, bezw. andere Zink ausfallende Alkalisalze, bezw. Alkalihydrat hinzufügen.

Kl. 12 o. Nr. 222450 vom 8/7. 1908. [24/5. 1910].

**Conrad Claessen**, Berlin, *Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Ester hydrolysiertes Cellulose*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäureanhydride bei Ggw. von saurem *Pyridinsulfat* oder dessen Homologen oder *Chinolin-sulfat* auf *Cellulose* einwirken läßt. Die erzeugten *Celluloseester* sind in W., verd. A., verd. Aceton und in Glycerin l.; dagegen unl. in reinem A. und Aceton, Ä., Bzl. und in Tetrachlorkohlenstoff. Bei Ggw. genügender Mengen eines geeigneten Lösemittels, z. B. Eg., erhält man bei der Esterifizierung klare, zähe Lsgg., die sich zu klaren Häutchen von sehr großer Festigkeit ausgießen lassen. Um die Ester in fester Form zu erhalten, fällt man sie zweckmäßig mit Alkali oder Ammoniak aus. Dieses Ausfällen ist keine Funktion des Alkalis, sondern kommt einem Aussalzen gleich. Man kann die Lsg. auch mit Aceton, Bzl. oder Tetrachlorkohlenstoff ausfällen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Acetylcellulose*.



**Kl. 18 c. Nr. 222402** vom 28/7. 1908. [24/5. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 205210 vom 6/6. 1907; C. 1909. I. 478.)

**Rudolf Schießl**, St. Pölten b. Wien, *Verfahren zur Herabminderung des Kohlenstoffgehaltes von Gußstücken aus Gußeisen*. Es wurde gefunden, daß die Einw. des Natriumhydroxyds in einer für die Praxis wesentlich vorteilhafteren u. gleich gute, wenn nicht bessere Erfolge liefernden Weise geschehen kann, wenn man die zu entkohlenden Gegenstände nicht mit fl. Natriumhydroxyd, sondern mit dampfförmigem Natriumhydroxyd behandelt. Wenn man bei der entsprechenden hohen Temp. die Gußstücke in einer Atmosphäre von Natriumhydroxyd behandelt, so tritt die Entkohlung genau in der Weise ein wie bei den älteren Verff. Man erreicht dabei den weiteren Vorteil, daß die Gußstücke vollständig rein bleiben, und infolgedessen eine nachfolgende Reinigung in Wegfall kommen kann. Der Druck innerhalb der Retorte wird auf etwa 2 Atmosphären gehalten u. durch diese Maßnahme die Einw. des Natriumhydroxyds auf die zu entkohlenden Stücke bedeutend gesteigert.

**Kl. 21 h. Nr. 222290** vom 30/10. 1908. [25/5. 1910].

**Deutsche Quarzgesellschaft m. b. H.**, Beuel b. Bonn, *Elektrischer Schmelzofen für Drehstrombetrieb, bei welchem körnige Masse als Heizwiderstand dient*. Der Schmelzofen ist dadurch gekennzeichnet, daß drei mit je einer Phase des Drehstromes verbundene und an je einen Schmelzbehälter angeschlossene, bezw. zur Aufnahme des Schmelzgutes eingerichtete Elektroden symmetrisch zur Ofenmitte u. in einiger Entfernung von der Ofenwand innerhalb der Widerstandsmasse derart zueinander angeordnet sind, daß sie die Ecken eines gleichseitigen Dreiecks bilden.

**Kl. 22 a. Nr. 222405** vom 10/5. 1908. [23/5. 1910].

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz**, Basel, *Verfahren zur Darstellung von gelben Wollfarbstoffen*. Das durch Kondensation von 2,5-Dichlorphenylhydrazin-4-sulfosäure mit Acetessigestern erhaltliche 1-o,m-Dichlor-p-sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon gibt bei der Kombination mit Diazosulfosäuren der Benzolreihe gelbe Wollfarbstoffe, welche in ihren färberischen Eigenschaften infolge der Substitution durch Chloratome im p-Sulfophenylrest des Pyrazolonderivats eine starke Verschiebung der Nuance nach Grüngelb zeigen.

**Kl. 22 b. Nr. 222206** vom 29/4. 1909. [23/5. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 220579 vom 20/2. 1909; früheres Zus.-Pat. 222 205; C. 1910. I. 2039.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthracenreihe*. Es hat sich gezeigt, daß sich auch die Halogenderivate des Phenanthrenchinons, welches als ein ringförmiges  $\alpha$ -Diketon angesehen werden kann, mit Aminoverbb. der Anthrachinonreihe kondensieren lassen. Es werden hierbei Kondensationsprod. gebildet, in welchen ein oder mehrere Anthrachinonmoleküle durch die Imidgruppe mit Phenanthrenchinon verkettet sind. So kann ein Monohalogenphenanthrenchinon mit 1 Mol. eines Aminoanthrachinons ein Kondensationsprod. liefern, welches einen Anthrachinonrest u. einen Phenanthrenchinonrest enthält, während Dihalogenphenanthrenchinon mit 1 oder 2 Mol. Aminoanthrachinon zusammentreten kann. Bei Verwendung von Diaminoanthrachinon können sowohl 1 Mol. wie auch 2 Mol. eines Halogenphenanthrenchinons reagieren. — Das Prod. aus *Monobromphenanthrenchinon* u. *1-Aminoanthrachinon* stellt in trockenem Zustand ein violettbraunes Pulver dar, in W., Alkalien und verd. SS. unl.; in konz. Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe, die beim Erwärmen mit Borsäure in Violettbraun übergeht. In den hochsd. organ.

Lösungsmitteln ist das Prod. nur swl. mit roter Farbe. — Ferner enthält die Patentschrift Beispiele für die Kondensation von *1-Aminoanthrachinon* mit *Dichlor- und Dibromphenanthrenchinon*, sowie für die Verwendung von *1,5-Diaminoanthrachinon*. — *Dibromphenanthrenchinon* (aus Phenanthrenchinon in Nitrobenzollsg. u. Brom bei 100°) krystallisiert aus Eg. in langen, goldglänzenden Nadeln, F. 388°. Das *Dichlorphenanthrenchinon* läßt sich durch Chlorieren von Phenanthrenchinon, z. B. in Nitrobenzollsg., bei 100° in Ggw. von Halogenüberträgern darstellen. Es krystallisiert aus Eg. in schönen roten Nadeln, die bei 300° noch nicht schm.

**Kl. 22f. Nr. 222203** vom 7/8. 1908. [23/5. 1910].

**Louis Simmons Hughes**, Joplin (Miss., V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung einer bleihaltigen weißen Körperfarbe*. Das Verf. zur Herst. einer bleihaltigen weißen Körperfarbe durch direkte Oxydation von mit Luft gemischten, fein gepulverten Bleierzten in der Hitze ist dadurch gekennzeichnet, daß die Oxydierung bei einer unterhalb des F. der Erzteilchen liegenden Temp. vorgenommen wird. Zweckmäßig wird die Mischung von Erz u. Luft in einem Ofen verbrannt, von dessen Wänden die Hitze abgeleitet wird, um die notwendige niedrige Temp. aufrecht zu erhalten, und in welchem die Mischung von Erz u. Luft durch eine permanente Zone einer nichtreduzierenden Flamme entzündet wird. Eine weitere Ausführungsform ist dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung von Erz und Luft durch einen senkrechten, zu ihrer Verbrennung dienenden Ofenraum nach aufwärts geführt wird, mit einer Geschwindigkeit, die nicht hinreicht, die schweren unverbrannten Erzteilchen aus dem Ofen abzuführen.

**Kl. 22f. Nr. 222291** vom 25/6. 1908. [23/5. 1910].

**John Herbert Thwaites**, Market Chambers, Peterborough (Northampton, Engl.), *Verfahren zur Herstellung von Zinksulfid*. Das Verf. zur Herst. von *Zinksulfid* aus Lsgg., die aus Pyriten, Pyritabbränden etc. erhalten werden, wobei zuerst das Eisen mit Hilfe von Zinkoxyd o. dgl. und einem Oxydationsmittel abgeschieden wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß als Oxydationsmittel ein solches verwendet wird, das, wie Luft oder Sauerstoff, keine oxydierende Wrkg. auf Kobalt ausübt, und daß sodann zu der filtrierten Fl. nach u. nach ein l. Sulfid in der Weise zugesetzt wird, daß zuerst etwa vorhandenes Kupfer oder andere Metalle der Bleigruppe als Sulfide gefällt werden, worauf nach dem Filtrieren des Nd. die Hauptmenge des Zinks als Sulfid und endlich nach dem Abfiltrieren vom Nd. Kobalt, Mangan und Nickel zusammen mit dem Rest des Zinks als Sulfide abgeschieden werden.

**Kl. 22g. Nr. 222248** vom 16/1. 1909. [20/5. 1910].

**Charles Jean-Baptiste Paiseau-Feil**, Paris, *Verfahren zur Herstellung einer Silbertinktur aus Fischschuppen und Kollodium oder anderem Cellulosefirnis, bezw. Lack*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fischschuppen vor ihrer Vermischung mit dem Kollodium oder Cellulosefirnis, bezw. Lack durch Erhitzen mit einer mit diesen Lsgg., aber nicht mit W. mischbaren Fl., deren Kp. höher liegt als 100°, entwässert werden.

**Kl. 22h. Nr. 222419** vom 1/5. 1909. [24/5. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 220493 vom 18/4. 1909; C. 1910. I. 1398.)

**Wilhelm Stadler**, Hamburg, *Verfahren, um das Gelatineren von Lösungen, die eiweißartige Körper neben Formaldehyd o. dgl. enthalten, zu verhindern*. Es wurde gefunden, daß auch freie Sulfosäuren das Gelatineren der mit Formalin versetzten Protalbinlsgg. o. dgl. eiweißhaltigen Fl. verhindern, ohne die Wrkg. des Formalins — Wasserunl. der eingetrockneten Lsg. — zu beeinträchtigen.

**Kl. 29b. Nr. 222131** vom 23/1. 1906. [19/5. 1910].

**Rudolf Linkmeyer**, St. Gilles b. Brüssel, *Apparat zur Gewinnung von Kunstfäden*. Das Wesen der Erfindung besteht darin, daß das Spinnen der Fäden — von ihrem Eigengewicht unterstützt — durch ein Fließen der Fällflüssigkeit in der Bewegungsrichtung der Fäden, die, nach abwärts gezogen, die Flüssigkeitsmasse in Strömung und Kreislauf versetzen, bewerkstelligt wird, und zwar in der Weise, daß die Fäden die Aufwärtsbewegung der Fl. nicht mitmachen. Zur Ausführung dieses Grundgedankens dient eine Vorrichtung, bestehend aus einem Gefäß, das in einen Untersatz hineinragt. Im Inneren des Gefäßes sind Röhren angeordnet, in denen die Fl. und die Fäden sich nach abwärts bewegen. Diese Röhren münden unten ebenfalls in den Ansatz; die obere Mündung dient zur Aufnahme der mit den Spinnöffnungen versehenen Mundstücke. Die ganze zirkulierende Flüssigkeitssäule wird vom Luftdruck getragen.

**Kl. 30h. Nr. 222374** vom 12/11. 1907. [25/5. 1910].

**Max Krause**, Berlin, *Verfahren zur Gewinnung eines polyvalenten Schlangengiftserums*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Vipern- und Natterngifte abwechselnd in steigenden Dosen Tieren, z. B. Kaninchen oder Eseln, in die Ohrvene oder Halsvene injiziert werden und das Blut der so behandelten Tiere auf übliche Weise auf Serum verarbeitet wird.

**Kl. 30h. Nr. 222452** vom 7/2. 1908. [25/5. 1910].

**Chemische Fabrik auf Aktien** (vorm. **E. Schering**), Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Campher in Stangen-, Faden- oder Stäbchenform beliebigen Querschnitts*. Das Verf. besteht darin, daß man Camphermasse durch mit geeigneten Mundstücken versehene Strangpressen drückt. Zur Herst. von Campher in Tabletten und anderen komprimierten Formen wird der stangen-, faden- oder stäbchenförmige Campher komprimiert.

**Kl. 30i. Nr. 222292** vom 17/12. 1908. [20/5. 1910].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung von zu Desinfektions- und Sterilisationszwecken geeigneten Stoffen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Textilstoffe mit einer Mischung von *Kolloidium* und *Formaldehyd* absplattenden Substanzen, z. B. Bariumsuperoxyd und Paraform, imprägniert. Man erhält so schwach nach Formaldehyd riechende und dieses Gas bei Zutritt von Luft- oder Atemfeuchtigkeit in noch erhöhtem Maße entwickelnde Stoffe, die man in beliebige Formen schneiden oder pressen und so zu den verschiedensten Desinfektions- und Sterilisationszwecken benutzen kann.

**Kl. 39b. Nr. 222163** vom 8/10. 1908. [19/5. 1910].

(Für die zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität der franz. Anmeldung vom 9/10. 1907 anerkannt.)

**L. V. Guilleteaun gen. Chaput**, Paris, *Verfahren zur Herstellung eines Ersatzmittels für Leder*. Das Verf. zur Herst. eines Ersatzmittels für Leder aus Faserstoffen beliebiger Herkunft und Bindemitteln, wie Dextrin, Gelatine, Balata besteht darin, daß man diesen Bestandteilen noch Gummilack zusetzt. Um eine gute Mischung des Gummilacks mit den erwähnten Bestandteilen zu erzielen, wird der Gummilack in einem Lösungsmittel wie Borax gelöst. Nachdem die einzelnen Bestandteile zu einer homogenen Mischung verarbeitet sind, wird diese nachträglich mit Formaldehyd und Bariumchlorid, Bleiacetat oder Chlorwasserstoffsäure behandelt.

**Kl. 39b. Nr. 222319** vom 22/6. 1907. [21/5. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 202133 vom 14/5. 1907; C. 1908. II. 1312.)

**Johannes Stocker** und **Feodor Lehmann**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer celluloidartigen Masse*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man einer Mischung aus Agar-Agar oder anderen aus Meeresalgen gewonnenen Gelatine-substanzen und Wachs, Ricinus- oder Mohnöl *Casein* zusetzt.

**Kl. 55b. Nr. 222302** vom 14/4. 1909. [24/5. 1910].

**Erik Ludvig Rinman**, Göteborg, *Verfahren zum Fällern der Humusstoffe mittels Kohlensäure aus Ablaugen bei der Natroncellulosefabrikation*. Die Fällung der *Humusstoffe* wird bei erhöhter Konz. der Lauge an gelösten Salzen oder Hydroxyden, eventuell unter Zusatz dieser Stoffe, ausgeführt. Um die Humusstoffe in feinkörniger Form zu fällen, wird die Temp. der Lsg. vor, während oder nach der Fällung derart erhöht, daß die Humusstoffe wl. werden. Zur Fällung der Humusstoffe können Kochsalz, sowie Ammoniumcarbonat dienen.

**Kl. 80c. Nr. 222125** vom 6/3. 1909. [19/5. 1910].

**Carl Czerny & August Deidesheimer**, G. m. b. H., Würzburg, *Verfahren und Ofen zum Brennen von Kalk und von sonstigem kohlenstoffhaltigen Gut in Gasringöfen*. Von der Luft, die durch die abkühlenden Kammern den brennenden Kammern zugeführt wird, soll ein Teil abgezweigt und durch einen besonderen, mit jeder Kammer verbindbaren Kanal unmittelbar den Gasbrennern zugeführt werden.

## Bibliographie.

**Chartier, M.**, Etude sur la production du Caoutchouc dans les Colonies Françaises. Paris 1909. 8. 162 pg.

**Duhem, P.**, Thermodynamique et Chimie. Leçons élémentaires. 2. édition, refondue et augmentée. Paris 1910. gr. in-8. 592 pg. av. 173 figures. Mark 13.

**Euler, H.**, Allgemeine Chemie der Enzyme. Wiesbaden 1910. gr. 8. VIII und 241 SS. mit 4 Figuren. Mark 7,60.

**Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden**. Herausgegeben von **E. Abderhalden**. Band III: Spezieller Teil II. 2. Hälfte. Wien 1910. Lex. 8. SS. I bis XXXII u. 479—1368 mit 413 Figuren. Mark 35.

Das jetzt vollständige Werk, 3 Bände, 1909—10. 725, 1129 u. 1400 SS. mit 1172 Figuren. Mark 122.

**Herzfeld, J.**, Das Färben und Bleichen von Baumwolle, Wolle, Seide, Leinen etc. 2., neubearbeitete Auflage. (3 Teile.) Teil III: Praxis der Färberei (10 Lieferungen). Berlin 1910. gr. 8. mit Abbildungen. — Lieferung 1. Jede Lieferung Mark 1.

Teil I u. II. 1900—05. 235 u. 400 SS. Mark 23.

**Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften**. Begründet von **J. Liebig** u. **H. Kopp**, herausgegeben von **J. Troeger** und **E. Baur**. Für 1905—08. Heft 6 u. 7. Braunschweig 1910. gr. 8. SS. 1201—1680.