

Apparate.

J. D. Rose, *Eine regulierbare automatische Bürette* (vgl. Fig. 1). Die Bürette besteht aus 2 zylindrischen Gefäßen *A* und *B*, welche durch einen Vierweghahn *D* mit dem Füll- und Abflußrohr in Verbindung stehen. Das eine Ende einer Hahnbohrung ist um 90° von dem anderen entfernt, dies wieder um 90° von dem ersten der anderen Bohrung, so daß durch eine Vierteldrehung des Hahnes die Verbindung der Gefäße *A* und *B* mit dem Füll-, bezw. Abflußrohr umgekehrt werden kann, und das eine Gefäß sich während der Entleerung des anderen füllt. Zur Regulierung der Menge der einströmenden Fl. dienen die Schwimmer *C*, deren Boden mit Hg bedeckt ist, welches die Verbindung von *A* und *B* mit der Außenluft abschneidet, wenn die Fl. die gewünschte Höhe erreicht hat. Durch Herausziehen der Röhren *E* kann man den App. auf jede beliebige Flüssigkeitsmenge einstellen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 703—4. Mai. Univ. of California. Cereal Lab.) PINNER.

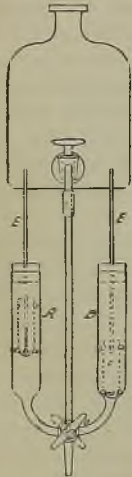


Fig. 1.

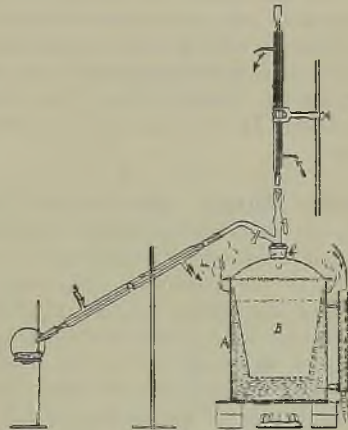


Fig. 2.

W. H. Warren, *Ein Apparat zur Darstellung von absolutem Alkohol*. Vf. empfiehlt den in Fig. 2 abgebildeten App., dessen Anwendung ohne weiteres ersichtlich ist. Der äußere (Kupfer-) Kessel *A* hat einen Durchmesser von 28 cm, eine Höhe von 30 cm und ist innen verzinkt. Die Bodenplatte ist außen durch ein Eisenblech verstärkt. Der innere Kessel *B* besteht gleichfalls aus Kupfer und ist nur bei *b*₁ (zur Einführung des gebrannten Kalks und des A.) zu öffnen. Sein Durchmesser beträgt 24, seine Höhe 28 cm (bis zum Flansch), er faßt ca. 9 l A.

Der Durchmesser der Öffnung b_1 beträgt 57 mm. Die Bohrungen der Hähne c_3 und c_4 müssen ebensoweit sein wie die Röhren (15 mm). Zur Verbindung werden Gummistopfen benutzt. — Eine Reihe von Verss. mit diesem App. ergab, daß man nach 2-stdg. Kochen mit überschüssigem CaO unter Rückfluß einen A. von 99,77% erzielt. Durch Stehenlassen über CaO oder 5—6-stdg. Kochen kann man A. von 99,87% erhalten. Die Ausbeute läßt sich verbessern, wenn man 2 mal unter Zusatz von wenig mehr als der theoretischen Menge CaO destilliert, doch erhält man dann weniger hochprozentigen A. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 698—702. Mai. St. Louis, Mo. Washington Univ. Medical School.)

PINNER.

S. Gutmann, *Eine neue Rührvorrichtung*. Der Vf. beschreibt und skizziert einen *Rührer für enghalsige Gefäße* oder für den Fall des Durchrührens von Fl. mit Niederschlägen. Das Wesentliche des App. sind Glasketten am Rührstab, welche sich im Ruhezustand ziemlich glatt an den Rührer anlegen und nach dem Einbringen durch den engen Hals ausdehnen. Die untersten Ketten schleifen zum Aufrühren des Nd. am Boden. — Zu beziehen von A. EBERHARD vorm. R. NIPPE, Berlin NW. 40. (Chem.-Ztg. **34**. 637. 18/6. Berlin.)

BLOCH.

A. Tschernyschew, *Absoluter Spannungsmesser für Spannungen von 10 000 bis 180 000 Volt*. Der Vf. konstruiert eine elektrostatische Wage, bei der als Isolator zwischen den sich anziehenden Teilen auf 10 Atmosphären komprimierte Luft verwendet wird. Die gesuchte Spannung ist gleich einer Apparatkonstante mal der Intensität des ausbalanzierenden Stromes, der durch die beiden Spulen geschickt werden muß, damit deren magnetische Anziehung der elektrostatischen der beiden Scheiben gleich ist. Wegen der technischen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. Das Instrument ist ohne neue Graduierung für Wechsel und für Gleichstrom brauchbar. Für das Gebiet 100 000—180 000 Volt gab es bisher keinen absol. Spannungsmesser. Da die sich anziehenden Teile nur 2 cm voneinander entfernt sind, ist der App. recht empfindlich. So können 25 000 Volt auf ca. 0,3% genau bestimmt werden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. Physik. Teil. 161—66. 9/6.; Physikal. Ztschr. **11**. 445—48. 15/5. [10,4.] St. Petersburg. Elektrotechn. Inst. d. Polytechn. Inst.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Rinaldo Binaghi, *Eine einfache Dialysatorform, um Eisen in kolloidalem Zustande aus Wasserleitungswasser abzuscheiden*. Der App. besteht aus einer Trommel mit 2 tierischen Membranen, die durch Haarnetze geschützt sind. Durch einen Hahn ist die Trommel mittels eines Schlauches mit der Wasserleitung verbunden. Der ganze App. befindet sich in einem Gefäß mit destilliertem W., das beständig erneuert wird. Die Vorteile des App. sind folgende: 1. Leichte u. schnelle Trennung der Krystalloide von den Kolloiden. — 2. Beständige Bewegung der Kolloide. — 3. Dialyse der Fl. unter Druck. — 4. Beständige Erneuerung der dialysierten Fl. — 5. Vermeidung der Berührung der dialysierenden Fl. mit der Luft. (Staz. sperim. agrar. ital. **43**. 256—59. [Dez. 1909.] Cagliari. Hygien. Inst. d. Kgl. Univ.)

HEIDUSCHKA.

Allgemeine und physikalische Chemie.

R. D. Kleeman, *Über die Natur der Attraktionskräfte zwischen Atomen und Molekeln*. In früheren Arbeiten hat der Vf. Beziehungen zwischen der Oberflächenspannung und anderen physikalischen Eigenschaften erörtert und gezeigt, daß gewisse Funktionen derselben additive Eigenschaften der die Molekel bildenden

Atome sind (Philos. Magazine [6] 18. 901; C. 1910. I. 401). Er findet nunmehr, daß diese Atomkonstanten der Wurzel aus dem Molekulargewicht u. der maximalen Wertigkeit des betreffenden Atoms gleich sind, wenn man mit I. TRAUBE z. B. die Maximalvalenz des Jods = 13, die des Broms = 10 setzt etc. (Physikal. Ztschr. 10. 667; C. 1909. II. 1517). Die empirisch bestätigten Gleichungen lassen sich durch Molekularanziehung erklären, wenn man annimmt, daß die zwischen den Molekeln wirksamen Kräfte der 5. Potenz ihres Abstandes umgekehrt proportional sind (MAXWELL). Auch die chemische Affinität wird durch diese Anziehungskraft bedingt. Es läßt sich ausrechnen, daß die Anziehungskraft zweier Wasserstoffatome in molekularem Abstände viel größer ist als die Gravitationskraft, die die Wasserstoffatome in diesem Abstände aufeinander ausüben, jedoch wesentlich kleiner als die elektrische Anziehungskraft zweier ungleichnamiger Quanten in gleichem Abstände.

Wendet man das Attraktionsgesetz auf den *Durchgang von α -Teilchen durch Gase an*, so ergibt sich das empirisch bestätigte Gesetz, daß der Wirkungsbereich der α -Strahlen umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht des Gases ist. Ferner zeigt sich, daß nur ein relativ geringer Bruchteil der Gesamtenergie eines α -Teilchens zur Ionisation ausgenutzt wird.

Aus den Grundvorstellungen des Vf. läßt sich ferner ein Wert für den *Minimalabstand zweier Molekeln ableiten, nämlich für H_2 $1,34 \cdot 10^{-8}$ cm*, in Übereinstimmung mit anderen Arten zur Berechnung des Molekulardurchmessers. Die Dimensionen der Atome in der Molekel sind wahrscheinlich bedeutend kleiner. Vielleicht tritt bei der Bildung der Molekel eine Kompression der Atome ein. (Philos. Magazine [6] 19. 783—809. Mai. 11/2. Cambridge.) SACKUR.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte in quaternären Systemen. IV. Das System Wasser-Äthylalkohol-Natriumchlorid-Natriumsulfat*. (Gemeinsam mit Frl. W. C. de Baat.) — *V. Das System Natriumoxyd-Bariumoxyd-Salzsäure-Wasser*. — *VI. Das System Kupfersulfat-Kupferchlorid-Ammoniumsulfat-Ammoniumchlorid-Wasser*. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 15. 80—125. — C. 1909. II. 1622; 1910. I. 9. 88.) GROSCHUFF.

J. D. Van der Waals, *Beiträge zur Theorie der binären Mischungen*. (Vgl. Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 17; 14. 181. 339; C. 1908. II. 1758; 1909. II. 1188; 1910. I. 400.) Forts. der mathematischen Betrachtungen über die ψ -Fläche. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 15. 126—60.) GROSCHUFF.

Ph. Kohnstamm und **J. Chr. Reeders**, *Über die Kondensationserscheinungen, welche sich bei den Mischungen von Kohlensäure und Urethan zeigen*. Nach Verss. von BÜCHNER (Diss. Amsterdam 1905) und den der Vf. zeigen Gemische von Kohlensäure mit 4% Urethan im fl. Zustand Schichtenbildung. Da der zugehörige Dreiphasendruck (bei gleicher Temp.) kleiner ist als der Sättigungsdruck von fl. CO_2 , wäre in diesem System nach den theoretischen Betrachtungen von VAN DER WAALS (s. vorst. Ref.) die Erscheinung der doppelten rückläufigen Kondensation möglich. Vf. teilen Dreiphasendruckmessungen im CAILLETETSchen Rohr für Gemische mit 4,2—0,375% Urethan mit; kritischer Lösungspunkt bei 83,15 kg/qcm (maximaler Dreiphasendruck), 37,3° und einer Konzentration zwischen 1 und 2,45% Urethan. Die retrograde Kondensation der einen Schicht ließ sich deutlich beobachten; die doppelte retrograde Kondensation ist erst bei so kleinen Urethan-konzentrationen zu erwarten, daß die Beobachtung infolge der geringen Menge der einen fl. Phase unsicher wird. (Archives néerland. sc. et nat. [2] 15. 161—70. Amsterdam. Physik. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

S. C. Laws, *Die Widerstandsänderung von Metallen in einem magnetischen Felde bei verschiedenen Temperaturen.* Es ist bekannt, daß der elektrische Widerstand von Metallen sich in einem magnetischen Felde ändert; doch ist dieser Effekt mit Ausnahme des Wismuts meist sehr klein. Bei diesem Metall ist die Widerstandsänderung besonders bei tiefen Temperaturen beträchtlich. (FLEMING und DEWAR, Proc. Royal Soc. London 60. 1896.) Nach der Elektronentheorie ist anzunehmen, daß der Effekt bei allen Metallen durch Temperaturenniedrigung begünstigt wird, da die freie Weglänge der Elektronen mit sinkender Temp. steigt. Aus diesem Grunde hat der Vf. den Widerstand von *Cadmium*, *Zink* u. *Graphit* bei verschiedenen Temp. und Feldstärken möglichst genau nach der Brückenmethode bestimmt. Besonderes Interesse verdienen die Verss. mit Graphit, dessen Widerstand im Gegensatz zu den Metallen einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzt. Die Verss. ergaben, daß bei allen 3 Stoffen die prozentische Änderung des Widerstandes bei konstanter Temp. dem Quadrat der magnetischen Feldstärke proportional ist, d. h. $\frac{dw}{w} = k \cdot H^2$. Bei Zink u. Cadmium ist der Proportionalitätsfaktor k bei der Temp. der fl. Luft etwa 20mal so groß wie bei gewöhnlicher Temp., bei Graphit dagegen nur 3mal so groß. Die prozentische Änderung des Widerstandes $\frac{dw}{w}$ beträgt bei Zimmertemp. für Graphit etwa 1% in einem Felde von 11000 e. g. s.-Einheiten. Dieser Betrag ist viel größer als bei irgend einem anderen nicht magnetischen Metall mit Ausnahme des Wismuts. (Philos. Magazine [6] 19. 685—99. Mai. [31/1.] Technical Institute. Loughborough.) SACKUR.

M. Le Blanc, *Die elektromotorischen Kräfte der Polarisation und ihre Messung mit Hilfe des Oszillographen.* Mit Hilfe des Oszillographen kann man Stromspannungskurven aufnehmen, die in jedem Augenblick Spannung und Stromstärke angeben. Es ergab sich beim Stromdurchgang durch sogen. reversible *Oxydations- und Reduktionsketten* stets eine merkliche Polarisation, trotz genügender Ionenkonzentration, die eine Unpolarisierbarkeit garantieren sollte. Auch *Kupfer-* und *Silberelektroden*, die in Lsgg. ihrer Salze tauchen, sind keineswegs unpolarisierbar, nur bei *Blei* und *Quecksilber* in Nitratlsgg. wurde keine Polarisation festgestellt. Die Stärke der Polarisation ist von der Temp., Konzentration, Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche und vom Gehalt der Lsg. an Fremdstoffen abhängig. Insbesondere üben *Strychnin*, *Gelatine* etc. eine starke Giftwrkg. aus.

Zur Erklärung dieser Erscheinungen muß angenommen werden, daß der *Elektrodenvorgang* nicht in einer einfachen Ladungsaufnahme oder -abgabe besteht, sondern mit einer zeitlich langsam verlaufenden Rk. verknüpft ist. Vielleicht besteht diese in der Hydratation der Ionen. Entladung positiver Ionen u. B. negativer Ionen z. B. können an der Kathode gleichzeitig auftreten, und es ist eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit, welcher Vorgang überwiegt. Im Lichte dieser Auffassung verlieren die sogenannten *Passivitätsphänomene* ihre Besonderheit; sie sind nur quantitativ von anderen Polarisationserscheinungen dadurch gekennzeichnet, daß die ausgeschiedenen Radikale oder ihre Zersetzungsprodd. sichtbar werden. In das Gebiet der *Passivität* fallen daher fast alle Elektrodenvorgänge, nicht nur solche, an denen sauerstoffhaltige Anionen teilnehmen. (Abhandlungen der Deutschen Bunsengesellschaft Nr. 3. 1—79; Ztschr. f. Elektrochem. 16. 33—34. 1/1.)

SACKUR.

A. A. Noyes, **Yogoro Kato** und **R. B. Sosman**, *Die Hydrolyse von Ammoniumacetat und die Ionisation von Wasser bei hohen Temperaturen.* (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 1—24. 24/5. — C. 1910. I. 1671.)

LEIMBACH.

A. Wehnelt und J. Franck. *Über Beziehungen zwischen Faradayschem Gesetz und Gasentladungen.* Bei kleinen Drucken ist die Masse der negativen Ladungsträger (Elektronen) gegen die der positiven (Atome u. Moleküle) zu vernachlässigen, und man müßte den Abtransport von Gas in geringen Druckunterschieden wahrnehmen können. Verss. von STARK (BOLZMANN-Festschrift 1904) deuten auf die Meßbarkeit der entstehenden Druckunterschiede hin. Um von der Gasabsorption an der Kathode unabhängig zu sein, machen die Vff. den Kathodenraum sehr groß und verbinden ihn durch eine enge Kapillare mit einem sehr kleinen Anodenraum, dessen *Druckänderung* nach einem sinnreichen Verf. *schnell und genau gemessen* wird. Bekanntlich ist ein *Hitzdrahtinstrument* sehr empfindlich gegen Druckänderungen im umgebenden Gase. So wird der Widerstand eines feinen, von einem Hilfsstrom durchflossenen Pt-Drahtes in einem Ansatz zum Anodenraum so abgeglichen, daß das empfindliche Galvanometer in der Brückenschaltung stromlos ist. Der App. wird mit einem empfindlichen Mc LEOD-Manometer geeicht: man kann leicht für 10^{-6} mm Druckänderung einen Galvanometeraus Schlag von 1 mm erhalten!

Die Druckänderung bei jedem Vers. wird 1 Min. lang alle 10 Sekunden gemessen, zum Schluß wird in derselben Weise mit dem Mc Leod geeicht. Die pro Sekunde für 1 mm Druckdifferenz durch die Capillare fließende Gasmenge wird bestimmt und in ziemlich guter Übereinstimmung mit der Formel von KNUDSEN (Ann. der Physik [4] 28. 75; C. 1909. I. 713) gefunden.

Bei den Verss. stört natürlich jede Absorption an der Anode, ein Vorgang, über den wenig bekannt ist. Doch hört der Einfluß der Anodenabsorption bald auf. Der Effekt des Massentransportes von der Anode fort macht sich von einem Druck von 0,136 mm abwärts an deutlich bemerkbar und wird bald konstant, d. h. vom Druck in den weitesten Grenzen unabhängig, dem Strom direkt proportional und vom Elektrodenmaterial ebenfalls unabhängig. In Luft und Stickstoff werden die gleichen Werte gefunden. Diesen Befund erklären die Vff. damit, daß von jenem Druck an die negativen Ionen aufhören, Gasatome mitzunehmen, sondern als freie Elektronen laufen. Die Vff. finden, daß, wenn 1 Amp. 1 Sekunde lang durch das Rohr fließt, die transportierte Gasmenge im Mittel $27,6 \frac{\text{Druck} \times \text{Volumen}}{\text{Strom} \times \text{Zeit}}$

ist, entsprechend $0,815 \times 10^{15}$ Molekeln. Nimmt man das FARADAYSche Gesetz als gültig an und berechnet jene Zahl, so findet man eine viermal größere; d. h. etwa der vierte Teil der *Ionisation* findet im *Anodenraum* statt, dreiviertel im *Kathodenraum*.

Die Anodenabsorption und ihr schnelles Abklingen, auch bei den angewandten kleinen Drucken, werden plausibel gemacht. Weitere Folgerungen aus der Anschauungsweise der Vff. werden experimentell nachgeprüft. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 12. 444—56. 30. 5. [13. 5.*] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. Kamerlingh Onnes und Albert Perrier, *Untersuchungen über die Magnetisierbarkeit von flüssigem und festem Sauerstoff.* CURIE hat bei gasförmigen Stoffen zwischen 20 und 450° gefunden, daß die spezifische Suszeptibilität (Magnetisierbarkeit für $H = 1$ per Gramm) der absoluten Temp. umgekehrt proportional ist, und FLEMING u. DEWAR (Proc. Royal Soc. London 63. 311) haben aus ihren Messungen der Suszeptibilität des fl. Sauerstoffs bei seinem Kp. geschlossen, daß das CURIESche Gesetz noch bei -183° gilt. Die Unterss. der Vff. an fl. u. festem Sauerstoff lehren, daß das nicht der Fall ist, daß vielmehr bei niederen Temp. die spezifische Suszeptibilität χ der Quadratwurzel aus der absoluten Temp. umgekehrt proportional ist. Bei der absoluten Temp. T ist die Suszeptibilität des

fl. O_2 : $\chi_{liq} = \frac{2284}{\sqrt{T}} \cdot 10^{-6}$, des festen O_2 : $\chi_{sol} = \frac{1690}{\sqrt{T}} \cdot 10^{-6}$. Zwischen -183°

u. 0° scheint das CURIESCHE Gesetz allmählich in die neue Beziehung überzugehen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 937—73. 12/5.)

LEIMBACH.

W. H. Idzerda, *Zur Theorie des latenten Bildes*. Polemik gegen TRIVELLI u. SCHAUM (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 394. 397; C. 1909. II. 1833) und Begründung eines Prioritätsanspruches betreffs Erklärung des HERSCHEL'SCHEN Effektes. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 234—35. April. [März.] s'Gravenhage.)

SACKUR.

Karl Schaum, *Zur Theorie des latenten Bildes*. Antwort an W. H. Idzerda. (Vgl. vorst. Ref.) Die Behauptungen IDZEDAS werden mit Entschiedenheit zurückgewiesen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 235—36. April.)

SACKUR.

E. Marsden, *Die von den α - und β -Strahlen erzeugte Phosphoreszenz*. (Vgl. folgendes Ref.) Der Vf. untersuchte die Phosphoreszenz, die α - u. β -Strahlen auf Zinksulfid, Willemit und Bariumplatinocyanür hervorrufen. Um die Einw. eines andauernden Bombardements von α -Teilchen auf Zinksulfid in bezug auf Zahl und Intensität der Szintillationen quantitativ zu studieren, wurden die von einem Standardpräparat (Polonium) erzeugten Lichtblitze vor und nach mehrstündiger Bestrahlung mit α -Strahlen aus Radiumemanation gezählt. Sowohl die Intensität als auch die pro Minute beobachtete Zahl der Szintillationen hatte abgenommen. Das Leuchtvermögen des Zinksulfids erwies sich an den vorher von α -Teilchen getroffenen Stellen kleiner als an den nicht getroffenen. Photometrische Vergleiche ergaben, daß zunächst während der ersten 3 Stdn. eine Steigerung der Luminescenz stattfindet (bis sich die Gleichgewichtsmengen an Ra A und Ra C gebildet haben); darauf tritt eine Abnahme ein, die schneller erfolgt als die der Emanation. Auch die Farbe des Zinksulfids wird bei längerer Exponierung verändert; ebenso nimmt seine Empfindlichkeit gegen Licht ab. Man darf daher wohl annehmen, daß eine chemische Veränderung mit dem ZnS vorgeht. Bei 100° ist das Leuchtvermögen um ca. 6% geringer als bei 15° . Im allgemeinen nimmt es mit zunehmender Temp. ab. Bei der Temp. von festem CO_2 oder fl. Luft konnte eine deutliche Abnahme der Helligkeit nicht beobachtet werden. Unter dem Einfluß von Infrarot wird die Luminescenz um 5% geringer. Mit zunehmender Abnahme der Leuchtfähigkeit schien die Farbe des Leuchtens sich etwas nach Blau hin zu verändern. Eine deutliche Verschiebung des Maximums ließ sich aber in dem visuell aufgenommenen Spektrum nicht feststellen; doch zeigten die photographischen Aufnahmen eine allmähliche für die Bande von größerer Wellenlänge ausgesprochenere Abnahme der Intensität.

Nach der Differentialcalorimetermethode konnte festgestellt werden, welcher Teil der gesamten Energie der α -Teilchen als Lichtenergie der Szintillationen erscheint. Der erhaltene Wert, 1,5%, ist wahrscheinlich zu niedrig, da Lichtabsorption beim Durchgang durch die ZnS-Schicht stattfindet.

Die Abnahme der Luminescenz von Willemit erwies sich unter den gleichen Bedingungen als nicht so groß wie beim ZnS. So war z. B. in einem Falle, bei dem ein anfängliches Bombardement von $1,3 \times 10^8$ α -Teilchen pro qcm u. Sekunde stattfand, die Luminescenzabnahme praktisch die gleiche wie die für ZnS mit einem Bombardement von 4×10^7 α -Teilchen pro qcm und Sekunde. — Für Bariumplatinocyanür hat die „Ermüdungskurve“ eine ähnliche Form wie für ZnS und

Willemit, nur ist hier das Verhältnis, in dem Luminescenz u. Emanation abnehmen, größer. Bei einem Bombardement von 5×10^7 α -Teilchen pro qcm und Sekunde nahm die Luminescenz in 8 Min. auf ihren halben Wert ab. Die Krystalle von Ba-Pt-Cyanür bekamen unter der Wrkg. der α -Teilchen eine rotbraune Farbe, die aber bei Anwendung von Wärme der ursprünglichen gelben Farbe wieder Platz machte, während gleichzeitig die Phosphorescenzfähigkeit sich erneuerte.

Von den Verss. mit β -Strahlen sei folgendes erwähnt: Entfernt man, nachdem die β -Strahlenluminescenz auf ZnS ihr Maximum erreicht hat, die Quelle der β -Strahlen, so hört das Leuchten nicht sofort auf, sondern fällt innerhalb ca. 20 Min. auf einen unmerklichen Betrag. Infrarotes Licht verursacht eine Abnahme der Luminescenz um 20%; unterbricht man die Bestrahlung mit Infrarot, so stellt sich das ursprüngliche Leuchtvermögen wieder ein. Die Abnahme der Luminescenz durch β -Strahlen erfolgt nach Eintreten des Maximums rascher als die Abnahme der Emanation. Diese Abnahme ist jedoch weniger deutlich als für α -Strahlenluminescenz. Ähnliche Resultate ergaben die Verss. mit Willemit u. Ba-Pt-Cyanür. Die durch α - und β -Strahlen hervorgerufene Phosphorescenz und die Photoluminescenz zeigen gewisse Ähnlichkeiten, die im Original eingehender behandelt werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **83**. 548—61. 11/5. [17/2.*] Manchester. Phys. Lab. d. Univ.) BUGGE.

E. Rutherford, *Theorie der in gewissen Substanzen durch α -Strahlen erzeugten Luminescenz.* (Vgl. vorsteh. Ref.) Wie MARSDEN gezeigt hat, gibt reines Zinksulfid unter dem Einfluß von α -Strahlen keine Szintillationen; diese treten nur dann auf, wenn dem ZnS gewisse Verunreinigungen zugesetzt sind (ca. 1%). Wahrscheinlich gibt nur ein kleiner Teil der Gesamtzahl der Moleküle zu Szintillationen Anlaß. Diese aktiven Zentren sind gleichförmig unter den inaktiven Molekülen verteilt. Eine Szintillation ist zurückzuführen auf die Dissoziation einer Anzahl von aktiven Zentren, die auf dem Wege eines α -Teilchens liegen. Jeder aktive Zentrum sendet bei der Dissoziation Licht aus und verliert damit die Fähigkeit, bei erneutem Auftreffen eines α -Teilchens Licht zu produzieren. Durch anhaltendes Bombardement mit α -Teilchen wird erreicht, daß die aktiven Zentren allmählich zerstört werden. Mit diesen Anschauungen stehen, wie hier nicht weiter ausgeführt werden kann, die Ergebnisse der Verss. von MARSDEN im Einklang. Jedenfalls ist die Ansicht unhaltbar, daß die Szintillationen des ZnS eine Folge mechanischer Zerspaltung kleiner Krystalle sind. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **83**. 561—72. 11/5. [17/2.*] Manchester. Univ.) BUGGE.

E. Gehrcke und **O. Reichenheim**, *Bemerkung zu unserer Mitteilung: Das magnetische Spektrum und das Dopplerspektrum der Kanalstrahlen.* Vgl. S. 5. Die Ablenkungen verhalten sich nicht wie $1 : \sqrt{2} : \sqrt{16}$, sondern wie $1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{16}}$, bzw. $1 : \frac{1}{\sqrt{2}} : \frac{1}{\sqrt{4}}$. Die Vf. setzen ferner ihre Ergebnisse mit denen von W. WIEN (S. 4) in Beziehung. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 490. 15/6. [31/5.] Charlottenburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. Auwers und **W. A. Roth**, *Thermochemische Untersuchungen. I. Über Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungswärme ungesättigter Verbindungen.* Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1063; C. **1910**. I. 1716. Über die Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und Konstitution ist noch verhältnismäßig wenig bekannt, und die Verbrennungswärme ist noch nicht oft zu Konstitutionsbestim-

mungen herangezogen. Die bisher bekannten Tatsachen werden zusammengestellt. Neuerdings wird die calorimetrische Bombe des öfteren benutzt werden, um die Energiemengen zu bestimmen, die bei Bestrahlung aufgenommen sind.

Bei Isomeren unterscheiden sich die Verbrennungswärmen meist nur so wenig, daß sehr genaue Bestst. erforderlich sind. Sichere Grundlagen haben aber die Arbeiten von E. FISCHER u. WREDE geliefert. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 129; C. 1908. I. 932.)

Da die *konjugierten Doppelbindungen* optisch eine besondere Stellung einnehmen, ist es von Interesse, nachzuforschen, ob sich die Konjugation auch thermisch bemerkbar macht. Nach den bisher vorliegenden Bestst., meist von STOHMANN und seinen Mitarbeitern, scheint das der Fall zu sein. So ist die Verbrennungswärme der labilen Propenyl-derivate 0,5—0,8%, höher als die der stabilen Allyl-derivate. Ähnliches ergibt sich beim Vergleich von Diphenyl, Diphenylmethan, Dibenzyl- oder m-Toluyl- und Phenyllessigsäure. *Phenyllessigsäure*, *o-Toluylsäure* u. *m-Toluylsäure* werden von den Vf. neu verbrannt u. gefunden, daß die Differenz zwischen den beiden Toluylsäuren einerseits und der Phenyllessigsäure andererseits 0,9% beträgt, in der Richtung, daß der Körper ohne Konjugation der labilere ist.

Bei den *Verbrennungswärmen fester Körper* ist zu betonen, daß ein Vergleich ohne Kenntnis der *Schmelzwärmen* unsicher ist. Schmelzwärmen aber sind wenig bekannt. (LIEBIGS Ann. 373. 239—48. 3/6. [6/4.] Greifswald. Chemisches Institut.)

W. A. ROTH-Greifswald.

W. A. Roth, *Thermochemische Untersuchungen*. II. *Eichung des Verbrennungscalorimeters und Arbeitsweise*. (Vgl. das vorstehende und das nachfolgende Referat.) Für viele Zwecke genügt die Genauigkeit, die man bei sorgfältiger Arbeit mit einem guten BECKMANNschen Thermometer erzielen kann, da manche Präparate kaum schärfer als auf 1‰ definiert sind. Auf die Eichung ist die allergrößte Sorgfalt zu verwenden, damit die calorimetrischen Resultate mit denen anderer Forscher vergleichbar sind. Der Vf. benutzt bei den beschriebenen Verbrennungen eine Bombe nach LANGBEIN-HUGERSHOFF, die er elektrisch und thermisch (mit Benzoesäure, Rohrzucker und Naphthalin) eicht. Der aus der Trägheit des Quecksilberthermometers resultierende Fehler ist zu vernachlässigen. Benutzt man ein BECKMANNsches Thermometer und ein Calorimeter, bei dem der Wasserwert der Metallteile ca. $\frac{1}{6}$ des Gesamtwasserwertes ist, so ist der Wasserwert von der Temperatur unabhängig; beim Arbeiten mit einem Platinthermometer oder einem Quecksilberthermometer mit konstanter Füllung müßte man eventuell eine Korrektur anbringen.

Ein einfaches rechnerisches Schema für die Berücksichtigung des *Wärmeaustausches mit der Umgebung* wird angegeben und gezeigt, daß die schnelle und einfache *Korrektur* genügend genau ist.

Moderne, genau bestimmte Wärmetönungen dürfen nur dann in Cal. angegeben werden, wenn der benutzte Wert für das mechanische Wärmeäquivalent angegeben wird, da dieser Wert — der elektrischen Eichung wegen — in allen Zahlen steckt, und der Umrechnungsfaktor um mehrere Promille verschieden angegeben wird. Der Vf. rechnet mit 4,189. Legt man die von E. FISCHER und WREDE angegebenen Verbrennungswärmen für die Eichsubstanzen Rohrzucker u. Benzoesäure zugrunde, so ergibt sich aus den thermischen und elektrischen Eichungen für das *Naphthalin* eine Verbrennungswärme von 9643,3 cal. *Naphthalin* ist die am bequemsten zu handhabende *Eichsubstanz*.

Die Resultate der Eichungen werden eingehend diskutiert. Zur elektrischen Eichung wird ein auf Glimmer gewickelter u. durch Wasserglas-Kreide geschützter Konstantanwiderstand in der Bombe angebracht. Der Mittelwert aller Eichungen (2623 g W. pro Grad Celsius) dürfte nach der Schätzung der Abweichungen der

Einzelwerte vom Mittel um höchstens 1⁰/₀₀ unsicher sein, eine Genauigkeit, die für die Unters. labiler Substanzen ausreicht. (LIEBIGS Ann. **373**. 249—66. 3/6. [6/4.] Greifswald. Chem. Inst. Phys.-chem. Abt.) W. A. ROTH-Greifswald.

K. Auwers, W. A. Roth und F. Eisenlohr, *Thermochemische Untersuchungen*.

III. *Verbrennungswärmen von Terpenen und Styrolen*. (Vgl. vorst. Referate.) Meist wird jede Substanz mehrmals untersucht u. vor jeder Verbrennung neu gereinigt; denn Beimengungen, die optisch nicht mehr stören, können die Verbrennungswärme deutlich beeinflussen.

Die Resultate werden in kg-Joule und in kg-cal. wiedergegeben, wobei das mechanische Wärmeäquivalent zu 4,189 angenommen wird. Auf den luftleeren Raum werden die Substanzmengen nicht reduziert. Wo die *Molekularrefraktion* und *Dispersion* für das Präparat nicht an anderem Ort publiziert sind, werden sie angegeben.

Folgende *molekulare Verbrennungswärmen* in kg-cal. werden bei den Terpenen [meist von SCHIMMEL & Co.] gefunden: *d-Limonen* 1466₈ [Molekularrefraktion und Dispersion ist die theoretische]; *Dipenten* 1462₁₃; *Sylvestren* [Exaltation der Molekularrefraktion u. Dispersion 0,09] 1464₂; *α-Phellandren* 1434₁₈; *Carvenen* (SEMMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4478; **42**. 523; C. **1909**. I. 291. 749) 1424₃₂; *α-Terpinen* (AUWERS u. v. D. HEYDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2404; C. **1909**. II. 706) 1428₁₁; *d-α-Pinen* [Molekularrefraktion C und D um ca. 0,5 erhöht, Dispersion fast theoretisch] 1469₁₁; *l-α-Pinen* [optisch ebenso] 1467₁₆; *Camphen* fest 1467₁₁; *Sabinen* [M_α und M_D 1,3—1,6 zu hoch, Dispersion 0,25 zu hoch] 1475₁₁; *Fenchon* inhomogen.

Die älteren Zahlen für die Verbrennungswärmen der Terpene schwanken, wohl weil die Präparate weniger homogen waren; so niedrige Werte wie für die von den Vf. für die Terpene mit konjugierten Doppelbindungen gefundenen [1424 bis 1428] finden sich in der Literatur noch nicht. Zum Vergleich werden die Werte mit den für die Terpene mit nichtkonjugierten Doppelbindungen (im Mittel 1464) verglichen und die Abweichungen von der theoretischen Molekularrefraktion (N_{Linie}) u. Dispersion (M_γ—M_α) daneben gesetzt. Die Terpene mit einer *Konjugation* haben eine erheblich *niedrigere Verbrennungswärme* als die, welche keine konjugierten Doppelbindungen enthalten. Die Differenzen betragen 2,6—2,7⁰/₀ mehr als je bisher beobachtet, weil das ganze Molekül bei der Verschiebung der Bindungsverhältnisse geändert wird. Hier könnte man also gewisse Konstitutionsfragen calorimetrisch entscheiden. Die thermischen und die optischen Abweichungen besitzen entgegengesetztes Vorzeichen, gehen aber ungefähr parallel. Dispersionsbest. leisten mehr als thermische. Vielleicht ist die calorimetrische Best. indessen da der optischen überlegen, wo „Störungen der Konjugation“ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 806; C. **1910**. I. 1607) die Exaltation der Molekularrefraktion erheblich schwächen (cf. Phellandren). Die Verbrennungswärmen von Carvenen u. α-Terpinen sprechen für die Identität beider Körper. Bei den *bicyclischen Terpenen* besteht kein Parallelismus zwischen thermischen u. optischen Daten. Ein Vierring beeinflußt im Pinen die Molekularrefraktion stark, die Verbrennungswärme nicht, hingegen ist es nicht ausgeschlossen, daß eine *semicyclische Doppelbindung* die *Verbrennungswärme* erhöht.

Von *Styrolen* werden untersucht: *Styrol* 1035₃ kg-cal. pro Mol.; *β-Methylstyrol* 1190₁₀; *β-Äthylstyrol* [Exaltation 0,8—1,1] 1346₁₁; *α-Methylstyrol* 1193₁₉; *α,β-Dimethylstyrol* 1347₁₇; *Trimethylstyrol* 1510₁₆; *β,β-Diäthylstyrol* 1665₁₀; *Phenyl-1-buten-2* 1353₁₀; *Phenyl-1-penten-2* [Molekularrefraktion gleich der theoretischen; Dispersion um 0,2 zu hoch] 1510₁₀.

Die Verbrennungswärmen des Styrols haben STOHMANN, KLEBER u. LANGBEIN

nicht unerheblich größer gefunden. Die Vff. halten ihren Wert für zuverlässiger. Auffallenderweise beobachteten sie ein schwaches Ansteigen der Verbrennungswärme beim Altern, für das sie keine Erklärung geben können. Für einen Zuwachs von CH_2 ergibt sich im Mittel eine Steigerung der molekularen Verbrennungswärme um 156 kg-cal. Bezieht man die Verbrennungswärmen auf die Werte der Körper ohne aktives konjugiertes System, so ergibt sich, daß wieder das Vorhandensein einer Konjugation die Verbrennungswärme erniedrigt, das Vorhandensein einer Störung in der Konjugation zu Werten führt, die zwischen beiden Gruppen liegen; aber die Unterschiede sind sehr klein, weil die C_6H_5 -Gruppe, die bei den Verschiebungen der Doppelbindungen nicht in Mitleidenschaft gezogen wird, einen großen Bruchteil der Moleküle darstellt.

Die Unterschiede sind bestenfalls 0,6—0,7%.

Der *Parallelismus zwischen optischen und thermischen Eigenschaften* spricht sich also auch hier aus. Bei „stark gestörten“ Körpern (Trimethylstyrol) ist die Verbrennungswärme so hoch wie bei den Isomeren ohne Konjugation, während die Molekulardispersion noch ziemlich stark erhöht bleibt. Die Gruppierung $\text{C} \begin{cases} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$ scheint die optischen u. thermischen Eigenschaften stärker zu beeinflussen als die Gruppe $\text{C} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$. Zutritt von Seitenketten an eine Konjugation scheint also den Energieinhalt der Verbb. etwas zu erhöhen, d. h. ihren Sättigungsgrad zu vermindern. (LIEBIGS Ann. 373. 287—90. 3/6. [6/4.] Greifswald. Chem. Institut.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Kasimir Fajans, *Über die stereochemische Spezifität der Katalysatoren (optische Aktivierung durch asymmetrische Katalyse)*. Vorliegende Arbeit, über die bereits eine kurze Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 752; C. 1908. I. 1392) veröffentlicht wurde, ist unternommen worden, um zu zeigen, daß auch der letzte Grund, der gegen die *Identifizierung der Fermentprozesse mit einfachen Katalysen* sprechen konnte, keine Gültigkeit hat, daß nämlich auch Katalysatoren ebenso wie die Fermente sehr spezifisch wirken, d. h. nur Verbb. von ganz bestimmter Konfiguration angreifen können. Außerdem reizte aber auch der Gesichtspunkt, daß durch das Auffinden stereochemisch spezifischer Katalysatoren ein prinzipiell neuer Fall einer allgemeinen kinetischen Methode der Spaltung äußerlich kompensierter Stoffe gegeben wäre.

Es wurde gefunden, daß in mehr dissoziierten Medien, wie *Anilin*, *Acetophenon*, *Nicotin*, *Nitrobenzol* organische Basen, wie *Nicotin*, *Chinin*, *Chinidin* die CO_2 -Abspaltung einer *Campho-* und *Bromcamphocarbonsäure* beschleunigen. Diese Wrkg. wurde darauf zurückgeführt, daß sich die Carboxylsalze dieser SS. schneller zersetzen als die freien SS. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Zers. der Salze zu der der SS. bei gleicher Konzentration (in Äquivalenten) betrug bei der *Camphocarbonsäure* 7—14 für verschiedene Basen, bei der *Bromcamphocarbonsäure* ist es sogar von der Größenordnung 10^8 . Da die Base bei der Rk. unverändert bleibt, hat sie katalytisch gewirkt. Das wichtigste Resultat der vorliegenden Arbeit läßt sich dahin formulieren, daß die optisch-aktiven Basen die Zers. der beiden Antipoden der *Campho-* und *Bromcamphocarbonsäure* verschieden stark katalytisch beschleunigen. Der größte beobachtete Unterschied betrug ca. 50%. Dadurch ist nämlich für die Katalysatoren das bis jetzt vergeblich gesuchte Analogon zu der spezifischen Wrkg. der Fermente auf die Antipoden optisch-aktiver Stoffe gefunden. Die Analogie erstreckt sich auch auf die Tatsache, daß von Antipoden verwandter Substrate die konfiguratив sich entsprechenden demselben Katalysator gegenüber sich vergleichbar verhalten, u. daß es sowohl Katalysatoren gibt, die das d-Substrat als auch solche, die das l-Substrat schneller zersetzen. Aus optisch-aktiver *Campho-*

carboxycarbonsäure wurden durch rechtzeitig unterbrochene Katalyse sowohl optisch-aktive S. als auch optisch-aktiver Campher erhalten.

Die nachfolgenden Tabellen zeigen deutlich die Analogie der vorliegenden Katalysen mit den Fermentwrkkg. Schneller als ihre Antipoden werden angegriffen:

d-Camphocarbonsäure durch Nicotin u. Chinidin.	d-Mandelsäure durch Schizomyeet, Weinhefe.	α -Glucoside durch Mal- tose.
l-Camphocarbonsäure durch Cinchonin, Chinin.	l-Mandelsäure durch Peni- cillum glauc., Aspergillus mucor.	β -Glucoside durch Emulsin.
d-Bromcamphocarbonsäure durch Chinidin.	d-Weinsäure durch Peni- cillum glaucum.	
l-Bromcamphocarbonsäure durch Chinin.	l-Weinsäure durch Schizo- myeet.	

Von einem und demselben Katalysator wurden, ganz wie das bei Fermenten beobachtet wird, unabhängig vom Drehungsinn immer diejenigen angegriffen, die sich konfiguratativ entsprechen. Schneller als ihre Antipoden wurden angegriffen:

d-Camphocarbonsäure und d-Bromcamphocarbonsäure durch Chinidin.	d-Glucose und d-Fructose (linksdrehend) durch Hefe.	d-Mandelsäureester, l-Phenylchloressigsäure- ester u. d-Phenylmethoxyl- essigsäureester durch Lipase.
l-Camphocarbonsäure und l-Bromcamphocarbonsäure durch Chinin.		

Außerdem aber ergibt die Betrachtung der stereochemischen Spezifität der Fermente, daß die Unterschiede im Verhalten der optischen Isomeren nur quantitativer, d. h. gradueller Natur sind, u. daß es deshalb unzulässig ist, die Fähigkeit, sich mit dem einen Ferment zu vereinigen, ausschließlich nur dem einen Antipoden zuzuschreiben. Die Diskussion der Theorie der optischen Aktivierung optisch-inaktiver Stoffe durch kinetische Methoden, durch welche die bisherigen Resultate eine zusammenhängende Darstellung erfahren haben, und noch vorhandene Lücken zutage traten, sowie eine allgemeine Betrachtung umkehrbarer Prozesse mit optisch-aktiven Katalysatoren, durch welche eine Erklärung sowohl der bei der synthetischen Wrkg. der Fermente in der Zuckergruppe auftretenden Eigentümlichkeiten als auch der asymmetrischen Emulsinwrkg. bei der Cyanhydrinsynthese versucht wurde, kann hier nur Erwähnung finden. (Ztschr. f. physik. Ch. **73**. 25—96. 24/5. 1910. [Okt. 1909.] Heidelberg. Chem. Univ.-Lab.)

LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

David Leonard Chapman und Patrick Sarsfield Mac Mahon. *Die Reaktion zwischen Wasserstoff und Chlor. Die Natur der photochemischen Hemmung* (vgl. Journ. Chem. Soc. London **95**. 1717; C. 1910. I. 143.) Die *photochemische B. des Chlormonoxyd* wird durch Ozon und Chlordioxyd fast völlig verhindert, während Chlormonoxyd keinen Einfluß auf die Rk. hat. Eine Erklärung der Erscheinungen kann noch nicht gegeben werden, doch wurde als Arbeitshypothese angenommen, daß die einstrahlende Energie zum Teil, meistens fast ganz zur Reduktion des hemmenden Körpers verbraucht wird. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 845—51. Mai. Oxford. Jesus College. Sir LEOLINE JENKINS Lab.)

FRANZ.

F. Olivari, *Über die Eigenschaften des Jods als kryoskopisches Lösungsmittel*. Berichtigung. Die von ANGELO DELBONO ermittelten experimentellen Angaben der früheren Veröffentlichung von Vf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 384; C. 1910. I. 408) bedürfen zum Teil der Berichtigung. 1. Zur Best. der kryoskopischen Konstante von Jod diente angeblich auch PbJ_2 , doch ist dieses Salz in Jod unl. — 2. Die Mol.-Geww. der organischen Substanzen sind in Jod auch in sehr verd. Lsgg. n., und zwar gilt dies auch, entgegen den früheren Angaben, für die sauerstoffhaltigen Körper. Die Mol.-Geww. nehmen im allgemeinen rasch mit der Konzentration zu, und diese Zunahme ist um so rascher, je mehr man von den KW-stoffen zu den SS. übergeht. — 3. Bei *Jodkalium* ist in starker Verdünnung das Mol.-Gew. ziemlich nahe dem n., nimmt mit der Konzentration zu u. dann ab. Mit CaJ_2 und SrJ_2 wurden wegen der großen Hygroskopizität dieser Salze noch keine sicheren Resultate erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 488 bis 489. 17/4. Parma. Allgem. chem. Univ.-Lab.)
ROTH-Cöthen.

Amann, *Ultramikroskopische Studien. 4. Ultramikroskopie der Jodlösungen*. (Vgl. Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 4; C. 1910. I. 1117.) Nach einer Beschreibung der technischen Durchführung seiner Verss. gibt Vf. folgendes an: Violette Lösungen. Die Lsgg. in CS_2 , CCl_4 und Chlf. sind wahre Lsgg., sie sind sehr lichtempfindlich. Und zwar gibt sich die Einw. des Lichtes bei den Lsgg. in CS_2 u. Chlf. durch das Auftreten einer kolloidalen Phase kund, während sich beim CCl_4 die kolloidalen Teilchen augenblicklich ausscheiden. Die Farbe der 3 Lsgg. wurde während der Verss. nicht beeinflusst. Die Lsgg. in Bzl., Toluol u. p-Xylol sind auch wahre Lsgg. von bemerkenswerter Lichtempfindlichkeit. Die Farbe veränderte sich während der Verss. in Braun. Fl. Paraffin verhält sich ähnlich wie diese. KW-stoffe, PAe. und Petroleum geben falsche Lsgg., letzteres repräsentiert ein typisches Petrosol des Jods. — Gelbe u. braune Lösungen. Die Lsgg. des J in Anilin, Dimethylanilin u. Phenol sind wahre Lsgg., die durch die Wrkg. des Lichtes nicht verändert werden. Die Lsgg. in Essigsäureanhydrid, reinem W., Essigäther, Propylalkohol u. H_2O_2 (3 $\%$ ig) zeigen einige kolloidale Ausscheidungen u. sind wenig lichtempfindlich. In einer bei 60° bereiteten, wss. Lsg. oder in einer solchen des Glycerins bildet sich beim Erkalten zuerst eine kolloidale Phase des J und dann erst Krystalle. Die Lsgg. in absol. A., Methylalkohol, Aceton, Glycerin und Terpentinöl haben zahlreiche kolloidale Ausscheidungen, und ihre Lichtempfindlichkeit ist wenig ausgeprägt. Die Lsgg. des J in den Lsgg. der Jodalkalien bilden eine Gruppe für sich, sie haben zahlreiche kolloidale Ausscheidungen, die Neigung besitzen, in den krystallisierten Zustand überzugehen. Die Lsgg. in Amylalkohol und Terpen sind ebenfalls falsche Lsgg. mit zahlreichen kolloidalen Ausscheidungen, sie sind sehr lichtempfindlich. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 275—80. 30/4.; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 235—38. April. [März.] Lausanne. Lab. d. Vfs.)
HEIDUSCHKA.

W. Lenz, *Einige Versuche zur Verwertung von reinem Stickstoff*. Vf. hat angeblich versucht, Magnesiumnitrid und Lithiumnitrid mit A., Phenol und Monochlorbenzol bei 250—300° in Rk. zu bringen. Die B. einer primären, sekundären oder tertiären Base trat in keinem Falle ein. — Die Darst. des *Lithiumnitrids*, die bei einem lebhaften N-Strom noch unter Rotglut mit überaus glänzender Feuererscheinung vor sich geht, eignet sich zu einem *Vorlesungsversuch*. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 20. 227—32. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)
DÜSTERBEHN.

Herbert Edmeston Watson, *Die Dichten und Molekulargewichte von Neon und Helium*. Zur Trennung von Helium und Neon wurde ein von CLAUDE (C. r.

d. l'Acad. des sciences 147. 624; C. 1908. II. 1669) isoliertes Gemisch der leichteren Bestandteile der Luft der Diffusion durch Quarz und der Fraktionierung aus Holzkohle unterworfen. Das erstere Verf. sollte sich auf die Beobachtung von JAQUEROD und PERROT (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 789; C. 1905. I. 8) stützen, daß Helium bei ca. 1200° leicht durch Quarz diffundiert; es wurde aber gefunden, daß die Diffusion sehr viel langsamer verläuft (durch 1 qcm Quarz von 1 mm Dicke diffundiert in 1 Stde. bei 1 Atm. Druckdifferenz 0,007 cem) und von einer Diffusion des Neons begleitet ist. Dagegen führte eine gründliche Fraktionierung des Gases aus Kokosnußkohle bei der Temp. der fl. Luft zum Ziele, nachdem beobachtet worden war, daß Helium unter diesen Bedingungen einen Druck von ca. 40 mm hat und daher abgepumpt werden kann. Für das so gewonnene Neon, dessen Reinheitszustand eingehend diskutiert wird, wurde das Gewicht des Normal-liters zu $0,9002 \pm 0,0003$ g gefunden. Helium, aus Thorianit dargestellt, ergab die D. 0,1782 g im Normalliter. Die Analyse einer anscheinend guten Probe des CLAUDE-schen Gases durch Fraktionierung aus Kohle, wobei eine Korrektur dafür anzubringen ist, daß sich Neon nicht vollständig abpumpen läßt, ergab, daß 1 Tl. Helium in mindestens 185000, 1 Tl. Neon in 55000 Tln. Luft enthalten ist.

In Gemeinschaft mit Frank Playfair Burt wurden aus diesen DD. und den p-v-Isothermen des Heliums und Neons die Grenzdichten des Neons u. Heliums zu 0,9011, bezw. 0,1782 berechnet, deren Vergleich mit der Grenzdichte des O (GRAY, BURT, Journ. Chem. Soc. London 95. 1666; C. 1909. II. 2121) das Mol.-Gew. des Heliums zu 3,994, das des Neons auf 20,200, bezw. auf $O_2 = 32$ ergibt. (Journ. Chem. Soc. London 97. 810—33. Mai. London. Univ.-College.) FRANZ.

Herbert Edmeston Watson, *Die Molekulargewichte von Krypton und Xenon.* Die aus den kritischen Daten des Kryptons und Xenons berechneten u. aus ihren p-v-Kurven (RAMSAY, TRAVERS, Ztschr. f. physik. Ch. 38. 641; C. 1901. II. 1221) abgeleiteten Kompressibilitätskoeffizienten stimmen gut überein, so daß sie wahrscheinlich nicht wesentlich von $-0,00215$, bezw. $-0,00690$ (Argon: $-0,00093$) abweichen werden. Mit Hilfe dieser Werte berechnen sich aus den DD. (MOORE, Journ. Chem. Soc. London 93. 2181; C. 1909. I. 822) nach der GUYESchen Formel (Journ. de Chim. physique 3. 321; C. 1905. II. 287) die Mol.-Gew. von Krypton und Xenon zu 82,92, bezw. 130,22 (Argon: 39,881). (Journ. Chem. Soc. London 97. 833—36. Mai. London. Univ.-College.) FRANZ.

Paul Rohland, *Über die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums, Eisens.* IV. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 65. 108; C. 1910. I. 326.) Auch die Talke zeigen Adsorptionsfähigkeit (wenn auch in beschränkterem Maße) und besitzen die Eigenschaft der auswählenden Semipermeabilität. Adsorbiert werden die kolloid gel. Stoffe im Blut, Bier, Urin und in konz. Seifenlsg., ferner Stärke, Jodstärke, Dextrin und alle kompliziert zusammengesetzten Farbstoffe (z. B. Aurin, Fluorescein, Cochenille, Orseille), nicht adsorbiert die Ionen schwacher SS. (PO_4'' und B_4O_7''), Krystalloide und einfache gefärbte Stoffe (z. B. $K_2Cr_2O_7$). Die Konstitution der Farbstoffe spielt bei der Adsorption keine Rolle, ebensowenig ihre basische, saure oder neutrale Natur. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 110—12. 18/5. [9/4.] Stuttg. Inst. f. Elektrochem. u. techn. Chem. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

E. Goldstein, *Über die Darstellung der Grundspektren von Kalium, Rubidium und Caesium.* Vgl. Physikal. Ztschr. 8. 674; C. 1907. II. 1381 u. Ann. der Physik [4] 27. 773; C. 1909. I. 253. Der „Entladungsfaden“ (Lichtfaden, in dem die Induktorentladung in einer zum Teil mit Salzpulver gefüllten evakuierten Zylinder-röhre zwischen Wand und Salz übergeht) liefert die Linienspektren der Halogene,

wenn man der mit NaCl etc. beschickten Röhre eine Leidener Flasche parallel schaltet. Bei der Beschickung mit KF wurde der Faden durch die Flaschenparallelschaltung blau statt rot, die neu auftretenden Linien gehörten aber nicht dem F an, sondern denn K, dem sie fehlten im Spektrum des NaF, treten aber in den Spektren der reinsten K-Verbb. auf. Einzelne der „Flaschenlinien“ waren schon bekannt. Dem Vf. ist es aber zuerst gelungen, die Serienlinien durch Verstärkung der Flaschenentladungen zum Verschwinden zu bringen u. durch die Außerserienlinien zu ersetzen. Die einzelnen Spektren der drei Metalle werden eingehend beschrieben, ebenso geeignete Formen von Entladungsröhren. Der Vf. hat mit seinem Vakuumapp. und kleinen Flaschenkapazitäten mehr erreicht als andere Forscher, die bei Atmosphärendruck mit weit größeren Kapazitäten gearbeitet haben. Sperrt ein Salzsplittler das Lumen der Vakuurröhre, so wird das Salz bis zum Leitendwerden erhitzt, und man kann das Haloidspektrum und das Grundspektrum des Metalls beobachten.

Verss. werden beschrieben, um die Grundspektren nicht nur an den Salzen, sondern auch an den freien, reinen Metallen zu erhalten. Die Manipulationen, um die Metalle in den Röhren zu reinigen, werden eingehend mitgeteilt.

Kalium u. *Rubidium* reagieren mit *Chloroform* bei gewöhnlicher Temp. nicht, *Caesium* aber reagiert mit trockenem *Chloroform* nach ganz kurzer Zeit unter Explosion. Die Spektren der Metalldämpfe entsprechen in Farbe und feinerer Struktur durchaus den Salzspektren mit und ohne Flaschenschaltung. Die DD. darf bei den Verss. nicht zu hoch sein. Dagegen muß die Stromdichte groß sein. Die Entladungsröhren für Metalldämpfe sind nur haltbar, wenn man dünne Elektroden und kein Einschmelzglas verwendet. Nicht nur das Anodenlicht, wie bei den bisherigen Verss., sondern auch das Kathodenlicht kann zur Erzeugung der Grundspektren gebraucht werden, ohne einen Kondensator zu benutzen. Die Unterschiede in der Farbe des Kathoden- und des Anodenlichtes bei Gasen beruhen zum Teil darauf, daß an der Kathode stets auch solche Linien auftreten, die an der Anode nur mit Hilfe eines Kondensators erzeugt werden können. Ähnliches gilt für Metalldämpfe. Bei Rb mit rosenrotem Anodenlicht ist bei hinreichender DD. das Anodenlicht (in der dritten Schicht) blau, weil gleichzeitig Linien vom Serien- und vom Grundspektrum emittiert werden. Rubidium- und Caesiumdampf bräunen die Glaswand rasch. Daher muß der Kathodenraum in geeigneter Weise verlängert werden. Die DD. darf nicht zu klein sein; ebensowenig die Stromdichte. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 12. 426—43. 30/5. [13/5.*].) W. A. ROTH-Greifswald.

Irvine Masson, *Die Einwirkung von Krystallwasser auf Calciumcarbid*. Aus einem innigen Gemisch eines krystallisierten Hydrates mit *Calciumcarbid* entwickelt sich Acetylen, indem das Carbid höchst wahrscheinlich mit dem vom Hydrat ausgesandten Wasserdampf reagiert. Die Geschwindigkeit der Gasentw. hängt von der Natur des Hydrates ab; oft verläuft die Rk. so langsam, daß sie eine höhere Temp. verlangt. Um mit Hilfe dieser Rk. *Krystallwassergehalte* zu bestimmen, wurde das entwickelte Acetylen über Quecksilber aufgefangen u. aus dem Volumen mittels des empirischen Faktors 10,5 cem C_2H_2 entsprechen 1 Millimol W. (vgl. hierzu auch DUPRÉ, *The Analyst* 31. 213; C. 1906. II. 913) die Wassermenge berechnet. Von den untersuchten Salzen geben $Na_2CO_3 + 10H_2O$ und $Na_2SO_4 + 10H_2O$ sehr schnell die $10H_2O$ entsprechende Menge Acetylen. — $Na_3PO_4 + 12H_2O$ wird bei gewöhnlicher Temp. durch Calciumcarbid in das relativ beständige Monohydrat verwandelt; die bei 100° entwickelte Menge C_2H_2 entspricht der bei Rotglut aus dem Salz vertriebenen Menge W. — $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ verliert bei 100° , zum Teil schon in der Kälte, neben dem Krystallwasser auch das Konstitutionswasser, so daß das Dinatriumphosphat sich wie Pyrophosphat, $Na_4P_2O_7 + 25H_2O$, verhält;

die sonst noch mögliche Erklärung, daß das entstehende $\text{Ca}(\text{OH})_2$ salzbildend wirkt, ist wenig wahrscheinlich, weil diese Rk. mehr Acetylen liefern müßte und ferner auch in analogen Fällen nicht eintritt; z. B. reagiert $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ mit Carbid auch bis 180° nur als Monohydrat. — $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ reagiert in der Kälte nur sehr langsam, wird aber bei ca. 170° unter gleichzeitigem Verlust von etwas NH_3 völlig entwässert.

$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ wird in der Kälte bei lebhafter Rk. in das Dihydrat, bei 100° in das Monohydrat verwandelt; $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ist diesem sehr ähnlich, nur ist das Dihydrat weniger beständig. — $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ liefert bei 140° das Monohydrat. — $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ wird bei 100° in das Monohydrat verwandelt, das bei 140° mehr als $5\text{C}_2\text{H}_2$ unter B. einer schwarzen, in S. und NH_3 unl. Substanz absorbiert. — Aus $\text{K}_2\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ erhält man bis 100° annähernd die berechnete Menge C_2H_2 , doch beginnt dann schon die Absorption des C_2H_2 . — $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ wird bei 100° ohne NH_3 -Verlust fast völlig entwässert. — Ammoniumoxalat, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, wird bei 100° entwässert; eine bei 160° langsam eintretende NH_3 -Entw. dürfte auf Selbstzers. des trocknen Salzes u. nicht etwa auf Einw. von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zurückzuführen sein. — Ammoniumeisensulfat, $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, geht in der Kälte bei lebhafter Rk. in ein Trihydrat, bei 145° in ein Monohydrat über. — $(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ verliert bei 50° $9\text{H}_2\text{O}$, bei 160° weitere $1,5\text{H}_2\text{O}$; Verlust an NH_3 tritt in diesen Fällen nicht ein. — $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ verhält sich ähnlich dem NH_4 -Salz; beim langen Trocknen im Ofen von 130° werden ebenfalls $10,5\text{H}_2\text{O}$ ausgetrieben. — Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, der beim Schmelzen $10\text{H}_2\text{O}$ verliert, gibt bei 170° in Ggw. von Carbid nur $8,8\text{H}_2\text{O}$ ab. — Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, reagiert in der Kälte mit ca. $4,3\text{H}_2\text{O}$; bei 100° bleibt die Rk. bei $4,9\text{H}_2\text{O}$ stehen. — Oxalsäure, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, reagiert schnell mit $2\text{H}_2\text{O}$; eine Einw. der Oxalsäure auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ oder Carbid erfolgt nicht. — $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ wird bei 170° wasserfrei. — Chloralhydrat, $\text{CCl}_3\cdot\text{CHO}, \text{H}_2\text{O}$, wird in der Kälte langsam, bei 100° schnell durch Carbid entwässert. (Journ. Chem. Soc. London 97. 851—67. Mai. Univ. of Melbourne.)

FRANZ.

W. Oechsner de Coninck, Über den kolloiden Zustand des Calciumcarbonats.

Wurde fein pulverisierte Kreide mit W. geschüttelt, so erhielt man eine Fl., die trübe durch das Filter ging, also kolloides Calciumcarbonat enthielt; nach 10 Min. langem Stehen ließ sie sich aber bereits klar filtrieren. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 266. 1/6. [9/4*.] Montpellier.)

HENLE.

Pablo Martinez Strong, Über die kolloidale Natur der Chrompolyschwefelsäuren.

Der Vf. konnte die Beobachtungen RECOURAS (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 135. 163; C. 1902. II. 561) über die Fällung der meisten Metallsalze durch die wss. Lsgg. von Chrompolyschwefelsäuren bestätigen. Es handelt sich hier um kolloidale Stoffe, so daß nicht die Chrompolyschwefelsäuren die fallende Wrkg. auf die Salze ausüben, sondern umgekehrt fällen die Salze die Chrompolyschwefelsäuren aus. Die Kolloidität der Chrompolyschwefelsäuren zeigt sich auch darin, daß sie durch Mineralsäuren und Wärme koaguliert werden. Die Ultramikroskopie ihrer wss. Lsgg. zeigt die Ggw. zahlreicher, glänzender Teilchen von charakteristischer BROWNScher Bewegung. Da die Lsgg. durch NH_3 nicht gefällt werden, sind sie als negative Kolloide anzusehen. Der Vf. betrachtet das Sulfochromhydrat, $[\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{SO}_3)_4(\text{OH})_2]$, als den Grundkörper des Kernes, als das Skelett der Chrompolyschwefelsäuren $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$, bezw. $+5$ u. $+6\text{H}_2\text{SO}_4$. Es entsteht aus ihnen beim Erhitzen auf 140 — 150° .

Werden die Lsgg., welche die zur Darst. der Chrompolyschwefelsäuren nötigen Mengen von grünem $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ u. H_2SO_4 enthalten und auf dem Wasserbad konz.

waren, 3—4 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen, so wandelt sich die grüne Verb. in die oktaedrischen Krystalle des violetten Sulfats um, was wahrscheinlich auf den hydratisierenden Einfluß der verd. H_2SO_4 zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1172—74. [9/5.*].) BLOCH.

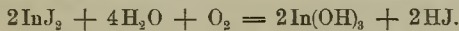
F. und W. M. Soddy und A. S. Russell, *Die Frage der Homogenität der γ -Strahlen*. Frühere Unterss. über die Absorption und die Homogenität der γ -Strahlen haben zu stark abweichenden Resultaten geführt (vgl. Philos. Magazine [6] 18. 620; C. 1909. II. 1969). Durch die vorliegenden Verss. gelingt es den Vff., diese Abweichungen zu erklären. Durch geeignete experimentelle Anordnung der Strahlenquelle und der absorbierenden Metalle erhält man für Radium eine völlig homogene γ -Strahlung, deren Absorption genau einem Exponentialgesetz folgt. In anderen Fällen superponiert sich über diese homogene durchdringende Strahlung eine weichere, die ebenfalls nach dem Exponentialgesetz absorbiert wird u. wahrscheinlich sekundären Ursprungs ist. Der Anteil der primären und sekundären Strahlung an der Gesamtstrahlung hängt von den Versuchsbedingungen ab. Da die β -Strahlen des Radiums wahrscheinlich nicht homogen sind, so besteht zwischen ihnen und den homogenen γ -Strahlen kein genetischer Zusammenhang. Beim Uranium X ist die weiche γ -Strahlung außerordentlich schwach. (Philos. Magazine [6] 19. 725—57. Mai. Physical Chem. Lab. Glasgow. Univ.) SACKUR.

A. Thiel und H. Koelsch, *Studien über das Indium*. II. Abhandlung. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 40. 280; C. 1904. II. 406.) Indium läßt sich durch Fällen des Hydroxyds mit NH_3 und Erhitzen auf 850° im Filtriertiegel mit großer Genauigkeit als *Indiums sesquioxyd*, In_2O_3 , bestimmen. Für die vollständige Umwandlung von Nitrat in Oxyd ist diese Temp. zu niedrig; vermutlich bleiben dabei adsorbierte Stickoxyde zurück (vgl. MEYER, Ztschr. f. anorg. Ch. 47. 284; C. 1905. II. 1575). Oxyd aus Indiumhydroxyd, das aus stark ammoniumnitratthaltiger Lsg. gefällt wurde und merkliche Mengen dieses Salzes adsorbiert enthält, gibt viel langsamer das theoretische Gewicht; zu große Mengen von NH_4 -Salzen sind bei der Best. des In als In_2O_3 zu vermeiden. — Bei starkem Glühen (über 1000°) verliert In_2O_3 andauernd an Gewicht; ein wesentlicher Teil dieser früher auf Verflüchtigung zurückgeführten Gewichtsabnahme — wenn nicht die ganze — beruht auf einer Dissoziation in O und niederes Oxyd. In einem Falle (beim Erhitzen über den F. des Iridiums) ließ sich dieses niedere Oxyd, vielleicht das dem Magnetit entsprechende *Triindiumtetraoxyd*, In_3O_4 , in regulären Kryställchen erhalten. — Schwach und stärker geglühtes Sesquioxyd zeigen verschiedene Löslichkeit; auf 850° erhitztes löst sich rasch in verd. HCl und HNO_3 , auf 1000° erhitztes in derselben Zeit nur in konz. HCl, äußerst langsam in konz. HNO_3 . Erhitzt man auf 1200 — 1800° , so bleiben nach Lsg. der Hauptmenge durch längeres Digerieren mit konz. HCl kleine Mengen eines farblosen bis grauweißen Rückstandes übrig, die sich erst durch Aufschließen mit $KHSO_4$ oder Natriummetaborat in Lsg. bringen lassen.

Indiumhydroxyd ist, auch in der Hitze gefällt, schleimig und verstopft die Poren des Filtriertiegels rasch, so daß der Nd. auf dem Filter kaum auswaschbar ist. Zweckmäßig trennt man das In vorher von anderen Metallen, fällt es aus essigsaurer Lsg. mit H_2S , löst das Sulfid in wenig HNO_3 und fällt die verd. Nitratlsg. mit NH_3 in geringem Überschuß. Durch Jodid-Jodatlsg. wird Indiumhydroxyd in körniger, gut filtrierbarer Form abgeschieden, doch geht dieser Vorteil beim Auswaschen wieder verloren. In reinem W. löst sich das Hydroxyd reichlich in kolloidalem Zustande, beim Auswaschen mit einer ammoniakalisch verd. NH_4 -Salzlsg. entsteht sofort wieder die schleimige Form. Die B. kolloidaler Lsgg.

erfolgt auch mit Lsgg. von NH_3 und Dimethylamin, falls Salze des letzteren nicht in gewisser Konzentration vorhanden sind; die Lsgg. sind nur wenig haltbar. Haltbare kolloidale Hydroxydlsgg. entstehen aus Indiummonojodid in Berührung mit W. und Luft. — In stärkerem Ammoniak löst sich Indiumhydroxyd beträchtlich unter Komplexbildung; hierauf ist bei der Trennung des In von Cd Rücksicht zu nehmen, ferner läßt sich diese Eigenschaft zur Trennung des In vom Fe verwenden.

Indium und Jod. Beim Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und Joddampf über mäßig erhitztes Indium entsteht neben dem leicht flüchtigen, hellgelben Indiumtrijodid das viel schwerer flüchtige, im festen Zustande braunrote, im fl. dunklere, beim Kp. (ca. 700°) fast schwarze *Indiummonojodid*, InJ. Zur Darst. des letzteren bringt man Indium mit nicht ganz der zureichenden Menge Joddampf im geschlossenen Rohr (CO_2 -Atmosphäre) in Rk. Bei rascher Dest. im H-Strom bildet das Monojodid bei rascher Abkühlung oft ein carmoisinrotes, anscheinend krystallisiertes Sublimat. Vom Monochlorid und -bromid unterscheidet es sich durch seine relativ große Beständigkeit. Es ist unl. in A., Ä. und Chlf., reagiert mit W. auch bei längerem Erhitzen nicht, ist in k. SS. sehr langsam, in h. rascher unter H-Entw. l., in verd. HNO_3 ziemlich schnell nur bei Ggw. von AgNO_3 . Bromwasser greift nur langsam an. Einw. von W. + Luft s. o.:



In wss. SO_2 löst es sich rasch ohne Gasentw. zu einer gelblichgrünen Fl., die sich, besonders beim Erwärmen, rasch trübt und einen farblosen, jodfreien Nd. fallen läßt. Beim Erhitzen in trockenem SO_2 geht es in ein rotes Pulver über, wahrscheinlich Diindiumtrisulfid, das auch im H_2S -Strom neben dem gegen H_2S auch beim Erhitzen resistenten Trijodid entsteht. CO wirkt bei höherer Temp. auf das Monojodid ebensowenig ein wie auf In. Mit Alkalien entsteht an Stelle des Hydroxyduls, InOH, ein Gemenge von Metall und Hydroxyd.

Verss. zur Darst. eines Oxyjodids verliefen resultatlos. Auch die synthetische Darst. des Dijodids, InJ_2 , gelang nicht. Dagegen wurde durch Aufnahme einer vollständigen Schmelzkurve des Systems Indium-Jod in dem durch die Verbb. InJ und InJ_3 begrenzten Zusammensetzungsintervall nachgewiesen, daß Indiumdijodid existiert. In der der Zus. InJ_2 entsprechenden Gegend zeigt sich ein allerdings stark abgeflachtes Maximum, nach beiden Seiten fällt die Kurve bis zu je einem eutektischen Punkt (1,9 J auf 1 In, F. ca. 205° , und 2,3 J auf 1 In, F. ca. 147°). F. des reinen Monojodids $351 \pm 1^\circ$, des reinen Trijodids (extrapoliert) ca. 200° .

Indium und Schwefel, Selen, Tellur und Phosphor. Außer dem Diindiumtrisulfid existieren noch *Diindiumsulfid*, In_2S , und *Indiummonosulfid*, InS. Das erstere entsteht aus In_2S_3 beim Erhitzen in H, schm. schon bei Rotglut und sublimiert in durchsichtigen, gelbbraunen Täfelchen. Das schwarze Indiummonosulfid bildet sich beim Erhitzen des Metalls im H_2S -Strom; ll. in HCl und HNO_3 , wie In_2S_3 nicht wahrnehmbar flüchtig und auch bei heller Rotglut unschmelzbar. — Indium und Selen reagieren beim Zusammenschmelzen unter Feuererscheinung und teilweiser Verflüchtigung des Se. Erhitzt man In und Se längere Zeit unter Druck über den Kp. des Se (ca. 750°), so erhält man *Diindiumtriselenid*, In_3Se_3 , in schwarzen, graphitartigen, glänzenden Schüppchen. Bei der Analyse wird das Se durch SO_2 anscheinend unvollkommen gefällt und mischt sich dann bei der Fällung des In zum Teil als basisches Selenit dem Hydroxyd bei. In_2S_3 ist ll. in starken SS. Beim Einleiten von Selenwasserstoff in Indiumacetatlg. entsteht ein kaffeebrauner Nd., dem sich allmählich gelbe Partikeln beimischen. Die bei der Einw. des Se auf In in den ersten Phasen beobachteten Schmelzungserscheinungen weisen darauf hin, daß mindestens noch eine niedrigere Selenverb. existiert. — Mit Te reagiert In äußerlich in derselben Weise wie mit Se. Durch Schmelzen mit über-

schüssigem Te im Stickstoffstrom und ca. 1-stdg. Erhitzen auf 1000° erhält man *Indiummonotellurid*, InTe; l. in HNO₃, nicht merklich l. in HCl, oxydiert sich an der Luft bei ca. 1000° oberflächlich zu einer roten M. Auch ein niederes Tellurid scheint zu existieren. InTe verliert bei 1000° im H-Strom Te. Tellurwasserstoff fällt aus Indiumacetatlg. einen rotbraunen Nd., der sich bei Luftzutritt rasch unter Abscheidung von Te zers.

In Phosphordampf schwärzt sich In, doch kommt die Einw. bald zum Stillstand. Ein schwarzes Prod. der ungefähren Zus. InP entsteht durch Einschmelzen von Indiummonojodid mit weißem P unter H und mehrstündigem Erhitzen auf 400°. Indiumoxyd gibt mit Phosphordampf in einer CO₂- oder H-Atmosphäre graue Reaktionsprod., vielleicht Phosphate von niederwertigem In, l. in HCl unter Entw. eines hauptsächlich aus H bestehenden Gases. — Indium bildet Alkyl- und Arylverb., von denen sich die ersteren durch große Empfindlichkeit gegen den Luftsauerstoff auszeichnen, während letztere weit träger reagieren. (Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 288—321. 11/4. [1/2.] Münster. Chem. Inst. d. Univ.) HÖHN.

R. G. Van Name und Graham Edgar, *Über die Geschwindigkeit gewisser Reaktionen zwischen Metallen und gelösten Halogenen.* (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 97—117. — C. 1910. I. 1331.) W. A. ROTH-Greifswald.

Rudolf Vogel, *Über das ternäre System Eisen-Kupfer-Nickel.* (Die 3 binären Systeme vgl. SAHMEN, Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 9; C. 1908. I. 805; GUERTLER u. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 211; 52. 25; C. 1905. II. 108; 1907. I. 620.) Vf. schmolz aus Elektrolytkupfer, Nickel von KAHLBAUM und KRUPPSchem Flußeisen unter N₂ ternäre Legierungen zur Ermittlung des ternären Zustandsdiagrammes (vgl. SCHREINEMAKERS, Ztschr. f. physik. Ch. 50. 169; 51. 547; 52. 513; C. 1905. I. 198. 1548; II. 735) zusammen; dabei wurde das Hauptgewicht nicht auf die thermische, sondern auf die mkr. Unters. gelegt. Die drei Metalle bilden miteinander ternäre Mischkristalle; die Mischungslücke im binären System Fe-Cu wird bei Zugabe von Ni kleiner und verschwindet schließlich etwa bei der Zus. 30% Fe, 30% Cu, 40% Ni (Beginn der Krystallisation 1361°, Ende 1275°). Die dargestellten ternären Legierungen waren bei Zimmertemp. stark magnetisch; beim Erhitzen begann der Magnetismus bei rund 300° abzunehmen und war bei rund 700° völlig verschwunden. Bei mittleren Konzentrationen erfolgte das Zusammenschmelzen unter heftigem Funkensprühen, und die Reguli zeigten häufig blasige Hohlräume; beim Homogenisieren (durch Erwärmen auf mittlere Temp.) verwuchsen die Legierungen mit ungesättigten Mischkristallen zu einheitlichen, zusammenhängenden Massen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 1—16. 18/5. [28/2.] Göttingen. Inst. f. physik. Chem.) GROSCHUFF.

E. Rudolfi, *Über Thermoelektrizität von Legierungen.* I. Vf. stellte eine Reihe binärer Legierungen her, formte sie in Stäbe, indem er die unter H₂, bezw. N₂ zusammengeschmolzene Legierung in 1½–2 mm weite Glas- oder Porzellanröhren hochzog (die Haltbarkeit der Glasröhren wird erhöht, indem man sie durch Hindurchsagen des Rauches einer Benzolflamme beruht), und maß die thermoelektrische Kraft (im folgenden T.E.K. abgekürzt) nach der Kompensationsmethode gegen einen Kupfer-, resp. Nickeldraht, der mittels Klemmschrauben an die Enden der Stäbe befestigt war; die eine Verbindungsstelle wurde auf 0° gehalten, die andere in einem Paraffinbade auf 100, resp. 150° erhitzt. Die Gold- und Silberlegierungen wurden in Form von Drähten untersucht. Die Kurven, welche die T.E.K. der einzelnen untersuchten binären Systeme in Abhängigkeit von der Konzentration darstellen, zeigen eine auffällige Übereinstimmung mit den analogen Kurven für

die elektrische Leitfähigkeit (GUERTLER, Ztschr. f. anorg. Ch. **51**. 397; **54**. 58; C. **1907**. I. 326; II. 383; RUDOLFI, Physikal. Ztschr. **9**. 607; C. **1908**. II. 1338) und die Härte der Legierungen (KURNAKOW und SHEMITSCHUSHNY, Ztschr. f. anorg. Ch. **60**. 1; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1067; C. **1908**. II. 1990): Mischen sich die Komponenten einer binären Legierung im festen Zustand nicht, so ist die Kurve eine Gerade, und die T.E.K. läßt sich nach der Mischungsregel berechnen; bilden die Komponenten eine ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen, so hat man eine U-förmige Kurve, welche ein Maximum zeigt, wenn die T.E.K. des Vergleichsmetalls gegen die der binären Legierung positiv ist, ein Minimum dagegen, wenn das Umgekehrte der Fall ist; mischen sich die beiden Komponenten im festen Zustand nur begrenzt, so bekommt man eine Kombination der beiden vorhergehenden Fälle. Die T.E.K. läßt sich infolgedessen zur Bestimmung der Konstitution von Legierungen benutzen.

Bei den Legierungen von Zinn und Cadmium, Zink und Zinn lassen sich durch Best. der T.E.K. keine Mischkrystalle nachweisen. In den Systemen Zink-Cadmium und Blei-Zinn finden sich Anzeichen für die B. fester Lsgg. auf der Cd-, bezw. Pb-Seite. Wismut und Cadmium bilden Mischkrystalle zwischen 0 und 10% Cd, Blei und Antimon zwischen 0 und 10% Pb. Gold und Silber, Gold und Kupfer, Kupfer und Nickel (vgl. FEUSNER und LINDECK, Wissensch. Abh. der Physik.-Techn. Reichsanstalt **2**. 501 [1905]), Platin und Palladium (vgl. HOLBORN und DAY, Ann. der Physik [4] **2**. 505; Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1899**. 691; C. **99**. II. 466) zeigen eine anscheinend ununterbrochene Reihe von Mischkrystallen.

Zum Schluß diskutiert Vf. eine Arbeit von HAKEN (Ann. der Physik [4] **32**. 291; C. **1910**. I. 2071). Verbh. kommen auf der Kurve der T.E.K. als Spitzen (singuläre Punkte) zum Ausdruck. (Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 65—96. 18/5. [15/2.] Gießen.)
GROSCHUFF.

Organische Chemie.

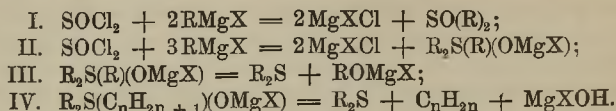
B. Menshutkin, Untersuchung des Systems Aluminiumbromid und Äthylenbromid. FÜRSTENHOFF (Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. **17**. 414; C. **1904**. I. 785) hatte die Additionsverb. $\text{AlBr}_3 \cdot \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_4\text{Br})_2$ beschrieben. Zur Aufklärung ihrer Existenzbedingungen untersuchte Vf. thermometrisch das System AlBr_3 u. $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ und erhielt für dasselbe folgende EE.:

Mol.-% AlBr_3	0	8,4	16,0	22,9	28,4	33,9	40,1
Erstarr.-Temp.	10°	6°	2°	—2°	10°	20°	30°
Mol.-% AlBr_3	47,2	55,1	63,6	72,7	82,3	92,2	100,0
Erstarr.-Temp.	40°	50°	60°	70°	80°	90°	96°

Das aus diesen Zahlendaten konstruierte Erstarrungsdiagramm besteht nur aus zwei Kurven, die sich in dem Eutektikum bei -2° , entsprechend der Zus. $\text{AlBr}_3 \cdot 3,37 \text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$, schneiden. Demnach bilden beide Komponenten miteinander keine Molekularverb. (Isweistja d. Petersburger Polytechnikums **13**. 17—20. Februar. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums. Sep. v. Vf.)
v. ZAWIDZKI.

V. Grignard und L. Zorn, Über die Einwirkung von Thionylchlorid auf gemischte Organomagnesiumverbindungen. (Vgl. STRECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1133; C. **1910**. I. 1875.) Die Einw. von Thionylchlorid auf Organomagnesiumverbh. läßt a priori zwei Reaktionsmöglichkeiten voraussehen: Substitution der 2 Cl-Atome durch zwei organische Reste nach I. unter B. von Sulfoxyden (Sulfinonen), oder

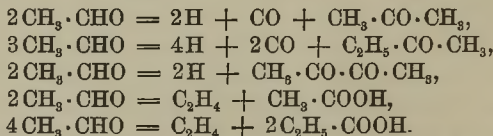
geht die Rk. weiter nach II., so führt die Hydrolyse zu Sulfoniumhydroxyden $R_2S \cdot OH$. Die Rk. I scheint allein bei aromatischen Organomagnesiumverb. sich zu vollziehen, die Rk. II. auch bei aliphatischen, wenigstens teilweise. Nur wird hierbei der unbeständige Sulfoniumkomplex zers. nach III. oder IV. zu einem organischen Sulfid und einem Alkohol oder einem ungesättigten KW-stoff. Die Organomagnesiumverb. wirkt demnach im ganzen als Reduktionsmittel auf das nach I. gebildete Sulfoxyd.



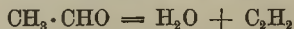
Die B. des Sulfids ist auf die Einw. der Organomagnesiumverb. auf das Sulfoxyd zurückzuführen.

Aus 1 Mol. $OSCl_2$ u. 3 Mol. Isoamylmagnesiumbromid entstehen in 50% Ausbeute *Diisoamylsulfoxyd*, Nadeln vom F. 37°, Kp_{12} 148°, geringe Mengen von *Isoamylsulfid*, Kp_{14} 98—100° (14% Ausbeute), und ziemlich erhebliche Mengen Isoamylalkohol. Aus 1 Mol. Diisoamylsulfoxyd u. 1 Mol. Isoamylmagnesiumbromid entsteht Isoamylsulfid und Isoamylalkohol. — Mit Äthylmagnesiumbromid bilden sich ein Brom fixierendes Gas, vermutlich Äthylen, und eine geringe Menge Äthylsulfid. — Mit Phenylmagnesiumbromid entsteht *Diphenylsulfoxyd*; Krystalle (aus Ä.); F. 70°; Kp_{13} 206—208° (korr.). — Mit *p*-Anisylmagnesiumbromid bildet sich in mittelmäßiger Ausbeute *p,p'*-*Dianisylsulfoxyd*, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2SO$; Krystalle (aus verd. Methylalkohol); F. 96°; den gleichen F. hat das Dianisylsulfoxyd unbekannter Konstitution von LOTH u. MICHAELIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2540; C. 94. II. 677). — Mit Dimethylhydrochinonylmagnesiumbromid entsteht in schlechter Ausbeute *Bisdimethoxy-2,5-phenylsulfoxyd*, $[(CH_3O)^2(CH_3O)^2 \cdot C_6H_3]_2SO$; Haufen kleiner Krystalle (aus Methylalkohol); F. 124—125°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1177—79. [9/5.]) BLOCH.

A. Besson und L. Fournier, *Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung auf Acetaldehyd in Gegenwart von Wasserstoff*. (Vgl. S. 71.) Bei der Unters. der Einw. der dunklen elektrischen Entladungen auf Acetaldehyd in Ggw. von H haben Vff. nur die kondensierten und gelösten Verb. studiert, die gasförmigen aber unberücksichtigt gelassen. Die Prodd. dieser Einw. bestanden aus W., SS. u. Ketonen, u. zwar wurden nachgewiesen: Propanon, Butanon, Diacetyl, Essigsäure u. Propionsäure. Die B. der Ketone und SS. dürfte im Sinne folgender Gleichungen vor sich gehen:



Das unter den Reaktionsprodd. sich befindende W. kann durch eine Kondensation der Ketone unter B. von Mesityloxyd, Phoron etc. oder durch einen tiefergehenden Zerfall des Aldehydmoleküls, etwa in folgendem Sinne:



entstanden sein. Diese Auffassung des Reaktionsverlaufes wird durch die von HEMPTINNE u. LOSANITSCH beobachtete B. von H, CO, CH_4 u. C_2H_4 bestätigt. Die B. von Methan ließe sich durch die Nebenrk: $CH_3 \cdot CHO = CH_4 + CO$ erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1238—41. [17/5.*]) DÜSTERBEHN.

C. Harries und Irnfried Petersen, Über Versuche zur Synthese des Glycylaminoacetaldehyds. *Berichtigung* (s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 634; C. **1910**. I. 1229). Zur Darst. des Glycylaminoacetaldehyds vgl. E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2860; C. **1908**. II. 1251. Bei der Berechnung der Mol.-Refr. und Mol.-Dispersion des *Chloracetylallylamins* und des *Aminoacetylallylamins* ist ein Versehen untergelaufen, das berichtigt wird. *Chloracetylallylamin*. Mol.-Refr.: ber. 33,176, gef. 32,99. Mol.-Dispersion: ber. 1,063, gef. 1,05. — *Aminoacetylallylamin*. Mol.-Refr.: ber. 31,726, gef. 31,64. Mol.-Dispersion: ber. 1,033, gef. 1,07. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1758. 11/6. [17/5.]) SCHMIDT.

Hermann Kunz-Krause und Paul Manicke, Über einige Salze der Gallipharsäure (Galliphosphate), einer durch Oxydation aus der Cyclogallipharsäure erhältlichen Fettsäure. (Vgl. KUNZ-KRAUSE u. SCHELLE, Arch. der Pharm. **242**. 257; C. **1904**. I. 1653.) Die Salze der Gallipharsäure neigen in ganz besonderem Maße zur hydrolytischen Spaltung, so daß die Darst. der neutralen Alkalisalze in alkoh. Lsg. erfolgen muß. Die Alkalisalze sind in W. u. A. 1., die Erdalkali- u. Schwermetallsalze in beiden Lösungsmitteln unl. Zur Darst. der neutralen Erdalkali- u. Schwermetallsalze fällt man die konz. wss. Lsg. des neutralen Na-Salzes mit der äquimolekularen Menge des betreffenden Metallsalzes in k. wss. Lsg. Am besten wird die Fällung auch hier in Ggw. von A. vorgenommen. Neben neutralen Salzen vermag die Gallipharsäure auch saure Salze zu bilden. Zur Darst. der sauren Alkalisalze suspendiert man die S. in W., versetzt die Fl. mit der äquimolekularen Menge Alkali auf dem Wasserbade u. verd. die Lsg. mit A. Durch Umsetzen des sauren K-Salzes erhält man die sauren Salze des Ca, Ba, Cd etc. Die wss. Lsgg. der neutralen u. sauren Salze schäumen beim Schütteln u. erstarren bei genügender Konzentration zu einem Seifenleim.

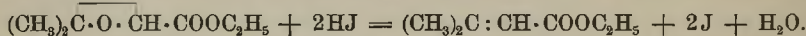
Alkaligallipharate. $C_{16}H_{31}O_2K$, Prismen oder kleine Krystalldrusen, schm. bei 200° noch nicht, l. in W. zu einer seifenleimähnlichen Fl., die beim Verdünnen mit mehr W. das saure K-Salz abscheidet. — $C_{16}H_{31}O_2K \cdot C_{16}H_{32}O_2$, perlmutterglänzende Schüppchen, F. 103° , E. 96° . — $C_{16}H_{31}O_2Na$, kleine Krystalldrusen, l. in W. u. A., F. oberhalb 200° , neigt in wss. Lsg. weniger zur Dissoziation, als das K-Salz. — Die Gallipharate der Erdalkali- u. Schwermetalle. $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca$, weißes, amorphes Pulver, beginnt bei 160° zu sintern u. schm. oberhalb 170° unter Zers. — $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ca \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$, weißes, amorphes Pulver, sintert bei 83° , F. 87° , E. $77,5^\circ$. — $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba$, weißes, amorphes Pulver, zers. sich bei etwa 160° unter Gelbfärbung. — $(C_{16}H_{31}O_2)_2Ba \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$, weißes, amorphes Pulver, sintert bei 87° , F. 98° . — $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cd$, amorpher, weißer Nd., beginnt bei 100° zu sintern, schm. zwischen 125 u. 140° zu einer gelblichen Fl. — $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cd \cdot (C_{16}H_{32}O_2)_2$, weißes, amorphes Pulver, beginnt bei 93° zu sintern, F. $98,5^\circ$, E. 97° . — $C_{16}H_{31}O_2Ag$, weißes, amorphes, fettig anzuführendes, nur wenig lichtempfindliches Pulver, zers. sich bei etwa 115° unter Gelbfärbung. — $2C_{16}H_{31}O_2Ag \cdot C_{16}H_{32}O_2$, weißes, überhaupt nicht lichtempfindliches Pulver, sintert bei 142° , zers. sich bei höherer Temp. unter Braunfärbung. — $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cu$, flockiger, grüner Nd., schm. bei 200° noch nicht. — $(C_{16}H_{31}O_2)_2Cu \cdot C_{16}H_{32}O_2$, amorphes, grünes Pulver, F. 98° . — $(C_{16}H_{31}O_2)_3Fe$, amorphes, hellrötliches Pulver, sintert bei 75° , F. 78° . — An Stelle des neutralen Pb-Salzes bildet sich selbst in Ggw. von A. das basische Salz $10(C_{16}H_{31}O_2)_3Pb \cdot Pb(OH)_2$, weißes, amorphes Pulver, zers. sich oberhalb 170° unter Gelbfärbung. (Arch. der Pharm. **248**. 294—302. 11/5. Dresden. Chem. Inst. der tierärztlichen Hochschule.)

DÜSTERBEHN.

Telemachos Komnenos, Über die Vertretbarkeit der in den Säureestern befindlichen Alkyle. Ersetzt man bei der Darst. des *Acetylen-tetracarbonsäureäthylesters*, bezw. Na-Malonsäureäthylesters das zur Einführung von Na dienende Na-

Äthylat durch Methylat, so erhält man in guter Ausbeute neben einem öligen Prod. den *Acetylentetracarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{14}O_4 = (CH_3O_2C)_2CH \cdot CH(CO_2CH_3)_2$; weiße, glänzende Warzen (aus Ä.), u. Mk. sargdeckelförmige Krystalle, F. 135°. Unl. in W., Bzl., Chlf., Bzn., etwas l. in Ä., ll. in w. A. und Eg. Durch Erwärmen mit Na-Methylat in CH_3OH geht auch der Acetylentetracarbonsäureäthylester in den Methylester über, während letzterer umgekehrt durch Na-Äthylat u. A. in den Methylester überführbar ist. In ähnlicher Weise kann *Malonsäureäthylester* durch CH_3OH und Na in *Malonsäuremethylester* übergeführt werden. Die Verdrängung des *Methyls* durch *Äthyl* verläuft leichter, als die umgekehrte Rk. (Monatshefte f. Chemie 31. 111—22. 16/4. [7/1.*] Athen. DAMBERGISches pharm.-chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Georges Darzens, *Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf die Glycidester*. Trockenes HCl-Gas reagiert in der Kälte auf eine absolut wasserfreie, äth. Lsg. von β, β -*Dimethylglycidssäureäthylester* (C. r. d. l'Acad. des sciences 139. 1214; C. 1905. I. 346) unter beträchtlicher Wärmeentw. Dem Reaktionsprod. kommt von den beiden möglichen Formeln $(CH_3)_2CCl \cdot CHOH \cdot COOC_2H_5$, bzw. $(CH_3)_2COH \cdot CHCl \cdot COOC_2H_5$ die erstere zu, was sich aus seiner Beständigkeit gegenüber P_2O_5 in Ggw. von sd. Bzl. und seiner Verschiedenheit von dem durch Anlagerung von HOCl an Dimethylacrylsäure erhaltenen α -*Chlor- β -oxyisovaleriansäureäthylester*, $(CH_3)_2COH \cdot CHCl \cdot COOC_2H_5$, Fl., Kp.₂₀ 96—98°, die nicht krystallisiert u. leicht W. abspaltet, ergibt. Es liegt also α -*Oxy- β -chlorisovaleriansäureäthylester* vor; F. 31 bis 32°, Kp.₂₀ 96—98°, ll. in den organischen Lösungsmitteln, Geruch unangenehm, beständig gegen Diäthylanilin selbst bei 200°, regeneriert bei der Einw. von 1 Mol. Na-Äthylat den Dimethylglycidester, geht bei der Verseifung mittels wss. Natronlauge in Isobutylaldehyd über. — In analoger Weise entsteht aus Trimethylglycidester u. HCl die *Verb.* $(CH_3)_2CCl \cdot C(OH)(CH_3) \cdot COOC_2H_5$, Fl., Kp.₂₁ 104—106°, sowie aus Dimethylglycidester und HBr der α -*Oxy- β -bromisovaleriansäureäthylester*, F. 21—22°, Kp.₁₈ 100—105°. — HJ reagiert mit dem Dimethylglycidester in äth. Lsg. unter Abscheidung von Jod und B. von *Dimethylacrylsäureäthylester* gemäß der Gleichung:



Die letztere Rk. ist allgemein zur Darst. der α, β -*ungesättigten Säuren* anwendbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1243—45. [17/5.*]) DÜSTERBEHN.

K. H. Böddener und **B. Tollens**, *Untersuchungen über die Arabonsäure*. Die Vf. haben das Verf., das GUERBET (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 431; C. 1908. I. 1879) zur Überführung von Glucensäure in d-Arabinose angegeben hat, zur Darst. von l-Erythrose aus l-Arabonsäure angewandt. Die Methode bietet aber infolge der sehr geringen Ausbeute keinen praktischen Weg zur Gewinnung der Tetrose. — *l-Arabonsäure*. *Mercurosalz*, $(C_5H_9O_6)_2Hg_2 + Hg_2(OH)_2$. Gelbgrünes, metallisch schimmerndes Pulver, geht bei 14-tägigem Stehen über $CaCl_2$ in das Salz $(C_5H_9O_6)_2Hg_2 + Hg_2O$ über. — *Mercurisalz*, $(C_5H_9O_6)_2Hg + H_2O$. Weiße Krystalle, ll. in W., zers. sich beim Kochen mit W. unter Abscheidung von Hg. — Lsgg. des nach E. FISCHER und PILOTY (Ber. Dtsch. 24. 4219; C. 92. I. 282) dargestellten Lactons der l-Arabonsäure zeigen eine Anfangsdrehung: $[\alpha]_D = -63,4$ bis $-70,8^\circ$ und nach ca. 40 Tagen eine konstante Enddrehung: $[\alpha]_D = -51,1$ bis $-51,6^\circ$. Lsgg. von l-Arabonsäure, die durch Zerlegung des Ca-Salzes mit HCl erhalten werden, zeigen sofort nach der Herst. die Anfangsdrehung: $[\alpha]_D = -10,82$ [1,9972 g $(C_5H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$ mit HCl + W. zu 20 cem gelöst]

und nach 11—12 Tagen die konstante Enddrehung: $[\alpha]_D = -51,5^\circ$. Hieraus ergibt sich, daß das Arabonsäurelacton die hohe Anfangsdrehung von $[\alpha]_D = \text{ca. } -70^\circ$ besitzt, die Arabonsäure die niedrige Drehung (auf Lacton berechnet) $[\alpha]_D = -10,8^\circ$, und daß in Lsgg. sie sich beide unter B. eines Gleichgewichtszustandes in ein Gemenge von S. und Lacton umwandeln (vgl. dazu SOHST, TOLLENS, LIEBIGS Ann. **245**. 1; C. **88**. 736; SCHNELLE, TOLLENS, LIEBIGS Ann. **271**. 86; C. **92**. II. 515). — Das von TOLLENS u. HAUERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3321; C. **1903**. II. 1167) aus Rübenschneitzeln gewonnene Ca-Salz bestand, wie eine erneute Unters. zeigte, in der Hauptsache aus arabonsaurem Ca. — *Methylester der l-Arabonsäure*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_6 \cdot \text{CH}_3$. Aus Arabonsäurelacton und verd. Methylalkohol oder aus arabonsaurem Ca, Methylalkohol und konz. H_2SO_4 bei 100° . Krystalle aus Methylalkohol. Seine Lsgg. zeigen die Anfangsdrehung $[\alpha]_D = -5,7$ bis $-6,7^\circ$. Die Linksdrehung nimmt beim Stehen der Lsgg. infolge des Zerfalles des Esters in Alkohol und S., bezw. Lacton zu und erreicht nach 32 Tagen den oben angeführten konstanten Wert der Gleichgewichtsmischung von Arabonsäurelacton und Arabonsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1645—50. 11/6. [21/5.]) SCHMIDT.

M. W. Beijerinck und **D. C. J. Minkman**, *Emulsionslävulan, das Produkt der Einwirkung von Viscosaccharase auf Rohrzucker*. Der bei Einw. von *Bacillus mesentericus* auf Rohrzucker entstehende schleimige Stoff (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 591; C. **1910**. I. 1738) hat sich als nahe verwandt mit Lävulan erwiesen und soll daher *Emulsionslävulan* genannt werden. Er wird bequem in der Weise erhalten, daß man in 500 ccm Leitungswasser 20% Rohrzucker, 0,05% KNO_3 u. 0,05% K_2HPO_4 auflöst, mit *Bacillus mesentericus* impft u. das Ganze 7—20 Tage lang bei 27° sich selbst überläßt; die Fl. nimmt ein milchartiges Aussehen an, und es kann das Emulsionslävulan mit A. niedergeschlagen werden. Es stellt ein schneeweißes, fast geschmackloses Pulver dar, ist wl. in k. W., l. in sd. W., hat $\alpha_D = -80^\circ$, wirkt auf FEHLINGsche Lsg. nicht ein und geht unter der Einw. von Buttersäurefermenten bei Luftabschluß in Gärung über, wobei H_2 , CO_2 u. flüchtige SS. gebildet werden. Beim Erwärmen mit SS. verwandelt sich Emulsionslävulan in Lävulose. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 898—902. 12/5. [29/4.*])

HENLE.

Gabriel Bertrand und **M. Holderer**, *Untersuchungen über die Cellase, eine neue, die Cellose spaltende Diastase*. (Ann. Inst. Pasteur **24**. 180—88. März. — C. **1910**. I. 612. 1005.) PROSKAUER.

Wm. E. Cross, *Über die Entstehung von Essigsäure und Ameisensäure bei der Hydrolyse von ligninhaltigen Substanzen*. Durch gelinde Hydrolyse ligninhaltiger Stoffe (bei relativ niedriger Temp. und ohne Ggw. oxydierender Stoffe) entstehen *Essigsäure* und *Ameisensäure*; *Lignin* enthält also neben Methoxylgruppen immer auch Acetyl- und Formylgruppen. Man erhitzt die gut gewaschenen Fasern (Jute, Stroh, Holz) mit 1%ig. H_2SO_4 im Autoklaven auf 110° , neutralisiert mit CaCO_3 , konz. das Filtrat im Vakuum, säuert mit H_2SO_4 an, dest. im Glycerinbad mit Wasserdampf und neutralisiert das Destillat mit Na_2CO_3 ; durch Eindampfen erhält man dann Krystalle eines Gemisches von Na-Acetat u. -Formiat. Mit Baumwolle entsteht keine Essig- oder Ameisensäure, mit Filtrierpapier nur Spuren. Vers. mit Pektin aus Stachelbeeren und Holzgummi machten es wahrscheinlich, daß die SS. nicht aus diesen Substanzen, sondern durch Hydrolyse des eigentlichen Lignins entstehen. — Aus *Tannenholz* entstehen ca. 4 Teile Essigsäure auf 1 Teil Ameisensäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1526—28. 28/5. [7/5.] Göttingen. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

A. Jorissen, *Untersuchungen über die Bildung von Blausäure*. Löst man Morphin, Brucin oder Vanillin in überschüssiger verd. HNO_3 (ca. $\frac{1}{1}$ -n.), und überläßt die Lsg. mehrere Tage bei gewöhnlicher Temp. sich selbst, so bilden sich geringe, aber deutlich nachweisbare Mengen *Cyanwasserstoff*. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 224—33. 1/6. [9/4.*] Lüttich. Pharm. Inst. d. Univ.)

HENLE.

Wilhelm Mies, *Das Absorptionsspektrum der drei Xylole im Ultraviolett*. In Fortsetzung einer früheren Arbeit über die Absorption des p-Xylole (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 357; C. 1909. II. 1218) wurden die Absorptionsspektren der beiden anderen Xylole nach der früher beschriebenen Methode untersucht. Die Stellung der CH_3 -Gruppe im Benzolring erwies sich von großem Einfluß auf das Absorptionsspektrum, derart, daß die Stärke der Absorption mit Entfernung der CH_3 -Gruppe von der Parastellung abnimmt. Bei *m-Xylole* ist die Absorption schwächer als bei der p-Verb., doch ist noch eine Serie durch schönen Bau gekennzeichnet. Bei *o-Xylole* sind nur noch die Bandenköpfe scharf, während die Serien selbst nicht mehr deutlich hervortreten. Was die Lage der Bandenköpfe anbetrifft, so gleicht nur das o-Spektrum dem p-Spektrum, während das m-Spektrum mehr abweicht. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 287—91. Mai. Leipzig. Physik. Inst. d. Univ.)

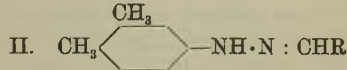
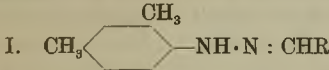
SACKUR.

E. Wedekind und **F. Paschke**, *Zur Kinetik des Zerfalls quartärer Ammoniumsalze im Chloroform*. 39. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom. (Vergl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2138. 2142; C. 1909. II. 223.) Die sog. Autoracemisation optisch-aktiver asymmetrischer Ammoniumsalze wird durch einen spontanen Zerfall derselben in bestimmten Lösungsmitteln bewirkt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2659; C. 1908. II. 863) u. ist ein umkehrbarer Vorgang nach folgendem Schema: $(R)_4\text{NHlg.} \rightleftharpoons (R)_3\text{N} + \text{RHlg.}$ Diejenigen aktiven Ammoniumsalze, welche relativ schnell zerfallen, vor allem also die Jodide zeigen nun in Chloroformlsg. stets einen ausgeprägten Gang der Geschwindigkeitskonstante. Für *d-Propylbenzylmethylphenylammoniumjodid* stieg die Konstante bei 25° in 548 Min. von 0,001 20 auf 0,001 46. Ähnlich verhielt es sich mit *Allylbenzylmethylphenylammoniumjodid*. Die entsprechenden Bromide zeigten erst bei höherer Temp. (35° , bezw. 55°) einen deutlichen Gang. Am stärksten aber war die Erscheinung bei dem *l-Isobutylbenzylmethylphenylammoniumjodid*, bei welchem K in 135 Min. von $3,7 \cdot 10^{-3}$ auf $4,9 \cdot 10^{-3}$ stieg. Auch wurde beobachtet, daß die „Konstante“ mit wachsender Konzentration abnahm. Diese Unregelmäßigkeiten erklären sich durch die Ggw. von Doppelmolekeln, welche mit den einfachen Molekeln in einem von der Verdünnung und der Temp. abhängigen Gleichgewicht stehen. Da nur die einfachen Molekeln für die Zerfallsrk. in Betracht kommen, dieselben aber hierbei auf Kosten der Doppelmolekeln eine relative Zunahme erfahren, so muß der Geschwindigkeitskoeffizient mit der Abnahme des Salzgehalts scheinbar zunehmen. Die wahre Zerfallskonstante, welche also von der Konzentration unabhängig ist, findet man nach Ermittlung der Dissoziationskonstante der Doppelmolekeln aus Verteilungsverss., indem man aus ersterer den Dissoziationsgrad der Doppelmolekeln in ihrem Gleichgewicht mit normalen Molekeln für die jeweiligen Konzentrationen berechnet u. die beobachtete Geschwindigkeitskonstante durch diese Zahl dividiert. Bezeichnet man mit x den Dissoziationsgrad der Doppelmolekeln und ist a die zur Zeit t vorhandene, y die zur Zeit t umgesetzte Substanzmenge, so nimmt unter den geschilderten Verhältnissen die Geschwindigkeitsformel für die monomolekulare Rk. die folgende Gestalt an:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a \cdot x}{a \cdot x - y};$$

Die Zerfallskonstante des *d*-Propylbenzylmethylphenylammoniumjodids wird durch Zusatz des zugehörigen Nitrats verkleinert, die Dissoziation der Doppelmoleküle des Jodids also zurückgedrängt. (Ztschr. f. physik. Ch. **73**. 118—28. 24/5. [14/4.] Straßburg i. E. Tübingen. Chem. Univ.-Lab.)
LEIMBACH.

M. Padoa und F. Graziani, *Beziehungen zwischen Konstitution und Phototropie*. (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 459; C. **1910**. I. 520.) Im Einklang mit früheren Beobachtungen zeigten die *Xylylhydrazone-1,3,4* der Formel I. keine Phototropie, dagegen sind die *Xylylhydrazone-1,2,4* der Formel II. phototrop.



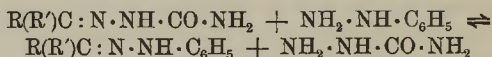
Experimenteller Teil. I. *Xylylhydrazone-1,3,4*. Das bereits von KLAUBER (Monatshefte f. Chemie **11**. 283; **12**. 211) beschriebene *1,3,4-Xylylhydrazin* stellten Vf. nach dem Verf. von PLANCHER und CARAVAGGI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **14**. I. 158; C. **1905**. I. 1154) aus dem entsprechenden Xylidin durch Diazotieren, Reduzieren der Diazoverb. mit Natriumsulfit, dann mit Zn + Essigsäure dar. Aus dem Chlorhydrat des Hydrazins in w., wss. Lsg. gewannen sie durch Schütteln mit den betreffenden Aldehyden die *Xylylhydrazone-1,3,4* von a) *Benzaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN : CHC}_6\text{H}_5$, gelbliche, unbeständige Schuppen, F. 86°, b) *Anisaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN : CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, lange, gelbliche, unbeständige Nadeln (aus A.), F. 97°, c) *Zimtaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN : CH·CH : CHC}_6\text{H}_5$. B. wie die anderen Verb., aber in Ggw. von Natriumacetat. Gelbe Krystalle (aus A.), F. 115°, d) *Cuminal*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN : CHC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, weiße Nadelchen (aus wss. A.), F. 76°, e) *Piperonal*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN : CHC}_6\text{H}_3(\text{O}_2)\text{CH}_2$, aus dem Chlorhydrat des Hydrazins in wss. Lsg. durch eine alkoh. Lsg. von Piperonal. Rosagefärbte Krystalle (aus A.), F. 90°, f) *p-Toluylaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN : CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, gelbe Krystalle (aus A.), F. 99°, g) *Vanillin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN : CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)$, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 99°, h) *Salicylaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN : CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 86°.

II. *Xylylhydrazone-1,2,4*. Das *1,2,4-Xylylhydrazin*, gelbliche Nadeln (aus Ä.), F. 57°, wurde in Form des Chlorhydrats, weiße Schuppen (aus W.), F. 197° unter Zers. (Ausbeute 10 g) aus dem entsprechenden Xylidin (10 g) in der bei der isomeren Verb. beschriebenen Weise erhalten. *1,2,4-Xylylhydrazone* von a) *Benzaldehyd*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$, aus dem Chlorhydrat der Base in wss. Lsg. durch Benzaldehyd und Natriumacetat. Gelbliches, phototropes Krystallpulver, F. 126°; wird an der Sonne in 2 Min. rosa, entfärbt sich bei 120° und im Dunkeln in 2—3 Tagen. b) *Anisaldehyd*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2$, weiße Nadeln (aus A.), F. 116°; färbt sich an der Sonne in 2 Min. rot, entfärbt sich bei 95—100° und im Dunkeln in 2—3 Tagen. c) *Zimtaldehyd*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2$, gelbe Nadelchen (aus A.), ohne Phototropie, F. 153°. d) *Cuminal*, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{N}_2$, lange, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 143°; färbt sich an der Sonne in 3—4 Min. schwach rosa, entfärbt sich bei 110°, im Dunkeln in etwa 2 Tagen. e) *Piperonal*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, weißes Krystallpulver (aus A.), F. 118°; färbt sich an der Sonne in 2—3 Min. rot, nimmt im Dunkeln bereits in 10 Min. wieder die ursprüngliche Färbung an. f) *p-Toluylaldehyd*, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2$, gelbes Krystallpulver (aus A.), F. 135°; nimmt an der Sonne in 3—4 Min. eine ganz schwache Rosafärbung an, die im Dunkeln in etwa 2 Tagen verschwindet. g) *Vanillin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$, weißes Krystallpulver (aus wss. A.), F. 118°, ohne Phototropie. h) *Salicylaldehyd*, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2$, gelbliche Nadeln (aus A.), F. 157°; färbt sich an der Sonne schwach rosa; entfärbt sich im Dunkeln in etwa 2 Tagen.

III. β -Naphthylhydrazone von a) *Piperonal*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHN : CHC}_6\text{H}_3(\text{O}_2)\text{CH}_2$.

B. aus dem Chlorhydrat des β -Naphthylhydrazons (H. MEYER, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verb. 1909, S. 633) durch Natriumacetat u. alkoh. Lsg. von Piperonal. Fleischfarbige Nadelchen (aus Eg.), F. 186° (vgl. ROTHENFUSSE, Arch. der Pharm. 245. 360; C. 1907. II. 1513) färbt sich an der Sonne mehr und mehr rot, entfärbt sich im Dunkeln in etwa 30 Stunden. b) *Vanillin*, $C_{10}H_7NHN : CHC_6H_3(OH)(OCH_3)$, weißes Krystallpulver (aus Eg.), F. 185° (ROTHENFUSSE: F. 187°); wird an der Sonne in 3—4 Min. rot, entfärbt sich im Dunkeln in 1—2 Tagen. c) *p-Toluylaldehyd*, $C_{10}H_7NHN : CHC_6H_4CH_3$, aus dem Chlorhydrat der Base in W. durch Natriumacetat und den Aldehyd. Gelbe Schuppen (aus Eg.), F. 188°; färbt sich an der Sonne in 2—3 Minuten stark rot, wird im Dunkeln in 2—3 Tagen entfärbt, ebenso bei etwa 100°. d) *Salicylaldehyd*, $C_{10}H_7NHN : CHC_6H_4OH$. Dunkelgelbe Nadeln (aus Eg.), F. 187°, ohne Phototropie. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 489—95. 17/4. Bologna. Allgem.-chem. Universitäts-Lab.) ROTH-Cöthen.

Gustav Knöpfer, *Gegenseitige Umsetzung von Semicarbazonen und Phenylhydrazonen*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 30. 804; C. 1909. I. 916.) Die gegenseitige Umsetzung von Semicarbazonen und Phenylhydrazonen:



gelang nahezu in allen untersuchten Fällen nach beiden Richtungen. Es tritt ein Gleichgewichtszustand ein, der hauptsächlich von den Mengenverhältnissen, nur wenig von der Temp. abhängt. Bei der Einw. von maximal 5 Mol. des zersetzenden Reagens verläuft die Einw. in der Regel praktisch vollständig. Die Einw. von Aldehyden oder Ketonen auf ein molekulares Gemisch von Phenylhydrazin und Semicarbazid führt entweder zu einem Gemisch, oder die Bevorzugung der B. eines Reaktionsprod. läßt keine Regelmäßigkeit erkennen; auf keinen Fall ist die Löslichkeit für das Entstehen einer Verb. bestimmend. — Die Umsetzung des Phenylhydrazons in das Azin mit überschüss. Hydrazinsulfat und Soda in A. gelang nur beim *Resorecylaldehyd*; in allen übrigen Fällen (unters. wurden Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Piperonal, m-Nitrobenzaldehyd, Cuminol, p-Oxy- und Dimethylaminobenzaldehyd, Protocatechualdehyd, Acetophenon und p-Aminoacetophenon) trat keine Rk. ein.

Die Umsetzung der Semicarbazone in die Phenylhydrazone erfolgte in h., alkoh. oder eisessigsaurer Lsg., die entgegengesetzte Rk. unter möglichst gleichen Lösungsverhältnissen mit dem Phenylhydrazon in A. und salzsaurem Semicarbazid + Kaliumacetat in wenig W. In umstehender Tabelle drücken die Pfeile über den Rubriken den Sinn der Umsetzung, die Zeichen + und — den Erfolg aus.

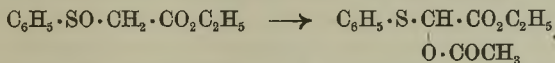
Benzaldehyd gibt mit einem mol. Gemisch von Phenylhydrazin u. Semicarbazid nur das Phenylhydrazon, ebenso p-Oxybenzaldehyd und Furfuro!; Salicylaldehyd gibt bei längerem Kochen ein Gemisch von Hydrazon und Semicarbazon, Vanillin und Piperonal Semicarbazon. — *Furfurvlsemicarbazon*, $C_8H_7O_2N_3$, bräunlichgelbe Nadeln, F. 202—203°, ll. in A., schwerer in Ä. — Durch Kochen von o-Nitrobenzaldehyd oder dessen Semicarbazon mit Phenylhydrazin ohne Lösungsmittel entsteht *o-Aminobenzalphenylhydrazon*, $C_{13}H_{13}N_3$. — Kochen von o-Nitrobenzalsemicarbazon mit Anilin führt zu *o-Nitrobenzalphenylsemicarbazon*, $C_{14}H_{12}O_3N_4$, F. 195°. — *Dimethylaminobenzaldehydsemicarbazon*, $C_{10}H_{14}ON_4$, weiße Nadeln (aus A.), zers. sich bei 221—222° unter B. des Azins, das bei 250° schm.; wl. in A. — *Resorecylaldehydsemicarbazon*, $C_8H_9O_3N_3$, hellgelbe Krystalle (aus 50%ig. Eg.), swl. in A. und sd. W.; wird bei 210° rot, bei 260° dunkel, anscheinend unter B. des Azins, das schon beim Umkrystallisieren in geringem Maße entsteht. — *Protocatechualdehydsemicarbazon*, $C_8H_9O_3N_3$, zers. sich ab 230° unter Dunkelfärbung. — *Acetophenonsemicarbazon*, F. 203°.

	Semicarbazon	Phenylhydrazon
Benzaldehyd	+ (A.)	+ (verd. A.)
Salicylaldehyd	+ "	+ " "
p-Oxybenzaldehyd	+ (20 ⁰ /ig. Eg.)	+ " "
Vanillin	+ (Eg.)	+ " "
Anisaldehyd	+ "	+ " "
Cuminol	+ "	+ " "
Piperonal	+ (A.)	+ " "
Furfural	— "	— " "
o-Nitrobenzaldehyd	+ (Eg.)	— " "
m-Nitrobenzaldehyd	+ "	+ " "
p-Nitrobenzaldehyd	+ "	— " "
Zimtaldehyd	+ "	+ " "
Dimethylaminobenzaldehyd	+ (A.)	+ " "
Resorecyaldehyd	+ "	+ " "
Protocatechualdehyd	+ "	+ " "
Acetophenon	— "	+ " "
p-Aminoacetophenon	+ (20 ⁰ /ig. Eg.)	— " "
Benzalacetone	+ (A.)	+ " "

— *p*-Aminoacetophenonsemicarbazon, $C_9H_{12}ON_4$, gelbliche Krystalle (aus h. A.), F. 250⁰ unter Zers. — Zur Darst. des *p*-Aminoacetophenonhydrazons, $C_{14}H_{12}N_2$, läßt man 1 g Keton in ca. 30 cem 50⁰/ig. Eg. mit 2 g frisch dest. Phenylhydrazin stehen; harte, schwach gelbliche Krystalle, F. 110—114⁰; l. in verd. A. HCl-Salz, weiß, zers. sich bei 215⁰. — *o*-Bromacetophenonsemicarbazon, $C_9H_9ON_3Br$, weiße Krystalle, F. 146⁰, ll. in A. — *o*-Chloracetophenonsemicarbazon, $C_9H_9ON_3Cl$, weiße Krystalle, F. 156⁰, wl. in A. Gibt mit Phenylhydrazin das gelbe *Tetraphenyltetracarbazon* vom F. 137⁰. (Monatshefte f. Chemie **31**. 87—110. 16/4. [20/1.*] Brünn. Chem. Lab. d. Oberrealschule.)

HÖHN.

Rudolf Pummerer, *Über Phenylsulfoxyessigsäure II.* (I. Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2282; C. **1909**. II. 431.) Die Spaltung der Phenylsulfoxyessigsäure in Thiophenol u. Glyoxylsäure läßt sich auch in der Kälte mittels 50⁰/ig. H_2SO_4 im Laufe einer Woche herbeiführen; doch reagieren die Spaltstücke miteinander unter Mercaptalbildung, nämlich unter B. von Dithiodiphenylsulfid. Schwerer als Phenylsulfoxyessigsäure spaltet sich α -Phenylsulfoxypropionsäure in Thiophenol und Brenztraubensäure. Beim Phenylbenzylsulfoxid läßt sich durch Kochen mit verd. H_2SO_4 eine leichte Thiophenolspaltung nicht mehr erzielen. — α -Wanderung des Essigsäurerestes. Der Ester der Phenylsulfoxyessigsäure reagiert mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte ausschließlich unter Wanderung des Acetatrestes in die α -Stellung:



Aus dem entstehenden α -Acetoxyphenylthioglykolsäureester wird zum Unterschied vom Sulfoxyester und von kernsubstituierten Phenylthioglykolsäureestern durch alkoh. KOH leicht Thiophenol abgespalten. Dafür, daß nicht ein Derivat des vierwertigen Schwefels vorliegt, spricht die Unlöslichkeit in rauchender HCl, die Löslichkeit in PAe. u. eine den Sulfiden eigentümliche *Rk. mit Chloranil* (Diphenyl- und Methylphenylsulfid lösen dieses mit tieferer Farbe, Phenylthioglykolsäureester orangerot, die α -Chlor- und α -Acetoxyverb., sowie aliphatische Sulfide

orangegeb; Methylphenylsulfid löst Chinon orangegeb). Phenylsulfoxyessigester selbst reagiert mit Essigsäureanhydrid, beim Erwärmen spaltet sich CO_2 ab zu Phenylthiomethylacetat, $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$, welches auch beim Kochen von Phenylthioglykolsäure mit PbO_2 und Eg. entsteht. Da diese Reagenzien Benzylsulfid zum Sulfoxyd oxydieren, liegt vielleicht auch hier eine Rk. der nascierenden Phenylsulfoxyessigsäure vor. Fertige Phenylsulfoxyessigsäure liefert beim Kochen mit Eg. aber nicht Phenylthiomethylacetat, sondern erleidet dabei die Thiophenolspaltung. — Natriumphenylthioglykolsäureester. Die leicht stattfindende Thiophenolspaltung, sowie die α -Wanderung von Säureresten ist wohl auf das Vorhandensein einer besonders reaktionsfähigen Methylengruppe zurückzuführen. Phenylsulfoxyessigester, sowie Phenylthioglykolsäureester reagieren auch mit Na unter H-Entw. Die Methylierung der Na-Verb. liefert beim Phenylsulfoxyessigester ein Gemisch, welches Thiophenolmethyläther enthält, beim Phenylthioglykolsäureester dagegen neben Thiophenolmethyläther den α -Phenylthiomilchsäureester, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{S}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$. Der Phenylthioglykolsäureester ist also ähnlich wie der Phenylsulfonessigester den β -Ketosäureestern vergleichbar. Die B. des beständigen Na-Salzes beweist die negative Natur der Phenylthiogruppe (vgl. auch HINSBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 901; C. 1910. I. 1695). Eine ähnliche Alkylierung des Phenoxyessigesters ist nicht gelungen.

Über Sulfoxyde. Die Salzbildung der Sulfoxyde muß man entgegen FROMM und ERFURT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3808; C. 1909. II. 1858) ohne die vom Vf. früher aufgestellte Hypothese der tautomeren basischen Sulfeniumform $\cdot\text{S}(\text{OH})\text{:CH}$ erklären. Auch das tertiäre Phenylsulfoxyd nimmt HCl auf. Die Sulfoxydsalze entsprechen wie die Additionsprodd. mit HgCl_2 und CaCl_2 den Oxoniumverb. der Ketone. Demgemäß liefert eine wss. Lsg. von Äthylsulfoxyd mit dem typischen Reagens von BAEYER eine Anlagerungsverb. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OS}\cdot\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$, nicht aber ein um H_2O ärmeres Sulfeniumferrocyanid. — Bei den Sulfoxyden gelang es in keinem Falle wie bei den Aminoxyden durch Erhitzen eine Abspaltung von gasförmigem O herbeizuführen; auch die Beständigkeit der Sulfoxyde gegen manche alkal. Reduktionsmittel (z. B. Hydrosulfit) ist ziemlich groß. — Eine der Methode von SAIZEW (Darst. aus Sulfid und HNO_3) nahe verwandte und sie vielleicht erklärende *Bildungsmethode von Sulfoxyden* ist die der *Einw. nitroser Gase auf Sulfide*; z. B. entsteht so in äth. Lsg. aus Benzylsulfid die berechnete Menge Benzylsulfoxyd. Bei der Phenylthioglykolsäure tritt ein braunes, öliges Zwischenprod. auf, das erst allmählich unter Gasentw. (hauptsächlich NO) in Phenylsulfoxyessigsäure übergeht. Auch aus äth. Phenylbenzylsulfidlsgg. wird durch nitrose Gase das Sulfoxyd erst bei mehrstündigem Stehen abgeschieden. Trotz der Billigkeit der Methode verdient in den meisten Fällen die Wasserstoffperoxydmethode zur Darst. der Sulfoxyde den Vorzug.

Experimentelles. Vgl. auch den theoretischen Teil. — *Phenylbenzylsulfid*; aus Thiophenolkalium und Benzylchlorid; Krystalle (aus A.); F. 44,5°. — *Phenylbenzylsulfoxyd*, $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{OS}$; entsteht auch quantitativ aus dem Benzylphenylsulfid u. 30% ig. H_2O_2 in Eg.; parallelogrammförmige Platten (aus A. oder Bzl.); F. 125,5°; ll. in Aceton, wl. in Ä.; etwas l. in kochendem W. u. in kochenden Mineralsäuren; zers. sich im CO_2 -Strom bei 225° unter B. von Thiophenol; gibt mit alkoh. HCl wenig Benzaldehyd u. viel Benzylchlorid. — *Diäthylsulfoxyd*; Darst. aus Diäthylsulfid u. wenig Perhydrol unter sorgfältiger Kühlung; Kp.₁₅ 88—89°; F. 4—6°. — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OS}\cdot\text{Fe}(\text{CN})_6\text{H}_4$, H_2O ; Krystalle (aus h. W.); bildet ohne Krystallwasser ein weißes Pulver, welches sich bei etwa 140° blau zu färben beginnt. — *Phenylthioglykolsäureester*, Kp.₁₄ 144 bis 145°; das Na-Salz des Esters ist ein gelbweißes Pulver. — α -*Phenylthiomilchsäureester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$; farblose, mit PAe. mischbare Fl. von ähnlich scharfem Geruch wie Phenylthioglykolsäureester; reagiert in äth. Lsg. lebhaft mit Na; bei der Alkylierung

des Na-Salzes entsteht viel Thiophenolmethyläther. — α -Phenylthiomilchsäure; aus α -Brompropionsäure u. Thiophenol in alkal. Lsg.; gelbliches Öl; sll. in Ä., Aceton und Bzl., zwl. in h. W. u. PAe. — Cu-Salz; hellgrün; sll. in Bzl. mit grüner Farbe, l. in k. Pyridin mit blauer Farbe, unl. in W. oder Ä. — α -Phenylsulfoxypropionsäure, $C_9H_{10}O_3S$; aus roher α -Phenylthiomilchsäure in Eg. und Perhydrol; farblose Prismen (aus Essigester); F. 135°; sll. in A. und W., ll. in h. Chlf., wl. in k. Bzl., swl. in h. Ä. und PAe.; gibt beim Kochen mit 1% ig. H_2SO_4 nur Spuren von Thiophenol.

Phenylsulfoxyessigester, $C_{10}H_{12}O_3S$; Darst. aus Phenylthioglykolsäureester mit Perhydrol in Eg.; zur Reinigung versetzt man die äth. Lsg. mit festem $CaCl_2$ und zerlegt die $CaCl_2$ -Verb. mit W.; farbloses, schwer bewegliches, fast geruchloses Öl; zers. sich bei 220—230° in Thiophenol u. Phenylthioglykolsäureester; l. in k. rauch. HCl unter Spaltung in Thiophenol; ist mit PAe. nicht mischbar. — α -Acetoxyphenylthioglykolsäureester, $C_{12}H_{14}O_4S$; aus Phenylsulfoxyessigester und Essigsäureanhydrid bei 70°; farbloses, esterartig riechendes Öl; Kp. 172,5°; mischbar mit PAe., unl. in rauchender HCl. — β -Phenylthiomethylacetat, $C_8H_{10}O_2S$; farblose Fl.; Kp.₇₁₃ 249°; Kp.₁₆ 139—140°; mit PAe. mischbar; spaltet mit alkoh. KOH leicht Thiophenol ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1401—12. 28/5. [4/4.] Chem. Lab. Bayr. Akad. d. Wissenschaften. München.) BLOCH.

L. Chas. Raiford und Fred. W. Heyl, *Der Ersatz von Halogen durch die Nitrogruppe*. I. Mitteilung. Der eine der Vf. fand, daß bei Einw. von festem $NaNO_2$ auf 2,4,6-Tribrom-m-kresol bei 12—15° ein Gemisch zweier isomerer Mononitrodibrom-m-kresole entsteht, indem entweder Br in p- oder o-Stellung zur OH-Gruppe durch die Nitrogruppe ersetzt wird, während nach ZINCKE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 61. 564; C. 1900. II. 435), der über die Reaktionstemp. keine Angabe macht, nur ein Mononitroderivat durch Ersatz des Br in p-Stellung entsteht. Da die Rk. leicht eintritt, und die Isomeren in sehr guten Ausbeuten erhalten wurden, haben Vf. Verss. darüber ausgeführt, ob unter gleichen Bedingungen auch in anderen Halogenverb. Halogen durch die Nitrogruppe ersetzt werden kann.

Versetzt man eine Lsg. von 2,4,6-Tribromphenol in ca. der zwölfwachen Gewichtsmenge Eg. allmählich unter beständigem Schütteln bei 12—15° mit einer die berechnete um 10% übersteigenden Menge festen Natriumnitrits u. gießt dann in die fünffache Menge k. W., so scheidet sich in einer Ausbeute von 97% der Theorie ein Gemisch aus 4,6-Dibrom-2-nitrophenol (F. 117°), 2,6-Dibrom-4-nitrophenol (F. 141°) und etwas unverändertem Tribromphenol aus. Die Trennung der beiden Isomeren ($C_6H_3O_2NBr_2$) gelingt am besten dadurch, daß man 1 g des Gemisches in 0,75 cem Chlf. löst und die klare Lsg. mit dem doppelten Volumen Lg. (Kp. 40—60°) versetzt. Die hochschm. p-Verb. scheidet sich dann nahezu vollkommen aus. Die p-Verb. wurde aus Bzl., die o-Verb. aus 95% ig A. umkrystallisiert.

Es gelang nicht, auf die gleiche Weise im 2,4,6-Trichlorphenol Cl durch die NO_2 -Gruppe zu ersetzen. (Amer. Chem. Journ. 43. 393—98. Mai. [Jan.] Laramie. Chem. Lab. of the Univ. of Wyoming.) ALEXANDER.

Hermann Emde und Ernst Runne, *Über die Bildung eines Phenylglykols aus der Ammoniumbase des 1-Phenyl-1-aminopropanols-(2)*. (II. Mitteilung über Arylaminoalkohole). Bei der Unters. des 1-Phenyl-1-aminopropanols(2), $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ auf die Festigkeit der Kohlenstoff-Stickstoffbindung (vgl. EMDE, Arch. der Pharm. 247. 314; C. 1909. II. 1438) hat sich gezeigt, daß sich die entsprechende quaternäre Base $C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ in Trimethylamin und die β -Form des 1,2-Phenylmethylglykols (ZINCKE, ZAHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 849; C. 1910. I. 1708) spalten läßt. Hiernach dürfte die von RABE u. HALLENS-

LEBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 884; C. **1910**. I. 1786) beobachtete B. eines Äthylenoxyds aus der quaternären Ammoniumbase des Diphenyloxäthylamins, $C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_3 \cdot OH] \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, durch die intermediäre B. von Hydrobenzoin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, zu erklären sein. — *1-Phenylpropanol(2)-1-trimethylammoniumhydroxyd*. Das Jodid entsteht aus 1-Phenyl-1-aminopropanol(2) u. CH_3J . — *Jodid*, $C_{12}H_{20}ONJ$. Krystalle aus A., F. 176—177°. — *Chlorid*, $C_{12}H_{20}ONCl + H_2O$. Tafeln aus W., schm. wasserhaltig bei 138—139°, wasserfrei bei 196—197°. — $(C_{12}H_{20}ONCl)_2PtCl_4$. Krystalle aus W., zers. sich bei 233—234°. — $C_{12}H_{20}ONCl \cdot AuCl_3$. Nadeln aus W., F. 151,5°; zers. sich bei etwa 220°; l. in sd. W. ca. 1:100. — Die wss. Lsg. der quaternären Ammoniumbase, die man aus dem Jodid in W. mittels Ag_2O erhält, gibt beim Kochen Trimethylamin u. β -1,2-Phenylmethylglykol, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1727—29. 11/6. [26/5.] Braunschweig. Chem.-pharm. Inst. der Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

B. Menshutkin, *Über Verbindungen des Aluminiumchlorids und Aluminiumbromids mit Acetophenon und Benzophenon*. (Forts. von Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1052. 1089; **42**. 58; C. **1910**. I. 164. 167. 1240.) Die Systeme aus $AlCl_3$ und $AlBr_3$ mit Acetophenon krystallisieren sehr langsam und verharzen leicht. Vf. konnte sie nur qualitativ untersuchen, und diese Unters. bestätigte die B. der bereits beschriebenen Additionsverbb.: $AlCl_3 \cdot CH_3COC_6H_5$ von LOUISE u. PERRIER (C. r. d. Acad. des sciences **114**. 1377; C. **92**. II. 168) und $AlBr_3 \cdot CH_3COC_6H_5$ von KOHLER (Amer. Chem. Journ. **27**. 250; C. **1902**. I. 1291). — Das System $AlBr_3$ und Benzophenon. Die Best. der EE. dieses Systems nach der ALEXEJEWSCHEN Methode ergab folgende Zahlenwerte:

Mol.-% $AlBr_3$	0	8,5	13,8	18,3	23,4	28,1	33,4	39,6	48,4
Erstarr.-Temp.	48°	45°	42°	38°	60°	80°	100°	120°	140°
Mol.-% $AlBr_3$	50,0	52,1	56,7	60,3	61,7	62,9	64,1	65,1	66,0
Erstarr.-Temp.	142°	140°	120°	100°	90°	80°	70°	60°	50°
Mol.-% $AlBr_3$	67,2	70,7	74,2	78,3	83,3	86,7	90,7	94,8	100,0
Erstarr.-Temp.	38°	50°	60°	70°	80°	85°	90°	93°	96°

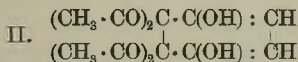
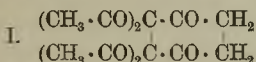
Das Diagramm der Phasengleichgewichte dieses Systems besteht aus drei Erstarrungskurven, die zwei Eutektika aufweisen, das erste bei 38°, entsprechend der Zus. $AlBr_3 \cdot 4,51 C_6H_5COC_6H_5$ u. das zweite bei 38° u. der Zus. $AlBr_3 \cdot 0,49 C_6H_5COC_6H_5$. Dazwischen liegt ein ausgeprägtes Distektikum bei 142°, entsprechend dem F. der in langen, gelben Tafeln ausgezeichnet krystallisierenden *Additionsverb.* $AlBr_3 \cdot C_6H_5COC_6H_5$. Diese Verb., die bereits von KOHLER (Amer. Chem. Journ. **24**. 393; C. **1900**. II. 1261) beschrieben wurde, läßt sich am bequemsten durch vorsichtiges Zusammenschmelzen der beiden Komponenten darstellen. — Das System $AlCl_3$ und Benzophenon ergab folgende EE.:

Mol.-% $AlCl_3$	0	11,3	20,0	24,5	29,8	36,3	44,4	46,6	50,0
Erstarr.-Temp.	48°	44°	39,5°	60°	80°	100°	120°	125°	130°
Mol.-% $AlCl_3$	53,3	54,5	58,1	60,9	62,2	63,5	64,2	65,3	66,9
Erstarr.-Temp.	125°	120°	100°	80°	70°	60°	80°	100°	120°
Mol.-% $AlCl_3$	69,9	72,1	74,9	78,4	83,3	87,1	91,7	94,8	100,0
Erstarr.-Temp.	140°	150°	160°	170°	180°	185°	190°	192°	194°

Sein Erstarrungsdiagramm bestand ebenfalls aus drei Kurvenzweigen mit zwei Eutektika, dem ersten bei 39,5° und der Zus. $AlCl_3 \cdot 4,92 C_6H_5COC_6H_5$, dem zweiten bei 60° und Zus. $AlCl_3 \cdot 0,57 C_6H_5COC_6H_5$ und dem zwischen ihnen liegendem aus-

geprägten Distektikum bei 130°, dem F. der *Additionsverb.* $\text{AlCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$. Diese Verb. krystallisiert in gelben Nadeln, die die Länge von 8 cm erlangen und bereits von LOUISE und PERRIER beschrieben wurden. (Iswiestja d. Petersburger Polytechnikums 13. 1—16. Febr. Petersburg. Polytechnikum. Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

Telemachos Komnenos, *Über einen neuen synthetischen Übergang von der Fettreihe in die aromatische.* (Vorläufige Mitteilung.) Durch 6-stünd. Erhitzen von 8 g *Tetraacetyläthan* (aus Acetylaceton und Na) und 9,44 g *Bernsteinsäure* mit 40 g *Essigsäureanhydrid* entsteht eine Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6$, vermutlich I. oder II.; große,



aromatisch riechende Nadeln (aus Chlf.), F. 60°; fast unl. in k., etwas l. in h. W., ll. in A., Ä., Chlf., Eg.; hat keine sauren Eigenschaften, addiert in Eg. Br; durch Abspaltung der Acetylgruppen entsteht eine Verb. vom F. 178°. Verd. HNO_3 oxydiert unter B. von Oxalsäure. Das Bromadditionsprod. bildet in A. sll. Krystalle, F. 72° unter lebhafter HBr-Abspaltung. (Monatshefte f. Chemie 31. 135 bis 141. 16/4. [7/1.*] Athen. DAMBERGISCHES pharm.-chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

Giovanni Pellini und Mario Amadori, *Über das Verhalten einiger Ureide und Purinverbindungen gegenüber Lösungen von Natriumbenzoat.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 329. 333; C. 1910. I. 1873. 1874.) *Harnstoff* und *Urethan* verhalten sich in W. n. und bilden mit Natriumbenzoat keine Komplexe, da die berechneten kryoskopischen Erniedrigungen des E. mit den gefundenen übereinstimmen. *Veronal* ist swl. in W., und die gefundenen Erniedrigungen entsprechen den berechneten. In Natriumbenzoatlg. beobachtet man auch bei starker Konzentration weder eine merkliche Erhöhung der Löslichkeit, noch eine Änderung der E.E., so daß eine Komplexbildung anzunehmen wäre. *Alloxan* verhält sich in W. n. Die gefundenen Mol.-Geww. waren etwas niedriger, als die berechneten, gemäß den nicht geringen Säureeigenschaften. In Natriumbenzoatlg. bildet es ohne Zweifel einen Komplex. *Allantoin* ist swl. in W.; die gefundenen Erniedrigungen entsprechen den berechneten. In Natriumbenzoatlg. nimmt die Löslichkeit etwas zu, und ein Komplex entsteht. *Harnsäure* ist swl. in W.; ihre Löslichkeit nimmt in Ggw. von Natriumbenzoat kaum zu. *Theobromin* ist swl. in W., seine Löslichkeit nimmt in Ggw. von Natriumbenzoat zu. *Theophyllin* zeigt in k. W. eine Löslichkeit, die zwischen der des Theobromins und der des Kaffeins liegt. Die Löslichkeit des Theophyllins nimmt in Ggw. von Natriumbenzoat zu, es bildet sicher einen Komplex. Irgendwelche Beziehungen zwischen den Dissoziationskonstanten der untersuchten Substanzen und ihrer Tendenz, Komplexe zu bilden, ließen sich nicht auffinden. Dagegen ist auf die Komplexbildung die chemische Natur der Verbb. offenbar von Einfluß. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 480—87. 17/4. Padua. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Arthur Walsh Titherley und Elizabeth Worrall, *Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Dibenzamid* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 1143; C. 1909. II. 814). Aus Dibenzamid und PCl_5 entsteht in Ggw. von Chlf. α -Chlor-N-benzoylbenzimid (BECKMANN, SANDEL, LIEBIGS Ann. 296. 279; C. 97. II. 587), $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{ONCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Prismen aus PAe., F. 87°, ll. in Ä., Bzl., Chlf., l. in Eg., wl. in A.; zerfällt oberhalb F. in Benzoylchlorid und Benzonitril; ist gegen k. W. beständig, zers. sich aber beim Kochen mit W. in Benzoessäure u. Benzonitril, ohne daß Dibenzamid entsteht; letzteres entsteht bei langsamer Selbst-



zers. und bei Einw. von 98%ig. H_2SO_4 . (Journ. Chem. Soc. London 97. 839—41. Mai. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) FRANZ.

F. Bodroux und F. Taboury, *Synthese der aromatischen Nitrile*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 531; C. 1910. I. 1516.) Die aus den Haloidestern und dem Na-Derivat des Benzylcyanids entstehenden Nitrile, $C_6H_5 \cdot CHR \cdot CN$, reagieren in Ggw. von \ddot{A} . wiederum mit Na-Amid und den aliphatischen Haloidestern unter B. der Nitrile, $C_6H_5 \cdot CRR' \cdot CN$. Dargestellt wurden mit einer Ausbeute von 75% aus Phenyl-2-butannitril u. C_2H_5J Äthyl-2-phenyl-2-butannitril, $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$, farblose Fl., Kp_{13} 125,5—127°, Kp_{762} 247—249°, $D_{16,5}$ 0,957, und aus Phenyl-2-pentannitril u. Isobutylbromid Propyl-2-phenyl-2-methyl-4-pentannitril, $(CH_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot C(C_2H_5)(C_2H_5) \cdot CN$, farblose Fl., Kp_{15} 148—150°, sd. unter gewöhnlichem Druck nicht ohne Zers., D_{16} 0,932. — Die Nitrile, $C_6H_5 \cdot CR_2 \cdot CN$, lassen sich auch durch Einw. der Haloidester auf die Dinatriumverb. des Benzylcyanids erhalten. So entsteht aus $C_6H_5 \cdot CNa_2 \cdot CN$ und $2C_2H_5J$ in Ggw. von \ddot{A} . das obige Äthyl-2-phenyl-2-butannitril, hier indessen gemischt mit einer N-reicheren Verb., von der es schwer zu trennen ist. Aus Propylbromid erhält man Propyl-2-phenyl-2-pentannitril, $C_6H_5 \cdot C(C_2H_7)_2 \cdot CN$, farblose Fl., Kp_{15} 142,5—145°, Kp_{758} 268—270°, D_{14} 0,940, aus Isobutylbromid Methyl-2-propyl-2-phenyl-2-methyl-5-pentannitril, $C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CN$, farblose Fl., Kp_{15} 152—155°, D_{13} 0,931. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1241 bis 1243. [17/5.*]) DÜSTERBEHN.

Henry L. Wheeler und Carl O. Johns, *Über die Alkylierung aromatischer Aminosäuren. 5-Jod-2-aminobenzoesäure und 3,5-Dijod-2-aminobenzoesäure*. 2. Mitteilung. (Vgl. Amer. Chem. Journ. 43. 11; C. 1910. I. 1021.) Vf. besprechen die bisherigen Unterss. über die Einw. von Alkylhaloiden auf die Alkalisalze von Aminosäuren u. zeigen, daß die B. von Estern vom Typus $H_2NC_6H_4COOR$ bei den einfachen Aminobenzoesäuren noch nicht beobachtet worden ist, während gewisse substituierte Aminobenzoesäuren Ester geben, bei denen H der NH_2 -Gruppe nicht substituiert ist. In allen diesen Fällen ist die NH_2 -Gruppe von 2 Substituenten oder Radikalen, J u. J, CO_2H u. NO_2 oder NO_2 u. NO_2 umgeben. Die Frage, ob dieses Verhalten allein durch sterische Hinderung oder auch durch den gleichzeitigen Einfluß des negativen Charakters der substituierenden Gruppen bedingt wird, sollen weitere Unterss. aufklären. Das Verhalten der substituierten Aminosäuren bei der Alkylierung ist auch von Bedeutung für die Trennung von Gemischen der isomeren SS.

Aus 3,5-Dijod-2-aminobenzoesäure entsteht bei Einw. von PCl_5 in Bzl. ein Säurechlorid, das durch A. in denselben Ester übergeführt wird, der bei der Alkylierung des K-Salzes mit C_2H_5J gebildet wird. Aus dem Chlorid entsteht bei Einw. von alkoh. KSH das K-Salz der 3,5-Dijod-2-aminothiobenzoesäure, aus dem die freie S. und ein Disulfid dargestellt wurden. Diese S. ist die erste bekannte Thiosäure, welche eine freie Aminogruppe enthält.

Experimentelles. 2-Amino-5-jodbenzoesäure, $C_7H_6O_2NJ = C_6H_5J^*(NH_2)^2$ (CO_2H)¹, kann leichter als durch Oxydation von 1-Methyl-2-acetamino-5-jodbenzol mit $KMnO_4$ (WHEELER, LIDDLE, l. c.), aus Anthranilsäure durch direktes Jodieren bei Ggw. von KOH erhalten werden. Farblose Prismen (aus A.), $F. 210^\circ$. Gibt bei Einw. von C_2H_5J auf die wss. Lsg. des K-Salzes 2-Äthylamino-5-jodbenzoesäure, $C_9H_{10}O_2NJ$, in einer Ausbeute von 71% der Theorie. Krusten kleiner Nadeln (aus NH_3 durch Essigsäure gefällt), $F. 162^\circ$ unter Aufbrausen, ll. in \ddot{A} . h. Bzl. A., unl. in W., ll. in verd. NH_3 . Beim Diazotieren und Einw. von KJ auf die diazotierte Lsg. geht 2-Amino-5-jodbenzoesäure in 2,5-Dijodbenzoesäure, $C_6H_4O_2J_2$, über, die durch Lösen in NH_3 und Fällen mit HCl gereinigt wurde. Schlanke Prismen (aus

verd. A.), Nadeln (aus Bzl.), F. 183°, sl. in A., Ä., mäßig l. in Bzl. Gibt ein in W. sl. Na-Salz. — 2,5-Dijodbenzoesäureäthylester, $C_9H_9O_2J_2$, seidenglänzende Nadeln (aus A.), F. 65°.

2-Amino-3,5-dijodbenzoesäure, $C_7H_5O_2NJ_2 = C_6H_2J_2^{3,5}(NH_2)(CO_2H)^1$, sollte zuerst aus 5-Jod-2-aminobenzoensäure durch direkte Einw. von Jod auf die wss. Lsg. des K-Salzes dargestellt werden. Dabei entsteht jedoch 2,4,6-Trijodanilin. Dagegen erhält man die gewünschte S. in einer Ausbeute von 90% der Theorie bei Einw. von Jodmonochlorid auf eine Lsg. der Monojodaminosäure in 5%ig. HCl. Krusten schlanker Prismen (aus A.), F. 230—232°, sl. in Ä., wl. in h. Bzl., unl. in sd. W. Auch aus Anthranilsäure kann 2-Amino-3,5-dijodbenzoesäure leicht durch Einw. von JCl in Ausbeuten von 85—90% der Theorie erhalten werden. Daß die S. die angegebene Konstitution besitzt, ergibt sich daraus, daß sie beim Kochen der diazotierten Lsg. mit A. in 3,5-Dijodbenzoesäure, F. 235°, (WHEELER, LITTLE, l. c.) übergeht. 2-Amino-3,5-dijodbenzoesäure kann leicht mit Hilfe des NH_4 -Salzes gereinigt werden, das sich aus h. verd. NH_3 beim Abkühlen in schlanken Krystallen ausscheidet. Na-Salz, sl. in h., wl. in k. W. Bei Einw. von KJ auf die diazotierte Lsg. der 2-Amino-3,5-dijodbenzoesäure entsteht 2,3,5-Trijodbenzoesäure, $C_7H_3O_2J_3$, Krusten farbloser Prismen (aus A.), F. 224—226°, ll. in Ä., wl. in sd. Bzl., unl. in h. W. Na-Salz, ll. in h., mäßig l. in k. W. — 2-Amino-3,5-dijodbenzoylchlorid, $C_6H_2J_2^{3,5}(NH_2)COCl^1$, geht in 2-Amino-3,5-dijodbenzamid, $C_7H_5ON_2J_2$, über, wenn man seine Lsg. in Bzl. auf festes Ammoniumcarbonat gießt. Lange, spitze Nadeln (aus A.), die sich langsam bei 230° zu zers. beginnen und bei 238—239° unter Zers. schm., wl. in sd. A., unl. in Chlf., Eg., W. — 2-Amino-3,5-dijodbenzoesäureäthylester, $C_9H_9O_2NJ_2$. Schlanke Prismen (aus A.), F. 101°. Die Ausbeute an Ester beträgt bei der Alkylierung des K-Salzes nur 32% der Theorie. Der Rest der Säure bleibt unverändert. Eine Alkylierung am N tritt nicht ein. — 2-Amino-3,5-dijodthiobenzoensäure, $C_7H_5ONJ_2S = C_6H_2J_2^{3,5}(NH_2)(COSH)^1$, Ausbeute 85% der Theorie, rotes Krystallpulver (aus alkal. Lsg. durch HCl gefällt), F. 116°. Geht beim Erhitzen in Lösungsmitteln in ein gelbes, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unl. Prod. $C_{14}H_8O_2N_2J_4S_2$, über, das auch bei Einw. von Jod auf das K-Salz der Säure entsteht und deshalb als Disulfid der 2-Amino-3,5-dijodbenzoesäure, $(C_6H_2 \cdot NH_2 \cdot J_2 \cdot COS)_2$, anzusehen ist. Bei Einw. von h. Anilin geht dieses Disulfid in 2-Amino-3,5-dijodbenzanilid, $C_{13}H_{10}ON_2J_2$, über; schlanke Prismen, die sich bei ca. 200° zu bräunen beginnen u. bei ca. 224° unter B. eines schwarzen Öles schm., fast unl. in h. A. oder W., unl. in 10%ig. NaOH. (Amer. Chem. Journ. 43. 398 bis 411. Mai. [Febr.] New Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of Yale Univ.) ALEX.

E. P. Kohler und M. Clloyd Burnley, *Reaktion zwischen ungesättigten Verbindungen und organischen Magnesiumverbindungen*. XIII. *Derivate der Cyclohexane*. (XII., Amer. Chem. Journ. 38. 520; C. 1908. I. 225.) Es ist früher gezeigt worden, daß gewisse ungesättigte Ketone sowohl 1,2- als auch 1,4-Additionsprodd. mit organ. Mg-Verbb. geben, u. daß die relativen Mengen der im einzelnen Falle gebildeten Prodd. sowohl von der Art der Mg-Verb., als auch von der Art des Ketons abhängig sind. Die früher veröffentlichten quantitativen Resultate wurden erhalten bei der Einw. weniger Mg-Verbb. auf eine große Anzahl typischer α,β -ungesättigter Ketone. Sie zeigen, daß die Art der Addition an die Kette C : C : O mehr durch die Zahl und den räumlichen Charakter der an die Kette gebundenen KW-stoffreste, als durch den chemischen Charakter dieser Gruppen bedingt wird. Als weit schwieriger hat es sich erwiesen, die Beziehungen zwischen der Additionsart u. der Natur der Mg-Verb. zu ermitteln. Die prozentuale Menge 1,4-Additionsprod., welche bei der Einw. verschiedener Mg-Verbb. auf Benzal-methyläthylketon erhalten wurden, ist bei CH_3MgBr 70; C_2H_5MgBr 71;

$C_2H_5CH(CH_3)MgBr$ 69; $C_6H_5CH_2MgBr$ 68; C_6H_5MgBr 40. Aus diesen Zahlen scheint hervorzugehen, daß bei einem gegebenen Keton die Additionsart mehr von dem chemischen als von dem räumlichen Charakter der in den Mg-Verbb. enthaltenen KW-stoffreste abhängt. Die mit Derivaten des Cyclohexans erhaltenen Resultate bestätigen diese Folgerung. Sie zeigen, daß Cyclohexylmagnesiumbromid mit typischen Ketonen sogar mehr 1,4-Additionsprod. gibt, als die einfachsten aliphatischen Mg-Verbb., während die Cyclohexylgruppe im Benzalmethylcyclohexylketon die 1,2-Addition an die CO-Gruppe ebenso wirksam verhindert, wie die Phenylgruppe im Benzalacetophenon oder die Isobutylgruppe im Benzalpinakolin.

Experimentelles. I. Verss. mit Cyclohexylmagnesiumbromid. *Cyclohexylbromid* (FREUNDLER u. DAMON, C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 593) wurde erhalten aus Cyclohexanol in einer Ausbeute von 92—97% der Theorie durch sehr langsames Eintropfen in PBr_3 (15% mehr als die ber. Menge) bei Kühlung durch Kältegemisch. Reagiert leicht mit in absol. Ä. suspendiertem Mg, doch entsteht weniger als die ber. Menge aktiver Mg-Verb. Die Berechnungen sind auf die Annahme gegründet, daß 50% des Mg in aktive Mg-Verb. übergehen. Die relativen Mengen von 1,2- u. 1,4-Additionsprod. wurden in entsprechender Weise, wie bei den früheren Verss., dadurch bestimmt, daß aus dem Reaktionsgemisch das 1,2-Additionsprod. durch Oxydation mit $KMnO_4$ in Aceton entfernt wurde.

Rk. mit Benzalacetone. *Phenylcyclohexylbutanon*, $C_{16}H_{22}O = C_6H_5CH(C_6H_{11})CH_2COCH_3$, farblose Nadeln (aus A.), F. 67°, ll. in Ä., Aceton, sd. A., mäßig l. in k. A., Lg. Ausbeute 37,2 g aus 36,4 g Benzalacetone. — Rk. mit Anisalacetone. $C_{17}H_{24}O_2 = CH_3OC_6H_4CH(C_6H_{11})CH_2COCH_3$, farblose, viscöse Fl., Kp.₁₈ 218°. Ausbeute 44 g aus 42 g Anisalacetone. — Rk. mit Benzaläthylmethylketone. *Phenylcyclohexylpentanon*, $C_{17}H_{24}O = C_6H_5CH(C_6H_{11})CH_2COC_2H_5$. Gleich vollkommen dem Prod. aus Benzalacetone. Farblose Nadeln, F. 71°. Ausbeute 43 g aus 40 g des ungesättigten Ketons. — Rk. mit Benzalacetophenon. *Phenylcyclohexylpropiophenon*, $C_{21}H_{24}O = C_6H_5CH(C_6H_{11})CH_2COC_6H_5$, Nadeln (aus sd. A.), F. 122—122,5°. Bei der Oxydation des Reaktionsprod. mit $KMnO_4$ wurde nur so viel Benzoesäure erhalten, wie 5% ungesättigtem Keton entspricht. Vom 1,4-Additionsprod. wurden etwas weniger als 95% isoliert, weil es nicht vollkommen von den indifferenten Oxydationsprodd. getrennt werden konnte.

II. Verss. mit Benzalmethylcyclohexylketone. *Benzalmethylcyclohexylketone*, $C_{16}H_{18}O = C_6H_5CH:CHCO_6H_{11}$, wurde dargestellt aus Methylcyclohexylketone (BOUVEAULT, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**. 1049; C. **1903**. II. 1437) durch Kondensation mit Benzaldehyd. Farblose Platten, F. 58°, ll. in allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln außer Lg. Bei Einw. von Br in CS_2 gibt es ein festes *Dibromid*, F. 139°. Bei Einw. von äth. Äthylmagnesiumbromid auf Benzalmethylcyclohexylketone in der üblichen Weise geht es in *Phenylbutylcyclohexylketone*, $C_{17}H_{24}O = C_6H_5CH(C_6H_5)CH_2COC_6H_{11}$, schwachgelbliche Fl., Kp.₁₈ 188°, über. Das Reaktionsprod. reduziert nur eine Spur $KMnO_4$, so daß eine Addition an die CO-Gruppe überhaupt nicht erfolgt ist. Das Prod. der Rk. zwischen Benzalmethylcyclohexylketone u. Phenylmagnesiumbromid gibt bei der Oxydation eine Spur Benzoesäure, so daß eine geringe Menge ungesättigter Alkohole durch 1,2-Addition entstanden ist. Das durch 1,4-Addition gebildete *Diphenyläthylcyclohexylketone*, $C_{21}H_{24}O = (C_6H_5)_2CHCH_2COC_6H_{11}$, bildet lange Nadeln (aus A.), Kp.₁₇ 250°, F. 68°, mäßig l. in A., Ä., ll. in Aceton. (Amer. Chem. Journ. **43**. 412—18. Mai. [Febr.] Bryn Mawr Coll.)

ALEXANDER.

Gustave Louis Blanc und Jocelyn Field Thorpe, *Komppas Synthese der Camphersäure*. KOMPPAS (LIEBIGS Ann. **370**. 209; C. **1910**. I. 274) *Diketocamphersäure*

methylester ist ein O-Methyläther, denn er zerfällt bei der Hydrolyse zu mindestens 90% in Oxalsäure u. β, β -Dimethylglutarsäure; von der α, β, β -Trimethylglutarsäure, die aus der vermeintlichen C-Methylverb. hätte entstehen müssen, konnte keine Spur isoliert werden. Es ist daher anzunehmen, daß sich KOMPPA über die Natur des Prod., das er durch Reduktion u. Hydrolyse aus dieser Methylverb. darstellte, und das er für *Camphersäure* hielt, in einem Irrtum befand. (Journ. Chem. Soc. London 97. 836—39. Mai. Paris. Sorbonne. Sheffield. Univ. The Sorby Research Lab.)

FRANZ.

M. Willner, *Über den Sierra-Leonekopal*. Dieser Kopal ist l. in A. zu 63,1%, in Ä. zu 63,4%, in Ä.-A. zu 92,9%, in Aceton zu 97,7%, in Bzl. zu 46,2%, in Chlf. zu 52,8%, in Pyridin zu 92,5%, in PAe. zu 24,5%, in Chinolin völlig. SZ. direkt 108,6—114,4, indirekt 121,2—126,6, VZ. h. 145,9—150,1, k. 142,8—146,7. Der in Ä. l. Anteil gab an 0,5%ig. Ammoniumcarbonatlg. eine Rohsäure ab, die durch alkoh. Bleiacetatlg. in 2 Komponenten zerlegt werden konnte, von denen sich nur die ein unl. Bleisalz bildende, die Leonekopalsäure, in reiner Form erhalten ließ. *Leonekopalsäure*, $C_{25}H_{48}O_8$, weißes, amorphes Pulver, F. ca. 142°, l. in A., Ä., Bzl., swl. in PAe.; Ausbeute 20%. SZ. direkt 136,4—138,0, indirekt 142,3 bis 144,2, VZ. h. 150,6—151,5, k. 154,0—155,7, Jodzahl 64,8—65,2. — Die mit Ammoniumcarbonat erschöpfte äth. Kopallsg. gab an 1%ig. Sodalsg. wiederum eine Rohsäure ab, die gleichfalls durch Bleiacetat zerlegt werden konnte, wobei wiederum nur die ein unl. Bleisalz bildende Komponente, die Leonekopalolsäure, rein zu erhalten war. *Leonekopalolsäure*, $C_{21}H_{38}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. ca. 133°, l. in A., Ä., teilweise in Bzl. und Chlf., swl. in PAe.; Ausbeute 30%. SZ. direkt 157,9—159,6, indirekt 164,4—165,2, VZ. h. 171,4—173,0, k. 176,7—178,6, Jodzahl 76,7—79,6. — Nach erfolgter Abscheidung der Leonekopal- und Leonekopalolsäure enthielt die äth. Kopallsg. nur noch 1—2% äth. Öl, das durch Wasserdampfdest. entfernt wurde, und ca. 8% α -Leonekopaloresen, eine gelbe, zähe M., l. in w. 80%ig. Chloralhydratlg.

Der in Ä. unl., in Ä.-A. l. Anteil des Kopals gab an wss. Natronlauge ein amorphes Prod. ab, welches durch HCl aus der alkal. Lsg. gefällt und sodann mit sd. A. behandelt wurde. Hierbei ging die Leonekopalinsäure in Lsg., während das β -Leonekopaloresen ungel. blieb. *Leonekopalinsäure*, $C_{14}H_{24}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. ca. 184°, ll. in A., Ä. u. Aceton, nur teilweise in PAe.; Ausbeute 15%. SZ. direkt 187,9—190,1, indirekt 194,0—195,5, VZ. h. 205,5—207,5, k. 202,2—206,6, Jodzahl 110,0—111,7. — β -Leonekopaloresen, $C_{14}H_{26}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. ca. 195°, beständig gegen Kalilauge, unl. in 80%ig. Chloralhydratlg. — Auch in Ä.-A. unl. waren 5% einer bassorinartigen Substanz u. 2—3% Verunreinigungen. — Die 3 SS. sind einbasisch u. enthalten eine Doppelbindung. (Arch. der Pharm. 248. 285—93. 11/5. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

M. Willner, *Über den Loangokopal*. Der nach dem TSCHIRCHSchen System zu den Copaiokopalen gehörende Loangokopal ist in Ä.-A. zu 98,7%, in Ä. zu 74,9%, in Aceton zu 66,0%, in A. zu 68,0%, in Bzl. zu 64,5%, in Chlf. zu 89,5%, in PAe. zu 56,0%, in Pyridin und Chinolin völlig l.; SZ. direkt 106,4—114,8, indirekt 114,8—120,4, VZ. h. 126,0—134,4, k. nach 24 Stdn. 142,8—154,0. Bei der trockenen Dest. war eine Sublimation von Bernsteinsäure nicht zu beobachten. — Der in Ä. l. Anteil gab an 0,5%ig. Ammoniumcarbonatlg. ca. 30% Rohsäure ab, die durch alkoh. Bleiacetatlg. in α - u. β -Loangokopalsäure zerlegt werden konnte. α -Loangokopalsäure, $C_{20}H_{36}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. ca. 134°, ll. in A., Ä., Aceton, wl. in PAe., bildet ein in A. unl. Bleisalz; Ausbeute 18%. SZ. direkt 154,0—158,2, indirekt 164,9—165,8, VZ. k. 177,2—177,8, h. 180,0—181,4, Jodzahl 78,4—80,4. — β -Loangokopalsäure, $C_{15}H_{30}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. ca. 56°

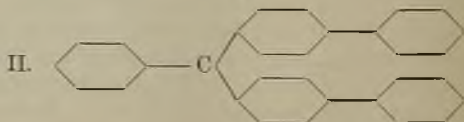
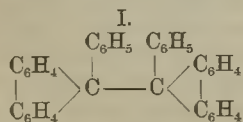
ll. in A., Ä., Bzl., swl. in PAe., bildet ein in A. l. Bleisalz; Ausbeute 12%, SZ. direkt 192,1—194,3, indirekt 198,2—199,9, VZ. k. 199,4—201,3, h. 203,5—204,7, Jodzahl 105,3—109,4.

Die mit Ammoniumcarbonat erschöpfte äth. Kopallsg. gab an Sodalsg. ca. 25% Rohsäure ab, die sich durch alkoh. Bleiacetatlg. ebenfalls in 2 Komponenten zerlegen ließ, von denen aber nur die durch Bleiacetat fällbare S., die Loangokopalolsäure, in reiner Form erhalten wurde. *Loangokopalolsäure*, $C_{18}H_{34}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. 60°, ll. in A., Ä., Bzl., swl. in PAe. SZ. direkt 185,1—187,3, indirekt 191,2—193,4, VZ. h. 192,3—196,0, k. 199,1—200,2, Jodzahl 88,7—88,1. — Die mit Ammonium- und Natriumcarbonat erschöpfte äth. Kopallsg. gab an wss. Natronlauge nichts mehr ab; der Rückstand der äth. Lsg. bestand nach der Entfernung des äth. Öles durch Wasserdampfdest. aus α -*Loangokopaloresen*; Ausbeute an Resen u. äth. Öl je 5%.

Aus dem in Ä. unl., in Ä.-A. l. Anteil des Loangokopals ließ sich durch wss. Natronlauge ein amorphes Prod. entziehen, welches mit HCl angesäuert, auf Ton getrocknet u. mit sd. A. behandelt wurde, wobei 15% Loangokopalinsäure in Lsg. gingen, während 17% β -Loangokopaloresen ungel. blieben. *Loangokopalinsäure*, $C_{24}H_{44}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. ca. 165°, l. in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe. SZ. direkt 146,2—148,7, indirekt 153,2—154,3, VZ. k. 161,5—163,2, h. 166,7—168,9, Jodzahl 70,2—71,6. β -*Loangokopaloresen*, $C_{23}H_{46}O_2$, weißes, amorphes Pulver, F. ca. 200°, unl. in A., k. Sodalsg. u. 80%ig. Chloralhydratlg., quillt in h. Sodalsg. und Kalilauge auf. Sämtliche SS. sind einbasisch u. enthalten eine Doppelbindung. (Arch. der Pharm. 248. 265—76. 11/5. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Wilhelm Schlenk, Anna Herzenstein und Tobias Weickel, Zur Kenntnis der Triarylmethyle. (4. Mitteilung.) (3. Mitteilung: LIEBIGS Ann. 372. 21; C. 1910. I. 1429.) Es sind das Dibiphenylendiphenyläthan u. das Phenylidibiphenylmethyl isoliert worden, welche bereits in gelöstem Zustand, ersteres von GOMBERG und CONE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2967; C. 1906. II. 1498), letzteres von den Vf. (LIEBIGS Ann. 372. 1; C. 1910. I. 1428), erhalten worden sind. — *Dibiphenylendiphenyläthan* (I.). Aus Biphenylenphenylehlormethan in sd. Bzl. mit Kupferbronze unter Einleiten von CO_2 . Längliche, schräg abgeschnittene Tafeln, F. 254° im geschlossenen Röhrchen unter CO_2 ; meist swl. Die Bzl.-Lsg. fluoresziert blau. Beim Erhitzen der Lsgg., besonders der in Anisol oder in Benzoesäureäthylester, unter Luftausschluß, tritt Braunfärbung ein, die beim Erkalten vollständig oder nahezu vollständig verschwindet u. auf die Dissoziation der dimolekularen Form in die monomolekulare zurückzuführen ist. Die farblosen Lsgg. des KW-stoffes entfärben Jodlg. nicht, die stark gefärbten h. Lsgg. in Anisol tun es sofort. Mit konz. H_2SO_4 gibt der KW-stoff keine Farbenrk. Die Lsgg. absorbieren an der Luft Sauerstoff unter B. von Biphenylenphenylmethylperoxyd. — Auch das *Dibiphenylendibiphenyläthan*, bei welchem Dissoziationserscheinungen in h. Lsgg. bisher nicht beobachtet worden sind, gibt beim Kochen seiner Lsg. in Anisol (unter



CO_2) eine braunrote Färbung, die beim Erkalten wieder verschwindet; die Neigung zur Dissoziation ist indes bei diesem Äthan bedeutend geringer, als bei dem oben beschriebenen Analog.

Das *Phenyl*dibiphenylmethyl (II.) wird analog dem früher beschriebenen Triphenylmethyl dargestellt. Weißes Pulver. Gibt in Bzl. eine zunächst farblose Lsg., die sich nach einigen Sekunden rot färbt. Die Lsg. enthält die Verb. zum größten Teil als monomolekulares Methyl. — Die Annahme SCHMIDLINS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2471; C. 1908. II. 710), daß das Triphenylmethyl auch in fester Form ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen farbloser und gefärbter Modifikation enthält, ist unrichtig. Die von SCHMIDLIN beobachtete Gelbfärbung von Triphenylmethylpräparaten ist zweifellos auf eine oberflächliche Zers. derselben zurückzuführen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1753—58. 11/6. [30/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

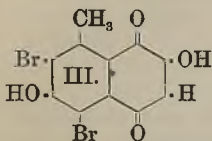
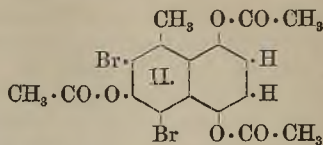
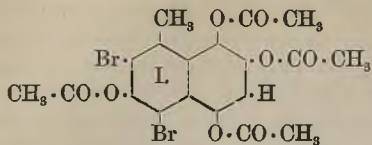
SCHMIDT.

H. Ley und W. Gräfe, *Über den Nachweis des Zustandes von chemischen Ringsystemen mit Hilfe ultravioletter Fluoreszenz*. Nach den Unterss. von STARK und anderen Forschern ist die ultraviolette Fluoreszenz der Benzolderivate für die Art der Kohlenstoffbindungen äußerst charakteristisch (Physikal. Ztschr. 8. 81; C. 1907. I. 1238). Da besonders die Aminogruppe einen starken Einfluß auf die Fluoreszenz ausübt, und da ferner das Fluoreszenzspektrum des Naphthalins bei längeren Wellen liegt als das des Benzols, so haben die Vff. Messungen an *Naphthalin*, dem α -*Naphthylamin* u. seinem salzsauren Salz unternommen. Die Stoffe kamen in 0,005 n. alkoh. Lsg. zur Verwendung, und zwar wurden sowohl die Absorption wie die Fluoreszenz photographisch gemessen. Durch Einführung der Aminogruppe in das Naphthalin wird die Fluoreszenz nach Rot, und zwar bis ins sichtbare Gebiet verschoben. Beim Zusatz von wachsenden Mengen von Salzsäure erfolgt die Verschiebung der breiten Fluoreszenzbande nach Violett u. gleichzeitig eine Schwächung, außerdem treten aber neue Banden auf. Wahrscheinlich nimmt durch gesteigerte Salzbildung das Absorptionsvermögen der Lsg. stark ab, so daß das vorher absorbierte Fluoreszenzlicht schließlich sichtbar wird. Die Überführung des ungesättigten Stickstoffatoms in das gesättigte bei der Salzbildung ruft eine tiefgreifende Änderung des Schwingungszustandes hervor. Beim β -*Naphthylamin* treten die Fluoreszenzbänder des KW-stoffs nur andeutungsweise hervor. Bei der starken chemischen Verschiedenheit der beiden isomeren Naphthylamine ist dieses Resultat nicht verwunderlich. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 294—300. Mai. Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

G. Rohde und G. Dorf Müller, *Über die Konstitution des β -Bromcarmins*. Das β -*Bromcarmin* wird von v. MILLER u. ROHDE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 2662; C. 94. I. 46) als ein Bromoxy- α -naphthochinonderivat, von LIEBERMANN u. VOSWINCKEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1731; C. 97. II. 496; vgl. C. u. H. LIEBERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1922; C. 1909. II. 215) dagegen als eine Indenverb. aufgefaßt. — Mit Acetanhydrid gibt das β -Bromcarmin in Ggw. von konz. H_2SO_4 eine in gelben Nadeln krystallisierende *Acetylverb.* vom F. 229°. Nach der Zus. dieser letzteren Verb. kann aber für das β -Bromcarmin die Indenformel von LIEBERMANN und VOSWINCKEL nicht mehr in Betracht gezogen werden. — Durch Reduktion des β -Bromcarmins und nachfolgende Acetylierung des Reduktionsprod. haben v. MILLER u. ROHDE eine *Acetylverb.* erhalten, der sie die Zus. I. erteilten. Bei der Wiederholung dieser Verss. haben die Vff. nun gefunden, daß das *Acetat* (F. 208°) die Zus. $C_{17}H_{14}O_6Br_2$ hat, u. ihm die Formel II. zukommt, indem bei der Reduktion nicht nur der Austausch eines Br-Atoms, sondern auch der eines Hydroxyls gegen Wasserstoff erfolgt. Behandelt man dieses Acetylderivat in alkal. Lsg. mit H_2O_2 , so entsteht unter Verseifung u. gleichzeitiger Regenerierung einer Hydroxylgruppe eine *Verb.* $C_{11}H_8O_4Br_2$, die die Vff. als ein *Dibromdioxymethyl- α -*

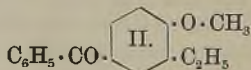
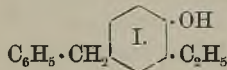
naphthochinon (III.) auffassen. Orangefarbene Prismen aus Aceton, F. 258°. — *Diacetat*, $C_{16}H_{10}O_6Br_2$. Grüngelbe Nadeln aus A., F. 233°.



Bromo- α -naphthochinon zeigt bei der Reduktion kein dem β -Bromcarmin analoges Verhalten. Reduziert man dieses Oxychinon in alkal. Lsg. mit Zinkstaub u. acetyliert das Reduktionsprod., so erhält man das *Triacetat* des entsprechenden *Bromtrioxy-naphthalins*, $C_{16}H_{10}O_6Br$. Nadeln aus Bzl., F. 159°. — Während nach DIEHL und MERZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1066) das Oxy- α -naphthochinon bei der Bromierung Bromoxy- α -naphthochinon liefert, findet bei der Einw. von Br (in Eg. bei 120—125°) auf die oben beschriebene Verb. $C_{11}H_8O_4Br_2$, die nach der Auffassung der Vf. gleichfalls ein Derivat des Oxy- α -naphthochinons ist, keine analoge Rk. statt. Es wird, soweit überhaupt eine Rk. erfolgt, sogleich α -Bromcarmin gebildet. — Trotz der bestehenden Differenzen halten die Vf. ihre Ansicht, daß das β -Bromcarmin ein Naphthochinonderivat ist, aufrecht, besonders da sowohl dieses selbst, sowie die Verb. $C_{11}H_8O_4Br_2$ bei der Dest. mit Zinkstaub reichliche Mengen von Naphthalin geben, während das α -Bromnaphthalin nur Spuren davon liefert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1363—70. 28/5. [25/4.] München. Organ.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

SCHMIDT.

Charles Marschalk, *Zur Konstitutionsbestimmung der Cumaranketone*. Nach der Annahme von v. KOSTANECKI, LAMPE und MARSCHALK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3660; C. 1907. II. 1419) tritt bei den aus aromatischen Säurechloriden und Cumaran dargestellten Cumaranketonen der Acylrest in p-Stellung zu dem ringförmig gebundenen Sauerstoff. Den Beweis für diese Konstitutionsauffassung (vgl. HELLER, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1324; C. 1908. I. 1933) erbringt der Vf. durch Aufspaltung des von ihm dargestellten Benzylcumarans (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4485; C. 1910. I. 182) und durch synthetischen Aufbau des erhaltenen Spaltungsprod. — Kocht man das Benzylcumarin mit HJ (D. 1,7) und behandelt das erhaltene Öl mit Zinkstaub und sd. alkoh. HCl, so erhält man das *Benzyl-o-äthylphenol* (I). Öl, Kp_{718} 328°; flüchtig mit Wasserdampf. — *Methyläther*,

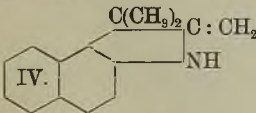
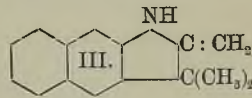
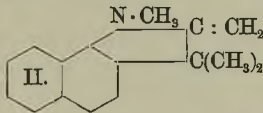
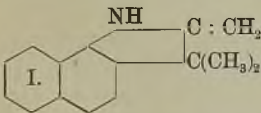


Benzyl-o-äthylanisol, $C_{16}H_{18}O$. Mittels Dimethylsulfat erhalten. Öl. Kp_{720} 308 bis 312°, $n = 1,566$. — Zum Konstitutionsnachweis wurde der Methyläther aus o-Äthylanisol aufgebaut. Letzteres sollte auf einem möglichst allgemeinen Wege dargestellt werden, der durch die Reduktion von Oxystyrolen, bezw. ihren Äthern mit Na und A. nach KLAGES und EPPELSHEIM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3584; C. 1903. II. 1364) gegeben zu sein scheint. Das o-Äthylphenol wird durch Reduktion des nach FRIES und FICKEWIRTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 367; C. 1908. I. 1053) dargestellten o-Oxystyrols mittels Na u. A. erhalten. — o-Äthylanisol gibt in CS_2 mit Benzoylchlorid und $AlCl_3$ das ölige p-Benzoyl-o-äthylanisol (II.). Dieses geht bei der Reduktion mit Na + A. in das p-Benzyl-o-äthylanisol über, das identisch mit dem aus dem Aufspaltungsprodukt gewonnenen Methyläther ist. Die p-Stellung

der Benzylgruppe ergibt sich aus der Erfahrungstatsache, daß bei der Einw. von Säurechloriden auf Phenoläther der Säurerest stets in p-Stellung zur Alkoxygruppe tritt. — Die von v. KOSTANECKI, LAMPE u. MARSCHALK beschriebenen Cumaranketone sind richtig als p-Verbb. formuliert. — Entsprechend der von v. KOSTANECKI vorgeschlagenen Bezeichnung Depsan für das *Benzylcumaran* wäre das *Leuko-p-benzoylcumaran* als *Depsanol*, das *p-Benzoylcumaran* als *Depsanon* und das *Catechin* als *3,5,3',4'-Tetraoxydepsanol* zu benennen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1695—1700. 11/6. [26/5.] Bern. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Charles Marschalk und Fanny Nicolajewsky, Reduktionen mit metallischem Calcium und absolutem Alkohol. (Vorläufige Mitteilung.) Nach dem von MARSCHALK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 641; C. 1910. I. 1226) beschriebenen Reduktionsverf. mittels Ca + absol. A. wurden dargestellt: *Leukobenzoveratrol* aus Benzoveratrol, *Leukoveratroylveratrol* aus Veratroylveratrol, *Leukoveratroylhydrochinondimethyläther* aus Veratroylhydrochinondimethyläther, *Tetramethyl-p-diaminobenzhydro* aus Tetramethyl-p-diaminobenzophenon. Naphthalin gibt nach dem Verf. *Dihydranonaphthalin*, Chinolin das *Tetrahydrochinolin*. Pyridin wird bei der Einw. von Ca und A. unter B. von NH_3 zers.; es entstehen bei der Reduktion nur sehr geringe Mengen einer piperidinähnlich riechenden Base. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1700—2. 11/6. [26/5.] Bern. Med.-chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Josef Zangerle, Über Naphthindolinbasen. α - und β -Phenylhydrazon des Isopropylmethylketons liefern mit SS. in alkoh. Lsg. sek. Methylenindolinbasen, die mit CH_3J zum Teil in tert. Methylenindolinbasen übergehen. Letztere stellen die der E. FISCHERSchen Base analogen Verbb. der Naphthindolinreihe dar; an der Luft nehmen sie eine intensive blauviolette Färbung an. — α -Naphthylhydrazon des Methylisopropylketons, aus den Komponenten in wenig Bzl. durch Stehen und 1-stdg. Erwärmen, tiefrotes, zähfl., nicht krystallisierendes Öl. Mit einer Lsg. von 1 Teil geschm. $SnCl_2$ in A. + HCl (D. 1,19) erhält man bei mehrtägigem Stehen und 1-stündigem Erwärmen unter Rückfluß Krystalle eines Zinnchlorürdoppelsalzes von NH_3 und *Pr-3,3-Dimethyl-2-methylen- α -naphthindolin*, die mit W. und Lauge die freie Base, $C_{15}H_{15}N$ (I.), geben; Krystalle (aus PAe.), F. 70—71°; ll. in Ä., A. und SS. — $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, aus der Lsg. in k. HCl. — *Pikrat*, $C_{15}H_{15}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, dunkelgelbe Krystalle (aus h. Bzl.), F. 149—150°. — Mit Ferrocyankalium gibt Base I. in HCl ein graues, an der Luft blau werdendes Salz, mit $SnCl_2$

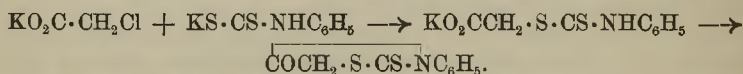


ein rötlichgelbes Salz, mit $HgCl_2$ ein Hg-Salz in weißen Nadelchen. — Methylierung mit CH_3J in sd. A. führt zum Jodhydrat, $C_{16}H_{16}NJ$; Krystalle (aus A.), F. 229°. Das freie *Pr-1-n-Methyl-3,3-dimethyl-2-methylen- α -naphthindolin* (II.) ist ein dunkelblaues, nicht krystallisierendes Öl. — *Pikrat*, hellgelbe Krystalle (aus Ä.), F. 177°. — Die salzsaure Lsg. der Base gibt mit $FeCl_3$ und HCl ein krystallisiertes Fe-Salz, mit $PtCl_4$ ein Doppelsalz.

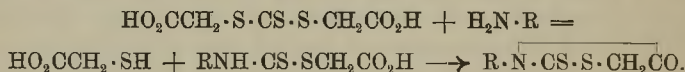
Pr-3,3-Dimethyl-2-methylen- β -naphthindolin (III. oder IV.) ist aus dem β -Naphthylhydrazon des Isopropylmethylketons (Darst. wie bei der α -Verb.) mit $SnCl_2$ nicht darstellbar, wohl aber mit entwässerter Oxalsäure in A. Jodhydrat, $C_{15}H_{15}N \cdot HJ$, fast farblose Nadeln (aus h. W.), F. 224—225°. — Die freie Base,

$C_{15}H_{15}N$, bildet Krystalle (aus verd. A.), F. 115° , ll. in A. und Ä., swl. in W.; identisch mit dem von FISCHER und STECHE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 818) aus Pr-2,3-Dimethyl- β -naphthindol mit CH_3J erhaltenen Prod. — $(C_{15}H_{15}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, hellgelbes Pulver. — *Pikrat*, Krystalle, F. $224-226^{\circ}$. — *Acetylverb.*, durch $\frac{1}{2}$ stdg. Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Krystalle (aus PAe.), F. 109° . — *Benzoylverb.*, weiße Platten (aus verd. A.), F. 114° . — Nitrosamin, rötlichgelbe Krystalle (aus Bzl.), F. $175-176^{\circ}$. — Die durch Methylierung entstehende tert. Base kryst. aus verd. A., F. $119-120^{\circ}$, wird an der Luft blau. Jodhydrat, $C_{16}H_{18}NJ$, fast weiße Nadeln (aus verd. A.), F. 233° . (Monatshefte f. Chemie **31**. 123—34. 16/4. [3/2.*] Innsbruck. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

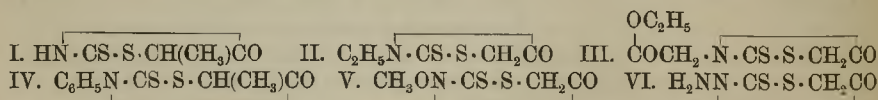
B. Holmberg, *Estersäuren von schwefelsubstituierter Kohlensäure mit aliphatischen Alkoholsäuren*. Mitteilung IV. (III. vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 253; C. **1909**. II. 1472.) Der Vf. hat zwei Rkk. entdeckt, welche bequem zu Rhodaninen von oft ausgezeichneter Reinheit führen (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3068; C. **1906**. II. 1308). Nach der ersten Methode setzt der Vf. Dithiocarbamate statt mit Estern (wie MIOLATI, LIEBIGS Ann. **262**. 82) mit Alkalisalzen haloids substituierter Säuren in wss. Lsg. um; das in Lsg. befindliche Salz der dithiocarbaminsubstituierten S. macht er mit einer starken Mineralsäure sauer und anhydriert das feste Säurehydrat durch Erhitzen oder direkt bei Anwendung von Essigsäure zum Freimachen der dithiocarbaminsubstituierten S. nach 12—24 Stdn. zum Rhodanin:



Bei einigen, wie bei der Thiocarbamin- α -thiomilchsäure und der Äthylthiocarbaminthioglykolsäure, tritt die Wasserabspaltung zum Rhodanin schon mit H_2SO_4 allein ein. Bei in A. wl. Rhodaninen kann man das Dithiocarbamat in alkoh. Lsg. darstellen und diese Lsg. zur wss. Lsg. des Salzes der haloids substituierten Säure setzen. — Die zweite, nicht allgemein verwendbare Methode beruht darauf, daß die Trithiocarbonylglykolsäure (und homologe α -Säuren) von primären Aminen in Thioglykolsäure und Dithiocarbaminglykolsäuren umgewandelt wird, aus denen sich auf dem oben beschriebenen Wege Rhodanine ausscheiden:



In einigen Fällen, z. B. beim o-Toluidin, p-Bromanilin, α - u. β -Naphthylamin, sind die Rhodanine so leicht hydrolysierbar, daß man sie mit Thioharnstoffen gemischt erhält. Gute Resultate ergaben sich so bei der Einw. von Glykoll ester, Benzylamin, Anilin, m- und p-Toluidin, o- und p-Anisidin, Phenylhydrazin und Hydrazin auf Trithiocarbonylglykolsäure und von Anilin auf Trithiocarbonyl- α -milchsäure. Da die Trithiocarbonestersäuren leicht darstellbar sind, ist diese Methode zur Gewinnung von Rhodaninen, wo sie nur anwendbar ist, die eleganteste.

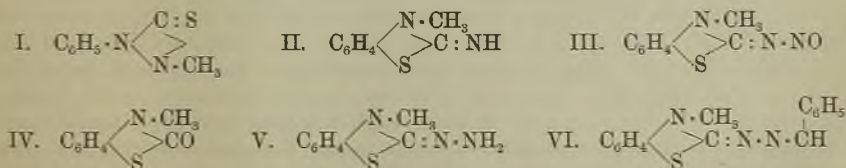


Experimentelles. β -Methylrhodanin (I.); aus o-Brompropionsäure und Ammoniumdithiocarbamat; blaßgelbliche, keilförmige Prismen (aus h. A.); F. 123 bis $123,5^{\circ}$; träge l. in Sodalsg. — *N*-Äthylrhodanin (II.); aus Chloressigsäure und Kaliumäthylthiocarbamat; bernsteingelbes Öl; das β -Benzal-*N*-äthylrhodanin bildet

goldgelbe Blätter oder dünne Prismen (aus Eg.); F. 149,5—150,5°. — *N-Rhodamin-essigsäureäthylester* (III.); aus Trithiocarbondiglykolsäure, Glykokollesterhydrochlorid und Soda; gelbe, glänzende Prismen oder dicke Nadeln (aus A.); F. 58—58,5°. — *N-Phenylrhodamin*; aus Kaliumphenyldithiocarbamat und Chloracetat; aus Trithiocarbondiglykolsäure und Anilin; schwach gelbliche Blätter oder flache Prismen (aus A.); F. 193—194° unter Braunfärbung. — *N-Benzylrhodamin*; aus Trithiocarbondiglykolsäure u. Benzylamin; glänzende, farblose, dünne Prismen oder flache Nadeln (aus A.). — *N-o-Tolyrhodamin*; aus o-Tolyldithiocarbamat u. Chloracetat; aus Trithiocarbondiglykolsäure und o-Toluidin; dicke, blaßgelbe Prismen (aus A.); F. 113—114°; l. in h. Essigsäure. — *N-m-Tolyrhodamin*; aus Trithiocarbondiglykolsäure und m-Toluidin; glänzende, blaßgelbe Prismen. — *N-p-Tolyrhodamin*; aus Trithiocarbondiglykolsäure und p-Toluidin; blaßgelbe Blättchen (aus Eg.). — *β-Methyl-N-phenylrhodamin* (IV.); aus Trithiocarbondiglykolsäure und Anilin; Krystalle (aus A.); F. 116—117°. — *N-o-Methoxyphenylrhodamin* (V.); aus Trithiocarbondiglykolsäure und o-Anisidin; gelbe Prismen (aus Eg.); F. 142,5—143°. — *N-p-Methoxyphenylrhodamin*; entsteht ebenso mit p-Anisidin; kleine, schwefelgelbe Blättchen oder dünne Prismen (aus A.); F. 155,5—156°; zwl. in k. Eg. oder A. — *N-p-Bromphenylrhodamin*; aus Trithiocarbondiglykolsäure und p-Bromanilin; gelbe, glänzende Tafeln oder dicke Blätter (aus Essigsäure); F. 164—165°. — *Di-β-naphthylthioharnstoff*; aus Trithiocarbondiglykolsäure und β-Naphthylamin; weiße, glänzende Blättchen (aus viel h. Essigsäure); F. 198°. — *N-Aminorhodamin* (VI.); aus Trithiocarbondiglykolsäure und Hydrazin; gelbe, spitze Prismen (aus A.); l. in h. W. — *N-Phenylaminorhodamin*; aus Trithiocarbondiglykolsäure und Phenylhydrazin; bernsteingelbe Krystalle (aus h. A. oder Eg.); F. 133,5—134°; l. in NaOH mit rotbrauner Farbe unter allmählicher Zers.; langsam l. in Na₂CO₃ infolge Zers. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 451—65. 23/4. 1910. [Dezbr. 1909.] Univ.-Lab. Lund.)

BLOCH.

E. Besthorn, *Über Derivate des Benzthiazols*. Nach E. FISCHER u. BESTHORN (LIEBIGS Ann. 212. 316) bildet Methylphenylsulfocarbizin (I.) kein Nitrosoderivat. Ist es aber, wie HUGERSHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3134; C. 1903. II. 1071) annimmt, ein N-Methyliminobenzthiazolin (II.), so enthält es eine Iminogruppe, welche mit salpetriger S. reagieren sollte. In der Tat erhält man nach neueren Verss. des Vfs. eine Nitroverb. (III.), welche alle charakteristischen Rkk. einer solchen zeigt; sie gibt die LIEBERMANNsche Rk., entwickelt mit konz. HCl HNO₃ und läßt sich zu einer Hydrazinverb. (V.) reduzieren. Andererseits zeigt die Verb. Eigenschaften, welche an die Diazoverbb. erinnern; sie verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech; wird die Lsg. in Xylol zum Sd. erhitzt, so findet N-Entw. statt, die anfangs rote Lsg. wird farblos, und es hinterbleibt N-Methylbenzthiazolon (IV.). Das bei der Reduktion der Nitroverb. erhaltene Hydrazon kondensiert sich leicht mit aromatischen und aliphatischen Aldehyden; die Benzalverb. gibt mit FeCl₃ eine charakteristische blaue Farbrk. Sehr leicht findet die Farbstoffbildung mit FeCl₃ beim Formaldehydkondensationsprod. statt; es entstehen nach tiefblauer Färbung dunkle, feine Krystallnadelchen von metallischem Flächenreflex.

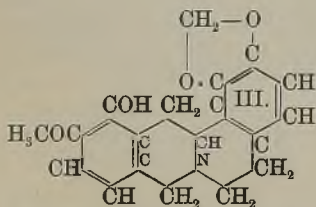
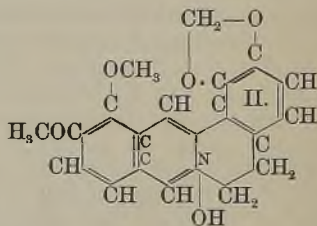
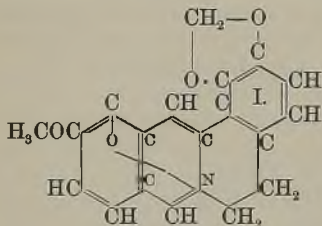


Experimentelles. *N-Methyliminobenzthiazolin* (II.); Darst. aus asymm. Methyl-

phenylthioharnstoff in Chlf. mit Br in Chlf. unter Abkühlen (vgl. Original); zur Reinigung benutzt man die Schwerlöslichkeit des HCl-Salzes in konz. HCl. — Das Thiazolin gibt, in Eg. gel. und mit Nitritlsg. (1:5) tropfenweise versetzt, *μ*-Nitroso-N-methyliminobenzthiazolin, $C_8H_7OSN_3$ (III.); haarfeine, gelbe Nadelchen (aus A.), die bei längerem Stehen in derbe, rote Krystalle übergehen; zers. sich bei langsamem Erhitzen gegen 147° , verpufft bei raschem Erhitzen bei etwa 152° explosionsartig; ll. in Chlf., wl. in Ä. und Bzl., fast unl. in W.; gibt mit starker HCl N-Methyliminobenzthiazolin zurück unter Entweichen von HNO_2 . — *N*-Methylbenzthiazolon, C_8H_7ONS (IV.); farblose Krystalle (aus Ä.); F. 76° ; ll. außer in Lg., wl. in W.; sublimiert mit Wasserdampf; verhält sich gegen verd. SS. und Alkalien indifferent; wird durch Kochen mit alkoh. KOH aufgespalten. — *Hydrazon des N-Methylbenzthiazolons*, $C_8H_9N_3S$ (V.); aus *μ*-Nitroso-N-methyliminobenzthiazolin in 50%ig. Essigsäure mit Zinkstaub; zur Reindarst. benutzt man die Schwerlöslichkeit des salzsauren Salzes in starker HCl; dünne, farblose Blättchen (aus absol. A.); F. 143 bis 144° ; wl. in W.; die wss. Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. bei gewöhnlicher Temp. kaum, erst beim Erhitzen; die neutrale wss. Lsg. des salzsauren Hydrazons gibt mit Nitrit eine charakteristische violette Farbrk. mit darauf folgender Krystallabscheidung. — *Benzalverb. des Hydrazons vom N-Methylbenzthiazolon*, $C_{15}H_{12}N_3S$ (VI.); schwach gelbe Blättchen (aus A.); F. 163° ; zeigt nur schwach basische Eigenschaften. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1519—26. 28/5. [18/5.] Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften. München.)

BLOCH.

G. Frerichs, *Beiträge zur Kenntnis des Berberins. Über Berberrubin*. (Vgl. Apoth.-Ztg. 18. 697; C. 1903. II. 1010.) Das durch Erhitzen von Berberinhydrochlorid mit Harnstoff auf 200° entstehende Berberrubin, $C_{15}H_{12}O_4N$ (I.), leitet sich vom Berberin, bezw. von Hydrochlorid durch Austritt von 1 Mol. CH_3OH , bezw. CH_3Cl ab. Das Berberrubin ist also das Phenolbetain einer quartären Oxybase u. dem Dehydrocorybulbin sehr ähnlich. Analog dem letzteren erhält man mit Leichtigkeit aus dem Berberrubin durch Einw. von CH_3J das Berberin (als Hydrojodid) zurück. Die B. von 2 isomeren Berberrubinen ließ sich nicht feststellen. Im



Gegensatz zum Berberin, welches eine sehr starke Base ist, zeigt das Berberrubin nur normale Basizität u. bildet mit starken SS. gelb gefärbte, gut kristallisierende Salze, in denen die Phenolbetainbindung aufgehoben ist. Mit Alkalien gibt das Berberrubin keine Phenolate. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid entsteht anscheinend das Diacetat des Acetylberberrubins, gelbe Nadeln, welches durch Alkalien und auch bereits durch

W. wieder verseift wird und beim Erhitzen wieder Essigsäureanhydrid abspaltet. Im Gegensatz zum Berberin gibt das Berberrubin keine Verb. mit CO_2 , Chlf., Aceton u. HCN , dagegen bildet es mit gelbem Schwefelammonium dunkelrote Polysulfide,

anscheinend Di-, Tri- und Tetrasulfide. Durch Reduktion geht das Berberrubin in Tetrahydroberberrubin (III.) über, welches in seinen Eigenschaften große Ähnlichkeit mit Hydroberberin zeigt, aus seinen Salzen durch Carbonate ausgeschieden, durch überschüssige Ätzalkalien aber wieder gel. wird. Mit Essigsäureanhydrid gibt das Tetrahydroberberrubin eine Acetylverb., die aber wie die des Berberrubins leicht verseift wird.

Experimenteller Teil. *Berberrubin*, $C_{19}H_{15}O_4N$, durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 50 g Berberinhydrochlorid mit 100 g Harnstoff auf etwa 200° , dunkelrote Blättchen und flache Nadeln aus W., F. ca. 285° , ll. in h. A. und h. W., l. in Chlf., unl. in Ä., enthält im lufttrocknen Zustande 3 Mol. Krystallwasser, welche es bei 100° verliert, dann aber sehr begierig W. wieder anzieht. Ausbeute 10—12 g. Konz. H_2SO_4 löst das Berberrubin mit grünlichgelber Farbe, konz. HNO_3 mit violetter, auf Zusatz von W. in Gelbrot übergehender Farbe, FRÖHDES Reagens erzeugt eine blauviolette, Vanadinschwefelsäure eine gelbrote, später rotviolette, Formaldehydschwefelsäure allmählich eine dunkelgrüne Färbung. — $C_{19}H_{15}O_4N \cdot HCl \cdot 2H_2O$, goldglänzende, in ihrer Form an die Diatomee Pleurosigma erinnernde Blättchen, zwl. in W., leichter in A., wird bei 100° wasserfrei. Aus viel HCl enthaltenden Lsgg. scheidet sich ein saures Hydrochlorid in gelben Nadeln ab, das beim Umkrystallisieren aus W. in das neutrale Salz übergeht. — $C_{19}H_{15}O_4N \cdot H_2SO_4 \cdot 2H_2O$, dunkelgelbe Nadeln, in W. und A. leichter l., als das Berberinsulfat, wird bei 100° wasserfrei.

Hydroberberrubin, $C_{19}H_{15}O_4N$, durch Reduktion von Berberrubin mittels Zn u. verd. H_2SO_4 , farblose, allmählich einen rötlichen Schimmer annehmende Blättchen aus verd. A., F. 167 — 168° , fast unl. in W., zll. in A. und Bzl., färbt sich mit konz. H_2SO_4 erst gelb, dann grün und schließlich blaugrün. Bildet mit HCl ein in W. und besonders in Kochsalzlg. swl., farbloses Salz. (Arch. der Pharm. 248. 276—84. 11/5.)

DÜSTERBEHN.

G. Otto Gabel, *Beiträge zur Kenntnis des Corycavins*. Das in *Corydalis cava* fehlende Protopin könnte nach Ansicht GADAMERS durch Corycavin oder Corycavamin oder durch beide Basen zugleich ersetzt sein. Es galt daher, auch die innere Ähnlichkeit dieser 3 Alkaloide zu erweisen; die zu diesem Zweck vom Vf. ausgeführte Unters. des Corycavins führte zu folgenden Resultaten. Die Ergebnisse der von den früheren Autoren u. dem Vf. ausgeführten Elementaranalysen stehen nicht nur mit der Formel $C_{23}H_{23}O_6N$, sondern auch mit der Formel $C_{23}H_{21}O_6N$ im Einklang. Das durch die Siedepunktserhöhungsmethode festgestellte Mol.-Gew. entspricht der oben angegebenen einfachen Formel. Hydroxyl- u. Methoxylgruppen sind im Molekül nicht enthalten, dagegen ließ sich die Ggw. von mindestens einer Methylenoxydgruppe und einer am N hängenden Methylgruppe nachweisen. Beim Kochen mit CH_3J in Acetonlsg. bildet das Corycavin das Corycavinmethyljodid, $C_{23}H_{23}O_6N \cdot CH_3J$, in quantitativer Ausbeute, welches beim Kochen mit konz. Natronlauge in Corycavinmethin, $C_{24}H_{25}O_6N$, F. 153 — 154° , übergeht. Diese Methinbase liefert mit CH_3J wieder ein gut krystallisierendes Jodmethylat, das Corycavinmethinjodmethylat, $C_{24}H_{25}O_6N \cdot CH_3J$, welches sich beim Kochen mit konz. Natronlauge in Trimethylamin und eine N-freie Substanz, die bisher noch nicht in analysenreiner Form erhalten werden konnte, spaltet. Das N-Atom des Corycavins ist also tertiär, monocyclisch gebunden und monomethyliert. Bei mehrtägiger Behandlung des Corycavins mit Zinkstaub u. HCl entstehen 2 basische Prodd., nämlich eine ausschüttelbare, tertiäre Base $C_{22}H_{25}O_4N$, und eine nicht ausschüttelbare, quartäre Base, die in freiem Zustande Phenolbetaincharakter trägt: $C_{21}H_{20}O_5N \cdot OH$, bezw. $C_{21}H_{19}O_5N$. Die Oxydation des Corycavins mittels HNO_3 u. $KMnO_4$ führte nicht zu faßbaren Prodd., dagegen liefert die Einw. von $KMnO_4$ auf Corycavin-

methin in Acetonlsg. neben einer noch nicht analysierten Base vom F. 195—196° eine S. $C_{18}H_{15}O_7N$, die sich in Ggw. von Phenolphthalein durch Kalilauge titrieren läßt.

Die innere Verwandtschaft des Corycavins mit dem Protopin ergibt sich unter Berücksichtigung der Verss. von DANCKWORTT aus folgenden Punkten: 1. Alkoh. Jodlsg. wirkt auf beide Alkaloide nicht oxydierend. — 2. Hydroxyl- u. Methoxygruppen sind in beiden Alkaloiden nicht vorhanden. — 3. In beiden Alkaloiden ist mindestens eine Methylenoxydgruppe nachweisbar. — 4. Das N-Atom ist auch im Protopin tertiär und enthält eine Methylgruppe. — 5. Bei der erschöpfenden Methylierung entsteht bei beiden Alkaloiden zunächst eine Methinbase. — 6. Bei der Einw. von Zinkstaub u. HCl tritt bei beiden Alkaloiden eine ausschüttelbare Base u. eine nicht ausschüttelbare, quartäre Base von Phenolbetaincharakter auf. — 7. Die Lsgg. beider Alkaloide sind opt.-inaktiv. Diese Inaktivität beruht in beiden Fällen wahrscheinlich auf Racemie.

Experimenteller Teil. Als Ausgangsmaterial diente ein dem Vf. von GADAMER zur Verfügung gestelltes Rohmaterial, bestehend aus einem dicken Extrakt von etwa 1 kg Gewicht und etwa 400 g in A. unl. Rhodanbasen. Dieses Material stellte im wesentlichen denjenigen Teil der nach dem Verf. von GADAMER (Arch. der Pharm. 240. 21—25; C. 1902. I. 529) aus den Knollen von *Corydalis cava* isolierten Prodd. dar, welcher als „amorphes Basengemisch“ bezeichnet wird. Aus diesem Material isolierte Vf. neben einer geringen Menge von Corycavamin ca. 50 g Rohcorycavin. Außerdem konnten ca. 30 g einer bis auf den F. von 137,5° und die Fähigkeit, leicht ein gut krystallisierendes, swl. Chlorhydrat zu bilden, mit Corydalin übereinstimmenden Base abgeschieden werden. Über ein neues Alkaloid siehe weiter unten. — *Coricavin*, F. im ROTHSchen App. 218—219°. $C_{23}H_{25}O_6N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, mkr., dunkelbraune Krystalle, F. 178—179° unter Zers., fast unl. in W., ll. in h. A. — Die Acetylierungsverss. und die Methoxylbest. verliefen negativ. — Die Prüfung auf die Ggw. von Methylenoxydgruppen wurde nach dem Verf. von WEBER und TOLLENS (LIEBIGS Ann. 299. 318; C. 98. I. 559) in der Weise ausgeführt, daß man 0,02 g Alkaloid in 5 cem Phloroglucinschwefelsäure durch einmaliges Aufkochen löst, zur h. Lsg. 2 cem konz. H_2SO_4 hinzusetzt und die Fl. 15—30 Minuten im sd. Wasserbade erhitzt. Bei methylenoxydhaltigen Alkaloiden tritt nach Zusatz der 2 cem H_2SO_4 fast augenblicklich eine intensive Rotfärbung ein, während beim Erhitzen im Wasserbade ein flockiger Nd. von Formaldehyd-Phloroglucid entsteht. Bei methylenoxydfreien Alkaloiden nimmt die Fl. eine gelbe Farbe an u. bleibt dauernd klar. Beim Corycavin fiel diese Probe positiv aus. — Der Nachweis einer Methylgruppe am N nach HERZIG und MEYER gab qualitativ ein positives Resultat, dagegen war das quantitative Ergebnis — gefunden: 5,1% CH_3 , ber. für eine CH_3 -Gruppe: 3,7% — unbefriedigend.

Coricavinmethyljodid, weiße, stark lichtbrechende, fast quadratische Tafeln aus verd. A., F. 219—220° unter Zers., swl. in h. W., färbt sich an der Luft gelb. — *Corycavinmethin*, $C_{24}H_{25}O_8N$, weiße, gewöhnlich knopfartig angeordnete Nadelehen aus A., F. 153—154°, sll. in Chlf., ll. in Ä., zll. in h., swl. in k. A., unl. in W., addiert augenblicklich Brom, färbt sich beim Kochen mit konz. HCl erst intensiv braun, dann grün und endlich tiefblau, mit konz. H_2SO_4 , ERDMANNs u. FRÖHDEs Reagens augenblicklich braunrot. Das Chlorhydrat ist in W. swl., das Sulfat fl. — *Corycavinmethinmethyljodid*, $C_{24}H_{25}O_8N \cdot CH_3J$, weiße, lichtbrechende, schiefwüfelförmige Krystalle, F. 218—219° unter Zers., färbt sich an der Luft leicht gelb, gibt beim Kochen mit konz. HCl dasselbe Farbenspiel wie die Muttersubstanz. Chlorid und Nitrat sind in k. W. swl. — *Tertiäre Base* $C_{22}H_{25}O_4N$ (?), feine, zu Rosetten angeordnete Nadeln aus A., F. 125°, ll. in Chlf. und h. A., swl. in k. A., unl. in W. Bildet mit starken SS. gut krystallisierende Salze, mit Jodmethyl ein

gut krystallisierendes Jodmethylat, enthält keine Hydroxylgruppen u. keine Imidgruppe, dagegen läßt sich eine Methylenoxydgruppe leicht nachweisen. Au-Salz, rotbrauner, leicht zers. Nd. — *Quartäre Base* $C_{21}H_{20}O_5N \cdot OH$ (?) (oder als Phenolbetain: $C_{21}H_{19}O_5N$), wird am besten in Form des swl. Jodids, schweres, gelbliches, mikrokristallinisches Pulver, abgeschieden und über das Bromid, kurze, gelbliche Stäbchen mit rechteckigen Flächen aus h. W., die bei 250° noch nicht schmelzen, gereinigt. Nitrat, gelbliche, rhombische Tafeln, fast unl. in HNO_3 -haltigem W., zll. in h. W. und h. A., schwärzt sich bei 270° ohne zu schm. Au-Salz, dunkelbraune, rhombische Tafeln aus verd. A., F. ca. 185° unter Zers. Das Chlorid ist in W. u. A. ll.; die wss. Lsg. wird durch $FeCl_3$ grün gefärbt, scheidet auf Zusatz von konz. Natronlauge das Phenolbetain als dicken, weißen Nd. ab u. bildet beim Kochen mit Natronlauge offenbar eine neue, in Ä. l., tertiäre Base, deren Chlorhydrat swl. ist und in Nadeln krystallisiert. Die Prüfung des Chlorids auf die Ggw. einer Methylenoxydgruppe fiel positiv, aber erheblich schwächer als beim Corycavin aus. — *Säure* $C_{18}H_{15}O_7N$, weiße, rhombische Nadelchen aus Ä., F. 110 bis 111° unter Zers., fast unl. in W., A., Aceton, Chlf., Eg., ll. in Ä. nur in amorphem Zustande, enthält keine Methylenoxydgruppe. Ausbeute 10% .

Beim Umkrystallisieren von Roheorycavin aus Chlf.-A. ließ sich aus der Mutterlauge des Corycavins ein *neues Alkaloid* $C_{25}H_{25}O_7N$ (?), weiße Nadeln, F. 194° , sll. in Chlf., swl. in A., $[\alpha]_D = \text{ca. } +100^\circ$ (0,2 g, gel. in 10 ccm Chlf.), gewinnen, verhält sich konz. H_2SO_4 , ERDMANN'S und FRÖHDE'S Reagens gegenüber wie das Corycavin. Das Bromid scheidet sich aus der wss. Lsg. in weißen, schiefwürfelförmigen Krystallen vom F. 224° unter Zers. aus. (Arch. d. Pharm. **248**. 207—50. 9/4. u. 11/5. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

L. Van Itallie, *Die Blausäure in der Gattung Thalictrum*. Vf. berichtet und ergänzt seine früheren Mitteilungen (Arch. der Pharm. **243**. 553; C. **1905**. II. 1803) über diesen Gegenstand. In freiem, bezw. schwach gebundenem Zustande findet sich die Blausäure bei Thalictrum aquilegifolium regelmäßig nur in den Blättern, während sie in gebundenem Zustande in den Blättern, den Nebenblättern, dem Stengel, der Blüte und den Samen angetroffen wird. In den unterirdischen Teilen der Pflanze fehlt die HCN völlig. Die frischen Blätter der weißblütigen Abart lieferten im Maximum $0,030\%$, diejenigen der rotblütigen Abart $0,024\%$ freie HCN. Der Einfluß der Jahreszeit auf den HCN-Gehalt ist bei Thalictrum innerhalb gewisser Grenzen gering. Das Verhältnis zwischen freier u. gebundener HCN ist von anderen Einflüssen, so vom Alter der Blätter, von der Beleuchtung etc., abhängig. Mitte Juni 1908 gesammelte Blätter der roten Abart lieferten im Maximum bei der direkten Dest. $0,0227\%$ freie HCN, nach 24-stünd. Maceration ohne Zusatz von Emulsin $0,051\%$, unter Zusatz von Emulsin $0,101\%$ Gesamt-HCN. Die Menge des anwesenden Enzyms genügt also nicht, die Gesamtmenge der gebundenen HCN frei zu machen. — Von 26 Thalictrumarten erwiesen sich nur Thalictrum aquilegifolium und Th. angustifolium als HCN-haltig. (Arch. der Pharm. **248**. 251—56. 11/5. Leiden. Pharm.-toxikolog. Inst. der Reichs-Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Perciabosco und F. Semeraro, *Verwertung der Rückstände der Tomatenverarbeitung*. Vf. untersuchten die Rückstände der Tomatenverarbeitung u. fanden, daß es sich lohnt, das fette Öl daraus zu extrahieren. Das mit CS_2 extrahierte Öl ist von gelblicher Farbe und eignet sich gut für die Seifenfabrikation. Der Extraktionsrückstand ist wegen des hohen Gehaltes an verdaulichen Stickstoffsub-

stanzen ein gutes Viehfutter, auch als Dünger läßt er sich verwenden. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 260—72. [Jan.] Portici. Kgl. Landw. Stat.) HEIDUSCHKA.

R. Marloth, *Die Chemie einiger pflanzlicher Produkte Südafrikas*. Zusammenstellung einiger Daten betreffend die in südafrikanischen Pflanzen bisher aufgefundenen chemischen Verbb. (Chem. News 101. 138—40. 24/3.) HENLE.

M. Krause, *Mimusops djave in Kamerun*. Gegenüber FICKENDEY (Tropenpflanzer 14; Seifensieder-Ztg. 37. 165. 193; C. 1910. I. 1034) betont Vf., daß neuerdings wiederholte Verss. seine früheren Ergebnisse aus dem Jahre 1906 bestätigten, nach denen die Samen von *Mimusops djave* keine Giftwrg. zeigen. Da FICKENDEY Samen aus Bueä, dem Vf. aber solche aus Ossidinge vorgelegen haben, handelt es sich offenbar um verschiedene Varietäten, von denen die eine eben giftig ist. Vf. tritt dafür ein, in den Kolonien bei dem Anbau von Fettfruchtpflanzen nicht nur die Ölpalme, sondern auch andere Pflanzen, wie *Mimusops*, *Poga oleosa*, *Plukenetia conophora*, *Allanblackia Stuhlmanni* etc. zu berücksichtigen. (Tropenpflanzer 14. Nr. 5. 2 SS. Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

Casimir Strzyzowski, *Über die Fähigkeiten des Tierkörpers, polyvalente präcipitierende Sera zu erzeugen*. Der Kaninchenorganismus liefert infolge gleichzeitiger Einspritzung von 2 oder mehreren Seris verschiedener Art auch ein, zwei oder mehrere adäquate *Präcipitine* enthaltendes Antiserum. Die *Präcipitine* sind unter sich nicht äquivalent und manchmal nicht so hochwertig wie die bei Einspritzung eines einzigen Serums erhaltenen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 66. 1—7. 17/5. [27/3.] Lausanne. Univ.-Lab. f. forensische Blutunters.) GUGGENHEIM.

M. Takemura, *Sind Methylenblau und Hämatoxylin Antigene?* Entgegen den Angaben von DE ANGELIS, daß man mit Farbstoffen wie Methylenblau und Hämatoxylin Antigene erzeugen könne (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. II. Tl. 1. Heft 6), stellte Vf. fest, daß nach Vorbehandlung von Kaninchen mit den genannten Farbstoffen keine Antikörper auftreten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 5. 697—99. 20/5. [4/4.] Heidelberg. Inst. f. Krebsforsch.) PROSKAUER.

Kurt Linnert, *Vergleichend-chemische Gehirnnuntersuchungen*. Die Unterss. erstrecken sich auf die *Gehirnlipide* behufs Aufklärung ihrer Beteiligung bei den physiologischen Funktionen des Gehirns. Die *Gehirnlipide* wurden nach dem Verf. von S. FRÄNKEL (Biochem. Ztschr. 19. 254; C. 1909. II. 840) mittels fraktionierter Extraktion gewonnen. Der Vergleich der Veränderungen des *wachsenden Rinder- und Menschenhirns* ergab, daß der Acetonextrakt, enthaltend Cholesterin und mit Cadmium fällbares Phosphatid, doppelt so groß ist als beim *Kalbshirn*; die ungesättigten Phosphatide des Petrolätherextraktes nehmen mit der Entw. des Gehirns ab, die gesättigten ganz mäßig zu. Beim Menschenhirn aber bleibt der Acetonextrakt fast unverändert, die ungesättigten Phosphatide nehmen zu, die gesättigten nehmen ab. — Die *Trockensubstanz der Rinde* besteht nicht einmal zur Hälfte aus Lipoiden, diejenige der *weißen Substanz* fast zu $\frac{3}{4}$. Trotz der scheinbaren Gleichheit in den %-Zahlen des Acetonextraktes von Rinde und Mark besteht eine auffallende Differenz in deren Zus. Der Acetonextrakt der weißen Substanz besteht zum größten Teil aus Cholesterin, die Rinde aber ist arm daran, und ihr Acetonextrakt enthält vorwiegend ungesättigte Phosphatide. Die durch PAe. aufgenommene ungesättigten Phosphatide aus der Rinde verhalten sich zu denen der weißen Substanz annähernd wie 2 : 3; umgekehrt ist die Rinde reicher an gesättigten Lipoiden als das *Mark*. *Brücke* und *verlängertes Mark* sind nach

der weißen Substanz die wasserärmsten Anteile des menschlichen Gehirns. Das *Kleinhirn* nähert sich in seinen Verhältniszahlen sehr der Rinde; es ist wasserreich und lipoidarm; der $\%$ -Gehalt des Acetonextraktes fast derselbe, derjenige an ungesättigten Phosphatiden größer und an gesättigten kleiner als bei der Rinde.

Das *Rückenmark des Rindes* ist ärmer an W. als sein Gehirn; seine Trockensubstanz besteht zu $\frac{4}{5}$ aus Lipoiden, während die Gehirnlipide nur $\frac{3}{5}$ seiner Trockensubstanz ausmachen. Die Acetonextrakte beider differieren nicht sehr, der PAe.-Extrakt des Rückenmarkes ist fast 2 mal so groß als der des Gehirns, umgekehrt enthält dieses prozentuell 5 mal soviel gesättigte Lipide als das Rückenmark.

Der *PAe.-Extrakt der weißen Substanz des Menschenhirns* enthält 48%, der *Brücke* und des verlängerten Markes 30% und der Rinde nur 23% Kephalin. (Wien. klin. Wchschr. 23. 766—68. 26/5. Wien. LUDWIG SPIEGLER-Stiftung.)

PROSKAUER.

Franz F. Krusius, *Zur biologischen Sonderstellung der Linse*. Die durch biologische Ek. nachweisbare nicht artspezifische Organspezifität des Linseneiweißes ist aufzufassen als eine natürliche, im Wachstum bedingte Denaturierung eines ursprünglich in der Ektodermalzelle artspezifischen Eiweißes. Ein ebenfalls biologisches Analogon bietet der Prozeß der Verhornung. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 5. 699—702. 20/5. [5/4.] Marburg.) PROSKAUER.

G. Cornalba, *Neue Kriterien zur natürlichen Produktion von Milch, die zum Stillen von Kindern geeigneter ist*. (Vgl. Vf., Ann. des Falsifications 2. 529; C. 1910. I. 1387.) Zusammenfassung der Mitteilungen an das kgl. Lombardische Institut der Wissenschaften, an die Mailändische chemische Gesellschaft, an den internationalen Milchkongreß zu Budapest und an den internationalen Kongreß für angewandte Chemie in London 1909. — Nach den Verss. des Vfs. ist bei der Ernährung der Kinder mit Kuhmilch folgendes zu beachten: 1. Nicht alle Sorten von Kuhmilch eignen sich gleich zur Kinderernährung. — 2. Kühe in vorgerückter Lactationsperiode sind auszuseiden. — 3. Durch geeignete Auswahl der Kühe in voller Lactation kann man Milch erhalten, welche in bezug auf den Gehalt an Fett, Casein und l. Stoffen den präparierten Milchsorten gleich ist und sich sehr der Frauenmilch nähert. — 4. Auf gleiche Weise kann man verschiedene Milchtypen erhalten, welche für die verschiedenen Stillungsperioden der Kinder geeignet sind. (Boll. Chim. Farm. 49. 205—8. März.)

HEIDUSCHKA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Wayland Dox, *Die intracellularen Enzyme von Penicillium und Aspergillus mit besonderer Berücksichtigung derer von Penicillium Camemberti*. Vf. bespricht die Biologie der Penicillium- und Aspergillusarten und gibt eine ausführliche Übersicht über die Literatur betreffend die in diesen Pilzen aufgefundenen Enzyme (Protease, Nuclease, Lipase, Emulsin, Diastase, Inulase, Raffinase, Invertase, Maltase, Trehalase, Gentianase, Melicitase, Amidase, Zymase und Oxydase). — Da die Wahrscheinlichkeit vorliegt, daß verschiedene Organismen ein verschiedenes chemisches Verhalten zeigen, wählte Vf. zu seinen Verss. einen scharf definierten Organismus, Penicillium Camemberti, den Pilz, der das Reifen des Camembertkäses bewirkt. Der Pilz ist leicht zu erhalten, wächst gut und bildet reichlich Enzyme. Als Nährboden benutzte Vf. Lsgg. von Kohlenhydraten mit anorganischen Salzen. Von den Mycelien wurden in bekannter Weise Acetondauerpräparate hergestellt,

die selbst oder deren wss. Auszüge zu den Enzymverss. verwendet wurden. Alle Verss. wurden durch Parallelverss. mit abgekochtem Enzymauszug kontrolliert.

Das *Reifen des Käses*, bei dem die ursprünglich harte M. allmählich weich wird, wird durch eine *Protease* bewirkt, deren Natur Vf. durch Verdauungsverss. feststellt. Von einer Anzahl verschiedener Eiweißstoffe wird nur *Casein* stark angegriffen. Die Verdauung des Caseins geht bis zum Peptonstadium; als Hauptprod. entstehen Aminosäuren, wie durch N-Bestst. der Fällungen mit Tannin nachgewiesen wurde. Die Verdauung ist am stärksten in neutraler Lsg. und verschwindet fast in saurer Lsg. Während Fibrin nicht angegriffen wird, wird das daraus hergestellte Pepton-Witte weiter zerlegt. Auch Gelatine wird verflüssigt. Nach diesen Rkk. hat die Protease große Ähnlichkeit mit Erepsin — Verss., in denen Hefenucleinsäure der Einw. von Enzymextrakt ausgesetzt und die freigemachte H_3PO_4 und Purinkörper bestimmt wurden, erwiesen das Vorhandensein einer *Nuclease*, die der Pilz also auch auf nucleinfreiem Nährboden bildet. — Aus Harnstoff, Asparagin etc. wird durch den Enzymextrakt leicht NH_3 abgespalten, weniger aus Benzamid und Alanin. Auch Hippursäure wird in Benzoesäure und Glykokoll zerlegt, so daß auch eine *Amidase* anzunehmen ist. — Die lipolytische Wrkg. des Enzympulvers ist nur sehr schwach, während der Pilz selbst imstande ist, auf einer Aufschwemmung von Butter mit anorganischer Salzlsg. zu wachsen. Vielleicht hängt die B. der *Lipase* vom V. von Fett im Nährboden ab. — Durch die leichte und vollständige Aufspaltung von Glucosiden (Amygdalin, Salicin, Arbutin) ließ sich die Anwesenheit von *Emulsin* nachweisen. Weniger leicht wird Phlorrhizin gespalten.

Die Verss. über kohlenhydratspaltende Enzyme hatten nicht nur den Zweck, deren Anwesenheit zu erweisen, sondern auch den, den Einfluß des Nährbodens auf die Quantität zu untersuchen, in der sie gebildet werden. Es wurden deshalb Präparate von Pilzkulturen, die auf Rohrzucker, Maltose, Lactose, Glucose, Stärke und Inulin gewachsen waren, in ihrer Wirksamkeit gegenüber den verschiedenen Kohlenhydraten untereinander verglichen. Zur Best. der Spaltung benutzte Vf. 3 Methoden: 1. Best. durch Drehungsänderung, 2. durch die Zunahme der Reduktionskraft, 3. durch Abscheidung eines Osazons. Von diesen hat die dritte nur qualitative Bedeutung. Vf. konnte folgende Enzyme feststellen: *Diastase*, *Inulase*, *Raffinase*, *Invertase*, *Maltase*, *Lactase*. Trehalase, Melicitase und Gentianase wurden nicht in den Bereich der Unters. gezogen. Die erwähnten Enzyme traten in jedem Falle auf, doch ließ sich ihre Menge außerordentlich steigern, wenn der Pilz auf dem entsprechenden Kohlenhydrat gewachsen war. Dies gilt besonders für Inulase, Diastase und Lactase, die für gewöhnlich nur in kleiner Menge vorhanden waren. — Aus den Unterss. des Vfs. geht hervor, daß durch passende Auswahl des Nährbodens der Organismus zwar nicht zur B. neuer, wohl aber zu starker Vermehrung schon in geringer Menge vorhandener Enzyme angeregt werden kann. (U. S. Department of Agriculture, Bureau of animal Industry, Bull. 120; Sep. v. Vf. 70 S. 1/4.)

PINNER.

Arthur Geiger, *Beiträge zur Kenntnis der Sproßpilze ohne Sporenbildung*. Aus der umfangreichen Arbeit seien die bei den physiologischen Verss. erhaltenen Resultate hier angeführt. Es handelt sich um die *Pseudomonilla albomarginata n. sp.*, *rubescens n. sp.*, *mesenterica n. sp.* u. *cartilaginosa n. sp.* Dextrose, Levulose, Maltose, Milchzucker vermögen die 4 Sproßpilze mehr oder weniger gut zu assimilieren, wenn auch die innerhalb des gleichen Zeitraumes verbrauchte Menge bei den einzelnen Organismen und den verschiedenen Zuckerarten innerhalb größerer Abstände schwankt. Nur einige Zuckerarten werden zu einem kleinen Teile in A. u. CO_2 zers. Dextrose u. Lävulose wird deutlich, Milchzucker, Raffinose u. Dextrin überhaupt nicht vergoren; in Saccharose und Galaktoselsgg. werden nur äußerst

geringe Alkoholmengen gebildet. In Hefezuckerlsgg. und in Würze nimmt der Säuregrad in den meisten Fällen zu, doch ist die Zunahme keine beträchtliche; manchmal ist der Säuregrad am Schluß des Vers. gleich groß, wie anfangs. Gegenüber organ. SS. (Essig-, Bernstein-, Wein-, Milchsäure) erwiesen sich der erst- und letztgenannte Pilz als sehr empfindlich; die anderen beiden Pilze können größere Mengen davon vertragen und sogar einen Teil der SS. assimilieren. A. wird in Mengen bis zu 5% ertragen, bei 7% wurde unter den innegehaltenen Bedingungen die Entw. gehemmt, eine Vernichtung aber nicht herbeigeführt. Der Alkoholverbrauch in alkoh. Hefewasser ist minimal. Gegenüber höheren Temperaturen erweisen sich die Organismen als ziemlich widerstandsfähig, indem sie noch eine Temp. von 62,5° 5 Min. lang ertragen, ohne zugrunde zu gehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 27. 97—149. 1/6.) PROSKAUER.

Grimm, *Über das Wandern von Bakterien an feuchten Wänden, besonders an Rohrwandungen.* Diese Frage ist für die etwaige Infektion von Trinkwasser von Bedeutung. An neuen feuchten Metallrohren (Messing, Zink, Blei), sowie an glatten rauhen Glaswänden und Asphaltwänden können Bakterien nicht in die Höhe gelangen, wohl aber an alten gebrauchten Blei-Gußeisentröhen u. gebrannten neuen Tonröhren, in geringem Grade auch an Gummischläuchen u. Holz. Daraus ergeben sich bestimmte Schlüsse für die zweckmäßige Konstruktion von Rohrunterbrechern. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 13. 80—90. Juni. Berlin.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittellehrie.

Klut, *Die Einwirkung der Trink- u. Brauchwässer auf Leitungsröhren, insbesondere auf Bleileitungen.* Jedes lufthaltige W. l. Blei aus frischen Röhren, gleichgültig ob das W. weich oder hart, sauer oder alkal. ist. Die Bleilsg. wird erhöht, wenn Chloride, Nitrate, freie CO₂ in größerer Menge im W. vorhanden sind. Die Mengen Blei, die hierbei aus neuen Bleiröhren in Lsg. gehen, sind nicht unbeträchtlich. Einen wirklichen Schutz der Bleiröhren gegen die Angriffe des W. gibt es nicht. Von fließendem W. wird Blei in nachweisbaren Mengen nicht aufgenommen; daher ist es stets zu empfehlen, W., das längere Zeit in der Bleileitung gestanden hat, vor dem Gebrauch ablaufen zu lassen (vgl. auch PROSKAUER, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 14. 292; C. 93. II. 227.) Wässer, deren Rk. gegen Rosolsäurelsg. alkal. ist, und deren Carbonathärte über 7 D. Gr. beträgt, greifen Bleileitungen nur anfangs an; das Auflösungsvermögen nimmt allmählich so weit ab, daß es praktisch nicht mehr in Betracht kommt, sobald sich an der Innenwandung des Bleirohres ein schützender Belag gebildet hat. Die von RUŽIČKA (Arch. f. Hyg. 41. 23; C. 1902. I. 131) angegebene Methode zur Best. des Bleiauflösungsvermögens gibt über das Verhalten eines W. in der Leitung nicht ohne weiteres Aufschluß, da jedes Leitungswasser lufthaltig wird. Die chemische Analyse ist allein bereits ausreichend zum Zweck der Beurteilung, ob ein W. die Fähigkeit besitzt, einen Schutzbelag an den Rohrwänden zu bilden. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 13. 96—130. Juni. Berlin.) PROSKAUER.

Grimm, *Antiformin zur Desinfektion von Abwässern.* Nicht vorgereinigtes städtisches Abwasser wird nach 2stdg. Einw. durch Zusätze von 0,5—1% Antiformin desinfiziert, durch den KREEMERSCHEN App. vorgereinigtes Abwasser durch Zusätze von 0,05—0,1%. Im ersteren Falle würde die Desinfektion von 1 cbm Abwasser 5,5 Mark, im letzteren Falle 55 Pfennig betragen. Diese Preise sind viel zu hoch, ersterer ist 5mal so hoch, als beim Chlorkalk, bei dem eine Desinfektion

von 1 cbm mechanisch vorgereinigten Abwassers (bei Zusatz von 1 : 2000) nur 12 Pf. kostet. (Mitt. K. Prüfungs-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 13. 91—95. Juni. Berlin.) PROSKAUER.

Hugo Kühl, *Über ein Vorkommen niederer pflanzlicher Organismen in Butter*. Die untersuchte Butter war ranzig, ergab eine Refraktometerzahl von 41,2, einen Wassergehalt von 11%, Säuregrad vor dem Ausschmelzen u. Filtrieren von 13,3, nach dem Ausschmelzen u. Filtrieren von 15,8. Die vom Schimmel durchwucherte, unfiltrierte Butter, bei Zimmertemp. aufbewahrt, zeigte ein stärkeres Ansteigen des Säuregrades, als die filtrierte Butter. Der aus der Butter isolierte Pilz ließ sich als *Penicillium glaucum* Link. identifizieren; neben diesem war auch *Dematium* vorhanden. Ob dieses, wie *Penicillium*, Fette zu spalten vermag, ist noch festzustellen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 27. 167—69. 1/6. Kiel. Nahrungsmittelunters.-Amt d. Landwirtschaftskammer.) PROSKAUER.

A. Agrestini, *Über die Veränderungen eines über 2 Jahrhunderte lang aufbewahrten Olivenöls*. Das Öl war in einem Gefäß aus gebrannter Erde aufbewahrt worden. Es stellte eine zähe, fluoreszierende, ranzige M. dar, in der sich weißliches, festes Fett befand. Flüssiger Teil: Ll. in A. und Essigsäure, gegen Lackmus zeigt er saure Rk. und besitzt einen deutlich ranzigen Geruch. Die HEYDENREICHSche Rk. ergibt eine orangegelbe Färbung mit einem Stich ins Rotbraune, die HAUCHECORNESche Rk. eine solche mit einem Stich ins Rote. Die Rkk. von HALPHEEN, von MILLIAU (Modifikation von TORTELLI-ROGGERI), von VILLAVECCHIA-FABRIS fallen negativ aus. SZ. 119,6 (entspricht 60,25% Ölsäure), VZ. 252,5, EZ. 132,9, Jodzahl (relativ) 51,2, REICHERTSche Zahl 1,95, saure Acetylzahl 170,1, Acetylzahl 77,7, HEHNERSche Zahl 81,4, Oxysäuren 31,4, fl. Fettsäuren 76,8, halbf. Fettsäuren 8,55, D. 0,9554. — Fester Teil: Weißlichgelbe M., nach dem Schm. hat er wachsartiges Aussehen, er ist l. in A. und Essigsäure und rötet Lackmus, F. 49,5—50,5%, Erstarrungspunkt 46—45°, SZ. 156,7 (entspricht 78,9% Ölsäure, 71,6% Palmitinsäure), VZ. 204, EZ. 47,3, Jodzahl (relativ) 30,6, F. der Fettsäuren 66—68°, Erstarrungspunkt der Fettsäuren 51—50°, VALENTASche Probe 26°, Oxysäuren 17,6%. Vf. weist auf die geringe Menge der flüchtigen SS. hin, die Ursache hierfür liegt wahrscheinlich in der vor Licht geschützten Aufbewahrung. Vf. prüfte die flüchtigen SS. nach einjährigem Aufbewahren des Öles in einer weißen Flasche nochmals u. fand jetzt die Zahl 3,8. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 283—96. [Dez. 1909.] Urbino.) HEIDUSCHKA.

F. M. Feldhaus, *Über das Präservieren in Zucker*. Mitteilung, daß das Präservieren von Fleisch in Zucker um 1675 in Deutschland geübt wurde. (Chem.-Ztg. 34. 529. 21/5. Friedenau.) RÜHLE.

W. Lenz, *Buschsalz*. Das in den salzarmen Gegenden Afrikas von den Eingeborenen durch Veraschen der Blätter von *Halopegia azurea* K. Schum. u. *Cyrtosperma senegalense*, seltener auch der Wedel der Raphiapalme gewonnene Buschsalz dient zum Salzen der Speisen, mit *Capsicum* oder *Melegueta* vermischt, auch als Anregungsmittel. Die von REGENSTEIN ausgeführte Analyse des braunen, feuchtkrümeligen, scharf salzig schmeckenden, stark alkal. reagierenden Salzes ergab 43,33% KCl, 27,50% K₂SO₄, 16,26% K₂CO₃, 0,85% NaCl, 8,72% H₂O und 3,34% Unlösliches. Im Unlöslichen wurden Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Phosphate, Silicate und Carbonate nachgewiesen und 0,7% SiO₂ ermittelt. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 20. 225—27. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

F. J. J. Buijtendijk, *Ultrafiltration*. Historische Übersicht über einschlägige Arbeiten. (Chemisch Weekblad 7. 425—31. 14/5. Utrecht.) HENLE.

N. Gerbers Co., *Automatischer Alkoholmesser (D.R.G.M.) zur Alkoholprobe*. Der App. ist den Kippautomaten Dr. N. GERBERS Co. nachgebildet; er ist auf jede Flasche beliebiger Größe aufsteckbar. Die Handhabung wird mittels einer Abbildung erläutert. Zu beziehen von Dr. N. GERBERS CO. m. b. H., Leipzig. (Milch-Ztg. 39. 220—21. 7/5.) RÜHLE.

W. S. Kimley, *Die Quecksilberkathode bei schneller Elektroanalyse*. Bei der Elektrolyse nach FILIPPO (Chemisch Weekblad 6. 226; C. 1909. I. 1502) läßt sich das Amalgam niemals quantitativ aus dem Elektrolysengefäß entfernen. Vf. benutzt zur Elektrolyse einen Kolben von 125 ccm Inhalt mit rundem Boden, in den ein Pt-Draht eingeschmolzen ist. 40 ccm Hg genügen, um den Boden zu bedecken. Wenn alles Metall gefällt ist, saugt man mit Hilfe eines zur Spitze ausgezogenen Glasrohres die Fl. so weit ab wie möglich, ohne den Strom zu unterbrechen, füllt mit dest. W. und wiederholt das Verf., bis nur noch reines W. vorhanden ist, das dann durch A. und Ä. ersetzt wird. Der Kolben wird bei 100° getrocknet u. gewogen. — Wenn man nur geringe Mengen Fl. zu elektrolysieren hat, verwendet man vorteilhaft ein gewöhnliches Wägglas mit geraden Wänden u. als Zuleitung zur Kathode den in Fig. 3 abgebildeten, in Glasrohr eingeschmolzenen Pt-Draht. — Vf. zeigt an mehreren Beispielen, daß die Verwendung der Hg-Kathode vor allem bei der Elektrolyse von Cu aus stark saurer Lsg., dann von Zn bessere Resultate liefert als die der Pt-Kathode. Sn gibt weniger gute Resultate, Sb läßt sich nicht in dieser Weise bestimmen, da es auf der Oberfläche des Hg ein Pulver bildet, das sich beim Auswaschen ablöst. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 637—41. Mai. Buffalo, N. Y. Lab. of Dr. HILL.) PINNER.



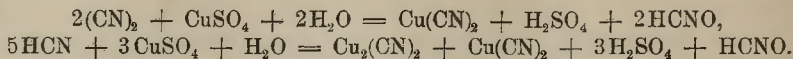
Fig. 3.

L. Lindet und Brasart, *Über die Verwendung von Phenolen bei der Bestimmung der alkalischen Erden*. Anwendung bei der Kontrolle der Kalkmilch in der Zuckerfabrik. Bei Zusatz von 240 ccm einer 5% ig. wss. Phenollsg. zu 10 ccm Kalkmilch wird das freie Hydroxyd momentan gelöst, das in 25 ccm des Filtrates von Carbonat u. Phosphat durch Titration mit n. HCl alkalimetrisch bestimmt wird. Die bei Kalk, Baryt oder Magnesia erhaltenen Resultate stimmen mit den Ergebnissen der gravimetrischen Analyse überein. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 933—36. April; Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 434—39. 20/5.) FRANZ.

A. G. Vernon Harcourt, *Eine Methode zur angenäherten Bestimmung kleiner Bleimengen*. Kleine, gewichtsanalytisch nicht mehr exakt bestimmbare Mengen von Blei können in einiger Annäherung colorimetrisch bestimmt werden, indem man die beim Einleiten von H₂S in die alkal., mit Zucker versetzte Pb-Lsg. auftretende Färbung mit einer Skala vergleicht, die man durch Mischen von Kobalt-, Kupfer- und Ferrisulfat herstellt. (Journ Chem. Soc. London 97. 841—45. Mai.) FRANZ.

Giuseppe Venturoli und Angelo Finzi, *Über die Schönbeinsche und Van Deensche Reaktion und über den toxikologisch-chemischen Nachweis des Cyanwasser-*

stoffs. Vff. vermuten, daß die Bläuung der Guajactinktur durch HCN bei Ggw. von CuSO_4 durch die sich bildende Cyansäure stattfindet:



Durch Einw. von HCNO auf Guajactinktur wurde tatsächlich eine Bläuung erhalten.

Auch bei der VAN DEENSchen Rk. führt Vf. die Bläuung auf die Wrkg. von Cyansäure hin, die aus HCN entstanden ist. Die HCNO gibt den O an die Guajaconsäure ab und reduziert sich zu HCN, letztere geht wieder in HCNO über und wirkt so wie Hämoglobin, Ferrosulfat u. a. katalytisch. — Vf. weisen auch darauf hin, daß *Senföl bei der toxiologischen Analyse* leicht mit HCN verwechselt werden kann. Ein Destillat, das keinen HCN, wohl aber einige Tropfen Senföl enthielt, gab außer der SCHÖNBEINSchen Rk. noch folgende, dem HCN und HCNS gemeinsame Rkk.: 1. mit FeCl_3 ; 2. mit AgNO_3 ; 3. mit Mercurinitrat; 4. mit Mercurinitrat. Ferner stellten Vff. fest, daß *Blut* an u. für sich Sulfocyanat enthält, oder daß sich im Hämoglobin eine Cyansäuregruppe befindet. Auch erhielten sie nach $1\frac{1}{2}$ Monate langer Einw. von Eiereiweiß teils auf HCN, teils auf KCN in beiden Fällen eine schwache, aber deutliche Rk. mit FeCl_3 auf HCNS. (Boll. Chim. Farn. 49. 201—5. März 1910. [Juli 1909.] Bologna. Inst. f. pharmaz. u. toxik. Chemie d. Univ.)

HEIDUSCHKA.

D. Sidersky, *Bestimmung des organisch gebundenen Kalkes in Zuckerfabrikprodukten*. Zur Best. des Kalkgehaltes einer *Zuckerlsg.* ermittelt man zuerst die Alkalinität der Lsg. und titriert dann die hierbei neutralisierte Lsg. mit Na_2CO_3 ; der über die angewandte Menge S. hinausgehende Verbrauch von Na_2CO_3 ergibt die Kalksalze. Wird weniger Na_2CO_3 als S. verbraucht, so wird hierdurch Kalialkalinität angezeigt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. des Sucr. et Dist. 27. 936—38. April.)

FRANZ.

O. Wendler, „*Neusal*“. *Neues säure- und alkalifreies Verfahren, sowie Apparatur zur Ermittlung des Fettgehaltes in Voll- und Magermilch, D.R.P. angemeldet*. Bei dem neuen Verf. wird mit neutralen Eiweißlösemitteln gearbeitet, deren Lsg. den Alkohol klar aufnimmt, so daß beide in einer Lsg. zusammen abgemessen werden können. Über die Art der Eiweißlösemittel und des Alkohols werden Mitteilungen nicht gegeben. Die Apparatur und die Handhabung des Verf. wird an Hand von Abbildungen beschrieben. Die Apparatur u. Chemikalien zu diesem Verf. sind von Dr. N. GERBERS Co. m. b. H., Leipzig, zu beziehen. (Milch-Ztg. 39. 230—32. 14/5.)

RÜHLE.

Giulio Masoni, *Die Reaktion mit Natriumphosphat zum Nachweis des dem Weine zugesetzten Alauns. Kurze Bemerkung über mit Alaun versetzte Weine*. Das im Wein ursprünglich enthaltene Al wird nach den Verss. des Vfs. durch Natriumphosphat nicht gefällt, dagegen wird zugesetzter Alaun durch die natürlich im Wein vorkommenden Phosphate gefällt. Dieses Verhalten benutzt Vf. zum Nachweis von zugesetztem Alaun: Der filtrierte, essigsäure Wein wird gekocht, der dabei entstehende Nd. enthält außer Al auch einen Teil des vorhandenen Fe, durch Vergleich des Nd. mit dem eines unverfälschten Weines läßt sich die Methode auch in gewisser Beziehung quantitativ gebrauchen. Die organischen Al- u. P_2O_6 -Verbb. des Weines reagieren praktisch nicht miteinander. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 241—55. [Dezbr. 1909.] Pisa. Land.-chem. Lab. d. K. Univ.)

HEIDUSCHKA.

Paessler, *Bericht der Analysenkommission der „Deutschen Sektion“*. Es sollte das ZEUTHENSche Verf. (Collegium 1909. 305 u. 345; C. 1909. II. 1173) erneut im Vergleich mit dem offiziellen Verf. geprüft werden, unter Verwendung weißen amerikanischen, Freiburger und weißen Wiener Hautpulvers. Die Verss., die genannten Hautpulver in trockene, chromierte Pulver überzuführen, um sie für das ZEUTHENSche Verf. geeignet zu machen, scheiterten, da die Pulver so feinhellig ausfielen, daß sie nicht mehr verwendbar waren. Es konnte somit nur das fertig chromierte Freiburger Hautpulver zu diesem Verf. benutzt werden. Zu den Verss. dienten fl. Kastanien-, Eichenholz- und Fichtenrindenextrakt, sowie fl. kaltlöslicher und fl. regulärer und fester regulärer Quabrachoextrakt; von Hautpulvern wurden die 3 genannten verwendet. Zugleich mit den Nichtgerbstoffbestst. sollten blinde Verss., sowie bei jedem Extrakte Wasserbestst. direkt und indirekt (Eindampfen von 50 cem der nicht filtrierten Lsg.) ausgeführt werden. Die Filtration der Extraktlsg. geschah durch BERKEFELDSche Filterkerzen, in 3 Fällen gleichzeitig mittels Kaolin.

Es ergab: 1. Die indirekte Wasserbest. liefert im Mittel dieselben Werte wie die direkte Best. — 2. Bei den Werten für das Gesamtlösliche bei fl. Extrakten treten mitunter Unterschiede von 1%, bei festen solche von 2—2½% auf. Beim Fichtenrindenextrakte wurde diese Grenze wesentlich überschritten, nach dem Vf. infolge der Beschaffenheit des Extraktes, insbesondere seines Gehaltes an harzartigen Prodd., die die Herst. eines klaren Filtrates sehr erschwerten. Es empfiehlt sich zur Erzielung besserer Übereinstimmung nach dem Vf. das Ausschütteln der Extraktlsg. mit wenig Chlf. — 3. Bei Best. des Unlöslichen, das von den Werten unter 1. u. 2. abhängig ist, können noch größere Unterschiede auftreten; im allgemeinen ist bei 2. u. 3. die Übereinstimmung, abgesehen vom Fichtenrindenextrakte, genügend. — 4. Das ZEUTHENSche Verf. liefert die beste Übereinstimmung der für den Nichtgerbstoffgehalt gefundenen Werte; danach kommt das offizielle Verf. unter Verwendung des Freiburger chromierten Hautpulvers. Die Mittelwerte für die nach den 4 Arten erhaltenen Nichtgerbstoffgehalte sind fast sämtlich annähernd die gleichen, nur bei dem Kastanienextrakt ergab das Wiener Hautpulver einen um 0,8% geringeren Mittelwert. — 5. Die blinden Verss. ergaben zumeist nicht so geringe Werte an in Lsg. gegangenen Hautstoffen als verschiedentlich angegeben worden ist. Praktisch sind nach Vf. diese Unterschiede belanglos, da bei Ggw. von Gerbstoff ganz andere Verhältnisse obwalten. (Collegium 1910. 157—64. 7/5. 166—71. 14/5. [20/4.])
RÜHLE.

J. Georg Ritter, *Die Auswaschverluste bei Lederanalysen*. Vf. nimmt an, daß Leder mit höherem Auswaschverluste als 8% entweder vor der vegetabilischen Färbung oder im Anfang derselben (Farbengang) mit konz. Salzlsgg. behandelt worden sind, um eine rasche und erhöhte Gerbstoffaufnahme herbeizuführen, da die betr. Ledermuster stets eine sehr hohe Durchgerbungszahl (88—93%) zeigten. (Collegium 1910. 187—88. 28/5. [25/4.] München. Chem. Lab. Dr. BENDER & HOBEIN.)
RÜHLE.

Edmund Stiasny, *Über alte Äscher*. Es hat sich herausgestellt, daß die Entfernung der Sulfide aus Äschern mittels $ZnSO_4$ vor Best. der gel. Hautsubstanz (vgl. Vf., Collegium 1908. 371; C. 1908. II. 1298) in solchen zu Irrtümern führt, da hierbei auch gel. Hautsubstanz mitgefällt wird, was bei Weichen nicht geschieht. Deshalb empfiehlt Vf., 50 cem filtrierte Äscherbrühe mit 10%ig. Essigsäure zu neutralisieren (Phenolphthalein als Indicator), danach etwa $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. im geringen Überschuß u. $\frac{1}{5}$ -n. NaOH bis zur Rotfärbung zuzufügen und nach Zusatz von 10 cem des neutralen 40%ig. Formalins mit $\frac{1}{5}$ -n. NaOH zu titrieren. — Bereits früher (l. c.) wurde festgestellt, daß zwischen dem N-Gehalte von Äschern

nach KJELDAHL und dem Titrationsunterschiede keine Proportionalität bestehe, daß somit das Verhältnis $\frac{\text{mg N}}{\text{ccm } \frac{1}{10}\text{-n. NaOH}}$ bei 2 Äschern mit gleichem N-Gehalte doch für jeden der beiden einen anderen Wert besitzen kann. Mit fortschreiten der Hydrolyse nimmt dieses Verhältnis infolge Zunahme der Menge der freien Aminosäuren bis zu einem bei vollständiger Hydrolyse erreichten Grenzwerte ab, da die Titrationsdifferenz ständig steigt. Beträgt diese A ccm, bei völliger Hydrolyse aber B ccm ($A < B$), so gibt der Faktor $\frac{A}{B}$ an, wie weit in der ursprünglichen Lsg. die Hydrolyse im Vergleich zur völlig hydrolysierten Lsg. fortgeschritten war. Andererseits können auch die 1 ccm Titrationsunterschied bei völliger (a) und bei teilweiser (b) Hydrolyse entsprechenden mg N (l. c.) miteinander verglichen werden; das Verhältnis $\frac{a}{b}$ ($a < b$) nennt Vf. den Hydrolysegrad. Um vollständige Hydrolyse von Äscherbrühen herbeizuführen werden sie mit 20% HCl etwa 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht.

Sind nur Monoaminosäuren vorhanden, so ist der Faktor $\frac{\text{mg N}}{\text{ccm } \frac{1}{5}\text{-n. NaOH}} = 2,8$ mg N nach KJELDAHL; bei Diaminosäuren ist der Faktor wesentlich höher, u. zwar bei Lysin = 5,6, Arginin 11,2, Histidin 8,4. Je höher demnach dieser Faktor in einem Gemisch von Mono- u. Diaminosäuren ausfällt, um so mehr der letzteren sind vorhanden. (Vgl. SÖRENSEN u. JESSEN-HANSEN, Biochem. Ztschr. 7. 407; C. 1908. I. 1213.) (Collegium 1910. 181—87. 28/5. [22/4.]) RÜHLE.

Technische Chemie.

Marston Taylor Bogert, *Die Chemie im Dienste der Erhaltung unserer Wasserversorgung*. Es wird die Wichtigkeit, die die Reinheit des W. hinsichtlich seiner Verwendung zu Trink- und Gebrauchszwecken besitzt, eingehend besprochen und die Dienste, die die Chemie bei Best. der Eignung des W. für diese vielerlei Zwecke leistet, hervorgehoben. Ferner wird auf die Erschwerung der Wasserversorgung durch die ständig zunehmende Verschmutzung unserer Flüsse durch Abwässer und Abfälle aller Art verwiesen und gezeigt, in welcher Art die Chemie hier helfend einzugreifen vermag. (Journ. Franklin Inst. 169. 385—88. Mai. New-York City. Columbia. Univ.) RÜHLE.

Franz Hundeshagen, *Die Zusätze für die Wasserreinigung*. Wenngleich die von DRAWE (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 52; C. 1910. I. 1988) angegebene Arbeitsweise zweckmäßig u. genügend zuverlässig ist, so gibt Vf. doch der Berechnung der Zusätze aus der *Wasseranalyse*, sofern Berechnung und Analyse auf rationeller Grundlage beruhen, den Vorzug vor jedem anderen Verf. Gegenüber RISTENPART (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 392; C. 1910. I. 1298) wird hervorgehoben, daß, um eine möglichst weitgehende Enthärtung und rasches Absetzen des Nd. zu erzielen, ein guter Bruchteil des im geringen Überschusse angewandten Alkalis in hydratischer Form zugegen sein muß. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 878—81. 13/5. [21/2.] Stuttgart.) RÜHLE.

A. Pritzkow, *Beobachtungen und chemisch-physikalische Untersuchungen an der biologischen Reinigungsanlage der Gemeinde Wilmersdorf*. Es handelt sich hier um die größte biologische Anlage auf dem Kontinente, die bis jetzt aus 51 Tropfkörpern besteht und für eine Gesamttrockenwetterabflußmenge von 21 600 cbm

ingerichtet ist. Die Abwässer werden zunächst in Klärbecken mechanisch vorgereinigt und durch eine Regulierkammer in bestimmten Zwischenräumen automatisch mittels Sprinkler über die biologischen Körper verteilt. Das Material der letzteren besteht aus Schmelzkoks. Der Tropfkörperabfluß gelangt in Nachreinigungsbecken, um die aus den Tropfkörpern mitgerissenen, festen Stoffe zu entfernen, und schließlich auf Sandfilter.

Die Vorreinigungsbecken entfernen im Mittel 50% der im Rohabwasser ursprünglich vorhandenen Schlamstoffe. Bei einer n. Belastung der Tropfkörper bis zu 0,5 cbm Abwasser auf 1 cbm Material wurde dem Abwasser durch die biologische Behandlung die Fäulnisfähigkeit genommen. Die B. von Nitraten und Nitriten war unter den gegebenen Verhältnissen eine n. Durch Frost bedingte Störungen sind nach Erweiterung der Sprinkleröffnungen nicht vorgekommen.

Die Prüfung auf *Fäulnisfähigkeit mit Methylenblau* führte in der Mehrzahl der Fälle zu den gleichen Ergebnissen, wie die direkten Beobachtungen des Eintritts der Fäulnis.

Das W. des Teltowkanals, der die gereinigten Abwässer aufnimmt, wurde, nach den chemisch-physikalischen Befunden beurteilt, die durch die biologischen Unterss. (vgl. nachstehendes Referat) bestätigt wurden, in nachteiliger Weise nicht beeinflusst. Die Betriebskosten der Anlage sind verhältnismäßig geringe. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 13. 1—47. Juni. Berlin.) PROSK.

Kolkwitz, *Zur Biologie der Wilmersdorfer Anlage*. Vf. schildert die im Wilmersdorfer Rohabwasser vorhandene Flora und Fauna, diejenige der Tropfkörper, des gereinigten Abwassers u. der Vorflut (Teltowkanal). (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. u. Abwasserbeseit. 13. 48—79. Juni. Berlin.) PROSKAUER.

R. Weldert, *Die Behandlung des Abwassers und des Schlammes mit Nitraten*. Ein n. fäulnisfähiges Abwasser kann durch Nitratzusatz fäulnisunfähig gemacht werden; die Menge der Nitrate, die zum Abbau der fäulnisfähigen Stoffe notwendig ist, hängt von der Konzentration des Abwassers, sowie dem Grade der Anfaulung desselben ab. Die Grenzen liegen zwischen 0,1—1 kg Nitrate pro cbm durch Absatzbecken vorgereinigten Abwassers; die Dauer der Rk. kann etwa 2—4 Tage betragen. Die Menge der aus dem Abwasser beim Stehen sich ausscheidenden ungel. Stoffe wird durch die genannte Behandlung nicht wesentlich beeinflusst. Die chemischen Veränderungen, die das Abwasser infolge des Nitratzusatzes erleidet, bestehen meist in einer Verminderung des organischen N (häufig sehr gering), des $\text{NH}_3\text{-N}$ und des KMnO_4 -Verbrauches. Der Abbau der N-Verbb. geht hierbei in vielen Fällen bis zur B. von elementarem N, der dann als Gas entweicht. Der mechanisch aus Abwasser ausgeschiedene Schlamm verhält sich bei der Behandlung mit Nitraten im großen und ganzen analog dem Abwasser. Pro cbm Schlamm sind 1,5—1,8 kg Salpeter nötig, um die Zers. des Schlammes, ohne daß es zur B. von H_2S kommt, zu verhindern. Der Salpeterzusatz bewirkt eine Trennung des Schlammes in eine Schwimm- und Sinkschicht. (Mitt. K. Prüfgs.-Anst. f. Wasserversorg. und Abwasserbeseit. 13. 96—102. Juni. Berlin.) PROSKAUER.

Henry Mayer, *Die Fabrikation der Ölkitt*. Ölkitt sind plastische, nicht schmierige, nicht bröckelnde, biegsame Massen, die zum Befestigen von Glasscheiben in Fenster- und Türrahmen, zum Füllen von Fugen, Falzen, Fehlstellen, Rissen in Metall, Stein oder Holz, als Dichtung und Verschmierung bei Rohrleitungen u. Dampfmaschinen dienen. Die Ölkitt bestehen a) aus trocknen Materialien, wie Kreide, Ton, Schwerspat, Braunstein, Graphit, Bleimennige, Eisenmennige, Bleiweiß, Bleiglätte etc., b) aus den Verbindungsmitteln wie Leinöl, Leinölfirnis, Leinöl-

firnisatz sowie deren Surrogaten, wie Harzöl, Harzölfirnis, auch unter Zusatz von Wollfett, Mineralöl u. Kolophonium. Das Haupterfordernis bei der Kittfabrikation ist eine innige Verb. der trocknen Stoffe mit dem Öl, was durch Stoßen, Kneten und Hindurchtreiben durch eine Walzenmaschine erzielt wird. Vf. beschreibt eingehender die Herst. der Ölkitte, ihre Packung und Verwendung und gibt Vorschriften für die verschiedenen Arten von Kitten. (Seifensieder-Ztg. **37**. 495. 4/5. 519. 11/5. und 547. 18/5.)
ROTH-Cöthen.

H. Manoury, *Vermeidung der Melassebildung in der Rübenzuckerfabrikation*. Die mit Kalk entzuckerten und auf die Diffusionsbatterie zurückgenommenen Abläufe entziehen den Schnitzeln nur Zucker, da sie wegen ihres Gehaltes an Nichtzuckern von diesen kaum mehr etwas aufnehmen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. **27**. 938—41. April.)
FRANZ.

H. C. Prinsen Geerlings, *Die Erzeugung des weißen Zuckers in Java*. Schilderung des Verf., nach welchem in Java nichtraffiniertes, weißer Zucker gewonnen wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. **27**. 941—45. April.)
FRANZ.

Armand Nihoul, *Das Trocknen des Zuckerrohrs*. Vf. erörtert die Vorteile der Trocknung des Zuckerrohrs für die Zucker- und Papiermachéindustrie. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. **27**. 949—50. April.)
FRANZ.

Depathy frères, *Die Klärung der Weine in der Wärme*. Das allgemein anwendbare Verf. besteht darin, daß man den k. Wein vor dem Einbringen in den Pasteurisateur mit einer kleinen Menge einer besonders präparierten Eiweißlg. versetzt und dann nach 2—3-tägigem Stehen filtriert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Suer. et Dist. **27**. 950—51. April.)
FRANZ.

Léo Vignon, *Erscheinungen von elektrischer Erregung in den Lösungen gewisser Farbstoffe*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 383—85. 5/5. — C. **1910**. I. 2038.)
DÜSTERBEHN.

Bibliographie.

- Cameron, A. T.**, Radiochemistry. London 1910. 8. 184 pg. cloth. Mark 2,80.
Chesneau, G., Theoretical Principles of the Methods of Analytical Chemistry. London 1910. 8. cloth. Mark 7,80.
Fischer, B., Kurzgefaßte Anleitung zu den wichtigeren hygienischen Untersuchungen. 2 Teile. Berlin 1910. 8. Mark 4,20.
 Teil I: Physikalische u. chemische Untersuchungen. M. 1,20. — Teil II: Mikroskopische, bakteriolog., mykolog., protozoolog. und sero-diagnostische Untersuchungen. Mark 3.
Kauffmann, H., Das Radium u. die Erscheinungen der Radioaktivität. Stuttgart 1910. 8. 93 SS. mit 10 Figuren. geb. Mark 1,40.
Koch, L., Pharmakognostischer Atlas. Mikroskopische Analyse der Drogenpulver, Teil II. Band I (Rinden). Lieferung 2. Leipzig 1910. 4. S. 27—56 mit 5 Tafeln. Subskriptionspreis Mark 3,50.
 Mikroskop. Analyse der Drogenpulver. 4 Bände. 1900—1908. mit 71 Tafeln und Figuren. Mark 70,50.