

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 11.

14. September.

Apparate.

A. Besson, *Über ein neues vereinfachtes Pyknometer.* In dem Pyknometerhalse befindet sich auf der einen Seite ein Loch, auf der entgegengesetzten eine Ausbuchtung. Das dazu gehörende Thermometer hat im Schlickeil eine Rinne. Nach Einfüllen der unter 15° abgekühlten Fl., deren D. bestimmt werden soll, wird das Thermometer so in den Hals gesetzt, daß die Rinne im Schlickeil des Thermometers mit dem Loch im Pyknometerhals korrespondiert. Bei steigender Temp. entweicht die Fl. durch die Rinne des Thermometers und das Loch im Pyknometerhals. Ist die Temp. auf 15° gestiegen, dreht man das Thermometer um 180°, so daß die Fl. bei weiterer Ausdehnung in die Ausbuchtung des Flaschenhalses steigt. Zu beziehen durch NIGGLI & Co., Zürich, Zollstraße 44, u. in einer Präzisionsausführung durch Dr. HEINRICH GÖCKEL & Co., Berlin NW. 6, Luisenstr. 21. (Chem.-Ztg. 34. 824. 4/7. 932. 3/9. Basel.)

KEMPE.

Jean Villey, *Über ein elektrometrisches Mikromanometer.* Mikromanometrische Membrane, die zugleich permeabel, sehr empfindlich und dauerhaft sind, lassen sich mittels Kollodium, das viel Ricinusöl enthält, herstellen. Durch Zusatz einer geringen Menge Kochsalz. gel. in A., erhält die Membran eine genügende Leitfähigkeit, so daß man sie, über einen Metallring gespannt, zur einen Platte eines Kondensators machen kann, dessen andere Platte aus Metall besteht. Näheres im Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 65—67. [4/7.*].)

BUGGE.

K. Küppers, *Neuer Gasmesser.* Der unter dem Namen *Rotamesser* von den Rotarwerken Aachen in den Handel gebrachte Gasmesser besteht im wesentlichen aus einem sich nach oben erweiternden Rohr, das mit einer Stundenliterskala versehen ist und einem Schwebkörper eigenartiger Konstruktion, durch dessen Höhestand die pro Stunde durchstreichende Gasmenge angezeigt wird. Das von unten einströmende Gas (Leuchtgas, O, N, H, CO₂, HCl, SO₂, Cl etc.) hebt den Schwimmer auf eine bestimmte Höhe und versetzt ihn in Rotation, so daß er reibungslos schwebt und ein sicheres Messen (Fehlergrenze noch nicht 1%) ermöglicht. Der Apparat wird in 22 Größen von 5—90000 l stündlichem Durchlaß angefertigt. (Chem.-Ztg. 34. 725. 9/7.)

ALEFELD.

R. Rose, *Automatischer Flüssigkeitsheber.* Der Heber ist am unteren Ende seines kürzeren Schenkels mit einem kleinen Luftkessel versehen, der durch eine kleine Öffnung im Saugrohr mit ihm in Verbindung steht. Sobald der Heber eingetaucht wird, steigt die Fl. innerhalb des Saugrohres bis zur Höhe des Flüssigkeitsspiegels. Gleichzeitig tritt die Fl. in den Luftkessel ein, komprimiert die Luft in demselben und zwingt diese zum Austritt nach oben durch das Saugrohr, wo sie die mit eintretende Fl. zum Aufsteigen bis zur Scheitelhöhe des Hebers bringt, u. sobald diese überschritten ist, den regelmäßigen Durchfluß einleitet. Der App. wird von R. ROSE, Berlin, geliefert. (Chem.-Ztg. 34. 768. 19/7.)

ALEFELD.

Günther Bode, *Lesliescher Würfel mit elektrischer Heizung*. Im Inneren des Würfels, der mit Paraffinöl oder dgl. gefüllt ist, befindet sich diagonal eine auf Glimmer gewickelte Heizspirale, deren eines Ende an den Würfel gelötet ist, während das andere Ende isoliert herausgeführt ist. Die Temp. ist bequem lange Zeit konstant zu halten. Man kann mit dem Würfel, dessen einzelne Seitenflächen aus Ag, Manganin, Bi und einem schwarzen Körper bestehen, leicht zeigen, daß das Emissionsvermögen für lange Wellen in der gleichen Reihenfolge wächst wie der elektrische und thermische Widerstand. Bezugsquelle LEPPIN und MASCHE, Berlin. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 23. 229—31. Juli. Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Clacher, *Ein handlicher Fettextraktionsapparat*. Der App. entspricht im Prinzip dem von WEST KNIGHT (The Analyst 8. 65. [1883]) angegebenen. Das Gefäß mit dem zu extrahierenden Körper wird in einen Jenaer Stehkolben, der mit der Extraktionsfl. versehen ist, eingehängt; durch den Stopfen des Kolbens wird ein dickwandiges Reagensglas von geeigneter Größe mit der Öffnung nach oben und außen eingeführt, das als Kühler dient und zu dem Zwecke mit Zu- und Abfluß für Kühlwasser versehen ist. (The Analyst 35. 349. Aug. [4/5.*]) RÜHLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

I. Traube, *Der Haftdruck*. Zusammenfassung früherer Arbeiten des Vfs. (Journ. of Physical Chem. 14. 452—75. Mai. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Wendell Garret Wilcox, *Untersuchungen über osmotische Erscheinungen*. Nach Unterss. von KAHLBERG (Journ. of Physical Chem. 10. 141; C. 1906. I. 1391) und anderen scheint die Osmose nicht durch den sogenannten osmotischen Druck des gelösten Stoffes, sondern durch die Eigenschaften der Membran bedingt zu sein. Zur weiteren Aufklärung bestimmt der Vf. die Steighöhe, bezw. den osmotischen Druck von Lsgg. von Rohrzucker, Lithiumchlorid u. Silbernitrat in Pyridin. Als Osmometer dient ein umgestülptes Trichterrohr, das unten mit einer dünnen Kautschukmembran verschlossen ist. Nach Einstellung des Gleichgewichtes werden die Innen- und Außenflüssigkeit analysiert. Stets betragen die gemessenen Steighöhen nur wenige Prozent der Werte, die man unter Annahme der Gasgesetze berechnen kann, sind also mit der VAN'T HOFF'schen Theorie unvereinbar.

Im Verlaufe der Unters. erwies es sich als notwendig ganz reines Pyridin herzustellen. Dies gelang durch mehrfache Dest. über Bariumoxyd. Reines Pyridin siedet zwischen 114,25 u. 114,6 bei 738 mm. Der Zusatz von Spuren von W. erniedrigt den Kp., und zwar proportional seiner Menge. Bei einem Zusatz von 1,153% W. tritt eine Siedepunktserniedrigung von 3,95° ein. (Journ. of Physical Chem. 14. 576—95. Juni. [April.] Lab. of Physical Chem. Univ. of Wisconsin. Madison.) SACKUR.

F. K. Cameron und W. O. Robinson, *Die Kondensation von Wasser durch Elektrolyte*. Eine Berichtigung (Journ. of Physical Chem. 14. 1; C. 1910. I. 1093). Die in der früheren Abhandlung gegebenen Zahlen waren unter der Voraussetzung berechnet, daß die Dichteänderung des gelösten Stoffes in verd. Lsgg. zu vernachlässigen ist. Diese Annahme muß jedoch fallen gelassen werden, so daß die Berechnungen wertlos werden. Außerdem waren ein großer Teil der Berechnungen inkorrekt, und die Angaben der Dichtebestimmungen fehlerhaft, so daß es sich als notwendig erwies, das gesamte Zahlenmaterial nochmals wiederzugeben. Die nun-

mehr gegebenen Tabellen enthalten auch einige Neubestimmungen, sie enthalten Dichtebestimmungen von Lsgg. von *Schwefelsäure*, *Salzsäure*, *Salpetersäure*, *Phosphorsäure*, *Essigsäure*, *Natriumhydroxyd*, *Kaliumhydroxyd*, *Ammoniak*, *Calciumhydroxyd*, *Calciumsulfat*, *Calciumchlorid*, *Natriumhydrophosphat*, *Natriumcarbonat* und *Kaliumnitrat*. (Journ. of Physical Chem. 14. 569—75. Juni. [29/3.] Bureau of Soils. U. S. Department of Agriculture. Washington D. C.) SACKUR.

A. Dufour, *Über die Rotation des Quecksilberbogens in einem magnetischen Feld*. Läßt man ein Magnetfeld auf einen gewöhnlichen, kontinuierlich u. radial zwischen zwei konzentrischen Röhrenelektroden überspringenden *Quecksilberbogen* einwirken, so nimmt der Bogen, wenn das Feld parallel zur Elektrodenachse gerichtet ist, eine sehr schnelle Rotationsbewegung an. Der Vf. untersuchte den *DOPPLER*sehen Effekt für die Strahlung, die von dem in Bewegung befindlichen Bogen ausgesandt wird. Der leuchtende Dampf dreht sich in demselben Sinne wie der Bogen, aber mit einer viel schwächeren Geschwindigkeit. Der Bogen dreht sich um so schneller, je intensiver das Feld ist; die Messungen (nach der Methode des drehbaren Spiegels) ergaben für den größten Wert des Magnetfeldes (3100 Einheiten) eine Geschwindigkeit von 17000 Umdrehungen pro Sekunde, was einer linearen Geschwindigkeit des Bogens am Rande der beiden Elektroden trennenden Quarzröhre von ca. 650 m pro Sekunde entspricht. Die Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen, die durch eine Art von Reibung von dem Bogen mitgerissen werden, ist groß genug, um eine kleine Änderung der Wellenlänge an den Rändern des Bogens hervorzubringen. Infolge der Verschiebung der Lichtquelle in bezug auf den umgebenden Dampf macht sich eine Änderung der optischen Länge des von dem Licht in diesem Dampf durchlaufenen Weges bemerkbar. Die hier beobachtete Dissymmetrie kann erklärt werden durch die anomale Dispersion des Dampfes. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 60—63. [4/7.*]) BUGGE.

A. Perot und J. Bosler, *Über die Theorie der Lumineszenz des Quecksilberbogens im Vakuum*. (Vgl. PEROT S. 360. 539 und DUFOUR, s. vorst. Ref.) Die experimentellen Unters. über den *Quecksilberbogen* im Vakuum ergaben, daß die Lichtzentren sich von den elektrischen Trägern unterscheiden, und daß die Geschwindigkeit der letzteren ca. 2,4 km beträgt, während die der ersteren nach den spektroskopischen Beobachtungen je nach dem Druck zwischen 40 und 400 m pro Sekunde variiert. Die Vff. leiten theoretisch die Geschwindigkeit der Lichtzentren von derjenigen der Träger ab. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Zahlen ist gut; sie ist zugleich eine Bestätigung der *LORENTZ*sehen Formel sowie der von den Vff. ausgesprochenen Hypothesen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 216—18. [18/7.*]) BUGGE.

L. Amaduzzi, *Über die Änderung in dem Aussehen der Entladung mit der Änderung der Funkenstrecke*. (Vgl. S. 273.) Die von *VILLARD* u. *ABRAHAM* studierten Erscheinungen sind schon früher vom Vf. beobachtet worden (vgl. Atti della Associazione elettrotecnica italiana, 1904 u. Rend. della Accad. delle Scienze dell Istituto di Bologna, 1909). Er schließt aber aus dieser Beobachtung nicht auf das Vorhandensein zweier Funkenpotentiale, sondern faßt das Phänomen einfach auf als eine der Änderung der Funkenstrecke entsprechende Veränderung des Aussehens der Entladung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 140—41. [11/7.*])

BUGGE.

P. Villard und H. Abraham, *Über die Existenz zweier Entladungspotentiale; Antwort auf eine kürzlich veröffentlichte Note von Amaduzzi*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Prioritätsansprüche *AMADUZZI*'s (1904) sind hinfällig, da die in Frage kommende

Erscheinung schon vor ihm von andern Autoren beschrieben worden ist. Die Vff. beabsichtigten nicht, ihre Beobachtung als Neuentdeckung hinzustellen, sondern wollten nur die günstigsten Bedingungen zur Hervorrufung des Phänomens studieren, seine Rolle bei der disruptiven Entladung kennzeichnen und eine einfache Erklärung auf Grund moderner theoretischer Anschauungen geben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 177—78. [18/7.*])

BUGGE.

H. Buisson und Ch. Fabry, *Über den elektrischen Bogen in einer Atmosphäre bei schwachem Druck*. Um feine *Spektrallinien* zu erhalten, empfiehlt es sich, die elektrische Entladung zwischen den Metallelektroden bei vermindertem Druck herbeizuführen. In diesem Fall ist es schwer, einen stabilen Bogen zu erhalten: der Bogen ist leicht unterbrochen und springt oft an anderen Stellen als an den Elektrodenspitzen über. Die Vff. haben gefunden, daß man dadurch Stabilität des *Eisenbogens* erzielt, daß man für die Ggw. von Oxyd auf der negativen Elektrode Sorge trägt. Man leitet die Entladung bei gewöhnlichem Druck ein, wobei die Elektrodenspitzen schmelzen und sich oxydieren; dann unterbricht man die Entladung, evakuiert und leitet von neuem die Entladung ein. Verschiedene Vers. beweisen, daß das Oxyd tatsächlich die Stabilität des Bogens bedingt. In einer Wasserstoffatmosphäre z. B. hält sich der Bogen nicht. — Analoge Resultate erhält man mit Kupfer- und Nickelelektroden, während der Bogen zwischen Kohlenelektroden stets stabil ist. Diese Tatsachen stehen, wie im Original dargelegt wird, im Einklang mit der Elektronentheorie des Bogens.

Läßt man nur die Stromintensität variieren, so findet im allgemeinen eine Änderung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden in der Weise statt, daß eine Intensitätsabnahme einer beträchtlichen Potentialzunahme entspricht. Bei vermindertem Druck verändert sich die Beziehung zwischen Volt und Ampère vollständig: die Spannung variiert immer weniger mit der Intensität, in dem Maße wie der Druck abnimmt; bei Drucken unter einigen Millimetern wird die Spannung fast unabhängig von der Intensität. Läßt man die Länge des Bogens und die Stromintensität konstant und den Druck abnehmen, so variiert die Potentialdifferenz zwischen den Elektroden nach einem sehr komplizierten Gesetz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 223—25. [18/7.*])

BUGGE.

Rouch, *Beobachtungen über atmosphärische Elektrizität auf der Petermanninsel während des Aufenthalts der Charcotschen Expedition*. Die jährliche Änderung des elektrischen Feldes auf der Petermanninsel (Breite 65° 10' S., Länge 66° 34' W.) zeigt ein Minimum im Juni und ein Maximum im Februar; diese Änderung des Feldes in einem Punkt der südlichen Halbkugel ist also identisch mit der auf der nördlichen beobachteten. Die tägliche Änderung erfolgt mit einem Maximum um 3 Uhr nachmittags und einem Nachtminimum zwischen 2 und 6 Uhr. Die spez. Leitfähigkeit der Luft scheint etwas größer zu sein als in der nördlichen gemäßigten Zone. Die positive Leitfähigkeit ist stärker als die negative. Regen, Schnee, Eis etc. zeigten keine *Radioaktivität*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 225—28. [18/7.*])

BUGGE.

S. G. Lusby, *Einige Experimente über die Ionisation in getrockneter Luft*. Positive und negative Ionen werden in bezug auf Diffusionskoeffizient, Geschwindigkeit, Kondensationsfähigkeit etc. durch Feuchtigkeit in verschiedener Weise beeinflusst; die negativen Ionen scheinen reaktionsfähiger gegenüber Wasserdampf zu sein. Dies legte die Möglichkeit nahe, durch vollkommenes Trocknen eines ionisierten Gases diesem eine stark positive Ladung zu erteilen. Ein Luftstrom (50 cm pro Sekunde) wurde durch ein Messingrohr in ein U-Rohr — das mit fl. Luft gekühlt war — und von diesem in einen FARADAYschen Zylinder gesaugt,

der mit einem empfindlichen WILSONSchen Elektroskop verbunden war. Die Luft wurde beim Eintritt in das erste Rohr durch Uranoxyd ionisiert. Eine elektrische Ladung konnte nicht entdeckt werden. — Um die positiven und negativen Ladungen getrennt zu messen und zu vergleichen, wurde der FARADAYSche Zylinder durch einen ZELENYschen Kondensator ersetzt; die äußere Wand des Kondensators wurde auf ein geeignetes positives oder negatives Potential gebracht, während die innere Elektrode mit dem Elektroskop in Verb. stand. Es wurde ein Potential angewandt, das genügte, um auf die innere Elektrode alle Ionen zu treiben, deren Beweglichkeiten größer als 1 cm pro Sekunde waren. Um durch die Aufladung der Ebonitisation veranlaßte Einflüsse zu verhindern, waren die Röhren für die Zu- und Ableitung der Luft geerdet. Bei der Messung der positiven u. negativen Ladungen in dem getrockneten Luftstrom ergab sich, daß beide Ladungen zwar genau gleich, aber 2—3-mal so groß waren wie die entsprechenden Mengen in nichtgetrockneter Luft. Als Ursachen dieses Phänomens erschienen möglich Diffusion, Umwandlung großer Ionen in kleine und Wiedervereinigung. Experimentell ließ sich nachweisen, daß tatsächlich Wiedervereinigung der Grund der Erscheinung ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 459—64. 14/6. [14/3.*] EMMA-NUEL Coll.)

BUGGE.

Maurice de Broglie, *Über die ausschließliche Gegenwart von Ionen, die (in bezug auf Beweglichkeit) vollständig analog den von Röntgenstrahlen erzeugten Ionen sind, in den Gasen von gewissen Wasserstoff enthaltenden Flammen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1425; C. 1910. II. 360.) Um aus Wasserstoffflammen kleine Ionen zu erhalten, genügt es, das Gas in einem Stickstoffstrom zu verdünnen und mit einer sehr kleinen Flamme zu operieren; die Flamme muß aus einer reinen Bleiröhre brennen, in einem trockenen und sorgfältig mit kaltem W. gekühlten weiteren Rohr. Die Gase müssen gut filtriert und getrocknet sein. Man bekommt so Ionen, deren Beweglichkeit gut stimmende Kurven gibt und Werte aufweist, die 0,75—1-mal so groß sind wie die für die Ionen der X-Strahlen oder des Radiums. Untersucht wurden *Flammen* von *Wasserstoff* und von *Dämpfen* von *Äther*, *Aldehyd*, *Aceton*, *Pentan* etc. Bei der im allgemeinen stattfindenden B. großer Ionen verlieren die der Flamme benachbarten festen Wände ihre Feuchtigkeitsschicht und geben neutrale Zentren, auf denen sich die Ionen festsetzen. Aber die Ggw. von Wasserdampf als Reaktionsprod. bedingt nicht notwendigerweise die Kondensation zu großen Ionen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 67—68. [4/7.*])

BUGGE.

J. J. Thomson, *Über die Zerstreuung elektrisierter sich schnell bewegender Teilchen.* Wenn elektrisierte, sich schnell bewegende Teilchen durch Materie gehen, erfährt jedes Teilchen beim Durchgang durch ein Atom eine Ablenkung aus seiner ursprünglichen Richtung. Θ , die mittlere Ablenkung eines Teilchens, das durch ein Atom geht, kann berechnet werden. Besteht das Atom aus N_0 negativen Korpuskeln und der äquivalenten Menge positiver Elektrizität, so rührt die Ablenkung eines negativ elektrisierten Teilchens beim Durchgang durch das Atom von zwei Ursachen her: von der Repulsion der im Atom verteilten Korpuskeln u. von der Attraktion der positiven Elektrizität im Atom. Beide Anteile an der Gesamtablenkung werden vom Vf. berechnet (Ableitung siehe Original!). Die Ausdrücke für Θ enthalten außer N_0 keine Unbekannten. Sie können also dazu dienen, die Zahl der im Atom enthaltenen Korpuskeln zu ermitteln. Einwandfreie experimentelle Unterss. liegen noch nicht vor; doch lassen die bisher gefundenen Resultate darauf schließen, daß diese Zahl von der Größenordnung des Atomgewichts des betreffenden Gases ist. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 465—71. 14/6. [21/2.*].)

BUGGE.

Felix Ehrenhaft, *Über eine neue Methode zur Messung von Elektrizitätsmengen an Einzelteilchen, deren Ladungen die Ladung des Elektrons erheblich unterscheiden und auch von dessen Vielfachen abzuweichen scheinen.* Alle bisherigen Methoden, die *Ladung des Elektrons* zu messen, scheinen von einer vielleicht unberechtigten Bildung von Mittelwerten aus sehr verschiedenen Einzelwerten nicht frei zu sein. Der Vf. will daher an einzelnen, diskreten Partikeln Ladung und Masse u. Mk. messen, ohne wie früher, wo nach einer ähnlichen Methode gearbeitet wurde (Physikal. Ztschr. 10. 308; C. 1909. I. 195), Mittel zu nehmen, da an demselben Metallteilchen die Fallgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit des Aufstieges unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes gemessen wird. Die Teilchen werden durch Verdampfen von Metallelektroden in trockener Luft erzeugt, wobei die Teilchen genau die Farben der betreffenden kolloidalen Lsgg. annehmen (Au rotviolett, Ag rehbraun, Pt dunkelbraun). Besondere Unterss. zeigen, daß es sich um nicht krystallinische, meist runde, metallische Teilchen handelt. Man muß sehr darauf achten, daß keinerlei Temperaturströmungen auftreten können. Alsdann ist *BROWNSche* Molekularbewegung kaum zu bemerken. Die zwischen den Platten eines Kondensators sich bewegenden Teilchen werden mit einem horizontalen Ultramikroskop anvisiert und die Zeiten mittels Stoppuhren gemessen, die dasselbe Teilchen braucht, um eine okularmikrometrisch festgelegte Strecke von ca. 0,1 mm zu durchmessen. Das Anlegen verschiedener Spannungen gestattet, Teilchen von recht verschiedener Größe zu benutzen. Hat man die Luft nicht getrocknet, oder arbeitet man mit „Phosphornebeln“, so zeigen die dann entstehenden *leichteren Teilchen* deutliche *Brownsche Molekularbewegung*.

Der Vf. diskutiert die bekannte *STOKESSche* Formel und glaubt nicht, daß das Auf fallende seiner Resultate durch mangelhafte Gültigkeit jener Formel erklärt werden kann. Beim Platin liegen die Radien der Teilchen zwischen 4,4 und $14,7 \times 10^{-6}$ cm, die Ladung in absoluten elektrostatischen Einheiten zwischen 1,2 und $12,4 \times 10^{-10}$, beim Silber sind die Zahlen 6,0—28,3 $\times 10^{-6}$ cm und 0,9—26,7 $\times 10^{-10}$ E.S.E., beim Gold 3,5—12,9 $\times 10^{-6}$ cm und 0,5—9,6 $\times 10^{-10}$ E.S.E., bei Phosphornebeln 16,7—57,8 $\times 10^{-6}$ cm und 1,1—28,9 $\times 10^{-10}$ E.S.E. Die Beobachtungsfehler übersteigen, namentlich bei den kleinen Werten, nicht 10%. Der Vf. schließt also: Entweder ist die Elektronenladung nicht unteilbar, oder gilt das *STOKESSche* Gesetz für die Teilchen nicht. Ersteres ist dem Vf. wahrscheinlicher. Sollte die D. der Metallteilchen durch eine Wasserhaut oder Oxydation tatsächlich kleiner sein als angenommen, so kann das dennoch die vielen zu kleinen Werte nicht erklären. Es scheint also in der Natur Elektrizitätsmengen zu geben, die die Ladung des Elektrons unterschreiten. Man findet eine Häufung um den bisher als den kleinsten möglichen Wert angesehenen, ebenso bei gewissen einfachen Vielfachen. Wenn ein unteilbares Elektrizitätsatom existiert, ist es kleiner als 1×10^{-10} absolute elektrostatische Einheiten. (Physikal. Ztschr. 11. 619—30. 15/7. [23/5.] Wien. I. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Karl Przibram, *Über die Ladungen im Phosphornebel.* Handelt es sich um Beobachtungen an Teilchen, deren Radius größer als 10^{-5} cm ist, so kann in der im vorst. Ref. beschriebenen Meßanordnung mit einem gewöhnlichen Mikroskop gearbeitet werden. Der Vf. arbeitet wie *EHRENHAFT*, nur sind die durchlaufenen Meßstrecken 0,2 mm. Setzt man die D. der Phosphornebel = 1,6, die Reibung der Luft = $1,0 \times 10^{-4}$, so ergeben sich Radien von 8,5 — $1,9 \times 10^{-6}$ cm und Ladungen von 1,8—110 $\times 10^{-10}$ E.S.E. 180 Einzelwerte werden gemessen. Trägt man die Ladungen als Abszissen, die Zahl der gleichen oder fast gleichen beobachteten Werte als Ordinate auf, so ergeben sich Häufungsstellen, deren mittlerer

Abstand $4,7 \times 10^{-10}$ E.S.E. ist. Setzt man die D. der phosphorigen S., 1,6, ein, so ergibt sich ein mittlerer Abstand von $3,7 \times 10^{-10}$ E.S.E.

Verss. mit Salmiaknebeln führten zu keinem Ziel, wahrscheinlich, weil die Teilchen nicht Kugelgestalt haben. Neuere bei der Korrektur berücksichtigte Verss. mit Phosphornebeln ergeben, daß der Abstand der Häufungsstellen von Versuchsreihe zu Versuchsreihe nicht unerheblich schwankt, daß aber die Versuchsfehler, wie bei EHRENHART, keine ausreichende Erklärung für die zwischen die Häufungsstellen fallenden Werte bilden. (Physikal. Ztschr. 11. 630—32. 15/7. [14/5.] Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

Louis Malclès, *Über das Auftreten gewisser dielektrischer Anomalien infolge der Zustandsänderung des isolierenden Mittels.* (Vgl. S. 361.) Reine Vaseline ist bei gewöhnlicher Temp. halbflüssig, bei ca. 50° vollkommen flüssig. Die Leitfähigkeitserscheinungen, die man mit Vaseline beobachtet, variieren je nach dem Grad der Fluidität. Bei gewöhnlicher Temp. isoliert Vaseline, während sie im fl. Zustand den Strom leitet. Man muß annehmen, daß sie freie Ionen beiderlei Zeichens enthält, die in der Fl. beweglich sind, und deren Beweglichkeit im halbflüssigen Zustand Null ist. Die Beweglichkeit zeigt sich erst dann, wenn Teilchen der Substanz flüssig geworden sind. Hiermit stimmt das Verhalten der Vaseline in beiden Phasen überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 63—65. [4/7.*]) BUGGE.

B. T. Beatty, *Die Produktion von Kathodenteilchen durch homogene Röntgenstrahlen.* Treffen homogene X-Strahlen auf ein dünnes Silberblättchen, so gehen von dessen Oberfläche Kathodenstrahlenteilchen aus. Der Vf. bestimmte die Absorptionskoeffizienten dieser Teilchen in Luft und in Wasserstoff. Es kamen X-Strahlen von verschiedener Durchdringungskraft (Radiatoren: Fe, Ni, Cu, Zn, As, Sn) zur Anwendung. Die Ergebnisse der Verss. berechtigen zu dem Schluß, daß der Energiebetrag, den die einfallende Strahlung bei der Erzeugung von Kathodenteilchen verausgabt, proportional der Energie derjenigen Strahlung ist, die von dem Blättchen absorbiert wird. Der Quotient aus dem Absorptionskoeffizienten der Kathodenteilchen durch Luft und dem entsprechenden Absorptionskoeffizienten durch Wasserstoff nimmt zu in dem Maße, wie die Durchdringungskraft der Kathodenteilchen wächst. Das Verhältnis der totalen Ionisation, die ein gegebenes Bündel Kathodenstrahlen in Wasserstoff erzeugt, zu derjenigen in Luft ist innerhalb der Fehlergrenzen gleich 1. Zwischen der Absorption der Kathodenpartikeln durch Luft und der Absorption der entsprechenden X-Strahlen durch Al besteht eine lineare Beziehung. — Die von weichen X-Strahlen in Wasserstoff erzeugte Ionisation ist sehr klein. Der Quotient aus dieser Ionisation u. der entsprechenden in Luft hervorgerufenen Ionisation ist bei Verwendung von Fe, Cu, Zn, As als Radiatoren = $\frac{1}{175}$; mit Sn als Radiator = $\frac{1}{25}$. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 416—22. 14/6. [21/2.*] EMMANUEL Coll.) BUGGE.

J. L. Glasson, *Sekundäre Röntgenstrahlen aus Metallsalzen.* Wenn ein Element von größerem At.-Gew. als das Ca von primären X-Strahlen bestimmter Härte getroffen wird, gehen von ihm sekundäre X-Strahlen in einem homogenen, für das Element charakteristischen Bündel aus. Der Vf. wollte feststellen, ob die Natur dieser charakteristischen sekundären X-Strahlen durch den Zustand der chemischen Verb. des Elements beeinflusst wird; insbesondere sollte die Wrkg. der Valenz in dieser Hinsicht untersucht werden. Die Absorptionskurven für die reinen Metalle (Fe, Zn, Cu) sind gerade Linien. Die Kurven für die Metallverb. $[\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{Fe}_2\text{O}_3, (\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{CN})_6, \text{FeSO}_4, \text{ZnO}, \text{ZnSO}_4, \text{Cu}_2\text{O}, \text{CuO}, \text{CuSO}_4, \text{MnSO}_4]$ verlaufen hingegen nur im Anfang horizontal; von einem bestimmten Punkt an, der durch die

Art des Salzes u. die Härte der Röntgenröhre bedingt ist, verlaufen sie allmählich abwärts. Der Wert für den Absorptionskoeffizienten, der aus dem geradlinigen Anfangsteil der Kurven berechnet werden kann, ist immer ebensogroß wie derjenige, den man für die charakteristische Strahlung aus dem reinen Metall erhält. Er ist unabhängig von der Wertigkeit des Elementes in der Verb. Auch wenn das Element in dem sauren Radikal selbst vorkommt, wird der Wert des Absorptionskoeffizienten nicht beeinflußt. Man kann diese Resultate benutzen, um den Absorptionskoeffizienten für Metalle zu ermitteln, die man nicht in reinem Zustand verwenden will oder kann. Der Vf. bestimmte so den Koeffizienten des *Mangans*, indem er die Absorptionskurve des Mangansulfats zu Hilfe zog, zu **100**. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 437—40. 14/6. [14/3.*]) **BUGGE.**

J. A. Crowther, *Über den Durchgang von β -Strahlen durch Materie*. (Vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 273; C. **1910**. I. 805.) Vf. hat Verss. über die Geschwindigkeit eines Bündels homogener β -Strahlen vor u. nach dem Durchgang durch Materie angestellt. Ist die absorbierende Substanz *Aluminium*, so haben die austretenden β -Strahlen eine etwas kleinere Geschwindigkeit als die einfallenden; die Homogenität des Strahlenbündels wird dabei nicht merklich verändert. Bei einer Absorption von 71% beträgt die Geschwindigkeitsänderung ca. 2%. Glas verhält sich ähnlich wie Aluminium. Dagegen tritt ein homogenes β -Strahlenbündel nach dem Durchgang durch *Platin* aus diesem nicht mehr homogen, sondern mit verschiedenen Geschwindigkeiten aus.

Die Absorptionskurve eines parallelen Bündels homogener β -Strahlen ist für Aluminium kompliziert; sie ist weder exponential, noch linear, u. kommt in der Form der Absorptionskurve nahe, die von THOMSON theoretisch vorausgesagt wurde. Die Absorptionskurve für Platin ist, nach einem etwas steileren Anfang, exponential. Dies ist wahrscheinlich auf eine Sekundärstrahlung zurückzuführen, die im Platin durch die einfallenden Strahlen ausgelöst wird; das erste Stadium der Absorption wäre dann die Umwandlung der homogenen β -Strahlen in Sekundärstrahlen, das zweite Stadium die exponentiell verlaufende Absorption dieser Sekundärstrahlen durch weitere Schichten Pt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 442—58. 14/6. [14/3.*] ST. JOHNS Coll.) **BUGGE.**

E. v. Schweidler, *Zur experimentellen Entscheidung der Frage nach der Natur der γ -Strahlen. II. Mitteilung*. (Vgl. Physikal. Ztschr. **11**. 225; C. **1910**. I. 1490.) Antwort auf briefliche Einwände theoretischer Natur. Der Vf. setzt seine Theorie der Schwankung nochmals ausführlich auseinander. Die mathematischen Einzelheiten entziehen sich der Wiedergabe. Folgende drei Fälle werden diskutiert, 1. unmittelbare Ionisierung durch korpuskulare Strahlung, 2. durch Impulsstrahlung, 3. mittelbare Ionisierung durch Erzeugung sekundärer Strahlen im Gase oder an den Gefäßwänden. Da die den drei Hypothesen entsprechenden Schwankungen experimentell gut konstatierbar sein müssen, wie eine zahlenmäßige Durchrechnung beweist, sollen die Verss. durchgeführt werden. Doch liegt wahrscheinlich indirekte Ionisierung vor, so daß der Hauptzweck, die experimentelle Entscheidung zwischen Korpuskular- u. Impulstheorie der γ -Strahlen, nicht wird erreicht werden können. (Physikal. Ztschr. **11**. 614—19. 15/7. [13/6.]) **W. A. ROTH-Greifswald.**

William Duane, *Über eine photographische Methode der Registrierung der α -Teilchen*. Die vom Vf. beschriebene Methode benutzt die Vergrößerung der Ionisationswirkung durch Ionenstoß. Als Ionisationskammer dient eine kleine Ebonitkapsel, deren untere Wand eine zentral durchbohrte Messingplatte bildet; das Loch ist mit einem dünnen Glimmerblättchen bedeckt. Durch die obere Wand

der Ionisationskammer geht ein Metalldraht, der als Elektrode dient. Die radioaktive Substanz befindet sich einige mm unterhalb des Glimmerfensterchens. Die Kammer wird bis auf 1—2 cm Druck evakuiert u. die untere Messingplatte mittels Akkumulatoren geladen. Wenn ihre elektrische Spannung fast genügt, um einen Funken zu erzeugen, ist die Ionisation, die jedes α -Teilchen in der Kammer hervorruft, so vergrößert, daß die elektrische Ladung, welche die obere Elektrode empfängt, leicht mit einem empfindlichen Elektroskop oder einem Quadrantenelektrometer nachgewiesen werden kann. Bei stark aktiven Substanzen vergrößert man den Abstand zwischen Präparat und Glimmerfenster und läßt die α -Strahlen durch eine evakuierte Röhre gehen. Der Vf. benutzt ein Goldblattelektroskop. Eine Linse projiziert ein Bild des Goldblättchens auf einen Schirm, der einen horizontalen Spalt besitzt. Hinter dem Schirm befindet sich ein photographischer Film, der durch ein Uhrwerk vertikal vorbeibewegt werden kann. Das Bild des Blättchens erzeugt dann auf dem Film eine Linie, die, wenn keine aktive Substanz wirksam war, ziemlich gerade verläuft. Wird aber durch die Ankunft eines α -Teilchens das Goldblättchen plötzlich bewegt, so zeigt sich diese Bewegung in der Photographie durch eine Verschiebung der Linie aus der normalen Lage deutlich an. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 228—30. 18/7. [11/7.*]) BUGGE.

Sir J. J. Thomson, *Über die Phosphoreszenz, die man an dem Glase von Vakuumröhren beobachtet, wenn der Druck nicht sehr niedrig ist.* Die Glaswände eines Gefäßes, durch das eine elektrische Entladung geht, phosphorescieren von einem bestimmten Stadium der Evakuierung an. Zum Unterschied von der durch Kathodenstrahlen bewirkten Phosphoreszenz tritt diese *Phosphoreszenz* bei ca. 1 mm Druck auf; die Farbe ist bei Verwendung von Na-Glas olivengrün, mit Pb-Glas anfangs grünlich, dann blau. Der Vf. konnte durch verschiedene Verss. nachweisen, daß die Ursache der Phosphoreszenz *ultraviolettes Licht* ist, daß durch die elektrische Entladung erzeugt wird. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 482. 14/6. [14/3.*]) BUGGE.

W. A. Roth, *Verbrennungs- und Umwandlungswärmen organischer Verbindungen.* Die einzige allgemein anwendbare Methode, die Differenz im Energieinhalt zweier organischer, isomerer Körper zu messen, ist die Best. der Verbrennungswärmen. Doch ist die Differenz im günstigsten Fall 4,5% der Verbrennungswärmen. Der Inhalt der Arbeiten des Vfs. mit AUWERS u. EISENLOHR wird kurz zusammengefaßt; vgl. S. 131—133.

Bei nichtaromatischen Körpern pflegt der Einfluß einer „Störung der Konjugation“ stärker zu sein als bei aromatischen. Für den ungestörten *Sorbinsäure-äthylester* findet der Vf. 1012 kg-cal. pro Mol., für den gestörten β,γ -*Dimethylsorbinsäureäthylester* 1351 kg-cal. pro Mol., während sich 1324 berechnet. Die Störung erhöht also den Energieinhalt um volle 2%. Bei cyclischen KW-stoffen mit zwei Doppelbindungen erhöht das Auftreten einer *semicyclischen Bindung* den *Energieinhalt* um ca. 26 kg-cal. pro Mol.

Unter gewissen günstigen Umständen ist es möglich, die *Umwandlungswärme organischer Substanzen direkt zu bestimmen*; man arbeitet in einem 100°-Calorimeter oder erzeugt in einem Calorimeter von Zimmertemp. in der umzulagernden Substanz lokal (durch elektrische Heizung) eine höhere Temp. und zieht die Heizwärme von der Gesamtwärmetönung ab.

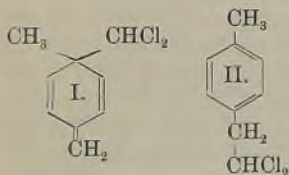
Eine direkte Messung ist z. B. möglich bei der Rk. *Opianaximsäureanhydrid* \rightarrow *Hemipinimid*. Als Calorimeter dient ein in einem geheizten „Toluolbad“ befindliches Becherglas voll Paraffinum liquidum, in das ein Kupfergefäß eintaucht,

das die umzulagernde Substanz oder die Eichkörper (Metallstücke, Widerstandsspule) aufnimmt.

Die spezifische Wärme der umzulagernden und der umgelagerten Verb. wird bestimmt und fast gleich befunden. Die *Atomwärme des Stickstoffs* in festen, organischen Verb. scheint wie das Refraktionsäquivalent je nach der Bindungsart verschieden zu sein. Die Umwandlungswärme des Opianoximsäureanhydrids wird bei 71 und 96° zu 247—251 g-cal. pro g oder 51,1—52,0 kg-cal. pro Mol. bestimmt. Ferner wird die Wärmetönung bei der Umlagerung: *1-Methylen-4-methyl-4-dichlormethyldihydrobenzol* → *1-Methyl-4²,4²-dichloräthylbenzol* bei 92° gemessen und zu 144 g-cal. pro g, bezw. 27,6 kg-cal. pro Mol. gefunden, also ähnlich wie bei den semicyclischen KW-stoffen mit 2 Doppelbindungen.

Für die zweite direkte Methode gibt der Vf. einen ganz kleinen, in das Bechergalorimeter zu versenkenden *elektrischen Glasofen* an, der zugleich zur *Bestimmung des Wasserwertes des Calorimeters* dient. Mit reinstem *Opianoximsäureanhydrid* (F. 113,5—114,5°) wird eine *Umwandlungswärme* von 247—248 g-cal pro g oder 51,2 kg-cal. pro Mol. gefunden. Die molekulare *Verbrennungswärme* des Opianoximsäureanhydrids ist 1149,7 kg-cal., die des *Hemipinimids* 1099,0; die indirekt gefundene Umwandlungswärme also 50,7 kg-cal. Das Mittel 51,1 ist etwas kleiner als der von STOHMANN indirekt gefundene Wert 52,6.

Die Umwandlung des Schemas I. in das Schema II. verläuft so heftig, daß in dem elektrischen Ofen stets Verluste eintreten, doch ließ sich die des höheren Homologen *1-Äthylen-4-methyl-4-dichlormethyldihydrobenzol* in das *1-Methyl-4²,4²-dichlorisopropylbenzol* messen: 103 g-cal. pro g, 20,9 kg-cal. pro Mol., also der längeren semicyclischen Kette wegen kleiner als beim Methylenkörper. Die früher von LANGBEIN (LIEBIGS Ann. 352. 268; C. 1907. I. 1582) gemessenen Verbrennungswärmen und daraus berechneten Umwandlungswärmen beziehen sich auf polymerisierte u. schon zum Teil umgelagerte Substanzen. Die



physikalischen Konstanten ungesättigter, labiler Präparate müssen sofort nach der Herst. und Reinigung bestimmt werden.

Die beste Methode, Umwandlungswärmen zu messen, wäre eine Differenzmethode mit Thermoelementen, die kurz skizziert wird. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 654—61. 15/8. [7/5.*] Greifswald. Chem. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

E. Mathias und **H. Kamerlingh Onnes**, *Der geradlinige Durchmesser des Sauerstoffs*. Wenn man die reduzierten Zustandsgleichungen für Körper von verschiedenen kritischen Temp. durch Flächen darstellt, und wenn man die Teile dieser Flächen innerhalb derselben Temperaturgrenzen als experimentell bekannt annimmt, lassen sich diese Teilflächen zu einer Fläche kombinieren, die sich auf alle in den verwendeten Experimenten vorkommenden Werte der reduzierten Temp. erstreckt. Diese Fläche müßte, wenn das Gesetz von den korrespondierenden Zuständen streng gültig wäre, in Übereinstimmung sein mit der reduzierten Gleichung für alle normalen Körper. In Wirklichkeit umhüllt die mittlere reduzierte Fläche nur die Einzelflächen; diese letzteren weichen von ihr ab in den Teilen, die für ihre Konstruktion nicht benutzt wurden. Geht man von der Fläche des Wasserstoffs zu der des Heliums über, so muß die Fläche des H eine Deformation erfahren, die derjenigen entspricht, welche von der mittleren Gleichung des H zur

„individuellen“ Gleichung führt. Die Flächen für die verschiedenen Körper lassen sich also in der sukzessiven Umwandlung einer Fläche in die andere nach ihren kritischen Temp. anordnen. Die Fläche des He scheint die Rolle einer Grenzfläche zu spielen; damit stimmt überein, daß die einfachen Hypothesen der VAN DER WAALSschen Gleichung am besten für das He erfüllt sind. Von der reduzierten Oberfläche läßt sich eine Linie ableiten, die für die verschiedenen Körper charakteristisch und zugleich dem direkten Vers. zugänglich ist: der Durchmesser der Kurve der beiden DD. Dieser Durchmesser ist für die gewöhnlichen normalen Körper eine gerade Linie. Die Vf. berichten in der vorliegenden Arbeit über Experimentalunterss., aus denen hervorgeht, daß auch für den Sauerstoff der Durchmesser geradlinig ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 213—16. 18/7. [11/7.*])

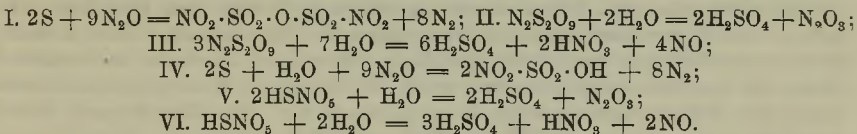
BUGGE.

Fred. Klein, Selen. Zusammenfassender Vortrag über Se u. seine wichtigsten Verb. — *Tellur* (0,05—0,1 g), gel. in 4—5 ccm rauchender, dann verd. mit 2—3 ccm 95%ig. H_2SO_4 , ist ein sehr empfindliches Reagens auf *Salpetersäure* und ihre Salze. Die Lsg. gibt mit HCl sofort einen schwarzen Nd., mit HNO_3 klare Lsg. u. Entfärbung, mit H_3PO_4 einen langsam entstehenden schwarzen Nd., mit organischen SS. dieselbe Rk. wie mit HCl oder H_3PO_4 . (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1504—8. 12/8. Vortrag vor der Soc. of Chem. Ind. New York.)

HÖHN.

A. Stavenhagen und E. Schuchard, Beiträge zur Kenntnis des Stickoxyduls. I.

Man kann Stickoxydul auf einfachere Weise, als es bisher geschehen ist, in höhere Oxyde des Stickstoffs überführen, ohne Anwendung von elektrischer Energie, und ohne daß dem Reaktionsgemisch gebundener oder ungebundener O in irgendwelcher Form beigemischt ist. Schwefel verbrennt in Stickoxydul unter B. von Stickoxyden zu *Nitrosulfonsäureanhydrid*, $N_2S_2O_6$, bezw. dessen Zersetzungsprod. Dabei wird N_2O so zers., daß ein Teil des abgeschiedenen O zur Oxydation des S, ein zweiter zur Oxydation des abgespaltenen N verwendet wird, während ein Rest von ungebundenem N übrig bleibt. Der Verlauf der Rk. ist vermutlich der durch nachstehende Gleichungen wiedergegebene: bei Abwesenheit von Wasser I., nach Zusatz von wenig W. II., nach Zusatz von mehr W. III.; in Gegenwart von Wasser IV. (B. von *Nitrosylschwefelsäure*); nach Zusatz von W. V. und VI.



Außer durch S gelingt die Überführung von N_2O in höhere Oxyde des N auch durch Phosphor, Eisen, C, H etc. — Stark erhitzter S brennt in einem Strom von N_2O mit blendend hellblaugrüner Farbe unter B. einer langgezogenen Flamme, welche an ihrer Spitze die fahlgrüne Färbung der Stickstofflamme zeigt. Schwefelblumen verbrennen schlechter in N_2O als Stangen- und besonders als aus CS_2 umkrystallisierter Schwefel. Mischungen von S-Dämpfen mit N_2O sind explosiv, wenn reines NO_2 nicht gut getrocknet ist. Die Zerfallsgeschwindigkeit des N_2O durch S ist bei Ggw. von W. nur wenig größer. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2171—74. 23/7. [11/7.] Chem. Lab. Bergakademie. Berlin.)

BLOCH.

Rudolph Plank, Gleichungen und Tabellen für gesättigte und überhitzte Stickstoffdämpfe. Für die Theorie der Luftverflüssigung und für die Trennung der Bestandteile durch fraktionierte Dest. muß man die calorischen und thermischen Größen des Stickstoffs und Sauerstoffs genau kennen. Der Vf. benutzt die vor-

handenen Daten für den Stickstoff (FISCHER u. ALT, BESTELMEYER u. VALENTINER, BALY und DONNAN, HOLBORN u. HENNING, DEWAR), gleicht sie, wenn nötig, aus u. berechnet nach bekannten thermodynamischen Gleichungen unter Berücksichtigung der Abweichungen vom Gaszustande neue Größen aus ihnen. Folgendes sind die Resultate (gültig bis etwa 4 Atm.).

$$\text{Zustandsgleichung: } v = \frac{30,2 T}{P} - \frac{64,4}{T^2};$$

$$\text{spezifische Wärme: } c_p = 0,2246 + 0,000038 T + 0,905 \frac{P}{T^2};$$

$$\text{Wärmeinhalt: } i = 37,45 + 0,2246 T + 0,000019 T^2 - 0,452 \frac{P}{T^2};$$

$$\text{Energie: } u = 37,45 + 0,1539 T + 0,000019 T^2 - 0,3 \frac{P}{T^2};$$

$$\text{Entropie: } s = 0,3880 + 0,2246 \ln T + 0,000038 T.$$

Im Sättigungsgebiet gelten angenähert die Gleichungen:

$$\text{Spannungskurve: } \log p = 3,0 + 0,4 \log T - \frac{289,6}{T};$$

$$\text{Verdampfungswärme: } r = 68,85 - 0,2736 T.$$

(Physikal. Ztschr. 11. 633—43. 15/7.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. R. Mines, *Über die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten von Rubidium- und Caesiumchlorid in wässriger Lösung.* Der Vf. bestimmt die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten von Alkalichloriden in wss. Lsg. dadurch, daß er die Zunahme der Leitfähigkeit ermittelt, die Gelatine erfährt, wenn sie in Berührung mit dezinormalen Lsgg. dieser Chloride steht. Der Widerstand der Gelatine wird nicht verändert, wenn sie 3 Stdn. lang mit destilliertem W. überschichtet ist; es ist infolge dessen ausgeschlossen, daß die beobachteten progressiven Änderungen der Leitfähigkeit bei Ggw. von Salzlsgg an Stelle des W. durch die Diffusion von Verunreinigungen aus der Gelatine kompliziert werden. Der Widerstand der Gelatine wurde bei konstantem Abstand der Oberfläche von den Elektroden nach der Telephonmethode in halbstündigen Intervallen 8—10 Stdn. lang gemessen. Die Kurve, welche die Konzentrationsveränderungen in verschiedenen Zeiten darstellt, ist für einen Zeitraum von 2 Stdn. geradlinig. Man kann annehmen, daß während dieser, der Geraden entsprechenden Periode der Betrag der Konzentrationszunahme direkt der Diffusionsgeschwindigkeit proportional ist. Die Berechtigung dieser Annahme ergibt sich aus der Übereinstimmung zwischen den unter dieser Voraussetzung ermittelten Werten für die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten von LiCl, KCl, NaCl mit den hierfür bereits nach anderen Methoden gefundenen Zahlen. Die bei 18° gefundenen Diffusionsgeschwindigkeiten sind (Diffusionsgeschwindigkeit von KCl als Einheit genommen): CrCl 1,05, RbCl 1,02, KCl 1,00, NaCl 0,830, LiCl 0,68. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 381—86. 14/6. [24/1.*] Cambridge Physiol. Lab.)

BUGGE.

G.-A. Hemsalech, *Über die relative Dauer der Linien des Calciums im Selbstinduktionsfunken.* (Vgl. S. 542.) Der Vf. gibt tabellarisch die Bogen- u. Funkenpektrallinien des Calciums mit den zugehörigen, nach der früher beschriebenen Methode ermittelten Dauern an. Für die Bogenlinien ist die Dauer fast proportional der Intensität der Linie. In der Tabelle findet sich ferner der Koeffizient für die Zunahme der Dauer, wenn man von einer schwachen zu einer starken Kapazität übergeht. Die Zunahme dieser Dauer ist für alle Linien mit Ausnahme

von 4227 annähernd die gleiche. Die Linien des Funkenspektrums lassen ein rascheres Abklingen der Atomschwingungen als die Bogenlinien erkennen. Selbst die Linien H und K, die intensivsten von allen, dauern weniger lang als gewisse viel schwächere Bogenlinien. Die Linie 3706 (Intensität 10) hat die kürzeste Dauer von allen Linien.

Das untersuchte Calcium enthielt als Verunreinigungen Spuren von *Strontium*, *Magnesium*, *Aluminium* und *Mangan*. Der Vf. teilt die Zahlen für die Dauer der Sr-Linien mit, die größer als die Werte für die Linien des Ca sind. Z. B. dauert die Linie 4607 länger als die dem Ca zukommende Linie 4586 und 4685, deren Intensitäten stärker sind. Die Funkenlinien 4077 und 4215 haben eine relativ längere Dauer als die starken Ca-Funkenlinien 3706 u. 3737. Für das *Magnesium* findet man dagegen relativ kürzere Zeiten als für die entsprechenden Ca-Linien. Die beiden Linien H und K des *Aluminiums* haben eine fast normale Dauer, während die Linien des *Mangan-Triplets* größere Zeiten ergeben wie die gleich intensiven Linien des Ca. — Die Beobachtung der Dauer der Spektrallinien kann bei der Analyse von Körpern mit unbekanntem Verunreinigungen nützliche Hinweise geben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 220—23. [18/7.*]) BUGGE.

Kurt Bube, *Über Magnesiumammoniumphosphat*. Bei den meisten bisherigen Unterss. sind die maßgebenden Umstände nicht hinreichend klar erkannt, daher die oft sehr verschiedenen Angaben. In der Lsg. sind sehr viele Ionenarten vorhanden, und die Änderung einer Konzentration hat die Änderung vieler Ionenkonzentrationen im Gefolge. Häufig ist mit zu kleinen Mengen gearbeitet und nicht genug darauf geachtet worden, daß bei verschiedenen Temp. zwei verschiedene Hydrate existieren. Der Vf. versucht daher zunächst, die in Frage kommenden Salze $[Mg_3(PO_4)_2, MgHPO_4, Mg(NH_4)_4(PO_4)_2]$ rein darzustellen und ihre Eigenschaften zu studieren. Der Vf. glüht die Ndd. im elektrischen Ofen, wo meist beim ersten, ca. 1 Stde. langen Glühen schon Konstanz erreicht wird. Die Leitfähigkeitsunterss. dürften auf ca. 1‰ genau sein. Die Löslichkeiten werden in großen Flaschen mit Quecksilberdichtung und luftdichtem Rührer bestimmt; die Lsgg. werden auf Hartfilter gehiebert, die sich in einem Warmwassertrichter befinden; in Porzellanschalen eingedampft und in Platinschalen mit HCl abgeraucht; die Menge Ca und Al. die aus dem Porzellan aufgenommen wird, ist, wie besondere Verss. zeigen, minimal. Bei höheren Temp. wird im Kolben aus Jenaglas gearbeitet. Destilliertes W. vom Leitvermögen $1,0 \times 10^{-6}$ zeigte nach 5-stdg. Erhitzen in solchem Kolben auf 100° einen Zuwachs von nur $0,74 \times 10^{-6}$. Zur Best. des Umwandlungspunktes von $MgNH_4PO_4 \cdot 1H_2O$ und $6H_2O$ wird ein Glas mit beiden Salzen, etwas W. und dem Thermometer in einen Fraktionierkolben befestigt, in dem Aceton mit verschiedenen Zusätzen von Ä. oder W. koecht.

Um reine *Ursubstanzen* darzustellen, werden *Silberorthophosphat*, Na_2HPO_4 , mit 12 u. mit 7 Mol. Krystallwasser, *Phosphorsalz*, *Magnesiumchloridlösung* und *Magnesiumsulfat* untersucht. Ag_3PO_4 ist ganz ungeeignet, die Natriumphosphate sind nicht mit dem richtigen Wassergehalt zu bekommen, bei Phosphorsalz kann der Wasser- und der Ammoniakgehalt von der Theorie etwas abweichen, doch wird dadurch, wenn der Glührückstand der theoretische ist, der PO_4 -Gehalt kaum tangiert, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ist leicht ganz rein zu erhalten.

Bei der Phosphorsäurebest. nach SCHMITZ erhält man bei fast derselben Behandlung schlechte Zahlen neben guten. [Verlust durch B. von $MgHPO_4$, das relativ ll. ist, ferner B. von $Mg(OH)_2$.] Wie sich der Vf. reines $MgNH_4PO_4$ darstellt, muß im Original eingesehen werden. Mit einem gemischten Hydrat werden Löslichkeitsbestst. gemacht, nach der Leitvermögensmethode und gravimetrisch, in reinem W. und in Lsgg. mit gleichnamigen Ionen. Die Resultate schwanken

($\kappa_{25} = 135-230 \times 10^{-6}$), nach der Zus. des Salzes, und weil sich das Salz zers. Es geht fast stets mehr Phosphorsäure in Lsg. als Mg. Die Konzentrationen sind ca. 1 Millimol pro Liter (0,08—0,135 g), 97% des in Lsg. vorhandenen $MgNH_4PO_4$ sind hydrolysiert. Für eine hydrolysierte $1/1000$ -n. $MgNH_4PO_4$ -Lsg. ist das Ionenprod. des $Mg(OH)_2$ gleich dem Löslichkeitsprod. Ist aber die Konzentration durch B. des Monohydrats größer, so ist das Ionenprod. 3—4 mal zu groß, so daß sich $Mg(OH)_2$ ausscheiden muß. Noch wahrscheinlicher ist aber die *Abscheidung des Trimagnesiumphosphats*, dessen Löslichkeitsprod., wie eine orientierende Berechnung ergibt, in einer 0,001-n. $Mg \cdot NH_4 \cdot PO_4$ -Lsg. weit überschritten ist. Das Verhältnis zwischen den Abnahmen des Bodenkörpers an PO_4 und NH_4 entspricht ziemlich genau dem bei der Rk. $3Mg \cdot NH_4 \cdot PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2$ eintretenden. Der Einfluß der verschiedenen Ionenarten wird ganz ausführlich diskutiert. Mg^{++} , OH^- , PO_4^{---} und HPO_4^{--} erniedrigen die Löslichkeit des $MgNH_4PO_4$, H^+ erhöht sie auch in sehr geringer Konzentration, NH_4^+ allein drängt sie bei geringer Konzentration zurück, vermehrt sie bei größerer; beides wird erklärt. Schon eine recht geringe OH^- -Konzentration leitet eine merkliche Zers. der $MgNH_4PO_4$ ein.

Der zeitliche Verlauf der Leitfähigkeit, die Berechnung der Ionenkonzentrationen etc. müssen im Original eingesehen werden. Der *Umwandlungspunkt von $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons 1H_2O$* ist bisher nicht bekannt. Er läßt sich nur durch Analysieren des Bodenkörpers (Änderung des Wassergehaltes) ermitteln. Unter W. liegt er bei 48—49°, unter einer Lsg., die bezüglich $Mg^{++} = 0,004$, $NH_4^+ = 0,2$, $NH_3 = 1,0$ -n. ist, bei 56—57°. Die *Löslichkeiten der reinen Hydrate bei 25°* werden in der Weise bestimmt, daß kurze Zeit bei 60 oder 90° geschüttelt und rasch auf 25° abgekühlt wird. Eine so bei 25° gesättigte Lsg. von Hexahydrat hat ein Leitvermögen von 136×10^{-6} , mit Monohydrat wird neben höheren Werten (Zers.!) 150×10^{-6} beobachtet, die mit gemischtem Hydrat erhaltenen Werte liegen dazwischen. Der zeitliche Verlauf des Leitvermögens und die ungewöhnliche Beständigkeit übersättigter $MgNH_4PO_4$ -Lsgg. spricht für die Inaktivierung der Oberfläche des Salzes durch einen Überzug mit Magnesiumtriphosphat. Die Löslichkeit des Monohydrats in W. und Lsgg. mit gleichen Ionen wird auch gravimetrisch bestimmt, doch läßt der Vers. in W. keine sicheren Schlüsse zu. Um Löslichkeiten bei höher Temp. messen zu können, wird das Leitvermögen einer kalt gesättigten Lsg. zwischen 17,5 und 97,3° bestimmt. Die Löslichkeit der Hydrate steigt mit steigender Temperatur stark an. Doch tritt stets nach einiger Zeit Zersetzung ein. In einer ca. 0,01-n. NH_4OH + 0,0001-n. NH_4Cl -Lsg. kann die Löslichkeit relativ sicher bestimmt werden. Es zeigt sich, wieviel löslicher das bei der betreffenden Temp. instabile Hydrat ist, worauf bei der Analyse sehr zu achten ist, da die Lösungen leicht übersättigt bleiben. Die Zersetzung, die hauptsächlich durch die OH^- -Konzentration reguliert wird, tritt bei den in der analytischen Praxis innegehaltenen Verhältnissen ebenfalls auf u. kann zu falschen Ergebnissen führen. Fällt man bei ca. 100°, so hat man nach dem Abkühlen trotz stundenlangen Rührens mit der Ggw. des Monohydrats und seiner viel größeren Löslichkeit zu rechnen. Zers. scheint namentlich dann einzutreten, wenn die Konzentration an $MgNH_4PO_4$ eine gewisse Konzentration überschreitet, ohne Rücksicht auf den H^+ - oder OH^- -Gehalt. Eine eingehende Berechnung und besondere Verss. zeigen, daß bei den von JÖRGENSEN vorgeschlagenen Konzentrationen das Löslichkeitsprod. von *Magnesiumhydroxyd* fast stets überschritten ist, u. der Nd. auftritt. Für das maximale zulässige Verhältnis zwischen NH_4OH und NH_4Cl wird eine Formel aufgestellt. Auch kann bei der Fällung nach NEUBAUER unter Umständen *Ammoniumphosphat* ausfallen, was dann zum Auftreten von Phosphorsäureverlusten beim Glühen führen kann, die man fälschlich durch B. von $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ erklärt hatte; die Existenz dieses Salzes ist nie bewiesen und sehr unwahrscheinlich. Wenn das ausgefallene

Ammoniumphosphat von $Mg \cdot NH_4 \cdot PO_4 \cdot Nd$. eingehüllt ist, reagiert es nur äußerst langsam mit dem Mg der Lsg. Das vielfach empfohlene lange Stehen ermöglicht den Umsatz. Läßt man nach JÄRVINEN die Phosphatlsg. langsam in die $MgCl_2$ -Lsg. fließen, so ist die Gefahr, daß Ammoniumphosphat ausfällt, vermieden. NEUBAUERS Leitsätze werden diskutiert, auf die hohe und in ihrem Verlauf un stetige Korrektur wird hingewiesen. Bei SCHMITZ' Methode existieren zwei nach verschiedenen Richtungen wirkende Fehlerquellen, in Lsg. Bleiben von PO_4 , Ausscheiden von $Mg(OH)_2$, das allerdings ein Nd. ist, der kolossal zur B. übersättigter Lsgg. neigt. Häufig kann eine Vorschrift so sein, daß das Löslichkeitsprod. des $Mg(OH)_2$ überschritten ist und trotzdem gute Resultate geben, wenn man nicht zu lange stehen läßt. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 525—96. 2/7. Leipzig. Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Barre, *Über einige Doppelsulfate des Thoriums*. (Vgl. S. 369.) Doppelsulfate von Thorium und Kalium. Bei 16° wächst die Löslichkeit von $Th(SO_4)_2$ in K_2SO_4 -Lsgg. bedeutend mit der Konzentration der letzteren, hierauf zeigt sich eine äußerst rasche Abnahme der Löslichkeit, schließlich vollständige Unlöslichkeit. Die Löslichkeitskurve läßt drei verschiedene Doppelsalze erkennen: 1. $Th(SO_4)_2 \cdot K_2SO_4 \cdot 4H_2O$; feine Nadeln; 2. $Th(SO_4)_2 \cdot 2K_2SO_4 \cdot 2H_2O$; kleine, trikline Krystalle, verlieren das Krystallwasser unter 100° ; 3. $Th(SO_4)_2 \cdot 3,5K_2SO_4$; noch kleinere Krystalle; dieses Salz bildet sich bei einer Konzentration an K_2SO_4 , die höher als $3,5\%$ ist, und ist vollständig unl. in mehr als 5% ig. K_2SO_4 -Lsgg.; bei 75° findet sich das gleiche Salz vor, aber zers. — Thorium- u. Natriumsulfat. Bei 16° steigt die Löslichkeit von $Th(SO_4)_2$ in Na_2SO_4 -Lsgg. zuerst mit der Konzentration der letzteren an, zeigt dann ein ausgesprochenes Maximum, schließlich aber keine vollkommene Unlöslichkeit; das unter diesen Bedingungen sich kundgebende einzige Doppelsalz ist das CLEVESche, $Th(SO_4)_2 \cdot Na_2SO_4 \cdot 6H_2O$. — Thorium- u. Ammoniumsulfat. Die Löslichkeit des $Th(SO_4)_2$ steigt beträchtlich durch die Anwesenheit von $(NH_4)_2SO_4$; die Kurve zeigt 4 Äste, der erste enthält $Th(SO_4)_2$ als Bodenkörper bei $0-16,5\%$ $(NH_4)_2SO_4$; der zweite, von $16,5-35,2\%$ $(NH_4)_2SO_4$, entspricht dem Doppelsalz $Th(SO_4)_2 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 4H_2O$ (ROSENHEIM, SAMTER, DAVIDSOHN, Ztschr. f. anorg. Ch. 35. 424; C. 1903. II. 330); der dritte, von $35,2-51\%$ $(NH_4)_2SO_4$, entspricht dem Doppelsalz $Th(SO_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2SO_4 \cdot 2H_2O$ (ROSENHEIM, SAMTER, DAVIDSOHN); der letzte entspricht dem Doppelsalz $Th(SO_4)_2 \cdot 3(NH_4)_2SO_4 \cdot 3H_2O$, große, durchsichtige, monokline Prismen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1599—1602. [13/6.*.] BLOCH.

Francis Lawry Usher, *Der Einfluß der Radiumemanation auf das Gleichgewicht in gasförmigen Systemen: eine Berichtigung*. Der Vf. ist von H. T. Tizard darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante für die Zers. des Ammoniaks nach einer unrichtigen Formel erfolgt ist (vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 389; C. 1910. I. 1958). Die Formel wird korrigiert. — Ferner werden weitere Gründe angeführt, welche die Anschauung stützen, daß die Wrkg. der Emanation eine katalytische ist. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1193—95. Juni. London. Univ. Coll.) BÜGGE.

L. Blanquies, *Über die Bestandteile der induzierten Radioaktivität des Aktiniums*. Verschiedene Gründe sprechen dafür, daß in der induzierten Aktivität des Aktiniums eine neue Substanz von sehr kurzer Lebensdauer existiert, die entweder vor oder nach dem Ac B entsteht und α -Strahlen aussendet, deren Reichweite in Luft derjenigen der α -Strahlen des Ac B sehr nahe kommt. Die Verfasserin hat einige Verss. ausgeführt, um die Existenz dieses hypothetischen Aktinium B' zu beweisen. Man erhält leicht durch Elektrolyse einen Nd., der reich an Ac B ist u. ein wenig

Ac A enthält. Die Ionisation, die dieser Nd. erzeugt, wurde als Funktion der Zeit studiert; der Ggw. des Ac A trägt eine Korrektur Rechnung. Wenn Ac B' das Ac B begleitet, muß die von diesem Gemisch hervorgebrachte Ionisation nicht nach einem rein exponentiellen Gesetz abnehmen. In der Tat wurde zu Beginn der Kurve, nach der Korrektur des Ac A, der Logarithmus der Ionisation als Funktion der Zeit beobachtet, und während ca. $1\frac{1}{2}$ Min. war der Abfall schneller, als es der Abklingung von Ac B entspricht. Darauf nahm die Ionisation nach einem einfachen Exponentialgesetz ab, nach welchem dem Ac B eine Periode von 2,25 Min. zukommt. Die Verfasserin untersuchte ferner die Abklingung des aktiven Nd., der nach der Rückstoßmethode aus der induzierten Aktivität des Ac erhalten wird. Dieser Nd. enthält viel Ac C und wenig Ac A. Die Ionisation nimmt, wenn man die Ggw. des Ac A berücksichtigt, schließlich mit der Periode des Ac C (5,2 Min.) ab; nur während der ersten Minute erfolgt das Abklingen schneller. Dies kann entweder auf die Anwesenheit von Ac B' zurückgeführt werden, das im Augenblick des Zerfalls von Ac B ausgestoßen wird; oder auf die Ggw. einer kleinen Menge Ac B, das direkt fortgeschleudert oder — wie Ac A — mechanisch mitgerissen wird. — Die Abnahme der Zahl der Szintillationen gegen das Ende der Reichweite folgt für die induzierte Aktivität des Aktiniums nicht denselben Gesetz wie für Polonium. — Die Existenz des Ac B' erscheint nach obigem zwar nicht bewiesen, aber jedenfalls sehr wahrscheinlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 57—60. [4/7.*]; Le Radium **7**. 159—62. Juni. [20/6.])

BUGGE.

Sir William Ramsay und **Robert Whitlaw Gray**, *Die Dichte der Radiumemanation*. (Vergl. Ztschr. f. physik. Ch. **70**. 116; C. **1910**. I. 1688.) Um die *Radiumemanation* mit endgültiger Sicherheit in das periodische System der Elemente einreihen zu können, ist eine genaue Best. der D. nötig. Dies ist den Vff. mit Hilfe einer *Wage* aus geschmolzenem Quarz gelungen, die sie zum Teil nach Angaben von **Steeb** konstruiert haben. Die Empfindlichkeit dieser *Wage* beträgt über $\frac{1}{500.000}$ mg. Die Schneide ist $\frac{1}{2}$ mm lang und ruht auf einer Fläche aus Bergkristall. Die *Wage* befindet sich in einem partiellen Vakuum. Modifiziert man den Druck, so ändert sich das Gewicht eines kleinen Quarzröhrchens, das eine bekannte Gewichtsmenge Luft enthält. — Die Emanation (stets weniger als 0,1 emm) wurde in ein kleines Capillarrohr eingeschlossen und gewogen. Nach dem Zerschneiden der Spitze des Röhrchens wurde dieses wieder auf die *Wage* gebracht u. nach Verdünnung der Luft des Wagenkastens emanationsleer gewogen. Als mittlerer Wert von 5 Bestst. ergab sich das Atomgewicht der Emanation unter Berücksichtigung verschiedener Korrekturen zu **220**. Die Radiumemanation ist also das zweite Glied in der Serie der inerten Gase. Wahrscheinlich ist der genaue Wert ihres At.-Gew. 222,5, entsprechend der Zerfallstheorie. Da die Emanation ein wohlcharakterisiertes Element darstellt, schlagen die Vff. für sie den Namen „*Niton*“ vor. (C. r. d. l'Acad. des sciences **151**. 126—28. [11/7.*])

BUGGE.

H. Golblum und **G. Stoffella**, *Beiträge zum Studium der chemischen Affinität. Das reversible System $PbCO_3 + K_2CrO_4 = PbCrO_4 + K_2CO_3$* . (GOLBLUM, Journ. de Chim. physique **7**. 289; C. **1909**. II. 328). Nach dem **BERTHELOT**schen Prinzip und der Regel von **VAN'T HOFF** und **REICHER** ist das Salzpaar $PbCrO_4 + K_2CO_3$ stabiler als das Paar $PbCO_3 + K_2CrO_4$. Gleiches ergab sich experimentell auf Grund der Phasenregel; jedoch enthielt das gebildete $PbCrO_4$ stets eine bestimmte Menge $PbCO_3$.

Ferner untersuchten Vff. das Gleichgewicht des Systems $PbCrO_4 - PbCO_3 - K_2CrO_4 - K_2CO_3 - H_2O$ bei 25 u. 40°. Löslichkeit von K_2CrO_4 bei Ggw. von $PbCrO_4$ bei 25° 39,6%, bei 40° 41,09%; von $[K_2CO_3 + PbCO_3]$ bei 25° 49,576% K_2CO_3 u. 0,741%

PbCO_3 , bei 40° 50,429% K_2CO_3 und 8,8123% PbCO_3 ; von $[\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{PbCrO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3]$ bei 25° 47,005% K_2CO_3 , 0,9448% K_2CrO_4 und 0,3272% PbCO_3 , bei 40° 47,48% K_2CO_3 , 1,118% K_2CrO_4 und 0,5426% PbCO_3 ; von $[\text{PbCO}_3 + \text{PbCrO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3]$ bei 25° 47,6851% K_2CO_3 , 0,567% K_2CrO_4 und 0,6079% PbCO_3 , bei 40° 47,76% K_2CO_3 , 0,9124% K_2CrO_4 u. 0,6413% PbCO_3 . Die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{C_{\text{K}_2\text{CO}_3}}{C_{\text{K}_2\text{CrO}_4}}$ wächst bei Ggw. von PbCO_3 u. PbCrO_4 mit der Konzentration von K_2CO_3 und K_2CrO_4 und vermindert sich mit der Temp.; bei Sättigung an PbCrO_4 , PbCO_3 und K_2CO_3 ist $K = 118,23$ für 25° , $K = 73,58$ für 40° . Die Geschwindigkeit der Rk. $\text{PbCrO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{PbCO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4$ zeigt eine periodische Erscheinung und läßt sich durch eine sinusoidale Kurve darstellen, während die Rk. $\text{PbCO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{PbCrO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$ n. verläuft und durch eine Hyperbel darstellbar ist. Die Rk. muß daher über eine intermediäre, instabile Verb. verlaufen. Auf die Existenz eines Zwischenkörpers deuten auch die bei der fraktionierten Fällung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ mit Gemischen von K_2CO_3 u. K_2CrO_4 beobachteten Erscheinungen. Aus einer wss. Lsg. von 6,915 g K_2CO_3 in 90,21 ccm, der 4,0378 g PbCrO_4 zugesetzt waren, erhielten Vff. nach einigen Tagen ein wohl kristallisiertes rubinrotes basisches Bleichromocarbonat, $3\text{PbO} \cdot 2\text{CrO}_3 \cdot 2\text{PbCO}_3$ (Doppelsalz von Melanochroit und Bleicarbonat).

Präcipitationswärme von Bleichromat aus $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und K_2CrO_4 10,58 cal., *Bildungswärme* aus Cr_2O_3 , O u. Pb 15,23. Wärmetönung der Rk. $\text{PbCO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 = \text{PbCrO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$ nach dem Gesetz von HESS 4,98 cal., auch nach der Formel von VAN'T HOFF 5,822 cal. (Journ. de Chim. physique 8. 135—88. 5/6. Genf. Lab. f. anal. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Haridas Saha und Kumud Nath Choudhuri, *Einwirkung von Ammoniak auf Mercurchlorid*. Vff. haben in dem Filtrat des durch Schütteln von Mercurchlorid mit konz. Ammoniak (D. 0,895) erhaltenen schwarzen Präcipitats die Ggw. von unschmelzbarem weißen Präcipitat nachgewiesen. — Aus ihren Verss. geht hervor, daß der schwarze Präcipitat ein Gemisch von Hg und unschmelzbarem weißen Präcipitat ist. Die Zus. des schwarzen Präcipitats kann nicht durch die Formel $\text{Hg} + \text{NH}_2\text{HgCl}$ ausgedrückt werden, wie BARFORD behauptet; denn ein Teil des unschmelzbaren weißen Präcipitats geht in Lsg., u. zwar hängt die Menge von der Quantität u. Konzentration des angewandten Ammoniaks ab. — Beim Verdunsten dieser Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 kristallisiert der weiße, unschmelzbare Präcipitat aus, u. Mk. Aggregate von Prismen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 357 bis 360. 7/7. [24/5.] Dacca, Ostbengal u. Assam, Indien. Chem. Lab. Dacca-College.)

BUSCH.

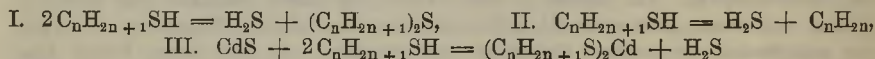
C. Bongiovanni, *Über die Färbung des Vanadirhodanats*. Wenn man Bariumrhodanat mit überschüssigem Vanadisulfat versetzt, so bleibt die grüne Farbe bestehen. Nach Ansicht des Vfs. ist dies nicht die Farbe des Vanadirhodanats, sondern die des V''' , beruhend auf einer hydrolytischen Spaltung. Ist Bariumrhodanat im Überschuß, so entsteht eine violette Färbung, dieses ist die Farbe des Vanadirhodanats. Ein weiterer Beweis hierfür ist folgende Tatsache. Läßt man Vanadichlorid und Rhodanwasserstoffsäure aufeinander einwirken, so entsteht eine intensiv violette Färbung, auch bei Überschuß sowohl des einen wie des anderen, durch Sulfate wird die Farbe grün. (Boll. Chim. Farm. 49. 467—68. Juli 1910. [Mai 1909.] Modena. Lab. f. allgem. Chemie der K. Univ.) HEIDUSCHKA.

Organische Chemie.

B. Meldola, *Die erste Synthese von Äthylalkohol*. Gegenüber JUNGFLAISCH (Revue scientifique 1910. 129), der die Priorität BERTHELOTS verteidigt, wird nochmals festgestellt, daß FARADAY das Äthylen unter den Prodd. der Steinkohlendest. nachwies und seine Löslichkeit in H_2SO_4 kannte, u. daß HENNELL die entstandene S. als Äthylschwefelsäure identifizierte und ihre Spaltung in A. und H_2SO_4 durch h. verd. H_2SO_4 entdeckte. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 737—40. 30/6. [6/6.*])

HÖHN.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Über die Bildung und Zersetzung der Thiole; Synthese der neutralen Alkylsulfide*. Die Vf. untersuchten, ob andere wasserfreie Metalloxyde, welche die Katalyse von Alkoholen hervorrufen, zur direkten Synthese von Thiolen gegenüber der Thorerde (vgl. S. 288) von Vorteil wären. Die Prüfung erstreckte sich auf die ausschließlich dehydratisierend wirkenden Katalysatoren Aluminiumoxyd und blaues Wolframoxyd, sowie auf die sowohl dehydratisierend als auch dehydrogenisierend wirkenden Katalysatoren Chromoxyd, Zirkonoxyd, Uranoxyd u. blaues Molybdänoxid. Gegenüber Isoamylalkohol bei 370—384° erweisen sich alle diese Oxyde erheblich minder wirksam als Thorerde, desgleichen gegenüber Phenol bei etwa 450°. — Aluminiumoxyd zers. die primären Alkohole katalytisch teils unter B. von Äthern, teils unter B. von Äthylenkohlenwasserstoffen, z. B. Äthylalkohol u. Propylalkohol unterhalb 300° nach der ersten Weise, über 350° nur nach der zweiten. Analog dieser Wrkg. der Oxyde katalysieren Metallsulfide Thiole, z. B. wirkt Cadmiumsulfid bei mäßiger Temp. nach I. unter B. von neutralen alkylierten Sulfiden (*Darstellungsweise derselben*), bei höherer Temp. und rascherer Zers. nur nach II.:



Als temporäre Zwischenprodd. sind unbeständige Cadmiumthiole anzunehmen (III.), welche je nach der Temp. in Alkylsulfide oder Äthylenkohlenwasserstoffe zers. werden unter Rückbildung von CdS, welches so katalysierend wirkt. Die B. dieser Cadmiumthiole läßt sich an der Farbenänderung des CdS erkennen. — *Sekundäre Alkohole* liefern ebenfalls Alkylsulfide, bei ihnen ist jedoch die Tendenz zur B. von ungesättigten KW-stoffen ausgeprägter. — Aus Dämpfen von Äthylmercaptan (Äthanthiol, C_2H_5SH (Kp. 36°), und CdS bei 320—330° bildet sich Äthylsulfid (Kp. 92°); bei 380° bilden sich H_2S und Äthylen. — Aus Isoamylmercaptan (Isoamylthiol, Kp. 116°) entsteht bei 360—380° H_2S und *Isoamylsulfid*, $(C_6H_{11})_2S$ (Kp. 213°); über 400° liefert die Zers. hauptsächlich Amylen. — Aus *Cyclohexylmercaptan* (Cyclohexanthiol, Kp. 155°), $C_6H_{11}SH$, entstehen gegen 300° 12—15% Cyclohexylsulfid, hauptsächlich jedoch H_2S und Cyclohexen; bei höherer Temp. entsteht letzteres ausschließlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1569—72. [13/6.*])

BLOCH.

G. Cohn, *Die Verbindungen des Chlorals und Butylchlorals*. Vf. ergibt eine ausführliche Zusammenstellung. (Pharm. Zentralhalle 51. 655—67. 21/7. 678—86. 28/7.)

ALEFELD.

K. Schröder, *Studien über die Mitwirkung des Luftsauerstoffs bei der Oxydation der Oxalsäure durch höhere Manganoxyde*. Durch eingehende Verss., auf die im einzelnen nicht eingegangen werden kann, wurde die Einw. des Luftsauerstoffs bei der Oxydation der Oxalsäure durch MnO_2 und durch $KMnO_4$ dargetan. Diese

Einw. beruht auf der schon lange erkannten Eigenschaft der Manganosalze, als O-Überträger zu dienen. Die tatsächlichen Ergebnisse der Verss. sind: 1. Die von JORISSEN (Ztschr. f. angew. Ch. 12. 521. [1899]; Ztschr. f. physik. Ch. 31. 142. [1899]; C. 1900. I. 274), sowie von JORISSEN und REICHER (Sep. v. Vf., C. 1904. I. 359) beobachtete Beschleunigung der Rk. Sauerstoff-Oxalsäure durch Manganosalze kann in der Wärme in H_2SO_4 -Lsg. zu beträchtlichen Verlusten führen; Ggw. von TiO_2 wirkt verstärkend auf die O-Übertragung. — 2. Bei der Rk. MnO_2 -Oxalsäure in H_2SO_4 -Lsg. findet bei Luftzutritt sowohl die durch das gebildete Manganosalz beschleunigte O-Übertragung statt, als auch eine durch die Rk. selbst bedingte Beteiligung des Luftsauerstoffs, die bei Best. des verfügbaren O in höheren Mn-Oxyden zu hohe Befunde herbeiführen können. — 3. Auch bei der Oxydation der Oxalsäure mittels $KMnO_4$ findet eine zu Fehlern (Minderverbrauch an $KMnO_4$) führende induzierte Beteiligung des Luftsauerstoffs statt, die vergrößert wird durch Zusatz von Manganosulfat, besonders aber von TiO_2 . — 4. Das von GEORGEVICS und SPRINGER (Monatshefte f. Chemie 21. 419; C. 1900. II. 267. 481) u. von SKRABAL (Ztschr. f. anorg. Ch. 42. 1; C. 1904. II. 1601) beobachtete, während der Rk. $KMnO_4$ -Oxalsäure entstehende Peroxyd läßt sich auch bei der Reaktion MnO_2 -Oxalsäure nachweisen; seine Bildung ist auf die Beteiligung des Luftsauerstoffs an der Rk. zurückzuführen, da sie bei Luftabschluß ausbleibt. Das Peroxyd verhält sich ganz wie H_2O_2 und ist als mit diesem identisch zu betrachten. — 5. Bei schneller Titration im O-Strome verschwinden die unter 3. erwähnten Fehler; es ist anzunehmen, daß das neben der infolge Einw. des O stattfindenden Oxydation der Oxalsäure sich bildende H_2O_2 durch seine Rk. mit $KMnO_4$ den Verlust an Oxalsäure ausgleicht. — 6. Bei Ggw. von viel $MnSO_4$ neben Oxalsäure bei hoher Konzentration, besonders wenn TiO_2 vorhanden ist, verschwindet das H_2O_2 in der Wärme bald ganz. Hierauf beruhen wohl die unter 3. angeführten Minderergebnisse, da H_2O_2 der Kompensation (vgl. unter 5.) entzogen wird. — 7. Die durch schnelle Titration der auf 50° erwärmten, stark angesäuerten Lsg. (30 cem H_2SO_4 1:1 auf 200 cem H_2O) erhaltenen Ergebnisse stimmen mit der jodometrischen Einstellung der $KMnO_4$ -Lsgg. gut überein.

Das Verf. der Oxalsäuretitration mit $KMnO_4$ ist demnach nur unter bestimmten Bedingungen zuverlässig. Es empfiehlt sich, nach einer vorläufigen Titration die Hauptmenge des benötigten $KMnO_4$ auf einmal in die auf etwa 50° erwärmte, stark angesäuerte Oxalsäurelsg. einfließen zu lassen u. dann auszutitrieren. Zusatz von Manganosalz wird am besten unterlassen. Eine befriedigende Erklärung für die vorstehend beschriebenen Vorgänge läßt sich auf Grund der ENGLERSchen Auffassung der indirekten Autoxydation und der Hilfsvorstellung geben, daß während der Reduktion des $KMnO_4$ durch ein mittleres Oxyd des Mn besonders viele H-Atome verfügbar werden; näheres hierüber vgl. Original! (Vgl. Vf., Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 321; C. 1909. II. 1698. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 270—83. 30/7. 290—305. 15/8. [8/7.] Wiesbaden. Lab. v. Prof. Dr. MEINEKE u. Gen.) RÜHLE.

Martin Onslow Forster und Sidney Herbert Newman, Die Triazogruppe.

Teil XIV. (XIH.: S. 293.) *Azoimide der Acetessigesterreihe*. Die Ersetzung von Halogen in Acetessigestern durch die Triazogruppe erfolgt viel schwieriger als in der Essigsäure- oder Malonsäurereihe und ist außerdem von Nebenrkk. begleitet, so daß α -Triazoacetessigester selbst garnicht, α -Methyl-, α -Äthyltriazio- und α,α -Bistriazoacetessigester nur in schlechten Ausbeuten erhalten werden konnten. — α -Chlormethylacetessigsäuremethylester, $C_6H_5O_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot CCl(CH_3) \cdot CO_2CH_3$, aus 32 g Methylacetessigsäuremethylester bei tropfenweisem Zusatz von 34 g Sulfurylchlorid bei 0° 12-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temp., 1-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade und Eingießen des Prod. in W., farbloses Öl, Kp_{13} $75-76^\circ$. — α -Tri-

azomethylacetessigsäuremethylester, $C_8H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CN_3(CH_3) \cdot CO_2CH_3$, aus 34 g α -Chlormethylacetessigsäuremethylester in A. u. 20 g Natriumazid in W. bei 30-stdg. Kochen, farblose Fl., $Kp_{0,86} 75-76^\circ$, $D_{21}^{21} 1,1453$; $SnCl_2$ und HCl spalten $\frac{2}{3}$ des N als solchen ab. — α -Triazomethylacetessigsäureäthylester, $C_7H_{11}O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CN_3(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, aus 35 g α -Chlormethylacetessigsäureäthylester in A. u. 15 g Natriumazid bei 50—60-stdg. Kochen, Öl, $Kp_{1,85} 85^\circ$, $D_{18}^{18} 1,1070$; beim Schütteln mit 30% ig. wss. KOH entsteht α -Triazopropionsäure; konz. wss. NH_3 erzeugt bei 0° Triazopropionsäureamid; die Ketonspaltung durch konz. HCl führt unter Gasentw. zu Diacetyl, das nach SACHS und RÖHMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 3311; C. 1902. II. 1108) identifiziert wurde. Semicarbazon, $C_8H_{14}O_3N_6 = CH_3 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CN_3(CH_3) \cdot CO_2C_2H_5$, Nadeln aus Bzl., F. 122° , ll. in Aceton, Chlf., h. W. — α -Triazöthylacetessigsäureäthylester, $C_8H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CN_3(C_2H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, aus α -Chloröthylacetessigsäureäthylester (Darst. aus 50 g Äthylacetessigsäureäthylester und 44 g Sulfurylchlorid, $Kp_{11,90} 90^\circ$, $Kp_{0,93} 64^\circ$) und Natrimazid bei mehr als 100-stdg. Kochen in wss. A., Öl, $Kp_{0,9} 84-85^\circ$, $D_{19}^{19} 1,0536$. — Semicarbazon, $C_9H_{16}O_3N_6$, Nadeln aus W. mit $\frac{1}{2}H_2O$, F. 135° . — α, α -Bistriazoacetessigsäureäthylester, $C_8H_9O_3N_6 = CH_3 \cdot CO \cdot C(N_3)_2 \cdot CO_2C_2H_5$, aus 25 g α, α -Dichloracetessigester in 40 ccm A. beim 6-tägigen Schütteln mit 100 g 25% ig. wss. Natriumazid, Öl, $Kp_{0,9} 81-82^\circ$, zers. sich leicht zu Bistriazoessigester. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1360—68. Juli. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Emil Fischer und Géza Zemplén, Nachtrag zu den Mitteilungen über ϵ -Amino- α -guanidocaprinsäure und über eine neue Synthese von Aminoacidsäuren und von Piperidonderivaten. Die Vff. haben aus dem Dihydrochlorid (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 934; C. 1910. I. 1592) nunmehr die freie Base, das ϵ -Amino- α -guanidocaprinsäureanhydrid, $C_7H_{14}ON_4$ (Mol.-Gew. 170,15), dargestellt. Es ist ein farbloses, krystallinisches Pulver, färbt sich gegen $175-185^\circ$ ziegelrot und gibt gegen 190° unter Gasentw. eine braungelbe Fl.; es ist ll. in W. mit stark alkal. Rk., zll. in h. Methylalkohol, l. in A., fast unl. in Ä., die wss. Lsg. gibt mit $AgNO_3$ u. wenig NH_3 einen weißen Nd., welcher sich in überschüssigem NH_3 löst, worauf aber in der Lsg. ein neuer, vom ersten verschiedener Nd. entsteht. Die wss. Lsg. des HCl -Salzes gibt beim Kochen mit nicht zuviel FEHLINGScher Lsg. einen fast farblosen Nd. — $C_7H_{16}ON_4PtCl_6$ (579,93); mkr. gelbe Krystalle (aus h. verd. A.); färbt sich bei $220-230^\circ$ grau, zers. sich bei $230-240^\circ$ unter Gasentw.; sll. in W., swl. in absol. A. — Auch die *m*-Nitrobenzoyl- δ -amino- α -bromvaleriansäure wird durch die starke wss. Guanidinlsg. rasch angegriffen, das entstehende Prod. ist jedoch sll. in W. und schwer zu isolieren.

Das bei den hydrolytischen Spaltprodd. der Gelatine abgeschiedene amorphe Prod., welches Ähnlichkeit mit dem synthetischen β -Oxy- α -piperidon zeigte (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4878; C. 1910. I. 427), bestand größtenteils aus Anhydriden von α -Aminosäuren; es ist nicht gelungen, daraus β -Oxy- α -piperidon oder die entsprechende δ -Amino- α -oxyvaleriansäure zu isolieren. — Bezüglich der Umwandlung von α -Bromsäuren in die zugehörigen Oxyssäuren durch Kochen mit W. und $CaCO_3$ stellten die Vff. fest, daß die Darst. der Glykolsäure aus Chloressigsäure durch vielstündiges Erhitzen mit W. u. $CaCO_3$ längst bekannt ist, der rasche Ersatz von Br durch OH war vorher nicht bekannt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2189—92. 23/7. [11/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

James Colquhoun Irvine und David Mc Nicoll, Konstitution und Mutation von Zuckerniliden. In Fortsetzung früherer Unterss. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1545; C. 1909. II. 1983) wurden die Anilide der Tetramethylmannose, Tetramethylgalaktose und Trimethylrhannose, sowie der nichtmethylierten Zucker

dargestellt. Da die Anilide der Methyl derivative nicht weiter methylierbar sind, so dürften sie γ -oxydische Konstitution haben, die dann auch für die nichtmethylierten Verbb. sehr wahrscheinlich wird. Alle erhaltenen Anilide zeigen Mutarotation, aber stets nur in einer Richtung; auch die polarimetrische Unters. des Verlaufes der B. der Anilide ließ in keinem Falle das Auftreten eines Anilids mit entgegengesetzter Mutarotation erkennen. — *Tetramethylmannoseanilid*, $C_{12}H_{13}ON(OCH_3)_4$, aus 1 Mol. Tetramethylmannose in 30% ig. alkoh. Lsg. bei 3-stdg. Kochen mit 8 Mol. Anilin; man dampft im Vakuum ein; Prismen aus Petroleum, F. 142—143°. ll. in h. organischen Fl. außer PAe.; wird sehr leicht hydrolysiert. Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = -87,9^\circ \rightarrow -8,3^\circ$ ($c = 2,161$ in Methylalkohol); $[\alpha]_D^{20} = -95,5^\circ \rightarrow -38,9^\circ$ ($c = 2,031$ in Aceton nur in Ggw. einer Spur S.); die Mutarotation ist sehr empfindlich gegen katalytische Einflüsse. — *Mannoseanilid*, $C_{12}H_{17}O_5N$, aus 1 Mol. Mannose und 6 Mol. Anilin bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen in Methylalkohol, rechtwinklige Prismen aus W., F. 181° (Zers.), unl. in allen Fl. außer sd. W., Pyridin; Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = -178,5^\circ \rightarrow -81,5^\circ$ ($c = 2$ in Pyridin). — *Tetramethylgalaktoseanilid*, $C_{12}H_{13}ON(OCH_3)_4$, rechtwinklige Prismen aus A., F. 192°, swl. in gewöhnlichen Fl.; Mutarotation: $[\alpha]_D^{30} = -77,1^\circ \rightarrow +37,7^\circ$ ($c = 1$ in Aceton). — *Galaktoseanilid*, aus 1 Mol. Galaktose beim Auflösen zu 6% ig. Lsg. in 90% ig. A. durch Kochen in Ggw. von 5 Mol. Anilin; man engt die Lsg. auf die Hälfte ein u. fällt mit A.; Krystalle aus verd. A., F. 151° (Zers.), wl.; Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = -86,9^\circ \rightarrow -6,88^\circ$ ($c = 2,325$ in 90% ig. A.); $[\alpha]_D^{20} = -76,9^\circ \rightarrow -31,60^\circ$ ($c = 0,507$ in Methylalkohol). — *Trimethylrhamnoseanilid*, $C_{12}H_{14}ON(OCH_3)_3$, Nadeln aus PAe., F. 111—113°; Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = +138,5^\circ \rightarrow +16,9^\circ$ ($c = 1,1840$ in A.); $[\alpha]_D^{20} = +138,5^\circ \rightarrow +46,9^\circ$ ($c = 1,2150$ in Aceton). — *Rhamnoseanilid*, $C_{12}H_{17}O_5N$, aus Rhamnose in 20% ig. alkoh. Lsg. bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 5 Mol. Anilin; man dampft im Vakuum ein; rechtwinklige Prismen aus A. + PAe., F. 144°; Mutarotation: $[\alpha]_D^{20} = +136,9^\circ \rightarrow +77,1^\circ$ in A. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1449—56. Juli. Univ. of St. Andrews. United College of St. Salvator und St. Leonard. Chem. Research Lab.)

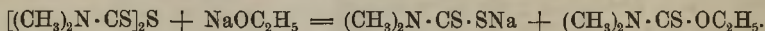
FRANZ.

Z. Gruzewska, Die Oxydation und Hydrolyse von Glykogen durch Wasserstoff-superoxyd. Es wurde die Einw. von H_2O_2 auf Glykogenlsg. bei 37° untersucht und mit der auf Stärkelsgg. verglichen. Setzt man zu 100 ccm einer 1% ig. Glykogenlsg. 5 ccm reines H_2O_2 und läßt bei 37° stehen, so wird die opaleszierende Lsg., die sich zuerst mit Jodlsg. braunrot färbt, immer klarer und ist etwa am 5. Tage ganz durchsichtig. Sie wird dann nicht mehr durch Jod gefärbt und gibt mit dem 10fachen Volumen 95% ig. A. einen Nd., der die Eigenschaft eines Achroodextrins besitzt. Später wird der Nd. immer geringer und verschwindet etwa am 12. Tage. Die Änderungen des Reduktionsvermögens wurden nach G. BERTRAND nach Zerstörung des H_2O_2 mit Platinschwarz bestimmt, die Änderungen im Säure- und Wasserstoffsuperoxydgehalt durch Titration. Das Ergebnis wurde durch graphische Kurven dargestellt und diese mit denen, welche Stärkelsgg. und reine H_2O_2 -Lsgg. unter gleichen Bedingungen geben, verglichen. Dabei zeigte sich, daß die Zers. einer Lsg. von 5 ccm H_2O_2 in 100 ccm W. durch Zusatz von 1% Glykogen und noch mehr durch 1% Stärke verlangsamt wird. Bei Zusatz größerer Mengen dieser Substanzen nimmt die Zersetzungsgeschwindigkeit wieder zu. Ähnlich wurden die Änderungen des Reduktionsvermögens und des Säuregehaltes verglichen. Vf. glaubt, daß analoge Vorgänge sich im Organismus abspielen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 744—47. 20/7. [27/5].)

KEMPE.

Marcel Delépine, Schwefel- und stickstoffhaltige Derivate des Schwefelkohlenstoffs. XIII. Über einige organische Verbindungen, welche sich spontan unter Phos-

phorescenz oxydieren. Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 876; C. **1910**. I. 2076. Nachzutragen ist: *Dithiokohlensäuredimethylester*, $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{OCH}_3$; mit Wasserdampf flüchtig; D_4^0 1,2036, D_4^{16} 1,1839, $n_D^{16} = 1,57069$. — *Ester* $\text{CH}_3\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$; gelbliche Fl., von reinem Anisgeruch; D_4^0 1,10390, D_4^{16} 1,0883, $n_D^{20} = 1,53789$. — *Ester* $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot\text{CS}\cdot\text{OCH}_3$; gelbliche Fl. von reinem Anisgeruch; D_4^0 1,10735, D_4^{15} 1,0931, $n_D^{16,5} = 1,54045$. — Zur Darst. der Verb. $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{OCH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{OCH}_3$ und $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ kann man Thiocarbaminsäurechloride mit sekundären Aminen umsetzen oder Thiuramsulfide mit Alkoholaten behandeln nach:



Die Verb. $\text{CS}(\text{OCH}_3)_2$ wurde aus Thiophosgen, CSCl_2 , und Na-Methylat dargestellt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 404—10. 20/5. Ec. sup. Pharmacie Paris.)
BLOCH.

Marcel Delépine, *Neue Fälle von spontaner Oxydierbarkeit unter Phosphorescenz*. (Vgl. vorstehendes Referat.) Die Oxydierbarkeit unter Phosphorescenz wurde wiedergefunden bei dem *Methyl-* u. *Äthylester* der *Chlorthiokohlensäure*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{Cl}$ (Kp. 107—108°) u. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{Cl}$ (Kp. 127—128°), welche rauchen u. stark leuchten, weiter beim *Thionessigsäuremethylester*, $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{CH}_3$ (Kp. 87—89°), welcher aus Chlorthiokohlensäuremethylester und Methylmagnesiumchlorid erhalten wurde. Im Gegensatz dazu ist eine große Anzahl von Verb. mit verschiedenen Gruppen nicht phosphorescierend, wie solche mit NH am C (z. B. $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}_2$) oder selbst solche, welche isomere Gruppierungen zu der zur Phosphorescenz nötigen $\text{S}=\text{C}<\text{O}$ -Gruppe, nämlich $\text{O}:\text{C}<\text{S}$ — u. — $\text{S}=\text{C}=\text{O}$ — enthalten. Das *Thiophosgen* (Thiocarbonylchlorid), CSCl_2 , ist unter starker Lichtemission oxydabel, die dabei auftretenden Wolken rühren nicht, wie man bisher annahm, von der Zers. durch Wasserdampf her, sondern sind Prodd. seiner spontanen Oxydation (Carbonylchlorid und H_2SO_4). — Die Autoxydation der disubstituierten Thiocarbaminsäureester ist bereits 1905 von BILLETER mit BERTHOUD studiert worden (vgl. auch S. 376). (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1607—8. [13/6.*].)
BLOCH.

Marcel Delépine, *Schwefel- und stickstoffhaltige Derivate des Schwefelkohlenstoffs*. XIV. *Über die Phosphorescenz von organischen Schwefelverbindungen durch spontane Oxydation*. Der erste Teil dieser Abhandlung deckt sich mit der im vorhergehenden Referat wiedergegebenen. Nachzutragen ist: die beiden *Ester der Chlorthiokohlensäure* zeigen einen ozonartigen Geruch. Die Methode zur Darst. des Thionessigsäuremethylesters dürfte allgemeiner anwendbar sein zur Darst. der noch unbekanntem Ester von Thionsäuren. — Auch der Tetrachlorschwefelkohlenstoff, $\text{ClS}\cdot\text{CCl}_3$, u. die tetraalkylierten Isothioharnstoffe $\text{RN}:\text{C}(\text{SR})(\text{NR}_2)$, worin $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 oder C_6H_5 , phosphorescieren nicht, wohl, weil sie nicht die Gruppe $\text{C}:\text{S}$ enthalten. Beim Ersatz von OR in den leuchtenden Thionkohlsäureestern $(\text{R}_2\text{R}_3)\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{OR}$ durch $(\text{R}_2\text{R}_3)\text{N}$ erhält man tetrasubstituierte Thioharnstoffe, welche isomer zu den obigen Verb. sind, aber auch nicht leuchten. Ebenso hebt der Ersatz von OR durch SR die Luminescenz auf; die Dithiocarbaminsäureester (Thiosulfocarbaminsäureester), $\text{R}_2\text{R}_3\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{SR}$, leuchten nicht, ebenfalls nicht ihre Isomeren, die Iminodithiokohlensäureäther $\text{R}_1\text{N}:\text{C}(\text{SR})_2$. Auch Thiocarbaminsäureester (Sulfocarbaminsäureester) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CS}\cdot\text{OR}$ und $\text{R}_1\text{HN}\cdot\text{CS}\cdot\text{OR}$ oxydieren sich nicht spontan.

Um die Eigenschaft der phosphorescierenden Verb. auszudrücken, muß man in ihnen wohl die Gruppierung $\text{S}=\text{C}\begin{matrix} \text{R} \\ < \\ \text{R}_1 \end{matrix}$ mit freien Valenzen annehmen, welche fähig sind, O zu fixieren; wenn diese Anordnung geändert und die freien Valenzen

fixiert sind, so hört die Phosphoreszenzmöglichkeit auf. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 722—24. 20/7. [10/6.*] Éc. sup. Pharmacie. Paris.) BLOCH.

Marcel Delépine, *Schwefel- und stickstoffhaltige Derivate des Schwefelkohlenstoffs. XV. Iminothiokohlensäureäther der Fettreihe RN: C(OR₁)(SR₂)*. Iminothiokohlensäureäther enthalten ein Isomeres der Gruppe $S=C<O-$, nämlich $C<\begin{matrix} S- \\ O- \end{matrix}$.

Zu ihrer Darst. läßt man ein Alkyljodid auf die (aus Thiocarbimiden mit Na-Alkoholaten) leicht erhältlichen Na-Salze der Iminothiokohlensäure einwirken. Die so erhaltenen Körper sind farblose, bewegliche Fl. von starkem, an Iminodithiokohlensäureester erinnerndem Geruch, kaum l. in W. und mit den üblichen organischen Lösungsmitteln mischbar; sie sd. etwa 50° niedriger als die entsprechenden Iminodithiokohlensäureester und haben eine niedrigere D. (den gleichen Unterschied in den Kpp. zeigen auch die isomeren Thiocarbaminsäureester, sowie die Iminodithiokohlensäureäther und die isomeren Dithiocarbaminsäureester [Thiosulfocarbaminsäureester]). Die Iminothiokohlensäureäther sind l. in verd. SS., sie sind schwache Basen, indifferent gegen Lackmus, Phthalein und genau einbasisch gegenüber Helianthin. Beim Kochen der Lsgg. tritt rasch Hydrolyse ein zum Aminsäureester und zum Thiokohlensäureester. Die Pikrate, dargestellt in äth. Lsg., krystallisieren gut; sie sind wl. in W., unl. in PAc., l. in Ä., A., Bzl. und besonders in Chlf. und Aceton. Durch AgNO₃ und HgCl₂ werden die Iminothiokohlensäureäther in wss.-alkoh. Lsg. zers., indem sich die Gruppe R₂S als weißes Doppelsalz R₂S·AgNO₃ und R₂S·HgCl₂ abspaltet. Die Iminothiokohlensäureäther rauchen nicht und leuchten nicht in Ggw. von Luft, ebensowenig die Thiourethane CH₃NH·CS·OCH₃ und C₂H₅NH·CS·OCH₃ und die daraus durch Hydrolyse mit HCl entstehenden Thiokohlensäureester OC(SCH₃)(OCH₃) und OC(SC₂H₅)(OCH₃).

Äther C₄H₉ONS = CH₃N : C(SCH₃)(OCH₃); Öl; Kp. 142—144°; D.₄^o 1,0654; D.₁₉^o 1,0457; n_D²⁰ = 1,48458. — Pikrat; F. 110°. — *Äther C₅H₁₁ONS* = CH₃N : C(SC₂H₅)(OCH₃); Öl; Kp. 158—160°; D.₄^o 1,0320; D.₁₉^o 1,0125; n_D^{20,5} = 1,48189. — Pikrat; F. 100°. — *Äther C₅H₁₁ONS* = C₂H₅N : C(SCH₃)(OCH₃); Öl; Kp. 154—155°; D.₄^o 1,02545; D.₁₉^o 1,0056; n_D^{20,5} = 1,47838. — Pikrat; F. 94°. — *Ester C₃H₇O₂S* = OC(SCH₃)(OCH₃); farbloses, äth. riechendes Öl; Kp. 120—121°; D.₄^o 1,1452; D.₁₉^o 1,1203; n_D²³ = 1,45242. Das rauchende Isomere, *CS(OCH₃)₂* (vgl. S. 794), hat Kp. 119—120°; D.₄^o 1,13065; D.₁₉^o 1,1028; n_D²⁴ = 1,45962; gibt zum Unterschied von CO(SCH₃)(OCH₃) mit AgNO₃ in wss.-alkoh. Lsg. sofort Ag₂S. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 724—27. 20/7. [13/6.] Éc. sup. Pharmacie. Paris.) BLOCH.

J. Calzolari, *Doppelrhodanide des zweiwertigen Kupfers und des Kobalts mit organischen Basen*. Der Vf. hat krystallisierte Doppelrhodanide des Cuprirhodanids mit Pyridin u. mit Hexamethylentetramin u. solche des Kobaltrhodanids mit Hexamethylentetramin darstellen können. Das erste gehört zum Typus CuX₂M₃, welcher bei den Halogenosalzen des Kupfers in der Verb. CuCl₂·3(C₆H₅)₂NH·HCl vertreten ist. Die Cu-Verb. mit Hexamethylentetramin gehört zu dem bei den Halogenosalzen sehr gewöhnlichen Typus CuX₂M₂. Die erste Verb. ist rotbraun wie die Lsgg. des Cuprirhodanids in Alkalirhodaniden, die zweite Verb. abweichend davon grün. Beide Verbb. sind wasserfrei. Die Verschiedenheit der Färbung kann also nicht, wie es in anderen Fällen geschehen ist, einer verschiedenen Bindungsart des W. zugeschrieben werden. Ähnlich ist das Doppelrhodanid des Kobalts mit Hexamethylentetramin nicht wie die Rhodanosalze des Kobalts blau gefärbt, sondern lila. Die anomale Farbe der Verbb. muß folglich von der organischen Base abhängen. — *Trispyridiniumcuprirhodanid*, Cu(SCN)₂·3C₆H₅N·HSCN; man fügt zu einer gesättigten Lsg. von NH₄SCN eine konz. Lsg. von Cu(NO₃)₂ und dann eine

konz. Pyridiniumrhodanidslg.; rotbraune Krystalle (aus Aceton); ll. in Nitrobenzol; wird von W. zers. — *Hexamethylentetraminrhodanid*, $C_6H_{12}N_4 \cdot HSCN$; aus NH_4SCN , Hexamethylentetramin und HCl ; farblose, monokline Prismen; wl. in W.; gibt mit Cuprirrhodanid *Bishezamethylentetramincuprirrhodanid*, $Cu(SCN)_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot HSCN$; hellgrüner, krystallinischer Nd.; wl. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln. — *Bishezamethylentetraminkobaltrhodanid*, $Co(SCN)_2 \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot HSCN$; lilafarbige Krystalle; wl. in W., unl. in organischen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2217—19. 23/7. [11/7.] Chem. Lab. Univ. Ferrara.) BLOCH.

J. J. Blanksma, *Über Piperonylidendiacetat*. Durch Auflösen von Piperonal in Essigsäureanhydrid u. Zusatz von 1 Tropfen konz. H_2SO_4 erhält man *Piperonylidendiacetat*, CH_2 $\left\langle \begin{array}{l} O \cdot C \cdot CH \cdot CH \\ O \cdot C \cdot CH \cdot C \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \end{array} \right.$, farblose Krystalle aus A., F. 80° ,

ll. in A., Bzl., wl. in W. Die Verb. wurde einmal in großen, glashellen Krystallen vom F. 51° gewonnen; doch gingen diese Krystalle von selbst in die bei 80° schm. Modifikation über, u. Verss., die bei 51° schm. Krystalle wieder zu erhalten, verliefen resultatlos. (Chemisch Weekblad **7**. 713—15. 6/8. Amsterdam.) HENLE.

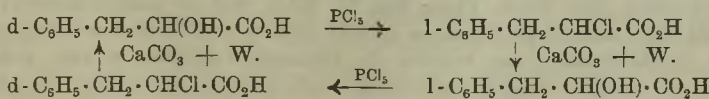
Ida Smedley, *Der relative Einfluß der Keton- und Äthylenbindungen auf die Refraktion*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **95**. 218; C. **1909**. I. 1324.) Ersetzt man eine $>C:O$ - durch eine $>C:CH_2$ -Gruppe, so tritt eine Erhöhung der Refraktion ein, die unabhängig von der Natur des Restes der Verb. nur zwischen 3,8 und 4,8 schwankt. Dagegen ist der Ersatz von $\cdot CO \cdot$ durch $\cdot CH:CH \cdot$ in der Mitte ungesättigter Gruppen von einer wesentlich größeren, aber unregelmäßigen Steigerung der Refraktion begleitet. Schließlich ist der Eintritt von $\cdot CO \cdot$ in einen aromatischen KW-stoff mit einer schwankenden Steigerung verbunden, die oft erheblich unter den Wert des Inkrementes dieser Gruppe in aliphatischen Verbb. sinkt. — Zu der Arbeit von AUWERS und EISENLOHR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 806; C. **1910**. I. 1607) ist zu bemerken, daß Vf. schon früher nachgewiesen hat, daß in aromatischen Körpern die Gruppe $\cdot CO \cdot CO \cdot$ nicht unwirksam ist. Auch der gemachte Unterschied zwischen der Wrkg. der Substitution von H durch Alkoxyl oder Hydroxyl dürfte nicht hinreichend begründet sein. Überhaupt wird man bei solchen Diskussionen die aus den Atom- und Gruppenrefraktionen berechneten Werte nicht anwenden können, weil die hier vorausgesetzte Konstanz, wie eben für $\cdot CO \cdot$ gezeigt wurde, tatsächlich nicht zutrifft. Auch für die in Frage stehenden Gruppen ergeben sich verschiedene Werte, deren Differenzen von der Natur der Verbb. abhängen, wenn man z. B. zur Berechnung des Inkrementes für CH_3 die Refraktion eines Aldehyds von der des entsprechenden Methylketons abzieht und analog aus den Werten der SS. und Ester die Inkremente für Hydroxyl und Alkoxyl berechnet. Ebenso kann bei „gekreuzten Doppelbindungen“ eine deutliche Exaltation eintreten, wenn bei der Verknüpfung zweier Seitenketten durch eine ungesättigte Gruppe eine erhebliche Vermehrung der ungesättigten Gruppen erzielt wird.

Experimentelles. *Benzalacetone*, Krystalle aus A., F. $41-42^\circ$, $M_\alpha = 48,52$, $M_\gamma - M_\alpha = 5,27$. — *Benzalacetophenone*, F. 58° , $M_\alpha = 70,48$, $M_\gamma - M_\alpha = 9,77$. — *Cinnamalacetone*, F. $68-69^\circ$, $M_\alpha = 64,19$, $M_\beta - M_\alpha = 6,37$. — *Dibenzalacetone*, Krystalle aus A., F. $111-112^\circ$, $M_\alpha = 84,04$, $M_\beta - M_\alpha = 8,13$. — *Cinnamalacetophenone*, F. 102° , $M_\alpha = 87,59$, $M_\beta - M_\alpha = 10,58$. — *Cinnamalbenzalacetone*, aus Zimtaldehyd u. Benzalacetone in verd. Ä. u. sehr verd. wss. NaOH, gelbe Krystalle aus Chlf. + A., F. 109° , $M_\alpha = 102,69$. — *Dicinnamalacetone*, gelbe Nadeln aus Aceton, F. 142° , $M_\alpha = 121,79$. Alle M -Werte wurden in Chlf. bestimmt. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1475—84. Juli. Manchester. Univ.) FRANZ.

Ida Smedley, *Die Konstitution der β -Diketone*. (Vgl. vorst. Ref.) Der Vergleich der Mol.-Refr. des Crotonsäuremethylesters u. des Acetylacetons ergibt, daß letzteres ein Ketoenol ist; die Einführung eines Methyls scheint eine partielle Umwandlung in das Diketon zu bewirken. Benzoylacetone verhält sich optisch wie ein Oxybenzalacetone. Beim Dibenzoylmethan kann eine Entscheidung nicht ohne weiteres getroffen werden; da aber der Vergleich mit dem Tetraphenylallen keinen Anhalt für die Existenz der Dienolform bietet, wird man dem Dibenzoylmethan die Oxyketonformel geben und die Abweichungen in der Mol.-Refr. auf besondere Verhältnisse in der Molekel wie Symmetrie etc. zurückführen müssen. Wäre Dibenzoylmethan ein Dienol, dann könnte seine Carbonsäure in opt.-akt. Formen zerlegt werden, was jedoch nicht gelang. Die alkylierten Dibenzoylmethane sind Diketone. Der chemische Nachweis der HO-Gruppen mittels CH_3MgJ ergab bei Dibenzoylmethan die Anwesenheit eines OH; die beim Benzoylacetone entwickelte Gasmenge betrug $\frac{2}{3}$ der für das Oxyketone berechneten Menge.

Experimentelles. *Benzoylacetone*, $M_\alpha = 50,28$, $M_\gamma = 56,05$. — *Dibenzoylmethan*, rötliche Krystalle aus PAe., F. 78° , $M_\alpha = 74,56$, $M_\beta = 81,52$. — *Äthoxybenzalacetophenone*, gelbliche Krystalle, F. 78° , $M_\alpha = 79,25$, $M_\beta = 85,16$. — *p*-*Carbäthoxydibenzoylmethan*, $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_4$, aus 22 g Terephthalsäureäthylester u. 11 g Acetophenone in Ä. beim Eintragen von 8 g Natriumamid und Zersetzen des sich bei längerem Stehen bei 0° abscheidenden Na-Salzes mit Eis u. Eg., rötliche Krystalle aus Methylalkohol, F. $97-98^\circ$, l. in NaOH, gibt mit FeCl_3 intensive Rotfärbung; das bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH entstehende gelbe K-Salz liefert bei der Zers. mit verd. HCl eine gelbliche Substanz, Krystalle aus Essigester, F. 232° . — Bei der Darst. von *Tetraphenylallen*, F. 166° , $M_\alpha = 117,91$, $M_\gamma = 128,29$, nach VORLÄNDER und SIEBERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1024; C. 1906. I. 1346) entsteht als Nebenprod. *Tetraphenylacetone*, $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}$, Krystalle aus verd. Ä., F. $27-28^\circ$, $M_\alpha = 115,3$, $M_\beta = 119,3$, das bei langem Stehen der Rückstände vom Tetraphenylallen krystallisiert. — *α, α -Dibenzoylpropane*, farblose Nadeln aus Ä., F. 86 bis 87° , $M_\alpha = 74,98$, $M_\gamma = 79,37$. — *β, β -Dibenzoylpropane*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2$, aus 40 g *Dimethylmalonsäuredichlorid* (aus 100 g *Dimethylmalonsäure* und 170 g *Thionylchlorid* bei 3–4-stdg. Erhitzen u. Destillieren unter vermindertem Druck) in 400 ccm Bzl. in Ggw. von 60 g AlCl_3 ; nach dem Stehen über Nacht erhitzt man 2 Stdn., destilliert Bzl. ab u. zers. mit W.; farblose Nadeln aus PAe., F. 99° , $M_\alpha = 75,99$, $M_\beta = 78,25$. — *Verb.* $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus *β, β -Dibenzoylpropane* und CH_3MgJ , Öl, $\text{Kp}_{760} 120-125^\circ$, gibt mit FeCl_3 Rotfärbung. — *β -Benzoyl- α, α -diphenyläthylene* (?), $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}$, aus *Dibenzoylmethan* und $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ in geringer Ausbeute, gelbliche Krystalle aus Ä., $\text{Kp}_{20} 200-230^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1484–94. Juli. Manchester. Univ.) FRANZ.

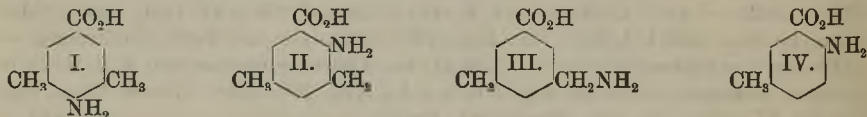
Alex. Mc Kenzie und Henry Wren, *Versuche über die Waldensche Umkehrung*. Teil V. *Die gegenseitige Umwandlung der optisch-aktiven α -Oxy- β -phenylpropionsäuren ineinander*. (Teil IV: S. 305.) Die relativ schwer erfolgende Ersetzung von Brom durch OH in den aktiven *α -Brom- β -phenylpropionsäuren* (FISCHER, CARL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3996; C. 1907. I. 97) scheint eine normale Rk. zu sein, da die entstehenden Oxy Säuren, unabhängig vom angewandten Hydrolyse-mittel, stets denselben Drehungssinn aufweisen wie das Ausgangsmittel. Dagegen bietet die Rk. zwischen den aktiven *α -Oxy- β -phenylpropionsäuren* und PCl_5 zum



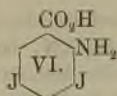
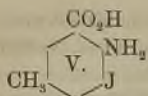
ersten Male ein Beispiel für eine anormale Wirkg. des PCl_5 , da die beiden aktiven SS. mit seiner Hilfe nach dem obigen Schema ineinander umgewandelt werden können.

Experimentelles. *d,l*- α -Oxy- β -phenylpropionsäure (FISCHER, ZEMPLÉN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4878; C. 1910. I. 425) kann durch Krystallisation des Morphinsalzes aus W., wobei sich zuerst das Salz der *d*-Säure abscheidet, leicht gespalten werden. — *d*- α -Oxy- β -phenylpropionsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$, Nadeln aus W., F. 124—125°, ll. in Methylalkohol, A., Aceton, h. W., h. Bzl., $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = +18,5^\circ$ ($c = 3,5332$ in A.), $[\alpha]_{\text{D}}^{13,5} = +22,8^\circ$ ($c = 2,5622$ in W.). — *l*- α -Oxy- β -phenylpropionsäure, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, F. 124—125°, $[\alpha]_{\text{D}}^{12} = -18,7^\circ$ ($c = 2,9332$ in A.). Zur Umwandlung wurde die *d*-Säure mit PCl_5 im Laufe von 3 Stdn. auf 140°, dann 1 Stde. auf 140—145° u. schließlich nach dem Abdestillieren des POCl_3 2 Stdn. auf 195—205° erhitzt; das ölige Prod., Kp. 115—117°, das in Ä. + dreht, liefert bei 8-stdg. Kochen mit CaCO_3 und W. l-Säure neben *d,l*-Säure. Die l-Säure verhält sich analog. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1355—59. Juli. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

Henry L. Wheeler und Charles Hoffman, *Alkylierung aromatischer Aminosäuren: Aminomethylbenzoesäuren. 3. Mitteilung.* (2., WHEELER, JOHNS, S. 156.) Um zu prüfen, ob Substituenten von nicht negativem Charakter, wie die CH_3 -Gruppe, den gleichen schützenden Einfluß bei der *Alkylierung der Aminosäuren* ausüben, wie negative Substituenten, wurde das Verhalten der *3,5-Dimethyl-p-aminobenzoesäure* (I.) und der *3,5-Dimethyl-o-aminobenzoesäure* (II.) untersucht. Da nicht die freien SS., sondern die K-Salze in alkoh. Lsg. alkyliert werden, wird der negative Einfluß der COOH -Gruppe durch das Alkali neutralisiert und so der positive Charakter des Moleküls gesteigert. Vff. fanden, daß 3,5-Dimethyl-p-aminobenzoesäure (I.) beim Erwärmen mit 4 Mol. KOH und 5 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ langsam alkyliert wird, und daß dabei neben unveränderter S. als einziges Prod. der primäre *Aminoester* $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ entsteht. Die beiden CH_3 -Gruppen in *o*-Stellung verhindern in diesem Falle die Alkylierung der Aminogruppe. Ein wesentlich anderes Verhalten zeigt dagegen die isomere 3,5-Dimethyl-2-aminobenzoesäure (II.).



Sie wird schnell alkyliert; das Prod. besteht fast vollkommen aus N-Diäthylaminosäure und Monoäthylaminosäure und enthält nur geringe Mengen von Ester u. unveränderter S. Die relativen Gewichtsmengen verhalten sich wie 30:10:1:5. Eine CH_3 - und COOK -Gruppe in *o*-Stellung verhindern in diesem Falle die Alkylierung der NH_2 -Gruppe nicht. Sie begünstigen sie sogar, obgleich das Mol.-Gew. der COOK -Gruppe bedeutend größer ist, als das der CH_3 -Gruppe. Dieses Verhalten würde sich am besten erklären, wenn man annehmen würde, daß die S. die Konstitution III. besitzt. Diese Formel ist aber ausgeschlossen, weil die S. bei der Einw. von salpetriger S. in Oxymesitylensäure und dann in 1,3,4-Metaxylenol übergeht (JACOBSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 2055), weil sie nach SCHMITZ (LIEBIGS Ann. 193. 160) das entsprechende *m*-Xylidin gibt, u. weil nach den Beobachtungen der Vff. die Nitrosäure, aus welcher die Aminosäure erhalten wurde, sich nicht wie eine die Gruppe CH_2NO_2 enthaltende Verb. verhält. Sie ist unl. in Alkali.



2-Amino-5-methylbenzoesäure (IV.) wird unter den angegebenen Bedingungen in normaler Weise alkyliert. Als Hauptprod. entsteht eine N-Monoäthylaminosäure, etwas N-Diäthylaminosäure und eine kleine Menge einer in NH_3 unl. Substanz, die wahrscheinlich den Ester $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ darstellt. Mengenverhältnis 15:1:2. Durch JCl wurde die Methylanthranilsäure in 2-Amino-3-jod-5-methylbenzoesäure (V.) übergeführt. Daß sich J in 3-Stellung befindet, ergibt sich aus dem Verhalten der Anthranilsäure gegen JCl (vgl. WHEELER, JOHNS, l. c.). 2-Amino-3-jod-5-methylbenzoesäure wird schwer alkyliert. Als Hauptprod. entsteht neben unveränderter S. (30 Tle.) der primäre Aminoester $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{J}(\text{NH}_2)\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ (15 Tle.) und eine kleine Menge N-Diäthylaminosäure (4 Tle.). Eine COOK-Gruppe und ein J-Atom in o-Stellung beeinflussen demnach die Alkylierung. Dieser Einfluß ist ausgesprochener, wenn J statt CH_3 in p-Stellung zur NH_2 -Gruppe steht, da 3,5-Dijod-2-aminobenzoesäure (VI.) kein N-Alkylderivat gibt, und der Ester dieser S. beim Stehen einer Lsg. in $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ kein $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ addiert.

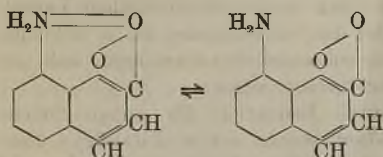
Die bisherigen Versuchsergebnisse zeigen, daß weder die sterischen Verhältnisse, noch der positive oder negative Charakter der Substituenten das verschiedenartige Verhalten der Aminosäuren beim Alkylieren ausreichend erklären, daß vielmehr andere Einflüsse den Reaktionsverlauf bestimmen müssen.

Die Aminomethylbenzoesäuren wurden durch Reduktion der entsprechenden Nitrosäuren erhalten. 2-Nitro-5-methylbenzoesäure wurde aus m-Tolylsäure durch Nitrieren dargestellt. Die Angabe von JACOBSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2353), daß neben 2-Nitro-5-methylbenzoesäure 2-Nitro-3-methylbenzoesäure, u. zwar als Hauptprod. entstehe, ist unrichtig. PANAOTOVIC (Journ. f. prakt. Ch. [2] 33. 63) hat gezeigt, daß 2-Nitro-5-methylbenzoesäure (F. 219°) das Hauptprod. der Rk. ist, und Vf. fanden jetzt, daß die gleichzeitig entstehende isomere S. 4-Nitro-3-methylbenzoesäure (F. 211°, vgl. BEILSTEIN, KREUSLER, LIEBIGS Ann. 144. 168) und nicht 2-Nitro-3-methylbenzoesäure ist. Die letztere S. ist noch nicht dargestellt worden. Das Material, F. 182°, das JACOBSEN für 2-Nitro-3-methylbenzoesäure gehalten hat, ist ein Gemisch der SS. F. 219° und F. 211°. Die Angaben über diese S. u. die entsprechende Aminosäure sind aus der Literatur zu streichen.

Experimentelles. Aus 22,5 g Mesitylsäure (FITIG, LIEBIGS Ann. 141. 144) wurden beim Nitrieren nach BAMBERGER und DEMUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 27; C. 1901. I. 457) 19,5 g 2-Nitro-3,5-dimethylbenzoesäure (2-Nitromesitylsäure) und weniger als 1 g der 4-Nitrosäure erhalten. Die Angabe von JACOBSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 2054), daß der F. der 4-Nitromesitylsäure sich beim Umkrystallisieren aus W. erniedrige, wurde nicht bestätigt gefunden. Die bei 212—217° schm. S. schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus W. bei 215—218°. Bessere Ausbeuten an Aminosäuren werden erhalten, wenn man die Nitrosäuren statt mit Sn und HCl mit Ferrosulfat und NH_3 reduziert (10 Mol. krystallisiertes Fe-Salz und 2 ccm konz. NH_3 auf 1 g S.). 1,5 g 4-Nitrosäure gaben 1,1 g 4-Amino-3,5-dimethylbenzoesäure (F. 242°) und 19,5 g der 2-Nitrosäure 14 g 2-Aminosäure. 3,5-Dimethyl-4-aminobenzoesäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$, aus der 4-Aminosäure $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ und KOH, farblose Platten (aus PAe.), F. 67°, ll. in Bzl., A., l. in PAe., wl. in h. W. — 2-Diäthylamino-3,5-dimethylbenzoesäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, farblose prismatische Krystalle (aus PAe.), F. 98°, ll. in W., A., Essigester, Bzl., wl. in Ä., PAe. Die Lsg. in PAe. fluoresciert himmelblau. Bleibt beim Kochen mit alkoh. KOH und beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unverändert. — 2-Äthylamino-3,5-dimethylbenzoesäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, große, farblose Prismen (aus W.), F. 190° unter Aufbrausen. Wird durch alkoh. KOH nicht verändert. — 2-Äthylamino-5-methylbenzoesäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, große, durchscheinende Prismen (aus Lg.), F. 71—72°, ll. in W., A.,

Bzl., wl. in Lg. mit himmelblauer Fluorescenz. Wird durch alkoh. KOH nicht verändert. — *2-Diäthylamino-5-methylbenzoesäure*, $C_{12}H_{17}O_2N$, lange, feine Nadeln (aus Lg.), F. 55—57°. Ist in Lg. leichter l., als die Monoäthylaminosäure. — *2-Amino-3-jod-5-methylbenzoesäure*, $C_8H_8O_2NJ$, aus 2-Amino-5-methylbenzoesäure durch Einw. von JCl, Ausbeute 75% der Theorie. Quadratische Platten (aus Essigsäure), Prismen (aus A.), F. 212° unter Zers., ll. in A.; l. in Eg.; wl. in W. — *2-Amino-3-jod-5-methylbenzoesäureäthylester*, farblose Prismen (aus PAe.), F. 70 bis 71°, ll. in A., PAe. — *2-Diäthylamino-3-jod-5-methylbenzoesäure*, $C_{12}H_{16}O_2NJ$, feine, haarförmige Krystalle (aus PAe.), F. 125—126°, l. in PAe., swl. in W. Wird durch alkoh. KOH nicht verändert. (Amer. Chem. Journ. 44. 113—26. August. [Mai.] New-Haven, Conn. SHEFFIELD Lab. of YALE Univ.) ALEXANDER.

Arthur Clayton, *Farbe und Konstitution der Aminocumarine*. Die gelbe Farbe des 6-Aminocumarins (MORGAN, MICKLETHWAIT, Journ. Chem. Soc. London 85. 1230; C. 1904. II. 1123) muß, wie der Vergleich mit dem β -Naphthylamin lehrt, durch das Zusammenwirken des NH_2 mit der $\cdot CO \cdot O$ -Gruppe hervorgerufen werden.



Das Studium einer Reihe von Aminoderivaten des Cumarins und seiner Homologen hat nun ergeben, daß das Auftreten der Farbe von der Stellung des NH_2 in der Molekel und von der Anwesenheit von Kernwasserstoff unabhängig ist; dagegen wird die Farbe durch Überführung des N

in den 5-wertigen Zustand und durch Aeylierung der NH_2 -Gruppe aufgehoben. Unter Berücksichtigung der Restaffinität der Cumarine (Journ. Chem. Soc. London 93. 524; C. 1908. I. 1931) wird man die Farbe der Aminocumarine durch Vibrationen zwischen den beiden aktiven Gruppen erklären können, die für das 8-Aminocumarin durch nebenstehendes Schema wiedergegeben werden können.

Experimentelles. *8-Aminocumarin*, $C_9H_7O_2N$, aus 1 g 8-Nitrocumarin, in 100 ccm sd. verd. Essigsäure suspendiert, u. 1 g Eisenspänen bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen, gelbliche Prismen aus A., F. 145—146°. — *6-Nitro-7-methylcumarin*, $C_{10}H_9O_2N$, aus 6-Nitro-7-methylcumarin bei $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit 100 ccm 5%ig. Essigsäure u. 1 g Eisenfeile, gelbe Nadeln aus A., F. 200—201°. — *6-Amino-4,7-dimethylcumarin*, $C_{11}H_{11}O_2N$, aus 6-Nitro-4,7-dimethylcumarin, gelbe Nadeln aus Eg., F. 203—205°. — *5-Amino-6,7-dimethylcumarin*, $C_{11}H_{11}O_2N$, aus 1 g 5-Nitro-6,7-dimethylcumarin bei 1-stdg. Kochen mit 80 ccm verd. Essigsäure und 0,8 g Eisenfeile, gelbe Nadeln aus A., F. 189°. — *7-Amino-5,6,8-trimethylcumarin*, $C_{12}H_{13}O_2N$, aus 5 g 7-Nitro-5,6,8-trimethylcumarin beim 1-stdg. Kochen mit 100 ccm verd. Essigsäure u. 5 g Eisenfeile, gelbe Nadeln aus Eg., F. 220—221°; die Lsgg. in A. oder Aceton fluorescieren stark blau. — *6-Amino-4,6,7-trimethylcumarin*, $C_{12}H_{13}O_2N$, aus 2 g 6-Nitro-4,6,7-trimethylcumarin bei 1-stdg. Kochen mit 40 ccm verd. Essigsäure und 2 g Eisen, gelbe Nadeln aus A., F. 232—233°, zwl. in A. — *6-Nitro-3,4,7-trimethylcumarin*, $C_{12}H_{11}O_4N$, aus 2,3 g 3,4,7-Trimethylcumarin in 12 ccm konz. H_2SO_4 und 1 ccm HNO_3 (D. 1,4) in 3 ccm konz. H_2SO_4 bei 0°; man läßt $\frac{1}{2}$ Stde. bei gewöhnlicher Temp. stehen und gießt auf Eis; farblose Nadeln aus Eg., F. 169—170°; liefert beim Kochen mit verd. Essigsäure und Eisen während 20 Min. *6-Amino-3,4,7-trimethylcumarin*, $C_{12}H_{13}O_2N$, gelbe Nadeln aus A., F. 200—201°; die alkoh. Lsg. fluoresciert grün. — *5,8-Diamino-6,7-dimethylcumarin*, $C_{11}H_{12}O_2N_2$, aus 2 g 5,8-Dinitro-6,7-dimethylcumarin beim Kochen mit verd. Essigsäure und 5 g Eisen während 20 Min., gelbe Nadeln aus A., F. 209—212°. — *5,7-Diamino-4,6,8-trimethylcumarin*, $C_{12}H_{14}O_2N_2$, aus 5,7-Dinitro-4,6,8-trimethylcumarin beim Kochen mit verd. Essigsäure und Eisen, gelbe Nadeln aus A., F. 218—220°. (Journ. Chem.

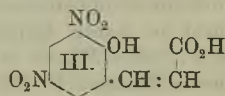
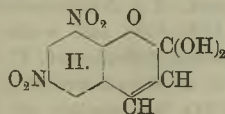
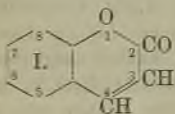
Soc. London 97. 1350—54. Juli. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

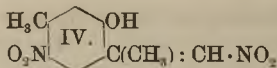
Arthur Clayton, *Die Einwirkung von Alkalien auf einige Derivate des Cumarins.*

Cumarin (I.) ist nur schwer weiter als bis zum 6-Nitrocumarin zu nitrieren; die Homologen (Journ. Chem. Soc. London 93. 2016; C. 1909. I. 373) werden wesentlich leichter nitriert. Eine Nitrogruppe tritt bei freier 6-Stellung stets in diese ein; ferner wird Stellung 3 im Lactonring leicht nitriert. Die Stellung der Nitrogruppen hat einen großen Einfluß auf das Verhalten der Nitrocumarine. So haben 8-Nitrocumarine bei unsubstituiertem Lactonring eine Neigung zur B. wenig beständiger Cumarinsäuren (MILLER, KINKELIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1706); 3-Nitrocumarine werden bei freier 4-Stellung zu den entsprechenden Oxyaldehyden abgebaut, wobei ω -Nitrostyrole als Zwischenprodd. anzunehmen sind, die bei 4-methylierten Verb. selbst als Prodd. der Einw. von Alkali auftreten. — Das aus *Cumarin* (I.) oder 6-Nitrocumarin bei 5° (DELALANDE, LIEBIGS Ann. 45. 337) entstehende Dinitrocumarin ist die 3,6-Verb., denn es liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ 5-Nitrosalicylsäure und bei Einw. von Alkali 5-Nitrosalicylaldehyd. 8-Nitrocumarin gibt bei weiterer Nitrierung 6,8-Dinitrocumarin, aus dessen alkal. Lsg. SS. die 6,8-Dinitrocumarinsäure fallen, die man als Derivat einer Orthosäure (II.) oder als cis-Isomeres der entsprechenden Cumarsäure (III.) ansehen kann. — 7-Methylcumarin wird zu 6-Nitro- und 3,6-Dinitro-7-methylcumarin nitriert; analog liefert 4,7-Dimethylcumarin 6-Nitro- und 3,6-Dinitro-4,7-dimethylcumarin. Alle 4 Verb. lassen sich zu 5-Nitro-4-methylsalicylsäure oxydieren, deren Konstitution aus der B. aus 4-Nitro-p-xylenol folgt; während 3,6-Dinitro-7-methylcumarin durch Alkali in 5-Nitro-4-methylsalicylaldehyd übergeführt wird, erhält man aus 3,6-Dinitro-4,7-dimethylcumarin ω -5-Dinitro-2-oxy- α -4-dimethylstyrol (IV.). 8-Nitro-7-methylcumarin wurde aus 3-Nitro-4-methylsalicylaldehyd dargestellt.

Aus 6,7-Dimethylcumarin erhält man je ein Mono-, Di- u. Trinitroderivat, aus 4,6,7-Trimethylcumarin ein Mono- und ein Trinitroderivat. Die Konstitution des 5-Nitro-6,7-dimethylcumarins folgt daraus, daß es vom 8-Nitro-6,7-dimethylcumarin verschieden ist, das aus 3-Nitro-4,5-dimethylsalicylaldehyd synthetisiert wurde. Letzterer wurde aus 4,5-Dimethylsalicylaldehyd dargestellt, der mit 5,6-Dimethylsalicylaldehyd zusammen aus o-4-Xylenol nach der TIEMANNschen Rk. entsteht; durch Nitrieren von 5,6-Dimethylsalicylaldehyd erhält man 3-Nitro-5,6-dimethylsalicylaldehyd, der bei der PERKINSchen Rk. 8-Nitro-5,6-dimethylcumarin liefert. Aus Analogie ergibt sich die Konstitution des 5-Nitro-4,6,7-trimethylcumarins. 5,8-Dinitro-6,7-dimethylcumarin gibt bei der Oxydation 3,6-Dinitro-4,5-dimethylsalicylsäure und bildet eine Cumarsäure. Beide Trinitroderivate enthalten die NO_2 -Gruppen in 3,5,8; aus 3,5,8-Trinitro-6,7-dimethylcumarin erhält man durch Alkali 3,6-Dinitro-4,5-dimethylsalicylaldehyd.

5-Nitro-4,6,8-trimethylcumarin ist das erste Nitrierungsprod. des 4,6,8-Trimethylcumarins, denn es läßt sich in 5-Oxy-4,6,8-trimethylcumarin umwandeln, das auch bei der Kondensation von 4,6-Dimethylresorcin mit Acetessigester entsteht. Die Konstitution des 5,7-Dinitro-4,6,8-trimethylcumarins ergibt sich aus der Indifferenz der Substanz gegen Alkali. Aus *Umbelliferon* (7-Oxycumarin) wurden 8-Nitroumbelliferon, das die recht beständige 7-Oxy-8-nitrocumarinsäure liefert, und 6,8-Ditroumbelliferon erhalten.





Experimentelles. *3,6-Dinitrocumarin*, $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 180 bis 181°. — *6,8-Dinitrocumarin*, $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 159—160°. — *6-Nitro-7-methylcumarin*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$, weiße Nadeln aus Eg., F. 223—224°. — *3,6-Dinitro-7-methylcumarin*, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 164—165°. — *6-Nitro-4,7-dimethylcumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$, farblose Nadeln aus Eg., F. 252—253°. — *3,6-Dinitro-4,7-dimethylcumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2$, farblose Nadeln aus Eg., F. ca. 235° (Zers.). — *5-Nitro-6,7-dimethylcumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$, weiße Nadeln aus Eg., F. 210—211°. — *5,8-Dinitro-6,7-dimethylcumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2$, farblose Nadeln aus Eg., F. 175—176°. — *3,5,8-Trinitro-6,7-dimethylcumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_8\text{N}_3$, gelbe Prismen aus Eg., F. 213—216° (Zers.). — *5-Nitro-4,6,7-trimethylcumarin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, farblose Nadeln aus Eg., F. 186—187°. — *3,5,8-Trinitro-4,6,7-trimethylcumarin*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_3$, gelbe Tafeln aus Eg., F. ca. 226° (Zers.), färbt sich wesentlich früher dunkel. — *5-Nitro-4,6,8-trimethylcumarin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, weiße Nadeln aus Eg., F. 140—141°. — *5,7-Dinitro-4,6,8-trimethylcumarin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2$, fast weiße Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 194°. — *3,5,7-Trinitro-4,6,8-trimethylcumarin*, $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_8\text{N}_3$, gelbliche Nadeln aus Eg., F. ca. 190° (Zers.). — *7-Nitro-5,6,8-trimethylcumarin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, weiße Nadeln aus Eg., F. 221°. — *8-Nitro-umbelliferon*, $\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_6\text{N}$, goldgelbe Nadeln aus Eg., F. ca. 245° (Zers.). — *6,8-Dinitroumbelliferon*, $\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_7\text{N}_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 195—196°.

5-Nitrosalicylsäure, aus 3,6-Dinitrocumarin u. KMnO_4 in alkal. Lsg., Krystalle aus W., F. 228°. — *5-Nitro-4-methylsalicylsäure*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$, aus 1 g 5-Nitro-2-oxyp-xylol in verd. KOH und 4,5 g KMnO_4 ; weiße Nadeln aus W., F. 212—213°; entsteht auch bei der Oxydation von 6-Nitro-7-methyl-, 3,6-Dinitro-7-methyl-, 6-Nitro-4,7-dimethyl- und 3,6-Dinitro-4,7-dimethylcumarin mit alkal. KMnO_4 . — *3,6-Dinitro-4,5-dimethylsalicylsäure*, $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_7\text{N}_2$, aus 1 g 5,8-Dinitro-6,7-dimethylcumarin in verd. KOH u. 2,5 g KMnO_4 bei 0°, weiße Nadeln mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ aus W., F. ca. 245° (Zers.). — *5-Amino-4,6,8-trimethylcumarin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus 5 g 5-Nitro-4,6,8-trimethylcumarin beim Kochen mit 100 ccm verd. Essigsäure und 5 g Eisen, gelbe Nadeln aus A., F. 212°. — *5-Oxy-4,6,8-trimethylcumarin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$, aus diazotiertem 5-Amino-4,6,8-trimethylcumarin beim Kochen in W.; oder aus 0,6 g 2,4-Dimethylresorein u. 0,5 g Acetessigester in Ggw. von 2 ccm H_2SO_4 in 20 Stdn. bei weniger als 20°; Krystalle aus A., F. 246°.

20 g o-4-Xylenol, in einer Lsg. von 44 g NaOH in 130 ccm W. gel., liefert bei 3-stdg. Kochen mit 35 g langsam zugesetztem Chlf. ein Gemisch von *4,5-Dimethylsalicylaldehyd*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, Tafeln aus PAe., F. 71°, und *5,6-Dimethylsalicylaldehyd*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, Nadeln aus PAe., F. 72°, das nach der Dest. mit Wasserdampf u. Zers. der dargestellten Bisulfitverb. mittels verd. H_2SO_4 durch mechanische Auslese der aus PAe. erhaltenen Krystalle getrennt wird. — *4,5-Dimethylsalicylsäure*, aus 4,5-Dimethylsalicylaldehyd beim langsamen Eintragen in eine auf 180° erhitzte Schmelze aus gleichen Teilen KOH und NaOH, Krystallwarzen aus sehr verd. A., F. 195—199° nach dem Erweichen bei 180°. — *5,6-Dimethylsalicylsäure*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, analog dargestellt, weiße Nadeln aus verd. A., F. 142—143°. — *3-Nitro-4,5-dimethylsalicylaldehyd*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$, aus 1 g 4,5-Dimethylsalicylaldehyd in 10 ccm Eg. u. 0,5 ccm HNO_3 (D. 1,4) bei weniger als 20° in 1 Stde., weiße Nadeln aus A., F. 146 bis 147°. — *3-Nitro-5,6-dimethylsalicylaldehyd*, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}$, analog gewonnen, tiefgelbe Nadeln aus A., F. 86—87°. — *8-Nitro-6,7-dimethylcumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$, aus 1 g 3-Nitro-4,5-dimethylsalicylaldehyd, 1 g Natriumacetat und 1,5 g Essigsäureanhydrid bei 3-stdg. Erhitzen auf 160—170°, fast weiße Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 190—194°. — *8-Nitro-5,6-dimethylcumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$, analog dargestellt, fast weiße Nadeln, F. 191—192°. — *3-Nitro-4-methylsalicylaldehyd*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$, aus 4-Methylsalicylaldehyd in Eg. u. HNO_3 bei weniger als 20°; gelbe Nadeln aus A.,

F. 126—127°. — *8-Nitro-7-methylcumarin*, $C_{10}H_7O_4N$, aus 3-Nitro-4-methylsalicylaldehyd nach der PERKINSCHEN Rk., weiße Nadeln aus Eg., F. 165—166°.

5-Nitrosalicylaldehyd, aus 5 g 3,6-Dinitrocumarin beim Kochen seiner Lsg. in 100 cem konz. NH_3 , bis das überschüssige NH_3 vertrieben ist, und Ansäuern der Lsg. bei 0°, Krystalle aus A., F. 126°; Na-Salz, $Na \cdot C_7H_4O_4N$, gelbe Nadeln. — *5-Nitro-4-methylsalicylaldehyd*, $C_9H_7O_4N$, analog aus 3,6-Dinitro-7-methylcumarin, gelbe Nadeln aus A., F. 144—145°; *Oxim*, $C_9H_8O_4N_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 207 bis 208° (Zers.); *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{13}O_3N_3$, gelbbraune Nadeln aus verd. Essigsäure, F. 201—202°. — *3,6-Dinitro-4,5-dimethylsalicylaldehyd*, $C_9H_8O_5N_2$, analog aus 3,5,8-Trinitro-6,7-dimethylcumarin, gelbe Nadeln aus A., F. 147—148°. — *ω-5-Dinitro-2-oxy-α-4-dimethylstyrol*, $C_{10}H_{10}O_6N_2$ (IV.), aus 1 g 3,6-Dinitro-4,7-dimethylcumarin beim Kochen mit 30 cem 15%ig. NaOH in 2 Min.; die filtrierte Lsg. wird in einer Kältemischung mit HCl versetzt; gelbbraunes Krystallpulver aus Bzl., F. 120—121°, zers. sich beim Kochen mit W. oder A.; Na-Verb., $Na_2 \cdot C_{10}H_8O_6N_2$, gelbe Nadeln, sl. in W.; explosiv. — *6,8-Dinitrocumarinsäure*, $C_9H_6O_7N_2$ (II., III.), aus 6,8-Dinitrocumarin beim Erwärmen mit 15%ig. NaOH und Ansäuern der auf 0° abgekühlten Lsg. mit verd. HCl, gelbe Nadeln aus Ä., F. ca. 153° (unter Dampfentw.); verwandelt sich beim Erhitzen mit A. oder W. in das Cumarin. — *8-Nitro-7-oxycumarinsäure*, $C_8H_6O_6N$, analog aus 8-Nitro-7-oxycumarin, rote Nadeln aus Ä., geht bei 150° in das gelbe Cumarin über. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1388 bis 1408. Juli. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

William Henry Perkin jun. und Otto Wallach, *Δ³-p-Menthenol-(8) und Δ^{3,8(9)}-p-Menthadien*. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1427—1438. — C. 1910. II. 80.) HELLE.

H. Kimura-Osaka, *Beitrag zum Studium der Sesquiterpenalkohole*. Vf. hat Verss. angestellt, ob analog der Verwandlung von Cryptomeriol in Isocryptomeriol (vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 369; C. 1910. I. 275) auch die fl. Form der Sesquiterpenalkohole Santalol und Cedrol durch Einw. von Alkalimetall oder B. der Xanthogensäureester in die krystallinische übergeführt werden kann. Hierzu wurde völlig terpen- und sesquiterpenfreies Zedernholzöl, $D_{15} 1,001$, $[\alpha]_D = +15^\circ 29'$, mit K behandelt. Durch Dest. des Kaliumsesquiterpenalkoholats mit überhitztem Wasserdampf wurde das Cedrol krystallinisch abgeschieden. Ebenso wirkt die Xanthogensäureestermethode (Behandlung mit CS_2) fördernd auf die Abscheidung krystallisierten Cedrols (F. 86°) aus dem Zedernholzöl ein, und zwar läßt sich hierbei sogleich Krystallisation erzielen, während nach der Kaliumbehandlung erst nach 2—3 Wochen. Santalol, $[\alpha]_D = -17^\circ 43'$, $D_{15} 0,974$, wird durch die Xanthogensäureestermethode in seinem optischen Verhalten geändert ($[\alpha]_D = -5^\circ$ nach der Behandlung), aber nicht fest. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 20. 293—97. [26/6.] Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) ALEFELD.

C. T. Bennett, *Birkenteeröl*. Zusammenstellung einer Reihe Literaturangaben über Birkenteer. Außerdem werden noch die folgenden Analysenresultate einer kürzlich untersuchten Probe mitgeteilt: D. 0,944, unverseifbarer in Ä. I. Teil 75,7%, verseifbare in Ä. I. Harzsäuren 9,3%, unl. und flüchtige Stoffe 15%. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 4—5. 2/7.) HEIDUSCHKA.

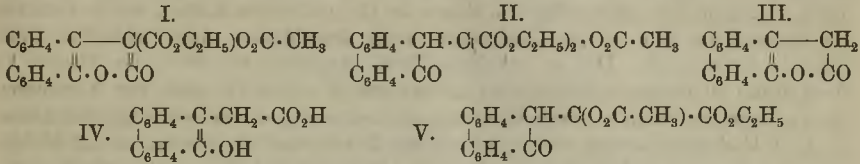
E. M. Holmes, *Oleum Rusci*. (Vergl. vorsteh. Ref.) Vf. führt noch weitere Literaturangaben über den *Birkenteer* an. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 5. 2/7.) HEIDUSCHKA.

F. Elze, Über Sadebaumöl. Aus dem Öl läßt sich in ca. 45% Ausbeute ein in verd. A. II. Anteil gewinnen mit intensiverem Geruch als das Ausgangsmaterial, $D_{15} 0,960$; $\alpha_{100} = +68^\circ$; 83% Ester, berechnet auf Sabinolacetat, $C_{10}H_{16} \cdot OOC \cdot CH_3$. Durch Verseifen dieses Anteiles wird fast reines *Sabinol*, $C_{10}H_{16} \cdot OH$, erhalten, $D_{15} 0,950$, $\alpha_{100} = +6^\circ$, Kp_s 77–78°, das in freiem Zustande und als Acetat im Öl enthalten ist. *Sabinolacetat* 99%, $D_{15} 0,972$, $\alpha_{100} = +79^\circ$, Kp_s 81–82°. Das drehende Prinzip des Öles ist hiernach das Sabinolacetat, während das Sabinol fast keine Drehung zeigt. Die Vorläufe enthalten *n*-Decylaldehyd, die Nachläufe Geraniol und Dihydrocuminalkohol. (Chem.-Ztg. 34. 767–68. 19/7.) ALEFELD.

Ernest J. Parry, Brechungsindices ätherischer Öle. Vf. gibt die bei 20° ermittelten Brechungsindices einer Reihe von Bestandteilen äth. Öle (einschließlich einiger Äthyl-, Amyl- und Benzylester), der Fraktionen einiger fraktionierter Öle (Spik-, Rosmarin-, Pfefferminz- und Sandelholzöl) u. schließlich zahlreicher äth. Öle selbst an; die letzteren sind Durchschnittswerte aus meist mehreren Beobachtungen. *Angelicaöl* 1,4793–1,4821. — *Anisöl* 1,5552–1,5560. — *Bergamottöl* 1,4650 bis 1,4688 (Estergehalt 35–36%), 1,4660–1,4685 (Estergehalt 36–38%), 1,4660 bis 1,4690 (Estergehalt 38–40%). — *Bittermandelöl* 1,5428–1,5439, entblausäuert 1,5440 bis 1,5490. — *Buccoöl* 1,4800–1,4820. — *Cajeputöl* 1,4600–1,4671. — *Campheröl, leicht* (D. 0,870–0,885) 1,4650–1,4760, *schwer* (D. 1,075–1,090) 1,5000–1,5088. — *Cascarillöl* 1,4885–1,4895. — *Cassiaöl* 1,5880–1,5960. — *Cedernöl* 1,4992–1,5052. — *Cedernblätteröl* (das Öl des Handels enthält Thujablätteröl) 1,4751–1,4800. — *Cedratöl* 1,4753. — *Citronellöl* 1,4798–1,4835 (Handelsware), 1,4710–1,4750 (rein). — *Citronenöl* 1,4749–1,4770, verfälscht (D. 0,852–0,854; Citralgehalt 2–3%) 1,4715 bis 1,4735. — *Corianderöl* 1,4666–1,4672. — *Cubebenöl* 1,4915–1,4953. — *Cuminöl* 1,5011–1,5050. — *Dillöl* 1,4778–1,4896. — *Eucalyptusöl* 1,4600–1,4675. — *Fenchelöl* 1,5215–1,5274. — *Geraniumöl, echt* 1,4628–1,4675; u. *Palmarosaöl* 1,4760–1,4819. — *Gingergrasöl* 1,4800–1,4855. — *Hopfenöl* 1,4815–1,4908. — *Ingweröl* 1,4850 bis 1,4992. — *Kalmusöl* 1,5062–1,5081. — *Kardamomenöl* 1,4621–1,4695. — *Kümmelöl* 1,4858–1,4939. — *Lavendelöl* 1,4626–1,4679 (Estergehalt 28–36%). — *Lemongrasöl* 1,4820–1,4888. — *Limettöl* 1,4760–1,4775, verfälscht (mit Terpenen) 1,4730 bis 1,4746. — *Muskatnussöl* 1,4755–1,4796. — *Nelkenöl* 1,5330–1,5355. — *Neroliöl* 1,4746–1,4770. — *Patschuliöl* 1,5050–1,5190. — *Pennyroyalöl* 1,4750–1,4831. — *Pfefferminzöl* 1,4620–1,4675. — *Petersilienöl* 1,4880–1,5076. — *Petitgrainöl* 1,4620 bis 1,4645. — *Pimentöl* 1,5310–1,5352. — *Pomeranzenöl* 1,4731–1,4770. — *Rosenöl* (rein) 1,4620–1,4650, (verfälscht mit Alkohol) 1,4570–1,4605, (verfälscht mit Geraniol etc.) 1,4660–1,4790. — *Rosmarinöl* 1,4670–1,4700. — *Sandelholzöl* 1,5050 bis 1,5089. — *Sellerieöl* (aus Samen) 1,4794–1,4815. — *Senföl* 1,520–1,5360. — *Spiköl* 1,4620–1,4676. — *Thymianöl* 1,4850–1,4985 (Phenolgehalt 25–40%), 1,5040 bis 1,5118 (Origanumöl mit 60–75% Phenol). — *Vetiveröl* 1,5175–1,5209. — *Wacholderöl* 1,4720–1,4895. — *Wintergrün-(Birkenrinden-)öl* 1,5340–1,5366. (The Chemist and Druggist 77. 314–15. [20/8.]) HELLE.

Marion Brock Richards, Kondensationen des Phenanthrenchinons mit Malonester und Acetessigestern. (Vgl. JAPP, WOOD, Journ. Chem. Soc. London 87. 712; C. 1905. II. 250.) *2-Keto-3-acetoxy-4,5-diphenylen-2,3-dihydrofuran-3-carbonsäureäthylester*, $C_{21}H_{16}O_6$ (I.), aus 50 g Phenanthrenchinon u. 100 g Malonsäureäthylester bei 7-tägigem Erhitzen mit 200 g Essigsäureanhydrid u. 30 g konz. H_2SO_4 , weiße Schuppen aus A., F. 163,5°; aus der Mutterlauge scheidet sich auf Zusatz von W. und A. *Phenanthroxylacetoxymalonsäureäthylester*, $C_{23}H_{22}O_7$ (II.), Prismen aus Ä., F. 109,5°, ab, der sich bei wiederholter Einw. von Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 in I. verwandelt. — *2-Keto-4,5-diphenylen-2,3-dihydrofuran*, $C_{16}H_{10}O_2$ (III.), aus 15 g

2-Keto-3-acetoxy-4,5-diphenyl-2,3-dihydrofuran-3-carbonsäureäthylester bei 4-stdg. Kochen mit 12 g rotem P und 100 g Jodwasserstoff (D. 1,7); man zieht die feste Substanz erst mit Ä., dann mit sd. Bzl. aus; farblose Nadeln aus Bzl., F. 177°. Aus seiner Lsg. in w. wss. KOH fällt HCl 9-Oxy-10-phenanthrylessigsäure, $C_{16}H_{12}O_3$ (IV.), farblose Prismen aus Aceton + Bzl., F. 182—183°, die durch Erhitzen mit Acetanhydrid wieder in ihr Lacton (III.) verwandelt wird; die S. ist eine Phenolsäure, da ihr in W. wl. Monokaliumsalz in wss. KOH ll. ist und aus

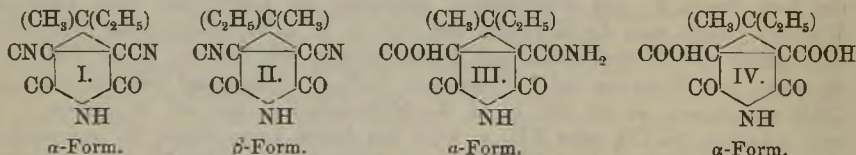


dieser Lsg. durch CO_2 wieder gefällt wird. $Na \cdot C_{16}H_{11}O_3N$, Nadeln. $Ba(C_{16}H_{11}O_3)_2 + 4H_2O$, Nd. — 9-Phenanthroxylacetoxyacetessigsäureäthylester, $C_{22}H_{20}O_6$ (V.), aus 50 g Phenanthrenchinon und 80 g Acetessigester bei 14-tägigem Stehen mit 200 g Essigsäureanhydrid und 6 g konz. H_2SO_4 bei ca. 20°, farblose Prismen aus Bzl., F. 148°, wird am Licht gelb; verwandelt sich bei weiterer Einw. von Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 in Verb. $C_{22}H_{18}O_6$ (?), gelbe Nadeln aus Solventnaphtha, schm. nicht unter 315°. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1456—60. Juli. Aberdeen. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

Tokuhei Kametaka und Arthur George Perkin, Carthamin. Teil I. Carthamin, der rote Farbstoff des Safflors, *Carthamus tinctorius*, wurde einer Paste von japanischem Safflorextrakt mittels Pyridin entzogen und nach dem Einengen der Lsg. durch W. zur Abscheidung gebracht; zur Entfernung eines farblosen Wachses wäscht man die Krystalle mit Chlf. u. Ä. u. krystallisiert sie wiederholt aus Pyridin um; hierbei erhält man pyridinhaltige, rote Nadeln, F. ca. 228—230°, die nach dem Trocknen bei 125° die Zus. $C_{25}H_{24}O_{12}$ haben und nun aus der Luft $2H_2O$ aufnehmen; es ist swl. in sd. A., Methylalkohol, fast unl. in Aceton; l. in wss. Alkalien, Na_2CO_3 oder NH_3 u. wird aus diesen Lsgg. durch SS. unverändert abgeschieden. K-Salz, $K \cdot C_{25}H_{23}O_{12}$, grüne Nadeln, wird durch W. leicht zersetzt. Die alkal. Lsgg. oxydieren sich an der Luft; der Farbstoff wird beim Kochen mit SS. zers., ist aber beim Kochen mit A. beständig; enthält kein Methoxyl; HNO_3 (D. 1,5) erzeugt Pikrinsäure; in der Alkalischemelze entsteht p-Oxybenzoesäure; beim Kochen mit verd. Alkali bilden sich p-Cumarsäure und p-Oxybenzaldehyd; p-Cumarsäure entsteht auch bei Einw. von H_2O_2 auf die Lsg. des Farbstoffs in Na_2CO_3 . — Benzoylcarthamin, $C_{25}H_{17}O_{12}(C_7H_5O)_1$ oder $C_{25}H_{13}O_{12}(C_7H_5O)_6$ aus Carthamin und Benzoylchlorid in Ggw. von Pyridin, rötliches, amorphes Pulver aus Aceton durch A. abgeschieden, F. ca. 230—232° (Zers.) nach dem Sintern bei 210°. Ein definiertes Methylierungsprod. wurde nicht erhalten; die Oxydation des bei Einw. von Methylsulfat erhaltenen Prod. mit H_2O_2 ergab p-Methoxyzimsäure (und deren Aldehyd?); CrO_3 oxydiert dasselbe Material zu Anissäure (u. Anisaldehyd?).

Beim Erhitzen mit alkoh. Basen scheint Carthamin in gelbe Salze einer isomeren S., der Xanthocarthaminsäure, überzugehen, die anscheinend wieder in Carthamin zurückverwandelt werden kann. — Xanthocarthaminsaures Anilin, $C_{25}H_{24}O_{12} \cdot C_6H_7N$, aus 2 g Carthamin, in 25 cem A. suspendiert, bei 1-stdg. Erhitzen mit 25 Tropfen Anilin, gelbe Nadeln aus wss.-alkoh. Pyridin, F. 276—278° (Zers.), fast unl. in sd. A., l. in Alkali. — Xanthocarthaminsaures β -Naphthylamin, $C_{25}H_{24}O_{12} \cdot C_{10}H_9N$, orange Blättchen aus wss.-alkoh. Pyridin, F. ca. 266—268° (Zers.) nach dem Sintern bei ca. 260°. — Das Salz des ψ -Cumidins bildet orange

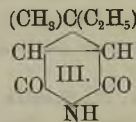
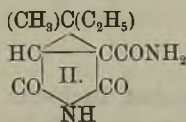
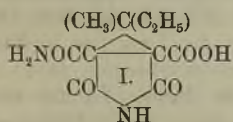
Mario Ghiglieno, *Über einige neue Trimethylenpyrrolderivate*. I. Mitteilung. Das nach GUARESCHI und GRANDE (Atti. R. Accad. d. Scienze di Torino 33; C. 98. II. 544) bereitete Methyläthyl-dicyanglutarimid, F. 193°, wurde, in W. suspendiert, durch 4 Mol. Brom in Essigsäure in das Methyläthyl-dibromdicyanglutarimid, F. gegen 185°, übergeführt u. dieses im CLAISENSCHEN Kolben durch Erhitzen im Wasserbade mit 50%ig. Essigsäure unter Durchleiten eines lebhaften Luftstromes entbromiert. Das so erhaltene Prod. (Ausbeute 80—90% der Theorie in 6—7 Stdn.) ist entgegen GUARESCHI u. GRANDE (l. c.) ein Gemisch von 2 Isomeren in wechselnden Mengen, deren Trennung nur schwierig durch systematisches Lösen in Ä. u. Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln gelang. a) *1,1-Methyläthyl-2,3-dicyantrimethylen-2,3-dicarbonimid* (Methyläthyl- β,β' -dicyantrimethylen- α,α' -pyrrolidon), $C_{10}H_{12}O_2N_4$ (Formel I.), (Mol.-Gew. gef. ebullioskopisch im RIBBERSCHEN App. in Acetonlsg. 197,6, ber. 203,2). Farblose Prismen (aus Essigsäure u. verd. A.), F. im Capillarrohr unter Zers. 241—243°, im MAQUENNESCHEN Block 248—249°, wl. in k. W., zll. in A., Essigsäure und noch mehr l. in Aceton, wl. oder unl. in Chlf., CS_2 und PAe.; in k. Ä. etwa im Verhältnis 1:150 l. Zeigt deutlich saure Rk., verhält sich nach der Titration mit Phenolphthalein wie eine schwache einbasische S. Mit 2 Mol. NaOH in 4%ig. Lsg. liefert die Verb. das Na-Salz einer Säure der Formel III., während beim Kochen mit überschüssigem Alkali (4 Mol.) in konz. Lsg. das Salz der dicarboxylierten Säure der Formel IV. entstand. Eine Überführung der α - in die β -Form gelang nicht. b) *1,1-Methyläthyl-2,3-dicyantrimethylen-2,3-dicarbonimid* (Methyläthyl- β,β' -dicyantrimethylen- α,α' -pyrrolidon), $C_{10}H_{12}O_2N_4$ (Formel II.), (Mol.-Gew. gef. ebullioskop. in Aceton 200,2, ber. 203,2).



Farblose Nadelchen (aus A., verd. Essigsäure oder W., weniger gut aus Aceton), bezw. dicke Krystalle (aus Ä.) mit Krystalläther, F. im Capillarrohr 202—203°, im MAQUENNESCHEN Block bei 203—204°, leichter l. in den Solvenzien als die α -Form; in Ä. etwa im Verhältnis 1:30 l. Schwache einbasische S., mit Phenolphthalein titrierbar; verhält sich im übrigen wie die α -Form. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 45. 13/2.* [Januar.] Turin. Chem.-pharmazeut. u. Toxikolog. Univ.-Inst. 13 Seiten; Sep. v. Vf.) ROTH-Cöthen.

Mario Ghiglieno, *Über einige neue Trimethylenpyrrolderivate*. II. Mitteilung. (Vgl. vorsteh. Ref.) Methyläthyltrimethylen- α,α' -pyrrolidon- β -amido- β' -carbonsäure (2,3-Imid der 1,1-Methyläthyl-2-amino-2,3,3-trimethylentricarbonsäure), $C_{10}H_{12}O_5N_4$ (α -Form, Formel III. des vorsteh. Ref.). B. aus 5—10 g des Dinitrils, $C_{10}H_8O_2N_4$, α -Form, durch n. NaOH (2 Mol. NaOH auf 1 Mol. Dinitril) (Ausbeute 83—84%). Farblose, rhombische Nadelchen (aus W.), im Capillarrohr gegen 194° unter starker Gasentw. schm., F. im MAQUENNESCHEN Block 232—235°, wl. in k. W. (0,79 in 100 Tln. bei 15°), löslicher in sd. W., l. in A., Aceton, wl. oder fast unl. in Ä., Chlf., Bzl. u. PAe. Liefert mit HNO_3 1 Mol. N unter B. der unten beschriebenen Carboxylsäure. Die sehr schwache zweibasische Säure bildet folgende Salze: a) NH_4 -Salz, $C_{10}H_{11}(NH_4)O_5N_4$, weiße Krystallkrusten mit schwach saurer Rk., ll.

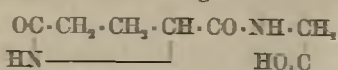
in W. b) Na-Salz, Prismen mit Krystallwasser. c) Ag-Salz, $C_{10}H_{10}Ag_2O_6N_2, 2H_2O$, weißes Krystallpulver, etwas l. in W. Ba- und Ca-Salze, mikrokristallinische Pulver. Pb-Salz, weiß. Cu-Salz, blaugrün. — *Methyläthyltrimethylen- α,α' -pyrrolidon- β' -amino- β -carbonsäure*, $C_{10}H_{12}O_6N_2$ (β -Form, Formel I.). B. wie die isomere α -Form aus der entsprechenden β -Form, F. 203—204°, aber mit geringer Ausbeute. Kryställchen (aus viel sd. W.), F. im Capillarrohr gegen 206° unter Zersetzung, im MAQUENNESchen Block bei 280° sich zers., zwl. in k. W. (0,21 Tle. in 100 Tln. bei 18°), unl. in A. und Aceton. Ag-Salz, $C_{10}H_{10}Ag_2O_6N_2, 2H_2O$, leicht veränderliche, mikrokristallinische M., zl. in W. Im übrigen ganz ähnlich der isomeren α -Form. — *Amid der Methyläthyltrimethylen- α,α' -pyrrolidon- β -carbonsäure* (α -Form), $C_9H_{12}O_5N_2$ (Formel II.). B. aus der Methyläthyltrimethylenpyrrolidonaminocarbonsäure (α -Form) bei etwa 1-stdg. Erhitzen auf 165—170°. Kryställchen (aus W.), F. 141—143° im Capillarrohr, 142—143° im MAQUENNESchen Block, wl. in k. W., ll. in Aceton, fast unl. in Ä., PAE. Ist eine sehr schwache Säure, liefert mit HNO_2 1 Mol. N. Ag-Salz, $C_9H_{11}AgO_5N_2$, amorphes, weißes Pulver, unl. in W. Na- und K-Salze, ll. in W. Pb- und Ba-Salze, weiße Ndd. Cu-Salz, blauer Nd. — *Methyläthyltrimethylen- α,α' -pyrrolidon- β,β' -dicarbonsäure* (α -Form) (2,3-Imid der 1,1-Methyläthyl-2,2,3,3-trimethylentetracarbonsäure), $C_{10}H_{11}O_6N, 2H_2O$ (Formel IV. des vorsteh. Ref.). B. aus 8 g Methyläthyltrimethylenpyrrolidonamidocarbonsäure (α -Form) in etwa



200 ccm 20%ig. H_2SO_4 durch 2,3 g $NaNO_2$ in wenig W. Weiße Nadelchen (aus wss. Ä.), die bei 60° ihr Krystallwasser etwa in 4 Tagen verlieren, ll. in W., Essigester, Ä., im MAQUENNESchen Block sich bei 182—183° zers. Die scharf zweibasische Säure liefert ein saures Na-Salz, $C_{10}H_{10}O_6NNa, H_2O$, dünne Blättchen (aus viel 95%ig. A.); verliert, bei 10—14° auskristallisiert, beim Stehen im Vakuum über H_2SO_4 in etwa 9 Tagen sein W.; ein neutrales Dinatriumsalz, sll. in W., ferner Pb-Salz, flockiger Nd., Ba-, Ca-, Cu- u. Zn-Salze. — *Methyläthyltrimethylen- α,α' -pyrrolidon* (1,1-Methyläthyl-2,3-trimethylendicarbonimid), $C_8H_{11}O_5N$ (α -Form, Formel III.). B. aus der Methyläthyltrimethylen- α,α' -pyrrolidon- β,β' -dicarbonsäure bei 100—140°. Dünne Nadeln, F. 61—63° im Capillarrohr, 61—62° im MAQUENNESchen Block, l. in k. W., sll. in A., Ä., Aceton, unl. in PAE. Zeigt noch schwach saure Eigenschaften. Ag- und Pb-Salze, weiße Ndd. Cu-Salz, blau. Ba-Salz weiß. — Wegen der vom Vf. aufgefundenen Beziehungen und Regelmäßigkeiten in der untersuchten Reihe der Trimethylenpyrrolidivate sei auf das Original verwiesen. (Estr. aus Atti della R. Accad. delle Scienze di Torino 45. 13/3.* [März.] Turin. Chem.-pharmazeut. und toxikolog. Univ.-Inst. 22 Seiten; Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

Emil Aberhalden und Akikazu Suwa, *Synthese von Polypeptiden. Derivate der Pyrrolidincarbonsäure*. Es ist nicht ausgeschlossen, daß Pyrrolidincarbonsäure im Eiweiß enthalten ist. Ihr Nachweis war bis jetzt nicht möglich, weil sie bei den angewandten Isolierungsmethoden aufgespalten wird zu Glutaminsäure. Die Vf. haben zur besseren Charakterisierungsmöglichkeit Polypeptide von ihr dargestellt. Vielleicht ergeben sich Beziehungen zwischen der Glutaminsäure, Pyrrolidincarbonsäure und Pyrrolidincarbonsäure. Die Proteine, welche viel Glutaminsäure enthalten, enthalten fast ausnahmslos auch auffallend viel Pyrrolidincarbonsäure. Vielleicht ist die isolierte Glutaminsäure, wenigstens zum Teil, nicht als solche im Protein enthalten, sondern hat sich als Pyrrolidincarbonsäure gebildet.

Die Vff. suchten, auf diese Weise auch Polypeptide darzustellen, an deren Aufbau Glutaminsäure beteiligt ist. Die Pyrrolidonecarbonsäure läßt sich leicht in das



Chlorid verwandeln und dann mit Aminosäuren kuppeln. So haben die Vff. *Pyrrolidonylglycin* (Formel nebenstehend) dargestellt.

Dieses läßt sich wieder in das Chlorid verwandeln. Es läßt sich wohl auch aufspalten zu Glutaminylglycin, und so ist die Möglichkeit gegeben, die Glutaminsäure mit Aminosäuren zu kombinieren. — Die Verss. wurden mit racemischer, aus Guanidin-Glutaminsäure dargestellter Pyrrolidonecarbonsäure durchgeführt. Beim Erhitzen auf 150° geht (vgl. MENOZZI u. APPIANI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 2. II. 415; C. 94. I. 463) die Glutaminsäure in eine optisch-aktive Pyrrolidonecarbonsäure über.

Pyrrolidonylchlorid: aus Pyrrolidonecarbonsäure mit Acetylchlorid und PCl_5 bei 0° oder mit Thionylchlorid bei 40—50°; gibt mit Glykoll ester in Chlf. unter Kühlung *Pyrrolidonylglycinester*, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$ (Mol.-Gew. 214,13); weiße Nadeln (aus absol. A.); F. 132° (134° korr.); ll. in W. und Chlf., l. in Bzl. und h. Essigester, unl. in Ä.; gibt mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH *Pyrrolidonylglycin*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ (186,10); mkr. Nadelchen (aus absol. A.); F. 165° (168° korr.); ll. in W. und h. Essigester, unl. in Ä., Bzl. und Chlf. — $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; blaugrüne, hygroskopische Lamellen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2151—55. 237. [27.] Physiol. Inst. Tierärztl. Hochschule Berlin.)

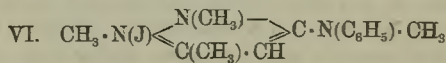
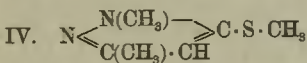
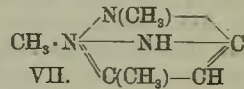
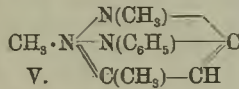
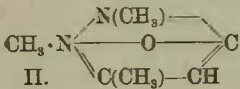
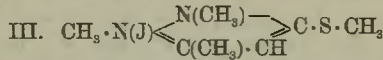
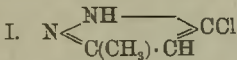
BLOCH.

A. Michaelis und August Lachwitz, *Über die Pyrine des 1,3-Dimethylpyrazolons*. *3-Methyl-5-chlorpyrazol*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}$ (L). B. aus 1 Mol. *3-Methylpyrazolon* mit $\frac{1}{2}$ Mol. POCl_3 im Rohr bei 150°; Nadeln, aus Ä., rhombische Krystalle, aus Ig., F. 116°. Kp. ca. 258°; riecht unangenehm, durchdringend; l. in h. W. u. den meisten organ. Lösungsmitteln, unl. in k. W., l. in wss. NaOH und in SS. — Das *3-Methylpyrazolon* erhält man aus Acetessigester unter W. mit einer 6% ig. Lsg. von Hydrazinhydrat unter gelindem Erwärmen; weiße Krystalle, F. 215°. — *3-Methyl-4,5-dichlorpyrazol*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$, B. aus L. mit PCl_5 im Rohr bei 140° (6 Stdn.), oder indem man das Gemisch längere Zeit sich selbst überläßt; weiße Krystalle, aus A. oder Ä., F. 128°, unl. in SS., verhält sich gegen Lösungsmittel sonst wie L. — *3-Methyl-4-brom-5-chlorpyrazol*, $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{ClBr}$, B. aus L. mit Br in Eg.; Nadeln, aus Ä., F. 140°; ll. in organ. Lösungsmitteln und wss. Alkalien, unl. in W. und verd. SS. — Versetzt man L. in PAc. mit einem Überschuß von Br, so entsteht das *Pertbromid*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_2\text{ClBr}_3$; gelblichrotes Pulver, F. 186°, das leicht Br abgibt und durch Alkalien in das beschriebene Monobromid übergeht. — *3-Methyl-4-jod-5-chlorpyrazol*, $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{ClJ}$, B. aus L. (10 Mol.) in Eg. mit 8 Mol. Jod und 2 Mol. Jodsäure durch Erhitzen am Rückflußkühler; Nadeln, aus Ig., F. 152°. — *1-Benzol-sulfo-3-methyl-5-chlorpyrazol*, farblose Krystalle, aus A., F. 67°; ll. in Ä., Chlf., h. A., unl. in W. und wss. Alkalien; l. in mäßig konz. HCl, wird daraus durch W. wieder abgeschieden; gibt mit Br in Eg. die 4-Bromverb., F. 117°. — *Jodmethylat des 1,3-Dimethyl-5-chlorpyrazols*, B. aus L. mit $\frac{1}{2}$ Mol. CH_2J im Rohr bei Wasserbadtemp.; weiße Nadeln, aus Ä. + Ä., F. 240°. — Das entsprechende *Brommethylat*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{ClCH}_2\text{Br}$, schm. bei 276°. — Das *Chlormethylat* oder *1-Methylantipyrinchlorid*, B. aus dem Jodmethylat durch Kochen mit AgCl, kristallisiert mit 3 Mol. Wasser und schm. wasserhaltig bei 230°, wasserfrei bei 252°; Platindoppelsalz, $(\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2)_2\text{PtCl}_6 + \text{H}_2\text{O}$, rotgelbe Krystalle, F. 243°; $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{HgCl}_2$, weiße Blättchen, F. 136°; Pikrat, $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, hellgelbe Nadeln, F. 132°. — Mit Jodäthyl entsteht das *Jodäthylat des 1-Äthyl-3-methyl-5-chlorpyrazols*, weiße Blättchen, F. 186°.

1,2,3-Trimethyl-2,5-oxypyrazol, *1-Methylantipyrin*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{ON}_2$, B. nach E. HADANK

(vgl. Inaug.-Diss. Rostock 1908) aus 1,3-Dimethylpyrazolon mit Dimethylsulfat bei Siedetemp.; enthält 3 Mol. H_2O , die es im Vakuum bei 60—70° verliert; bildet mit Krystallwasser ein weißes, krystallinisches Pulver, F. 40,5°, wasserfrei ein Öl, Kp. 310°; ll. in W. und den meisten organ. Lösungsmitteln, unl. in Ä. und Lg.; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ rot, mit salpetriger S. grün. — 1,2,3-Trimethyl-2,5-thiopyrazol, 1-Methylthiopyrin, $C_6H_{10}N_2S$, B. aus dem Jod- oder Chlormethylat des 1,3-Dimethyl-5-chlorpyrazols in A. mit Natriumsulphydrat oder Schwefelnatrium; krystallisiert aus W. oder wasserhaltigen Lösungsmitteln mit $1\frac{1}{2}$ Mol. W., das es bei 100—105° verliert, aber leicht wieder aufnimmt; F., wasserfrei, 147°; wasserhaltig 83°; sll. in W., A., Chlf., wl. in Ä., unl. in Lg.; die wss. Lsg. färbt sich mit schwefeliger S. gelb. $C_6H_{10}N_2S, HCl$: prismatische Krystalle, zerfließen an der Luft; $(C_6H_{10}N_2S)_2H_2PtCl_6$: rotbraunes Pulver, zers. sich gegen 320°, ohne zu schm.; $C_6H_{10}N_2S, HJ$: Nadeln, F. 168°. — 1,2,3-Trimethyl-4-bromthiopyrazol, B. ebenso aus 3-Methyl-5-chlor-4-brompyrazol über das Jodmethylat, weiße Nadeln, aus W., F. 221°. — Beim Einleiten von Cl in eine wss. Lsg. des 1,2,3-Trimethylthiopyrazols bis zur Sättigung entsteht das *Trioxyd*, $C_6H_{10}N_2SO_3$, weiße Nadeln, aus h. A., F. 227° (Zers.); sll. in W. und A.; B. auch aus dem Jod- oder Chlormethylat des 1,3-Dimethyl-5-chlorpyrazols mit Natriumsulfid in wss. Lsg. — Mit Jodmethyl gibt das Thiopyrin das *Jodmethylat* III., schwachgelbe Krystalle, F. 199°; das *Chlormethylat* enthält 2 Mol. Krystallwasser, F. 130°; das Platindoppelsalz bildet goldgelbe Nadeln, F. 225°. — Durch Dest. des Jodmethylats oder des Thiopyrins erhält man leicht die Pseudoverb., das 1,3-Dimethyl-5-thiomethylpyrazol (IV.), farbloses Öl, Kp. 243°, riecht schwach; Platindoppelsalz: goldgelbe Blättchen, F. 264°; gibt in salzsaurer Lsg. mit salpetrigsaurem K eine 4-Nitrosoverb.: dunkelgrüne Nadeln, aus h. A. — Durch Oxydation des Pseudopyrins mit $KMnO_4$ in essigsaurer Lsg. entsteht das *Sulfon*, $C_6H_{10}O_2N_2S$, weiße Nadeln, F. 121°.

1,2,3-Trimethyl-2,5-anilopyrazol, 1-Methylanilopyrin (V.), B. aus 1 Mol. des Chlor- oder Jodmethylats des Dimethyl-5-chlorpyrazols und 2 Mol. Anilin bei 124°; Krystalle, aus A., F. 82°; ll. in A., Ä., Chlf., Lg.; wl. in h. u. fast unl. in k. W.;



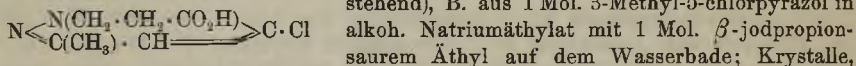
die alkoh. Lsg. reagiert stark alkalisch und zieht rasch CO_2 an. $C_{12}H_{15}N_3Cl + 2H_2O$: weiße Nadeln, verliert bei 100° das W., F. 238°; Platindoppelsalz: goldgelbe Nadelchen, F. 207°; Chromat, $(C_{12}H_{15}N_3)_2H_2Cr_2O_7$: orangegelbe Blättchen, aus A., F. 171°; Pikrat, $C_{12}H_{15}N_3, C_6H_2(NO_2)_3OH$: gelbe Prismen, F. 129°; Carbonat, $C_{12}H_{15}N_3, H_2CO_3$: B. mit feuchter CO_2 in Ä., schneeweißes Pulver, F. 102° unter Aufschäumen; sll. in W., A., unl. in Ä., Lg. etc.; l. in verd. SS. unter Aufschäumen. — *Jodmethylat* (VI.), Nadeln, F. 200°. — *Jodpropylat*, $C_{12}H_{15}N_3, C_3H_7J$, Krystalle, F. 176°. — Bei der Dest. des Jodmethylats unter vermindertem Druck entsteht die Pseudoverb., das *Dimethyl-5-methylanilopyrazol* (analog Formel IV.), farbloses Öl, Kp.₃₀ 165°; unl. in W., ll. in A., reagiert nicht mehr alkal., ll. in verd. SS.; gibt eine *Nitrosverbindung*, $C_{12}H_{14}(NO)N_3$; dunkelgrüne, kantige Krystalle, aus Ä. + PAe., F. 135°; ll. in Ä., Chlf., unl. in W.; l. in HCl mit roter Farbe. — Beim Erhitzen des salzsauren Salzes des Trimethylanilopyrazols im luftverdünnten Raum

unter 30 mm Druck spaltet sich Chlormethyl ab unter B. von *1,3-Dimethyl-5-anilinopyrazol*; weiße Nadeln, aus Lg., F. 95°; ll. in Ä., A., wl. in h., unl. in k. W.

1,2,3-Trimethyl-2,5-iminopyrazol, *1-Methyliminopyrin* (VII.), B. des salzsauren Salzes aus dem Chlormethylat des Dimethyl-5-chlorpyrazols mit wss. Ammoniak im Rohr bei 130°, Verdampfen mit NaOH u. Behandlung mit HCl; weiße Nadeln, aus A., F. 258°. Beim Zerlegen der wss. Lsg. des Salzes mit Silberoxyd und Verdunsten des Filtrats bei Luftabschluß erhält man das freie 1-Methyliminopyrin als gelbliches Öl, das leicht CO₂ anzieht, in W. ll. u. wl. in Ä. u. Bzl. ist. (C₈H₁₁N₃, HCl)₂PtCl₄: Nadelchen, F. 210°; (C₈H₁₁N₃, HCl)AuCl₃: goldgelbe Blättchen, F. 184° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2106—15. 23/7. [21/6.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

A. Michaelis und Omar Schmidt, *Über 1-Säurederivate des 3-Methyl- und 3-Phenyl-5-chlorpyrazols*. Da in dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen 3-Methyl-5-chlorpyrazol u. der entsprechenden 3-Phenylverb. nur das H-Atom in 1-Stellung durch Metall ersetzbar ist, eignen dieselben sich besonders gut zur Darst. von 1-Säurederivaten. — *3-Methyl-5-chlorpyrazol-1-propionsäure* (Formel nebstehend), B. aus 1 Mol. 3-Methyl-5-chlorpyrazol in



aus Bzl., F. 94°; ll. in Ä., A., Bzl., fast unl. in PAe. u. Lg. Wird durch Erhitzen über ihren F. in *3-Methyl-5-chlorpyrazol* u. *Acrylsäure* gespalten; C₈H₈N₂Cl·CO₂NH₄: weiße Prismen, aus A., die 1 Mol. A. enthalten, das nicht ohne Verlust an NH₃ abgegeben wird; C₇H₈N₂ClO₂Na; Nadeln, aus W.; (C₆H₅N₂Cl·CO₂)₂Ba + 3H₂O: weiße Blättchen, aus W., l. in A. — *Jodmethylat*: B. im Rohr bei 100°; Prismen, F. 142°. — *Jodmethylat des Äthylesters*: F. 136°. — Die Jodalkylate geben mit Silberoxyd keine Pyrine. — *3-Methyl-4-brom-5-chlorpyrazol-1-propionsäure*, B. aus der S. in Eg. mit Br; weiße Krystalle, aus Bzl., F. 113°.

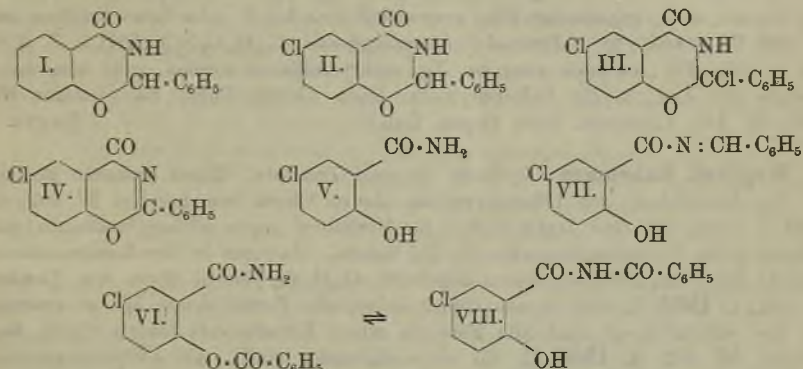
3-Methyl-5-chlorpyrazol-1-essigsäure, B. ebenso mit monochloressigsäurem Äthyl; weiße Nadeln, aus W., F. 199°; sd. bei höherer Temp. unzers.; zll. in W., A., etwas schwerer in Ä.; C₈H₈N₂Cl·CO₂NH₄ krystallisiert mit 1 Mol. A., das es an der Luft verliert, das Na-Salz mit 2½ Mol. W., das Ba-Salz mit 5H₂O. — *Jodmethylat*, C₈H₇N₂O₂Cl, CH₃J: F. 156°; gibt mit Silberoxyd eine halogenfreie, ölige Verb., die die Rkk. des Antipyrins zeigte, aber nicht analysenrein erhalten werden konnte. Das *Jodmethylat des Äthylesters* schm. bei 130°. — *3-Methyl-4-brom-5-chlorpyrazol-essigsäure*: Blättchen, aus Bzl., F. 197°. — *3-Methyl-5-chlorpyrazol-1-carbonsäureäthylester*, B. aus dem 3-Methylchlorpyrazol in Bzl. mit Na u. chlorkohlensaurem Äthyl durch Erhitzen am Rückflußkühler; farbloses Öl, Kp.₁₈ 127°; wird durch wss. Alkali leicht verseift; beim Versetzen solcher Lsg. mit HCl zerfällt die freie S. in CO₂ u. Methylchlorpyrazol. — *3-Phenyl-5-chlorpyrazol-1-essigsäure*, B. aus 3-Phenyl-5-chlorpyrazol und Chloressigester; weiße Nadeln, aus W., F. 166°, ll. in h. W. und A. C₁₀H₈N₂ClCO₂Na + 4½H₂O: Blättchen; Ba-Salz + 7H₂O: weiße Prismen. — Die durch Ersatz des H-Atoms in 4-Stellung durch Br entstehende Verbindung C₁₀H₇N₂ClBrCOOH bildet weiße Nadeln, F. 169°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2116 bis 2120. 23/7. [21/6.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

Martin Freund, *Über die Bildung von Pyren aus Thebain*. Vf. weist darauf hin, daß er nicht nur durch Dest. über Zn-Staub *Thebenol* in *Pyren* übergeführt hat, was Vf. mit SPEYER neuerdings (vgl. Sitzung der Frankfurter Chem. Ges. vom 4/11. 1906; Chem.-Ztg. 30. 1207) bestätigen konnte, sondern auch auf nassem Wege, nämlich durch Erhitzen von *Thebenol* mit HJ und P (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1363 und 1383; C. 97. II. 314), was PSCHORR (LIEBIGS Ann. 373. 51; C. 1910. I. 2112) übersehen hat. Gerade hierauf gestützt, hat Vf. niemals an den

naben Beziehungen des Pyrens zum Thebenol, bezw. Thebain gezweifelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2128—30. 23/7. [28/6.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. d. Phys. Vereins und der Akad.)
BUSCH.

Arthur Walsh Titherley und Ernest Chislett Hughes, *6-Chlor-2-phenyl-1,3-benzoxazin-4-on und verwandte Derivate*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 200; C. 1910. I. 1263.) Bei der Einw. von Chlor auf 2-Phenyl-dihydro-1,3-benzoxazin-4-on (I.) entsteht zuerst 6-Chlor-2-phenyl-dihydro-1,3-benzoxazin-4-on (II.), das weiter in III. verwandelt wird, das aber sofort in HCl und 6-Chlor-2-phenyl-1,3-benzoxazin-4-on (IV.) zerfällt. Die Stellung des Cl in den beiden Verbb. (II., IV.) folgt aus der B. von 5-Chlorsalicylamid (V.) bei der alkal. Hydrolyse, das sich mit Benzaldehyd wieder zu II. kondensiert, während O-Benzoyl-5-chlorsalicylamid (VI.) durch HCl in IV. verwandelt wird, das auch aus 5-Chlorsalicylsäurephenylester und Phenylbenzamidin erhalten wird und bei der Reduktion II. ergibt. Pyridin u. Alkali spalten II. zum *syn*-Benzal-5-chlorsalicylamid (VII.) auf, das in der Hitze wieder in II. übergeht; dagegen entsteht bei der Spaltung von IV. N-Benzoyl-5-chlorsalicylamid (VIII.), das sich in umkehrbarer Rk. in VI. umlagert.

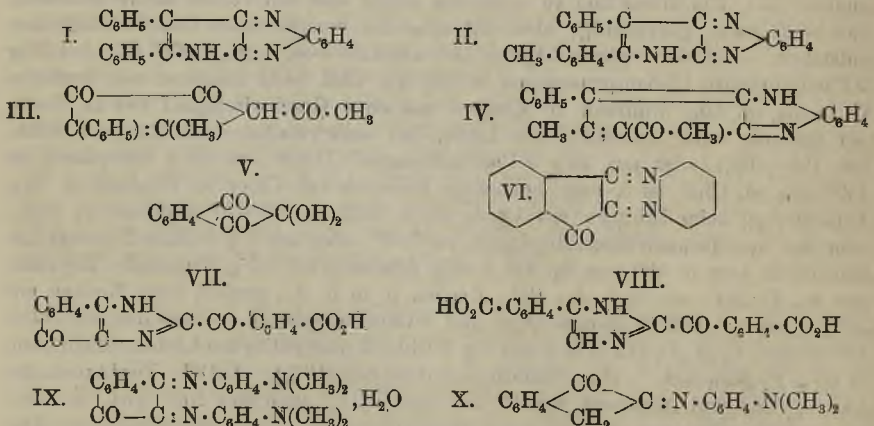


Experimentelles. Bei der Darst. von II. und IV. aus I. ist zu beachten, daß die Isolierung dieser Körper nur gelingt, wenn jeder möglichst frei vom anderen ist. Um dieses Ziel zu erreichen, macht man mit Vorteil davon Gebrauch, daß beide zwar gleichzeitig, aber mit erheblich verschiedenen Geschwindigkeiten entstehen. — 6-Chlor-2-phenyl-dihydro-1,3-benzoxazin-4-on, C₁₄H₁₀O₂NCl (II.), aus 20 g 2-Phenyl-dihydro-1,3-benzoxazin-4-on in 200 cem Chlf. beim Einleiten von trockenem Cl in die sd. Lsg. während 20 Minuten mit einer Geschwindigkeit von ca. 6 cem per Sekunde unter Ausschluß von Licht; das auskrystallisierende Rohprod. schm. bei 195—200°; oder aus 20 g 5-Chlorsalicylamid (Darst. aus 50 g Salicylamid in 1500 cem sd. Chlf. bei 1-stdg., schnellem Einleiten von Chlor im Dunkeln) u. 50 g Benzaldehyd beim Erhitzen mit 1 cem alkoh. HCl auf 60—70° während ½ Stde.; oder aus *syn*-Benzal-5-chlorsalicylamid bei 150°; oder aus 1 g 6-Chlor-2-phenyl-1,3-benzoxazin-4-on in 100 cem Eg. bei 1-stdg. Schütteln mit 1,5 g Zinkstaub; Krystalle aus A., F. 214°, wl. in k. A., Bzl., Aceton, ll. in h. A.; zerfällt beim Kochen mit 10%_{ig.} wss. Alkali in Benzaldehyd und 5-Chlorsalicylamid. — *syn*-Benzal-5-chlorsalicylamid, C₁₄H₁₀O₂NCl (VII.), aus 5 g 6-Chlor-2-phenyl-dihydro-1,3-benzoxazin-4-on in 35 g Pyridin bei ½-stdg. Schütteln mit 40 cem 10%_{ig.} NaOH, Verdünnen der Lsg. auf 2 l und Ansäuern bei 0° mit verd. HCl, amorphes Nd., swl. in allen Solvenzien; schm. bei ca. 150° unter Rückbildung des Dihydrobenzoxazinons; dasselbe tritt beim Erhitzen mit A. ein.

6-Chlor-2-phenyl-1,3-benzoxazin-4-on, $C_{14}H_8O_2NCl$ (IV.), aus 10 g 2-Phenylidihydro-1,3-benzoxazin-4-on in 15 g Benzotrichlorid bei $\frac{1}{2}$ -stdg. schnellem Einleiten von Chlor (8—9 cem per Sek.) bei 110° im Dunkeln; oder aus 7 g 5-Chlorsalicylsäurephenylester und 5 g Phenylbenzamidin bei 4-stdg. Erhitzen auf 110° ; oder aus 1 g O-Benzoyl-5-chlorsalicylamid (s. unten) in 10 cem Anisol bei langsamem Einleiten von HCl während 3 Min. in die auf 150° ersetzte Lsg.; das durch Umkrystallisieren aus Bzl. gereinigte Prod. bildet Nadeln aus Aceton, F. 215° , zwl. in b. A., ll. in h. Bzl., h. Aceton, wl. in k., organischen Fll.; liefert beim Erhitzen mit A. und etwas HCl N-Benzoyl-5-chlorsalicylamid (s. unten); beim Erhitzen mit sehr verd. Alkali entsteht eine gelbe (Na-Salz des N-Benzoyl-5-chlorsalicylamids), sich schnell entfärbende Lsg., aus welcher SS. 5-Chlorsalicylamid, $C_7H_6O_2NCl$ (s. oben), Nadeln aus A., F. 224 — 225° , fällen; die Reduktion mit Zinkstaub u. Eg. führt zu 6-Chlor-2-phenylidihydro-1,3-benzoxazin (s. oben).

O-Benzoyl-5-chlorsalicylamid, $C_{14}H_{10}O_3NCl$ (VI.), aus 20 g 5-Chlorsalicylamid in 40 g trockenem Pyridin bei 3-stdg. Schütteln mit 20 g allmählich zugesetztem Benzoylchlorid bei -15° ; nach 1-stdg. Stehen bei -15° schüttelt man mit 100 cem Ä. u. wäscht die feste Abscheidung bei 0° mit verd. H_2SO_4 ; farblose Nadeln aus Toluol, F. 153° , wl. in k., organischen Fll.; verwandelt sich bei F. oder beim Erhitzen mit A. oder W. schnell in N-Benzoyl-5-chlorsalicylamid, $C_{14}H_{10}O_3NCl$ (VIII.), F. 238° , swl. in allen Fll.; es kann zwar aus Eg. umkrystallisiert werden, geht aber beim Kochen der Lsg. in die O-Benzoylverb. über. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1368—81. Juli. Liverpool. Univ. Organ. Lab.) FRANZ.

Siegfried Ruhemann, *Cyclische Di- und Triketone*. Einen weiteren Beitrag für die Ähnlichkeit der Diketopyrroline (Journ. Chem. Soc. London 97. 462; C. 1910. I. 1620) mit dem Isatin liefert ihr Verhalten gegen o-Phenylendiamin, mit dem sie gelbe Pyrrolinophenazine (I., II.) liefern. Dagegen ist das Kondensationsprodukt des roten Diketoacyclopentenderivats, $C_{14}H_{12}O_8$ (Journ. Chem. Soc. London 95. 984; C. 1909. II. 434) [dessen früher aufgestellte Formel durch III. zu ersetzen ist, der entsprechend auch die Formeln seiner Ketoderivate (Journ. Chem. Soc. London 89. 682; C. 1906. II. 45) zu modifizieren sind], mit o-Phenylendiamin purpurfarbig; diese Farbe läßt erkennen, daß das Diketoacetylphenylmethylecyclopenten in seiner tautomeren Form reagiert hat, so daß das Kondensationsprod. die Formel IV. hat. Bei einem Vers., aus α -Hydrindon nach SACHS und BARSCHALL



(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3047; C. 1901. II. 1044) ein Diketon darzustellen,

wurde statt dessen Triketohydrinden (V.) erhalten, das von der als Triketohydrinden beschriebenen Verb. KAUFMANN'S (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 387; C. 97. I. 651) verschieden ist. Dieses Triketon liefert mit *o*-Phenylendiamin Ketohydrindenophenazin (VI.); durch NH_3 wird es in eine Verb. $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ verwandelt, die als 2-*o*-Carboxybenzoylindonoglyoxalin (VII.) aufgefaßt werden kann, dessen B. nur die Voraussetzung nötig hat, daß das Triketon zu Phenylglyoxal-*o*-carbonsäure aufgespalten wird, die sich wie Phenylglyoxal (PINNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4134; C. 1903. I. 294) mit NH_3 zu einem Glyoxalin (VIII) kondensiert, das bei Austritt von W. in VII. übergeht. Für eine solche Aufspaltung spricht auch das Reduktionsvermögen des Triketohydrindens.

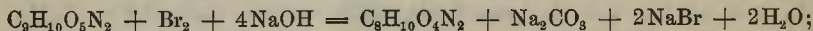
Experimentelles. *Diphenylpyrrolinophenazin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (I.), aus Diketodiphenylpyrrolin und *o*-Phenylendiamin beim Digerieren mit verd. Essigsäure, gelbe Nadeln aus A., F. 240—241°, wl. in k. A.; die Lsg. in HCl ist rot, in konz. H_2SO_4 purpurn. — *Phenyl-p-tolylpyrrolinophenazin*, $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3$ (II.), aus Diketophenyl-p-tolylpyrrolin und *o*-Phenylendiamin in konz. Essigsäure, gelbe Nadeln aus A., F. 258°, wl. in sd. A. — *Isophenylmethylacetylcyclopentenphenazin*, $\text{C}_{25}\text{H}_{16}\text{ON}_3$ (IV.), aus 1 g 2,3-Diketo-1-acetyl-4-phenyl-5-methylcyclopenten (III.) in h. A. -u. 0,5 g *o*-Phenylendiamin, purpurne Nadeln aus Eg., F. 250°, nach dem Erweichen bei 245°, fast unl. in A., l. in sd. Eg., l. in k. konz. H_2SO_4 , HCl. — Verb. $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S} = \text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$, aus 0,5 g 2,3-Diketo-1-acetyl-4-phenyl-5-methylcyclopenten in A. und 0,3 g Phenylmercaptan, gelbe Prismen aus verd. A., F. 130°, nach dem Erweichen bei 125°; zerfällt leicht in die Komponenten.

2,3-bis(*p*-Dimethylaminoanilo)- α -hydrindonhydrat, $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4$ (IX.), aus 6 g α -Hydrindon und 24 g Nitrosodimethylanilin in je 50 ccm A. in Ggw. von wenig alkoh. KOH bei 0°; man läßt 1 Tag bei gewöhnlicher Temp. stehen u. filtriert ab; grüne Prismen aus Spiritus, F. 174° (Zers.), wl. in A., zl. in sd. Bzl., ll. in Eg. mit blauer Farbe, die schnell in Gelb u. schließlich beim Erwärmen in Rotviolett übergeht; aus seiner Mutterlauge scheidet sich beim längeren Stehen eine gelblich rote Substanz in geringer Menge ab, die vielleicht *p*-Dimethylaminoanil- α -hydrindon, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ (X.), dunkelrote Krystalle mit blaugrünem Glanz aus A., F. 238°, ist. — *Triketohydrindenhydrat*, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ (V.), aus Verb. $\text{C}_{25}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_4$ (IX.) beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 ; man isoliert das Prod. durch sehr häufiges Ausäthern; farblose Prismen aus W., die bei 125° rot werden, bei 139° aufschäumen und bei 239—240° unter Zers. schm.; färbt die Haut rot; reduziert FEHLING'SCHE Lsg. und ammoniakalische Ag-Lösung; liefert mit Anilin eine sehr wenig beständige Substanz. — 2-*o*-Carboxybenzoylindonoglyoxalin, $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2$ (VII.), aus Triketohydrinden beim Auflösen in verd. NH_3 und Ansäuern der Lsg. nach einiger Zeit mit verd. HCl, rote Prismen aus A., F. oberhalb 330° nach dem Gelbwerden bei ca. 245°, unl. in W., wl. in Ä., ll. in h. Eg., l. in NH_3 , KOH, Na_2CO_3 zu rotvioletter Lösung; $\text{Ag}_2\text{C}_{18}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, violetter Nd., unl. in W. — *Triketohydrindendiphenylhydrazon*, $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{ON}_4$, orange Nadeln aus A., F. 207—208°. — *Disemicarbazon*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_6$, mkr. gelbe Nadeln aus W., F. 208° (Gasentw.) nach dem Dunkelwerden bei 175°, wl. in W., A. — *Trioxim*, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$, amorphes Pulver aus W. oder A., F. 174° (Gasentw.), wurde nicht rein erhalten, die Lsg. in KOH ist rot. — *Ketohydrindenophenazin*, $\text{C}_{18}\text{H}_8\text{ON}_2$ (VI.), aus Triketohydrindenhydrat und *o*-Phenylendiamin in h. verd. Essigsäure, gelbe Prismen aus A., F. 218—219°, wl. in k. A. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1438—49. Juli. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

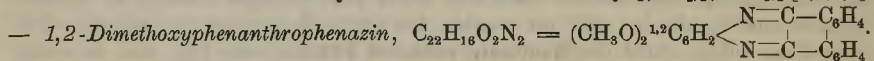
Ilie J. PISOVSKI, Über 1,2-Dimethoxyphenanthrophenazin. Acetvanillin, B. nach dem etwas modifizierten Verf. von PSCHORR u. SUMULEANU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 3405; C. 1900. I. 121) durch Versetzen von Vanillin in der ber. Menge $\frac{1}{2}$ -n. KOH mit Essigsäureanhydrid; während Vanillin in wss. oder verd. essig-

saurer Lsg. mit Bromwasser je nach der Konzentration eine rote Färbung oder einen Nd. gibt, geben die Acet- u. Methylverb. des Vanillins diese Rk. nicht. — *v(o)-Nitroacetvanillin*. B. mit 2½ Tln. rauchender HNO₃ bei 0—15°; ist farblos. — *v(o)-Nitroveratrum säurealdehyd*, C₉H₆O₅N = C₆H₂(CHO)(NO₂)(OCH₃)₂[1,2,3,4]. B. aus 1 Mol. *v(o)-Nitrovanillin* mit 1 Mol. Ätznatron und 1,7 Mol. Dimethylsulfat, zuletzt auf dem Wasserbade; Nadeln, F. 63°. — *v(o)-Nitroveratrum säure*, C₉H₆O₆N. B. aus dem Aldehyd in Aceton mit wss. Permanganatlsg. bei Wasserbadtemp.; farblose Nadeln, aus W., F. 203°; 1 g ist l. in 250 g sd. W., daraus scheiden sich bei 16° 0,75 g wieder aus. — *v(o)-Nitroveratroylchlorid*, C₉H₆O₆NCl. B. aus der S. in CS₂ mit PCl₅, zuletzt auf dem Wasserbade; zu Drusen vereinigte Nadeln, aus Toluol, F. 73°; fast unl. in Lg., wl. in Bzl., Ä., ll. in CS₂, Toluol, Xylol; wird von W. leicht angegriffen. — *v(o)-Nitroveratrum säureamid*, C₉H₁₀O₆N₂. B. aus dem Chlorid in CS₂ mit 20%ig. Ammoniak; farblose Nadeln, aus Toluol, trimetrische Tafeln, aus W., F. 172°; wl. in k. W., leichter in h., fast unl. in Ä., Essigäther, Chlf., CS₂, wl. in Bzl., etwas leichter in Toluol, Xylol; ist sehr beständig gegen Verseifungsmittel, selbst gegen alkoh. Kali.

v(o)-Nitroaminoveratrol, C₈H₁₀O₄N₂ = C₆H₂(NH₂)(NO₂)(OCH₃)₂[1,2,3,4]. B. aus dem Amid mit 15%ig. NaOH und genau 2 Tln. Br bei 40° nach der Gleichung:



rote, lanzettförmige Nadeln, aus verd. A., F. 74°; die Krystalle zeigen grünen Dichroismus; wl. in Lg. und PAe., swl. in k. W., mehr in h., ll. in den anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln. — *v(o)-Diaminoveratrol*, C₈H₁₀O₂N₂ = C₆H₂(NH₂)₂(OCH₃)₂[1,2,3,4]. B. aus dem Nitroaminoveratrol beim Eintragen in ein Gemisch von Essigsäure (1 : 9) und Eisen bei Siedetemp.; Blättchen, aus Bzl., F. 97°; sl. in h. W., A., Bzl., Toluol, Aceton, wl. in Ä., fast unl. in Lg. Die reine Base ist sehr beständig u. zeigt nach mehr als 5 Monaten nur einen schwach violetten Reflex; die Lsgg. nehmen an der Luft eine braunrote Farbe an; die halogenwasserstoffsäuren Salze (Nadeln) sind in W. mit kirschroter bis rotvioletter Farbe l. Da es sich von dem von MOUREU (C. r. d. l'Acad. des sciences 125. 32; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 17. 816; C. 97. II. 421. 800) dargestellten o-Veratrylendiamin unterscheidet, folgt für dieses, bezw. für das *Dinitroveratrol* die symm. Konstitutionsformel C₈H₂(NH₂)₂(OCH₃)₂[1,2,4,5].



B. aus Phenanthrenchinon in Eg. und Eintragen von *v(o)-Diaminoveratrol* in A. in seine h. Lsg.; gelbe Nadeln, aus Eg., F. 174—175°; l. in Bzl., Toluol, Chlf., wl. in A. Die verd. Lsgg. zeigen grüne Fluorescenz; die Lsg. in konz. H₂SO₄ ist blauviolett; gibt mit HCl und HBr fleischrot gefärbte Salze, die durch W. zersetzt werden; das jodwasserstoffsäure Salz ist braunschwarz und wird auch durch W. zers.; die saure, alkoh. Lsg. gibt, mit Zn-Staub gekocht, eine rotviolette Lsg., die wahrscheinlich die Dihydrobase enthält; nach dem Filtrieren vom Zn-Staub oxydiert sich die Lsg. wieder. Beim Verseifen wird die Substanz weitgehend zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2137—44. 23/7. [29/6.] Mühlhausen u. Genf.) BUSCH.

T. Brailsford Robertson, *Untersuchungen über die Elektrochemie der Proteine. I. Die Dissoziation von Kaliumcaseinat in Lösungen verschiedener Alkalität.* (Vgl. S. 745.) Zur Aufklärung des Dissoziationszustandes von Caseinsalzlsgg. hat der Vf. die Leitfähigkeitsverminderung gemessen, die eine Lsg. von KOH beim Auflösen zur Neutralisation ungenügender Mengen von Casein erfährt, und außerdem die Verminderung der OH⁻-Ionen aus der EMK. einer Wasserstoffelektrode bestimmt. Die Verss. wurden bei 30° ausgeführt u. die Konzentrationen von KOH u. Casein weitgehend variiert. Durch die Kombination der Leitfähigkeits- und Potential-

messungen konnte bei bekannten Anfangskonzentrationen die *Äquivalentleitfähigkeit* des Kaliumcaseinates berechnet werden. Es ergab sich, daß diese mit wachsender Verdünnung stark ansteigt. Das Basenbindungsvermögen des Caseins wächst mit steigendem Gehalt der Lsg. an freiem Alkali, so daß man schließen muß, daß entweder bei Sättigung der Lsg. mit Casein nicht alle Carboxylgruppen wirksam sind, oder daß in diesem Falle eine Polymerisation der Caseinmolekeln unter Wasseraustritt stattfindet.

Die Äquivalentleitfähigkeit des Kaliumcaseinats ist von einem Gehalt der Lsg. an Kaliumchlorid unabhängig. Mithin kann die Dissoziation dieses Salzes nicht zu freien K⁺-Ionen führen, da deren Konzentration durch das gleichionige Chlorid zurückgedrängt werden müßte, sondern es müssen komplexe Ionen bei der Dissoziation entstehen. Die Zahl dieser Ionen muß größer sein als die Zahl der KOH-Molekeln, die bei der Neutralisation verbraucht werden. Denn die Leitfähigkeitsverminderung, die die KOH-Lsg. bei der Auflösung des Caseins erfährt, nimmt mit steigendem Gehalt an Casein nach einer empirischen Gleichung $\lambda = \alpha b_1 - \frac{\beta b_1^2}{C} - \gamma C$ (α, β, γ Konstanten, b_1 Anfangskonzentration des KOH, C %-Konzentration des Caseins) ab und wird schließlich Null, wenn die Lauge an Casein gesättigt ist. (Journ. of Physical Chem. 14. 528—68. Juni. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab. Univ. of California.) SACKUR.

A. Tian, *Über die Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Gelatine*. Trockene Gelatine und verd. Gelatinelsgg. scheinen nicht durch ultraviolette Strahlen beeinflusst zu werden. Dagegen wird Gelatinegallerte verflüssigt, bezw. bei Ggw. von genügend W. gelöst. Diese Wrkg. ist nicht etwa auf die durch die Hg-Lampe bewirkte Erwärmung zurückzuführen. Wirksam sind die Strahlen von Wellenlänge unter 3000 A.-E.; diese Strahlen gehören also demselben Teil des Spektrums an wie diejenigen, welche die Albumine koagulieren. Die beobachtete Einw. der ultravioletten Strahlen läßt verschiedene Anwendungen auf die Photographie zu (Darst. von Reliefklischees aus gewöhnlichen Klischees auf Gelatine etc.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 219—20. [18/7.*]) BUGGE.

Physiologische Chemie.

Rudolf Höber, *Fortschritte in den Beziehungen zwischen physikalischer Chemie und Physiologie. II. Die Beteiligung von Wasserstoff- und Hydroxylionen bei physiologischen Vorgängen*. Vf. bespricht die Methoden zur Best. der Ionenkonzentrationen und ihre neuere Anwendung in der Biochemie, ferner die in physiologischen Fll. ermittelten Rkk. durch numerische Feststellung der C_H - und C_{OH^-} -Werte. Daran anschließend wird die physiologische Bedeutung dieser Konzentrationen an Hand neuerer Arbeiten verschiedener Forscher erörtert und schließlich die physiologischen Mittel mitgeteilt, eine bestimmte H⁺-Konzentration inne zu halten. Die Arbeit schließt sich an die erste Übersicht (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 511; C. 1909. II. 996) an. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 681—86.) LÖB.

L. Prussia, *Über das Öl der Maulbeersamen*. Das Öl aus zwei verschiedenen Sorten Samen der Art *Morus alba* wurde untersucht. Die eine Sorte (I.) Samen, die mit Ä. extrahiert wurde, lieferte eine Ausbeute von 33%; die andere (II.), die einer starken Pressung unterworfen wurde, ergab 24% Öl. Das Maulbeeröl stellt eine dicke Fl. von goldgelber Farbe, schwachem Geruch und angenehm charakteristischem Geschmack dar. Es ist in A. von 95°, auch bei Siedetemperatur, unl.,

es ist l. in gleichem Vol. absol. A. bei einer Temp. von 39° und auch in gleichem Vol. Eg. bei 41°. Überhaupt ist es in allen bekannten Fettlösungsmitteln gut l. Das Öl ergibt nachstehende Farbreaktionen: nach HEYDENREICH Gelbfärbung; nach HAUCHECORNE orangefarbig (in der Kälte), braun (in der Wärme); nach BRULLÉ orangefarbig. Konstanten des Öles:

	des Öles		der Fettsäuren	
	I.	II.	I.	II.
D. ¹⁵	0,9260	0,9245	—	—
D. ¹⁰⁰ (bezogen auf W. von 15°)	0,8706	0,8692	0,8566	0,8544
F.	—	—	23,6—25°	22—23°
E.	—	—	20,8—21,2°	19,2—19,6°
Refraktometerzahl (ZEISZ) bei 40° . .	63,9	63,6	57,8	53,3
Wärmezahl im TORTELLISchen Thermoleometer	94,8	95,6	—	—
SZ.	20,1	28,2	—	194
VZ.	190,1	191,3	—	199,8
Jodzahl nach HÜBL	140,4	143,3	—	144,1
HEHNERSche Zahl	94,95	95,57	—	—
Jodzahl der flüssigen Fettsäuren (TORTELLI und RUGERI)	—	—	146,5	159,9
REICHERT-MEISZLSche Zahl	0,35	0,1	—	—
Flüssige Fettsäuren	—	—	79,4%	80,6%
Feste Fettsäuren	—	—	20,6%	19,4%
Mittleres Mol.-Gew. d. unl. Fettsäuren	—	—	270,4	280,9

(Boll. Chim. Farm. **49**. 465—66. Juli; Chem.-Ztg. **34**. 830. 6/8. Verona. Zollab.)

HEIDUSCHKA.

P. Huber, *Über die Lebensdauer der Oxydationsenzyme in der Birnenfrucht*. W. KELHOFER (Landw. Jahrb. d. Schweiz **1908**. 371) hat festgestellt, daß wss., mit Chlf. konservierte *Oxydaselösungen* aus jungen Birnenfrüchten ihre Fähigkeit, Guajactinktur zu bläuen, unter günstigen Umständen mehr als 2 Jahre beibehalten können. Aus einem von demselben Autor vorbereiteten Vers. geht nun hervor, daß auch die gerbstoffoxydierende Fähigkeit der unl. Fruchtenzyme sich mehrere Jahre sozusagen unverändert erhalten kann. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 393—94. 25/6. Wädenswil. Versuchsanstalt.)

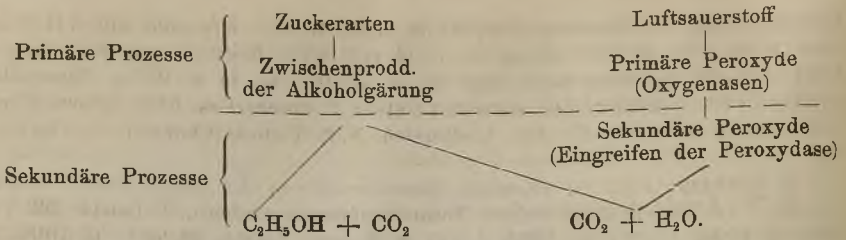
HEIDUSCHKA.

Bernard Cracroft Aston, *Die Alkaloide der Pukatea*. Die Rinde der Pukatea (*Laurelia novae Zealandiae*) enthält drei Alkaloide, zu deren Isolierung man die zerkleinerte Rinde wiederholt mit 0,5%ig. alkoh. Essigsäure extrahiert. Nach dem Verdampfen des A. verd. man die zurückbleibende saure Lsg. mit W. und zieht diese nach dem Filtrieren mit Chlf. aus; beim Verreiben des Rückstandes der chloroformischen Lsg. mit k. A. krystallisiert Pukatein; aus der Lsg. des Rückstandes der alkoh. Mutterlauge in h. verd. H₂SO₄ krystallisiert Laureinsulfat; aus der mit Chlf. extrahierten essigsäuren Lsg. fällt NaOH amorphes Laurepukin. — Pukatein, C₁₇H₁₇O₃N, Krystalle aus A., F. 200° (unkorr.), unl. in W., wl. in PAe., l. in Chlf., sl. in Pyridin. 100 Tle. sd. A. lösen 4,17 Tle.; 100 Tle. A. lösen bei 17,5° 1,10 Tle. 100 Tle. sd. Ä. lösen 0,84 Tle. [α]_D¹⁵ = -220° (0,6 g in 100 cem der Lsg. in A.); enthält kein Methoxyl; zeigt eine Reihe von Farbrkk.; bildet mit SS. und Basen leicht hydrolysierbare Salze. — C₁₇H₁₇O₃N·HCl, Krystalle aus konz. HCl. — (C₁₇H₁₇O₃N)₂·H₂PtCl₆. — K·C₁₇H₁₆O₃N und Na·C₁₇H₁₆O₃N, krystallisieren aus der konz. Lsg. der Base nach Zusatz von festem Alkali. Nach Verss. von JOHN MALCOLM zeigt Pukateinhydrochlorid nur allgemein alkaloidische physio-

logische Wrkg. — *Laurelinsulfat*, $(C_{19}H_{21}O_3N)_2 \cdot H_2SO_4$, Krystalle mit $7H_2O$ aus verd. H_2SO_4 , F. ca. 105° (Zers.). — $C_{19}H_{21}O_3N \cdot HCl$, Krystalle aus Salzsäure. — $C_{19}H_{21}O_3N \cdot HNO_3$; diese Salze sind sl. in sd. W., wl. in k. W. — *Laurepukin*, $C_{19}H_{21}O_3N$ (?), gelblichweißes, amorphes Pulver, F. unscharf ca. 100° . (Journ. Chem. Soc. London 97. 1381—87. Juli. Wellington, N. Z. Victoria College.) FRANZ.

E. Schulze, *Über die chemische Zusammensetzung der Samen unserer Kulturpflanzen*. Im Anschluß an frühere Zusammenfassungen (Journ. f. Landw. 52. 1 u. 305; C. 1904. I. 1571 u. 1905. I. 117 u. Landw. Jahrb. 35. 621; C. 1906. II. 692. Vgl. auch Vf. u. GODER, Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 279; C. 1909. II. 1257) gibt Vf. einen Überblick über die Ergebnisse, die von ihm und seinen Mitarbeitern beim Studium der chemischen Zus. der Pflanzensamen erhalten wurden. In der Arbeit werden die Proteine, die nicht proteinartigen N-Verbb., die Bestandteile des Ätherextraktes, die in W. l. und die in W. unl. Kohlenhydrate, die organischen SS., die P-Verbb., die Aschenbestandteile, die bei der Unters. hauptsächlich angewandten Methoden, die quantitative Zus. der entschälten Samen, die Zus. des Embryos von Triticum vulgare und die Bestandteile der Samen- u. Fruchtschalen besprochen. (Landw. Vers.-Stat. 73. 35—170. 28/6. Zürich. Agrik.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) MACH.

S. Kostytschew, *Über den Vorgang der Zuckeroxydation bei der Pflanzenatmung*. Im Verfolg seiner Unters. über das Problem der Pflanzenatmung (vgl. z. B. Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 350; C. 1910. I. 2121) sucht Vf. die Kohlenhydratverbrennung in der Pflanze in folgender Weise experimentell zu behandeln. Die Oxydationsvorgänge in den Pflanzen werden im Anschluß an die Arbeiten von BACH (C. r. d. l'Acad. des sciences 124. 951; C. 97. I. 1196), ENGLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1090. 1109; C. 1900. I. 1153. 1154) und anderer Forscher als Systeme gekoppelter Rkk. aufgefaßt. Der molekulare O_2 wird danach von den in lebenden Pflanzengewebe vorhandenen Autoxydatoren unter B. von peroxyartigen Verbb. (primäre Peroxyde) aufgenommen. Außerdem kann das Oxydationspotential der pflanzlichen Peroxyde durch organische Induktoren, die *Peroxydasen*, erhöht werden. Jedoch ist das nicht immer der Fall. Die Peroxydasen haben meist keinen spezifischen Charakter, sondern aktivieren den O_2 aus pflanzlichen Peroxyden, ebenso wie den aus H_2O_2 . Bei der pflanzlichen Atmung erfolgt nun durch ein solches Oxydationssystem eine völlige Verbrennung des Zuckers, während die bisher in den Pflanzen aufgefundenen Oxydasen und Peroxydasen nicht im stande sind, Zucker anzugreifen. Vf. geht nun im Anschluß an frühere Beobachtungen über den Einfluß vergorener Zuckersgg. auf die Sauerstoffatmung lebender Weizenkeime (Biochem. Ztschr. 15. 164; 23. 137; C. 1909. I. 451; 1910. I. 457) von der Anschauung aus, daß zunächst intermediäre Prodd. der Alkoholgärung entstehen, welche unter Oxydationsbedingungen zu den Endprodd. der Atmung verbrannt werden. Deshalb untersucht er die Fragen: Sind in fermentativ vergorenen Zuckersgg. leicht oxydierbare Stoffe vorhanden, u. sind diese Stoffe durch die Einw. von Peroxydase zu den Endprodd. der Atmung oxydierbar? Beide Fragen konnten vom Vf. experimentell bejaht werden. Zur Darst. der Peroxydase dienten Weizenkeime. Durch vergleichende Verss. ergab sich, daß nur die Zwischenprodd. der Alkoholgärung unter B. bedeutender Menge von CO_2 oxydierbar sind. Hierdurch ist zum ersten Male ein oxydierendes Pflanzenferment erfolgreich für die Verbrennung der Prodd. des pflanzlichen Stoffwechsels angewandt worden. Den Verlauf der Zuckeratmung stellt Vf. in Anlehnung an PALLADIN (Biochem. Ztschr. 18. 151; C. 1909. II. 636) durch folgendes Schema dar:



Bezüglich experimenteller und weiterer Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 116—37. 7/7. [20/5.] Petersburg. Pflanzenphysiol. Lab. d. Univ.) LOB.

F. Kümmell, *Einfluß der Elektrizität auf die Pflanzen*. Zusammenfassung von darauf bezüglichen Arbeiten. (Pharmaz. Ztg. **55**. 668. 17/8.) KEMPE.

A. Windaus, *Über den Gehalt normaler und atheromatöser Aorten an Cholesterin und Cholesterinestern*. Mit der früher (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 113; C. 1910. I. 1752) beschriebenen Methode ergibt sich der Gehalt atheromatöser Aorten an Cholesterinester zu 1,053%, der Cholesteringehalt zu 0,741%, gegenüber 0,032%, bezw. 0,103% normaler Aorten. (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 174—76. 7/7. [8/6.] Freiburg i. Br. Med. Abt. des chem. Lab.) GUGGENHEIM.

E. Letsche, *Über das Verhalten von Hämoglobin gegen Hydrazin und die Frage nach dem Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffs*. Vorläufige Mitteilung. Bestände die Wrkg. des zur Entfernung von O aus Blutlsgg. verwendeten Hydrazins (Hydrat oder Sulfat) auf den Blutfarbstoff, wie HÜFNER annahm, in einer bloßen Reduktion, so müßte der spektrophotometrisch bestimmte Extinktionskoeffizient von 1,58 auf 0,76 fallen. In den Verss. des Vfs. zeigt sich eine geringere Abnahme. Diese ist abhängig von der Dauer des Stehens der mit Hydrazin versetzten Hämoglobinslg. u. von der Menge des zugesetzten Hydrazinhydrats. Die Wrkg. des Hydrazins auf Oxyhämoglobinslgg. besteht wahrscheinlich zum Teil in einer Reduktion, daneben setzen aber sofort noch andere Veränderungen ein. Auch Methämoglobin wird durch Hydrazin verändert. Es ist möglich, daß das durch Verwendung von Hydrazin zur „Reduktion“ von Hämoglobinslgg. bestimmte Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffs fehlerhaft ist. Durch Reduktion von alkal. Hämoglobinslg. mit Hydrazinhydrat gelingt es nicht, Hämochromogen zu erhalten, wie man es — ausgehend von Häm in alkal. Lsg. — gewinnen kann. Die Oxyhämoglobinslg. war nach 14-stdg. Einw. von Hydrazinhydrat grünlichgelb (Extinktionsquotient = 1,17), die Häminslg. blieb kirschrot (Quotient = 0,59). (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 177—91. 7/7. [8/6.] 503. [8/7.] Tübingen. Physiol. Chem. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Fr. Graetz, *Über biologische Eiweißdifferenzierung bei Mäusen und verschiedenen Rattenarten*. Mit Hilfe der modernen Eiweißdifferenzierungsmethoden — Präcipitation, Komplementbindung u. Anaphylaxie — lassen sich biologische Differenzen zwischen dem Serum von *Mus rattus* und *decumanus*, sowie weißer Ratte nicht feststellen. Das Komplementbindungs- und Präcipitationsverf. zeigt aber erhebliche Differenzen im biologischen Verhalten des Serums der weißen Maus und der genannten drei Rattenarten an. Durch das Überempfindlichkeitsphänomen gelingt es nicht, die Blutarten der genannten Tiere zu differenzieren. Die in beiden Serumarten vorhandenen gemeinsamen Eiweißgruppen bedingen eine gleichmäßige Auslösung des anaphylaktischen Phänomens. Im Präcipitationsvers. erscheint es zweckmäßig, zur

Differenzierung verschiedener Eiweißarten Antisera von nicht allzu hohem Titer zu verwenden. Die Anaphylaxie erweist sich als Eiweißdifferenzierungsverf. weniger brauchbar als Komplementbindung und Präcipitation, da sie infolge ihrer allzu großen Feinheit geringe Differenzen zwischen verschiedenen Eiweißarten zu verweisen imstande ist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 627—43. 27/7. [12/5.] Hamburg. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

H. W. Armit, *Überempfindlichkeit durch reines Eiereiweiß*. Das anaphylaktische Phänomen läßt sich leicht durch Eiereiweiß hervorrufen; letzteres hat vor dem Serum den Vorzug, daß die Rkk. durch eine einheitliche statt eine komplizierte Substanz bedingt werden. Die nach den Vorschriften von VAUGHANS durch alkoh. Natronlauge aus Eiklar gewonnenen Spaltungsprodd. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 2. 251; C. 1909. I. 1183) haben die anaphylaktisierenden und vergiftenden Eigenschaften fast ganz eingebüßt. Man muß schließen, daß alle Prozesse, die das Proteinmol. spalten, die Eigenschaften des Proteins, Tiere überempfindlich zu machen u. überempfindliche Tiere zu töten, im Verhältnis zu dem Grade der Spaltung einbüßen. Das Reaktionsprod. des Eiereiweißes besitzt den Charakter eines Amboceptors; in vitro gewinnt eine Mischung von Eiereiweiß, Serum eines vorbehandelten Tieres und n. Serum toxische Eigenschaften, die Eiereiweiß allein nicht besitzt. Mit reinem Eiereiweiß lassen sich nur schwer Spuren von Präcipitin hervorrufen, und zwar nur dann, wenn alkoh. reagierende Lsgg. verwendet werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 703 bis 726. 13/8. [9/5.] London. Lester Inst. of prevent. Med.) PROSKAUER.

Hermann Pfeiffer und **Sadanori Mita**, *Zur Kenntnis der Eiweißanaphylaxie*. Der Verlust des Hämolysins eines artfremden Serums (von Rind und Pferd) durch Inaktivierung bei 57—60° beeinträchtigt weder sein Sensibilisierungsvermögen, noch sein Vermögen, toxisch auf vorbehandelte Tiere zu wirken. — Die Unterscheidung von Ratten- und Mäuseblut ist mit Hilfe des anaphylaktischen Temperatursturzes sehr wohl möglich. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 727—62. 13/8. [22/5.] Graz. Inst. f. gerichtl. Med. d. Univ.) PROSKAUER.

M. von Eisler und **J. Tsuru**, *Über den Zusammenhang zwischen Präcipitogen und Antikörper*. Die n. Antikörper werden genau so wie die des Immunsersums durch Versetzen des Serums mit Präcipitin teilweise unwirksam. Nicht jedes Präcipitin ist aber trotz deutlicher Niederschlagsbildung imstande, derartige Verluste an Antikörpern zu bewirken. Nur bei einem im Vergleiche zum Präcipitogen genügend reichlichen Zusatz von Präcipitin läßt sich die Erscheinung beobachten. Die Extraktion der Immunsersa mit Ä. hat keinen Einfluß darauf, dagegen dürfte der Verlust an Agglutinin in dem auf 60° erhitzten Serum geringer sein, als in dem nicht erhitzten. Präcipitine, die durch Injektion von auf 70° erhitztem Serum gewonnen wurden, sind ebenso gut, wie die mit n. Serum hergestellten befähigt, Agglutininverluste zu bewirken. Mit dem Hauptagglutinin wird auch gleichzeitig das Nebenagglutinin zum Verschwinden gebracht. — Bei einem Serum, in dem zwei verschiedene Antikörper nachweisbar sind, wird im allgemeinen bei beiden eine Abnahme durch Zusatz von Präcipitin bewirkt.

Die Verluste an Antikörpern, welche durch Versetzen der Sera mit Kohle, Kaolin und Kieselgur erzeugt werden, sind in mancher Richtung verschieden von den bei der Präcipitation beobachteten. Danach scheinen die durch Präcipitin verursachten Verluste an Antikörpern nicht auf reiner Adsorption zu beruhen. Man wird annehmen können, daß ein gewisser Zusammenhang zwischen den Antikörpern und dem Präcipitogen des Blutserums besteht, und daß die ersteren im

Serum an verschiedene Substrate gebunden sind. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 608—23. 27/7. [6/5.] Wien. Staatl. serotherap. Inst.)

PROSKAUER.

Simon Amiradžibi und Kaczynski, *Über die Beziehungen der Bakterienpräcipitine zu den Agglutininen*. (Vgl. auch FUKUHARA, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 2. 305; C. 1909. II. 45.) Die Ring- oder Schichtprobe mit niederwertigem, agglutinierendem Kaninchenserum ist, was den qualitativen Nachweis der Präcipitine bakteriellen Ursprungs anlangt, nicht einwandfrei, da auch heterologe Extrakte mit dieser Probe nach kurzer Zeit Ringe geben. In allen Seris, welche ausgesprochene Agglutinationseigenschaften besitzen, sind auch Präcipitine im Mischvers. nachweisbar. Die Behauptung GAETGENS, daß Bakterienpräcipitin u. Agglutinin verschieden sind, können Vff. nicht bestätigen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 6. 694—702. 13/8. [7/5.] Wien. Staatl. serotherap. Inst.)

PROSKAUER.

C. Tollens, *Über Glucuronsäure und Ätherschwefelsäuren im menschlichen Urin*. Mit der früher (TOLLENS, STERN, Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 39; C. 1910. I. 670) angewandten Glucuronsäurebestimmung wurden bei der Ermittlung des Mengenverhältnisses der Glucuronsäure zu den gleichzeitig ausgeschiedenen Ätherschwefelsäuren in normalen und pathologischen Fällen folgende Resultate erhalten. Der gesunde Mensch scheidet in der Regel mit 0,35 g täglich doppelt soviel Glucuronsäure aus als Ätherschwefelsäure mit 0,18 g im Mittel. Es kann aber auch sehr viel mehr Glucuronsäure täglich ausgeschieden werden, ohne daß dabei pathologische Verhältnisse vorliegen müssen, während die gleichzeitige Ätherschwefelsäuremenge gering ist. Per os eingeführtes Indol paart sich vorzugsweise mit Schwefelsäure, per os eingeführtes Phenol vorzugsweise mit Glucuronsäure. Ätherschwefelsäuren und Glucuronsäuren sinken und steigen parallel mit dem durch die Diät beeinflussten Sinken und Steigen der Eiweißfäulnis im Darne, meist, aber nicht immer, einander proportional, vermutlich je nach dem Verhältnis in dem bei der Darmfäulnis Phenole und indoxylbildende Substanzen entstehen.

Pathologischen Steigerungen der Ätherschwefelsäuren bei Peritonitis u. Enteritis tuberculosa kann eine Steigerung der Glucuronsäure parallel gehen. Bei Kresolvergiftungen werden gleichzeitig Glucuronsäure und H_2SO_4 in ausgedehntem Maße zur Entgiftung herbeigezogen, vorzüglich aber die Glucuronsäure, zu der die Phenole die größere Verwandtschaft haben. Daher ist meist die Bindung der giftigen Substanzen schon erfolgt, ebe die gesamte Schwefelsäure verbraucht war. In sehr schweren Fällen kann neben großen Glucuronsäuremengen die gesamte H_2SO_4 bis zum Verschwinden der Sulfat- H_2SO_4 als Ätherschwefelsäure ausgeschieden werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 138—54. 7/7. [1/6.] Kiel. Städt. Krankenhaus.)

GUGGENHEIM.

H. Otten und T. C. Galloway jun., *Die Beziehung des Pankreas zu den Blutdiastasen beim Hunde*. Es wurde die Konzentration des Blutes von Hunden an Diastasen vor u. nach Exstirpation der Bauchspeicheldrüse bestimmt, u. zwar wurden die Bestst. ausgeführt unmittelbar vor u. 1 Tag nach der Operation, und sodann in dreitägigen Zwischenräumen bis zum Eintritt des Todes des Tieres. Es zeigte sich, daß infolge der Entfernung des Pankreas die Konzentration der Diastasen zunächst wesentlich abnahm, um vom zweiten Tage an langsam wieder auf einen unter dem normalen liegenden Wert zu steigen, der etwa am achten Tag erreicht war und dann bis zum Tode des Tieres konstant blieb. Es scheint, daß das Pankreas eine wichtige Rolle bei Erzeugung oder Zerstörung der Diastasen spielt; doch können die Diastasen nicht ausschließlich im Pankreas gebildet werden. (Amer. Journ. Physiol. 26. 347—53. 1/8. Chicago. Physiolog. Univ.-Lab.) HENLE.

Ernst Masing, *Über das Verhalten der Nucleinsäure bei der Furchung des Seeigels*. JACQUES LOEB betrachtet eine *Synthese von Nuclein aus dem Lecithin des Cytoplasmas* als chemisches Korrelat für die morphologischen Veränderungen (Zunahme der Kernmasse) bei der Furchung des Eis. Diese Auffassung wurde geprüft durch quantitative Best. der Nucleinsäure und des Nuclein-P (in Ä., in 1%ig. HCl u. in 1%ig. NaOH unl. P) in unbefruchteten und befruchteten (Morulastadium) Seeigeleiern (*Arbacia pustulosa*). Die unbefruchteten Eier enthalten pro g = 0,1 g N 3,6 mg Nuclein-P, befruchtete ungefurchte 4,1 mg, gefurchte 3,9 bis 4,5 mg, ferner sowohl ungefurchte als gefurchte pro 0,1 g N 4,6 mg Purin-N, d. h. genau soviel als nach der BURIANSchen Formel der Spermanucleinsäure nötig ist, damit auf 2 Mol. P₂O₅ je 1 Mol. Adenin und Guanin kommen oder auf 4 P 10 Atome Purin-N. Aus den Verss. folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß das ungefurchte Seeigelei eine relativ bedeutende Menge Nucleinsäure enthält, u. zwar offenbar im Protoplasmateile. Aus diesem präformierten Vorrat stammt die Nucleinsäure der Furchungskerne. Eine Synthese von Nucleinsäure findet bei der Furchung nicht statt; diese prägnante sichtbare histologische Veränderung scheint nicht von entsprechenden chemischen Umsetzungen begleitet zu sein.

Experimentelles. Der Nuclein-P wurde in den mit A. abgetöteten Eiern nach NEUMANN bestimmt, nachdem der Phosphatid-P durch Extraktion mit A. u. mit Ä., der anorganische P durch Extraktion mit 1% HCl, und der Protein-P mit 1% NaOH entfernt war. Die Best. der Purinbasen erfolgte nach BURIAN u. HALL (Ztschr. f. physiol. Ch. 38. 336; C. 1903. II. 221). (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 161—73. 7/7. [4/6.] Neapel. Zool. Station, u. Heidelberg. Med. Klin.) GUGGENHEIM.

Gunnar Forssner, *Über die Einwirkung des Nahrungsfettes auf die Acetonkörperausscheidung. 2. Mitteilung*. Aus einer Zunahme der Acetonkörperausscheidung im Harn nach Fettzufuhr (vgl. 1. Mitteilung, Skand. Arch. f. Physiol. 22. 349; C. 1909. II. 1759) darf nur dann auf eine *B. von Acetonkörper aus Nahrungsfett* geschlossen werden, wenn diese Zunahme proportional zur zugeführten Menge Nahrungsfett erfolgt. Zur Entscheidung dieser Frage bestimmte Vf. in Selbstverss. die Ausscheidung von Acetonkörpern nach Zufuhr von 0, 40, 60 und 80 g Olivenöl. Die Verss. wurden derart ausgeführt, daß der „Glykogenvorrat (= Kohlenhydratbestand) des Körpers zur Zeit der Fettaufnahme immer gleich groß und während der Verwertung des Fettes im Körper nicht oder in gleicher Weise durch Muskelarbeit geändert wurde. Es ergab sich eine der zugeführten Fettmenge proportionale Mehrbildung von Acetonkörpern, die wahrscheinlich auf Prozessen beruht, welche die Assimilation des Fettes vermitteln. An einigen Versuchstagen zeigte sich trotz Zufuhr von Kohlenhydraten eine unverhältnismäßig schwere Acidose. Auch im nichtdiabetischen Organismus kann demnach bei Zufuhr und Ausnutzung erheblicher Kohlenhydratmengen eine schwere Acidose auftreten. (Skand. Arch. f. Physiol. 23. 305—25. 10/6. [27/1.] Stockholm. Physiol. Abteil. des Carolinischen med.-chirurg. Inst.) GUGGENHEIM.

Henri Labbé, *Beitrag zum Studium des Stickstoffwechsels*. Es gelang, in Selbstverss. innerhalb 6 Tagen ein anfängliches N-Gleichgewicht — erzielt durch 0,16 g N = 1 g Albumin pro Tag und pro kg Körpergewicht — auf die Hälfte zu reduzieren. In gleicher Weise wie die N-Ausscheidung nahm die Exkretion der organischen Harnbestandteile — speziell die Ausscheidung von *Kreatinin* — ab. Der Ammoniak-N blieb während der Versuchsperiode konstant. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 399—402. [1/8.*]) GUGGENHEIM.

Erik M. P. Widmark, *Untersuchungen über die chemischen Bedingungen für das Beibehalten der normalen Struktur der Zellen. 1. Mitteilung. Die Einwirkung*
XIV. 2.

verschiedener Erdalkalien auf das Gewicht der geöffneten Froschmuskeln. Um zu entscheiden, ob die von THUNBERG (Skand. Arch. f. Physiol. 23. 157; C. 1910. I. 1442) beobachtete atemhemmende Wrkg. der Erdalkalisalze zum Teil durch Entziehung von W. aus der Muskelsubstanz verursacht ist, bestimmt Vf. die *Einw. der Erdalkali- und Mg-Ionen auf das Gewicht der Muskelmasse*. Die Ca-, Sr- und Ba-Ionen hatten auf die geöffnete Froschmuskulzelle eine schrumpfende Einw., die ihr Maximum bei ziemlich schwachen Lsgg. — für CaCl_2 bei etwa 10 Millimol, für SrCl_2 bei 10—20 und für BaCl_2 bei 15—30 Millimol — erreicht (bei Behandlung von 3 g Muskelmasse mit 20 ccm der betreffenden Lsg.). Der Gewichtsverlust beträgt ca. 36% von dem Gewicht der NaCl-Probe. Äußerst schwache Lsgg. (bis 1 Millimol) von CaCl_2 und SrCl_2 haben eine gewichtsvermehrnde Einw. auf die Muskelzelle. Das MgCl_2 wirkt im Vergleich mit den Erdalkalisalzen wenig auf das Gewicht der Muskelzelle ein. (Skand. Arch. f. Physiol. 23. 421—30. 10/6. [20/3.] Lund. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

K. B. Lehmann, unter Mitwirkung von **Gundermann**, **Ottomar Stöhr** und **B. Kleiner**, *Quantitative Untersuchungen über die Aufnahme von Benzol durch Tier und Mensch*. Als Methode zur Best. des Benzols wandten Vf. die Absorption in hintereinander geschalteten Flaschen, die mit Watte oder Paraffinöl versehen und auf -15° gekühlt waren, an. Das mit einem Luftstrom aus dem Absorptionsmittel ausgetriebene Bzl. wurde nach LUNGE u. HARBECK (Ztschr. f. anorg. Ch. 16. 26; C. 98. I. 480) als Dinitrobenzol gewogen. In den Verss. wurden 648—1900 mg Bzl. vom Tier aufgenommen, die Ausscheidung nach Beendigung der Benzoleinatmung dauerte etwa 3—4 Stdn. Vom Kaninchen werden nicht mehr wie 63% des zugeführten Bzl. absorbiert, gegen ca. 80% beim Menschen. Dosen von ca. 16 mg Bzl. i. l. Einatmungsluft machen nicht nur leichte Reizerscheinungen in der Luftröhre, sondern sie erregen auch schon nach 10 Minuten Schwindel und Hitzegefühl. (Arch. f. Hyg. 72. 307—26. Juli. Würzburg. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

C. C. Guthrie und **A. H. Ryan**, *Über die angeblichen spezifisch anästhetischen Eigenschaften von Magnesiumsalzen*. Es wurde die Wrkg. der subcutanen Injektion von Mg-Salzen beim Frosch in der Weise untersucht, daß man die das rechte Bein versorgenden Blutgefäße abband, in den Rückenlymphsack 1—1,5 ccm einer gesättigten MgSO_4 -Lsg. injizierte und die direkte und indirekte Muskeleerregbarkeit durch den elektrischen Strom, sowie die Reflexerregbarkeit und die Rk. auf sensorische (thermische, elektrische, chemische und mechanische) Reizung der Haut prüfte. Einige analoge Verss. wurden auch an Säugetieren (Kaninchen, Hunden, Katzen u. Ratten) angestellt. Es zeigte sich, daß starke Magnesiumsalzlsgg. ähnlich wie Curare zunächst auf die Nervenendapparate der willkürlichen Muskulatur einwirken; es erfolgt zuerst Paralyse der distalen Skelettmuskeln und allmählich auch eine solche der respiratorischen Muskeln. Die Folge hiervon ist ein Zustand partieller Asphyxie, der mit Anästhesie verbunden sein kann. Spezifisch anästhetische Eigenschaften können aber den Magnesiumsalzen, entgegen den Angaben von MELTZER und AUER (Amer. Journ. Physiol. 14. 366; 15. 387; 23. 141; C. 1905. II. 1375; 1906. I. 1178; 1909. I. 569), nicht zugeschrieben werden. — Die direkte Einw. starker MgCl_2 - oder MgSO_4 -Lsgg. auf den Nerven hatte die Kontraktion der von dem Nerven versorgten Muskeln und eine Unterbrechung der Leitfähigkeit des Nerven zur Folge, welch letztere durch rasches Entfernen der Salzlsg. wieder rückgängig gemacht werden konnte; ebenso wie MgCl_2 wirkten andere Substanzen, wie NaCl, Na_2SO_4 , CaCl_2 u. Rohrzucker. (Amer. Journ. Physiol. 26. 329—46. 1/8. Washington u. Pittsburgh.) HENLE.

W. H. Olds jun., *Der Einfluß der Entfernung der Schilddrüse auf die Widerstandsfähigkeit von Ratten gegen Morphinvergiftung.* Nach HUNT soll Verfütterung von Schilddrüsensubstanz bei Ratten eine verminderte Widerstandsfähigkeit gegen Morphin zur Folge haben. Um festzustellen, ob umgekehrt eine verminderte Ausscheidung von Schilddrüsensekret im Körper der Ratte die Widerstandsfähigkeit des Tieres gegen Morphin steigern würde, exstirpierte man 23 weißen Ratten die Schilddrüse vollständig, injizierte 9—28 Tage später eine bestimmte Dosis Morphin und verglich die Widerstandsfähigkeit der Tiere gegenüber dieser Vergiftung mit der normaler Ratten. Die tödliche Dosis Morphin war in beiden Fällen die gleiche. (Amer. Journ. Physiol. **26**. 354—60. 1/8. Chicago. Physiolog. Univ.-Lab.)

HENLE.

Robert Müller, *Über die toxikologischen Wirkungen des Phosgens.* Vf. bespricht einige Fälle von Phosgenvergiftung und toxische Nebenwrgk. des Chloroforms durch Zers. im Körper. Verss. an Ratten ergaben, daß der Atemluft beigemengtes Phosgen das Respirationsepithel zerstört und sekundär fettige Degeneration der Nieren und des Herzmuskels bewirkt. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1489 bis 1492. 12/8. [14/6.] Elberfeld. Vortrag auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker. München. 1910.)

HÖHN.

E. Rost, *Kommen dem schwefligsauren Natrium außer Salzwirkungen noch spezifische Wirkungen auf den Eiweißumsatz des Hundes zu?* Das neutrale schweflige saure Natrium entfaltet bei einem ca. 30 kg schweren u. mit 30,6 g N gefütterten Hunde, dessen N-Umsatz bekannt war, in größeren Mengen (täglich 60 und 70 g; rund 1,0—1,2 g wasserfreies Salz pro kg Körpergewicht) keine spezifischen, sondern nur die in erster Linie den Neutralsalzen zukommenden, aber auch bei Natriumphosphat, -acetat u. -carbonat beobachteten u. beim Borax zu erkennenden Wrkkg. auf den Stoffumsatz. Dieser Einfluß äußert sich in einer N-Zurückhaltung, bezw. N-Sparung bei ausreichendem Wasserbestand des Organismus, andererseits in einer Steigerung der N-Ausfuhr bei Mangel an verfügbarem W., infolge der durch osmotische Vorgänge veranlaßten Entwässerung u. gleichzeitiger Eiweißschmelzung. Die vermehrte N-Ausfuhr nach den angewendeten Mengen Sulfit konnte durch Einführung großer Wassermengen herabgedrückt oder hintangehalten werden.

Die Salzwirkung scheint dem Sulfit beim Hunde in besonders ausgeprägtem Maße zuzukommen; in einer zweitägigen Periode ist es sogar möglich gewesen, ohne Zufuhr von weiteren Wassermengen nach selbst 60 g Sulfit (etwa 1 g wasserfreiem Salz pro kg Körpergewicht) diese N-Sparung in typischer Form zu erhalten.

Die beobachteten Stoffwechselwrkkg. dürften im wesentlichen dem Oxydationsprod. des Sulfits, dem Sulfat, zuzuschreiben sein. Den Stoffumsatz beeinflussende, für das Sulfat typische Darmwrkkg. haben sich allerdings nicht feststellen lassen, was mit der langsamen Oxydation des verfütterten Sulfits zu Sulfat im Zusammenhang stehen dürfte; selbst nach den größten verfütterten Gaben war der N- und der Wassergehalt des Kots nur unbedeutend erhöht.

Irgendwelche Störungen des Befindens und der Freßlust des Hundes oder Krankheits- oder Vergiftungserscheinungen sind während des Vers. nicht eingetreten, obwohl Mengen bis zu 70 g pro Tag dem Tier gegeben und während 26 Tage ihm im ganzen 415 g und im Laufe von weiteren 6 Tagen sogar 390 g Sulfit mit dem Futter verabreicht wurden. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **34**. 305—17. August.)

PROSKAUER.

Julius Schmid, *Der Abbau methylierter Xanthine.* Die an zerriebenen Hundeorganen (Blut, Leber, Niere, Milz, Lunge, Muskel) ausgeführten Verss. ergaben, daß an der Endmethylierung, bezw. dem totalen Abbau des Theophyllins u. damit wohl

auch der anderen mehrfach methylierten Xanthine alle Organe ungefähr im gleichen Maße beteiligt sind. An Rinderorganen (Leber, Darm, Lunge, Milz) konnte eine *B. von Harnsäure aus Theophyllin* nicht nachgewiesen werden. — Die Isolierung des Theophyllins aus dem entweißten Organbrei erfolgte mit der CuSO_4 -Methode als Na-Verb. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 155—60. 7/7. [2/6.] Breslau. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

L. Blum, *Über das Verhalten des p-Aminophenylalanins beim Alkaptonuriker*. Die nach Eingabe von Aminotyrosin (vgl. ABDERHALDEN, MASSINI, S. 585) beobachtete Steigerung des Reaktionsvermögens des Alkaptonurikerharns war vom Vf. nach Verabreichung von p-Aminophenylalanin an den Alkaptonuriker nicht konstatiert worden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 192—93. 7/7. [10/6.] Straßburg. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. S., *Zur Beurteilung der Desinfektionsmittel*. In einer größeren Arbeit (Lancet-Nr. Dez. 1909) wurde nachgewiesen, daß *Carbolsäure* bei nur mäßig erhöhter Temp. bedeutend an baktericider Kraft verliert. Dieser Verlust beträgt bereits bei Hochsommertemp. gegenüber gewöhnlicher Zimmertemp. 20%. Hieraus ist zu folgern, daß die übrigen phenolhaltigen Desinfektionsmittel ein analoges Verhalten zeigen. Entgegengesetzt verhalten sich andere, nicht der Phenolgruppe angehörende Präparate. So weist SCHNEIDER (Dtsch. med. Wochenschr. 1906. VI) darauf hin, daß sich die Wrkg. des *Lysoforms* bei erhöhter Temp. sprunghaft steigert und z. B. bei 37° ca. 6-mal so groß ist wie bei 17°. Bei Berücksichtigung dieser wichtigen Beobachtungen muß man zu einer vollkommen anderen Beurteilung der Desinfektionsmittel gelangen wie bisher. (Pharmaz. Ztg. 55. 618. 30/7.)

HEIDUSCHKA.

Grimmer, *Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Milchchemie und des Molkereiwesens im ersten Halbjahr 1910*. Zusammenfassende Besprechung neuer Arbeiten auf diesen Gebieten. (Vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 97; C. 1910. I. 1374.) (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 337—52. August.)

RÜHLE.

Otto Lindemann, *Einiges über ölige Butter*. Es wird darauf hingewiesen, daß neben den bisher erkannten, die Entstehung ölig schmeckender Butter bedingenden Ursachen, wie unreine Rahmsäuerung, auch eine übermäßig starke Bearbeitung des Milchfettes im Vorwärmer und Rahmpasteurisierung diesen Fehler hervorbringen kann, und gezeigt, welche Vorbeugungsmittel in diesem Falle anzuwenden sind. (Landw. Wochenschr. f. Schleswig-Holstein; Milch-Ztg. 39. 375—76. 6/8. Kiel.)

RÜHLE.

E. Richards Bolton und Cecil Revis, *Einige Analysen von Ghee*. Ghee ist geklärtes, öfters verfälschtes Fett von Milch des Büffels, öfters auch von der gewöhnlichen indischen Kuh, Ziege oder dem Schaf. Die Milch wird gleich nach dem Melken 1—3 Stdn. gekocht, nach dem Abkühlen mit saurer Milch geimpft u. nach dem Gerinnen unter Zusatz von h. W. gebuttert. Die Butter wird abgeschöpft, nachdem sie etwas ranzig geworden ist durch Erhitzen vom W. befreit, geklärt und noch warm in Krüge gefüllt. Im Mittel enthält:

	Fett	Protein	Lactose
Büffelmilch	5—10%	3,5—4,3%	4,5—5%
Milch der indischen Kuh	4—6%	3,1—3,5%	4,5—5%

Unverfälschtes Ghee ergab folgende Werte für: REICHERT-MEISZLSche Zahl

30,58, 30,42 u. 31,5; POLENSKESche Zahl 1,62, 2,42 u. 1,66; VZ. 228,8, 228,7 und 229,1; Refraktion (ZEISS) bei 40° 41,4, 41,4 u. 41,5; freie SS. als Ölsäure 3,68, 2,60 und 2,59%. Als Verfälschungsmittel dienen tierische und pflanzliche Fette, in Indien meist letztere. (The Analyst 35. 343—46. August. [1/6.*]) RÜHLE.

Edward Russell und T. R. Hodgson, *Die Zusammensetzung von Malzessig*. Analysen verschiedener Malzessigproben. Der Trockenrückstand schwankt wenig (von 1,47—3,15%) ist aber höher als der von Holzessig. Der Gehalt an S. beträgt 3,85—6,36%, die Asche 0,18—0,60%, sie ist höher als beim Holzessig. Der Gehalt an Phosphaten, die beim Holzessig völlig fehlen, beträgt 0,047—0,092%. Der Unterschied zwischen Malz- und Holzessig ist so offenbar, daß keine Gehaltsvorschriften nötig sind. In den Vereinigten Staaten von Nordamerika soll Malzessig nicht weniger enthalten als 4,0% Essigsäure, 2,0% Trockenrückstand, 0,2% Asche, 0,009% P₂O₅. Die Vf. fordern für Essigsäure nicht weniger als 3,5% u. für P₂O₅ nicht weniger als 0,05% (vgl. RATCLIFF, The Analyst 34. 517; C. 1910. I. 676). (The Analyst 35. 346—48. August. [1/6.*] Bristol. Städt. Lab.) RÜHLE.

H. Van der Waerden, *Salicylsäure als Konservierungsmittel*. Es wird auf die Gefahren gesundheitlicher Natur hingewiesen, welche die Verwendung von Salicylsäure als Konservierungsmittel für Fruchtsäfte mit sich bringt, u. es werden die Resultate der Unters. von 150 Mustern Himbeersaft und ähnlicher Prodd. mitgeteilt. (Pharmaceutisch Weekblad 47. 882—94. 13/8.) HENLE.

Carlo Formenti, *Über die Frage des Grünfärbens der Gemüse*. Vf. stellt folgende Fragen zur allgemeinen Beantwortung: a) Ist die Ggw. von Cu in Nahrungsmitteln im allgemeinen und in Gemüsekonserven im besonderen schädlich? b) Soll man mit dem Grünfärben der Gemüse mittels CuSO₄ fortfahren? c) Soll man ein absol. oder teilweises Verbot desselben verlangen? d) Ist ein Grünfärben der Gemüse überhaupt nützlich und nötig, wenn ja, läßt sich ein anderes unschädliches und praktisches Mittel hierfür finden? e) Ist es nicht besser, die Gemüse so zu verarbeiten und zu konservieren, wie sie sind, u. ihnen die Farbe zu lassen, die sie bei der Verarbeitung annehmen und den Konsumenten daran zu gewöhnen? — Vf. selbst ist gegen das Färben der Gemüse u. Konserven. (Boll. Chim. Farm. 49. 381—84; Staz. sperim. agrar. ital. 43. 441—47. Juni. Mailand. Städt. Lab.)

HEIDUSCHKA.

G. Lopriore, *Über die Anwendung des Kupfersulfats als Konservierungsmittel in der Nahrungsmittelkonservenindustrie*. Auf die Anfrage FORMENTIS hin (vgl. vorst. Ref.), macht Vf. darauf aufmerksam, daß infolge der Verwendung von Cu zur Bekämpfung der Kryptogamen sich dasselbe schon in Nahrungsmitteln wie Brot und Wein befindet. Da nun der Organismus auf diese Weise schon Cu aufnimmt, soll man die weitere Verwendung des Cu für Nahrungsmittel möglichst beschränken. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 447—48.)

HEIDUSCHKA.

Max Winkel, *Nährsalze und Nährsalzkafee*. Es wurden 10 verschiedene Handelssorten Nährsalzkafee untersucht. Die Ergebnisse waren folgende: Der Aschegehalt schwankte von 2,43—3,93; P₂O₅ 0,69—1,01; Sand 0,43—1; Extrakt 34,4—57,6; W. 9,22—17,42. Vergleicht man diese Zahlen mit dem Aschegehalt der Ingredienzien, die für jene Präparate verwendet werden: Zichorie 3,35; Eichel 2,18; Feige 2,92; Gerste 2,6; Kaffee 3,19, so sieht man nicht recht ein, mit welchem Recht sie den Namen „Nährsalzkafee“ tragen. sie bestehen weder aus Kaffee, noch enthalten sie — mit einer Ausnahme — Kaffee, noch haben sie endlich einen

höheren Salzgehalt als die bisher bekannten Kaffeesurrogate. (Apoth.-Ztg. 25. 541. 20/7. München.) HEIDUSCHKA.

Richard Windisch, *Beiträge zur Kenntnis des Aschen- und Sandgehaltes des Majorans*. Es wurde gefunden im Mittel für:

	Wasser %	Rohasche %	Sand %
Reine Ware (fast keine Stengel) (8 Proben)	12,05 (8,69—14,03)	11,42 (7,35—18,09)	2,84 (0,35—8,28)
Stengelhaltige Ware (7 Proben)	13,53 (10,05—18,31)	10,51 (10,03—11,82)	1,31 (0,50—1,88)
Weder Blätter noch Blüten enthaltende Ware, nur Stengel (11 Proben)	—	6,88 (5,04—10,43)	0,44 (0,04—0,98)
In Geschäften aufgekaufte Ware (22 Proben)	9,51 (7,26—11,97)	16,05 (9,74—25,78)	5,32 (1,48—14,87)

(Ztschr. f. Unters. Nahrsgs. u. Genußmittel 20. 86—90. 15/7. [14/5.] Keszthely. Agrikulturchem. Vers.-Stat. d. Kgl. ungar. landw. Akad.) RÜHLE.

Agrikulturchemie.

Wm. P. Headden, *Das Vorkommen von Arsenik im Boden, Pflanzen, Früchten und Tieren*. Die vielfache Verwendung von Arsenpräparaten zur Vertilgung von Ungeziefer in der Garten- und Landwirtschaft veranlaßte den Vf., die Angaben über das V. von Arsenik im Boden etc. einer Prüfung zu unterziehen. Es zeigte sich, daß Arsenik weiter und in größerer Menge verbreitet ist, als man bisher annahm.

Die Best. geschah im MARSHSchen App. Es enthielten Arsenik: Noch nicht kultiviert gewesener Boden (2,5—5 Teile pro Million, der darunter liegende Mergel sogar 4—15 Teile); Alfalfa und der Salzbusch (*Atriplex confertifolia*), die auf diesem Boden wachsen; der Boden von Obstgärten, die mit Arsen besprengt waren (10—20 mal mehr als unkultivierter Boden); Hafer, Kartoffeln, Äpfel und Birnen von besprengtem Boden; Fleisch, Nieren und wahrscheinlich auch die anderen Organe von Tieren, die mit Alfalfaheu von solchem Boden gefüttert waren; der Harn von Personen, die reichlich Äpfel von besprengtem Boden gegessen hatten. Das Arsen im Boden ist etwas l. in W., von besprengtem Boden etwa 0,68—1,345 Teile pro Million. (Proceedings of the Colorado scientific Society 1910. 345—60. [4/6.*] Sep. v. Vf.) KEMPE.

B. Hornberger, *Über die Humussäuren des Bleisandes und des Ortsteines*. (Vgl. A. MAYER, Landw. Vers.-Stat. 58. 161 u. 60. 475; C. 1903. II. 58. u. 1905. I. 287.) Vf. konnte bestätigen, daß die Ferrohumate leichter l. sind als Ferrihumate, und daß die Reduktion von Fe_2O_3 zu FeO durch Humussäuren leicht gelingt. Dagegen fand Vf., daß der C-Gehalt der von ihm aus *Bleisand* gewonnenen Humussäuren höher lag als bei den von MAYER dargestellten, und daß bei den aus *Ortstein* abgeschiedenen Humussäuren durch das Mitfällen von W.-haltigem Al_2O_3 ein zu niedriger C-Gehalt gefunden wird. Die SS. des Ortsteines sind teils reicher, teils ärmer an C, und im ganzen C-ärmer als die des Bleisandes. Eine Erniedrigung des C-Gehaltes der Bleisandhumussäuren durch Eisenchlorid konnte Vf. nicht feststellen; der abweichende Befund kann durch das Material oder die Art der Eisenchloridbehandlung verursacht sein.

Die MAYERSche Vorstellung der Ortsteinbildung braucht indessen nicht auf-

gegeben zu werden, nur ist es wahrscheinlicher, daß das Fe_2O_3 durch die SS. des Bleisandes reduziert, als Ferrosalz von Humussäuren (nicht Oxyhuminsäuren) in Lag. geht und unten zu schwerer l. Ferrihumat oxydiert wird, wobei die Oxydation des FeO , sowie die der Humussäure, letztere unter Verminderung des relativen C-Gehaltes, erst unten erfolgen würde. Auch hält Vf. es für wahrscheinlich, daß die Oxydation in der Ortsteinzone unter Mitwrkg. von Mikroorganismen erfolgt. (Landw. Vers.-Stat. 73. 221—33. 28/6. Münden.) MACH.

A. Baumann, *Geschichte der Humussäuren*. Die chemische Zus. der sogen. „natürlichen Humussäuren“ ist außerordentlich wechselnd und weist darauf hin, daß es keine bestimmte, als Humussäure zu bezeichnende, chemische Verb. gibt. Es liegen stets Gemenge von kolloidalen Zersetzungsprod. mit teilweise noch konservierten Pflanzenstoffen vor. Möglicherweise sind in gewissen Fällen auch wirkliche SS. in den Kolloidkomplex mit eingeschlossen. Das gewöhnlich als „Humussäure“ bezeichnete Fällungsprod. alkal. Bodensgg. mit Mineralsäuren ist im Boden in dieser Form nicht vorhanden, sondern ein Laboratoriumserzeugnis. Die meisten „sauren“ Eigenschaften der Humussäuren sind aber aus der Unters. dieses Laboratoriumsprod. bekannt geworden. Die bei Einw. von SS. u. Alkalien auf Kohlenhydrate und Eiweißkörper entstandenen „künstlichen Humussäuren“ sind ebenfalls Gemenge u. unter sich außerordentlich verschieden. Ihre chemische Zus. wechselt nach den Darstellungsbedingungen. Da die verschiedenen künstlichen Humussäuren sich durch bestimmte chemische Kennzeichen von den natürlichen unterscheiden lassen, so können sie den natürlichen nicht gleichgestellt werden, wenn auch ähnliche Stoffe im Boden entstehen mögen. Übereinstimmend sind die natürlichen und künstlichen Humussäuren Kolloide. Als Kolloideigenschaften sind zu nennen: Die hohe Wasserkapazität der frisch gefällten Substanz, das starke Schwinden beim Trocknen, ihre Reversibilität, die Koagulation durch SS., Salze, Gefrierenlassen u. den elektrischen Strom, die Erzeugung von sauren aus einfachen Carbonaten und Phosphaten und die Abspaltung von freier S. aus Metallsalzen, die B. gemengter Gele mit anderen Kolloiden, die Maskierung der Metalle und die B. von Adsorptionsverb. Für die Existenz freier Humussäuren im Hochmoor liegt kein bindender Beweis vor. Die Rk. gegen Lackmuspapier ist als solcher nicht aufzufassen. Salze bilden die sogen. „Humussäuren“ nicht, die Humate sind inkonstant zusammengesetzt und fallen beim Trocknen oder Gefrieren auseinander. Derartige Absorptionsverb. bilden die „Humussäuren“ aber auch mit SS. Von allen echten SS. unterscheiden sich die „Humussäuren“ grundlegend durch ihren völligen Mangel der Leitfähigkeit für den elektrischen Strom. (Vgl. STREMMER, Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 353; C. 1909. II. 1274.) (Mitt. d. Kgl. bayr. Moorkulturanstalt. Heft 3. 52—123; N. Jahrb. f. Mineral. 1910. I. 402—3. 16/7. Ref. STREMMER.) ETZOLD.

Th. Schloesing jr., *Über die Gewinnung von Nicotin durch die Tabakkultur*. Da die bisher als Nebenprod. gewonnene Nicotinmenge für den Verbrauch dieses Alkaloids als Insektenvertilgungsmittel nicht mehr ausreicht, hat Vf. versucht, durch eine besondere Kultur des Tabaks dessen Nicotiningehalt zu erhöhen, um event. die Produktion von Nicotin zu einem besonderen Industriezweig zu machen. Die in dieser Richtung angestellten Verss. haben indessen ergeben, daß die für die Nicotinbildung am günstigsten befundenen Kulturbedingungen sich nicht wesentlich von den gegenwärtig angewandten unterscheiden, so daß eine Zunahme der im übrigen keineswegs einträglichen Nicotiningewinnung kaum zu erwarten steht. (C. r. l. Acad. des sciences 151. 23—26. [4/7.*]) DÜSTERBEHN.

Max Breslauer, *Einige Zahlen über die für die Elektrokultur erforderliche Energie und Strommenge*. Die von einem Drahtnetzsystem auf ein 60000 qm großes Feld ausgestrahlte, den Drähten zugeführte positive Elektrizität — die negative wurde zur Erde abgeleitet — ließ sich mittels eines Drehspulampèremeters der Intensität nach messen, während die Spannung ungefähr mit Hilfe einer Funkenstrecke bestimmt wurde. Es ergab sich, daß bei der Versuchsanordnung des Vfs. eine etwa 10000-mal so große Elektrizitätsmenge der bestrahlten Fläche künstlich zugeführt wurde, als die Natur sie liefert, und zwar wurden während einer Vegetationsperiode $0,9 \times 10^{-5}$ Ampèrestunden erzeugt, während die meteorologische Beobachtung für ein ganzes Jahr nur 2×10^{-9} Ampèrestunden an natürlicher Elektrizitätsmenge ergab. Es müssen sich also in dieser Anordnung und bei diesen elektrischen Mengen wahrnehmbare Wrkgg. auf die Vegetation zeigen (Elektrochem. Ztschr. 16. 1; C. 1909. II. 1073), wenn sie überhaupt vorhanden sind. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 557—59. 15/7. [27/5.]) LÖB.

A. Kleemann, *Vergleichender Fütterungsversuch mit Schweinen über die Wirkung von Fleischmehl und Fischmehl*. Die geprüften Futtermittel haben sich sehr gut zur Deckung von mindestens 80—90% des Eiweißbedarfs wachsender Mast Schweine bewährt und wurden gern aufgenommen. Gleiche Mengen verdauliches Eiweiß und Stärkewert einerseits als Fleischmehl, andererseits als fettarmes und fettreiches Fischmehl verabreicht, ergaben bei sonst gleichem Grundfutter gleiche Körpergewichtszunahmen. Der dem Fleischmehl u. auch dem Grundfutter fehlende phosphorsaure Kalk konnte durch Zugabe von präzipitiertem Calciumphosphat vollständig gedeckt werden. Die Qualität von Fleisch und Speck wurde durch das Fischmehl nicht nachteilig beeinflußt. Bei den mit Fischmehl gefütterten Schweinen stellte sich entsprechend der höheren Jodzahl des Fischöles eine Erhöhung des Jodbindungsvermögens des Körperfettes ein, die bei dem Fischmehl mit 4,8% Fett größer war, als bei dem Fischmehl mit 2,1% Fett, und um so mehr zunahm, je fetter die mit Fischmehl gefütterten Schweine waren. (Landw. Vers.-Stat. 73. 187 bis 219. 28/6. Triesdorf.) MACH.

O. Kellner und R. Neumann, *Fütterungsversuche mit Schweinen über die Verdaulichkeit getrockneter Kartoffeln und des entfetteten Sojabohnenmehls*. Die verwendeten *Preßkartoffeln* werden nach einem Verf. von KOEHLMANN vom Fruchtwasser nach Möglichkeit befreit und dann bei Tempp. unter 100° getrocknet. Die aus frisch geernteten, normalen Kartoffeln hergestellten Trockenkartoffeln (I) waren leichter verdaulich als das aus gekeimten Knollen gewonnene Präparat (II). Die Verdaulichkeitskoeffizienten betragen für organische Substanz bei I 94,5, bei II 90,4, für die N-freien Extraktstoffe bei I 97,9, bei II 96,9, für die Rohfaser bei I 85,3, bei II 72,7.

Das entfettete Sojabohnenmehl mit 51,38% Rohprotein, 33,76% N-freien Extraktstoffen, 1,81% Fett, 6,31% Rohfaser u. 6,74% C- u. CO₂-freier Asche in der Trockensubstanz ergab die Verdaulichkeitskoeffizienten 90,5 für organische Substanz, 94,0 für Rohprotein, 92,4 für N-freie Extraktstoffe und 60,5 für Rohfaser. Die Preßrückstände der Sojabohnen gehören demnach zu den höchst verdaulichen Futterstoffen. (Landw. Vers.-Stat. 73. 235—40. 28/6. Möckern. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. V. Pirsson, *Ein künstlicher Lavastrom und seine sphärolithische Krystallisation*. Aus einem geborstenen Glasofen flossen 700000 Pfund grünes Flaschenglas

in eine Fallgrube und erstarrten dasebst. In dem Glas haben sich Sphärolithe von faserigem Diopsid ausgeschieden. Manche Stücke bilden echten künstlichen Obsidian, der lokal mit winzigen Wollastonitskeletten erfüllt ist. Durch seine Unterss. gelangt Vf. zu folgenden Ergebnissen: Sphärolithe können in einem wasserfreien Schmelzfuß durch rasche Abkühlung entstehen. Die sphärolithische Krystallisation scheint durch die Beziehung des Krystallhabitus zur Viscosität bedingt zu sein. Die Sphärolithe besitzen ein rasches Wachstum. Die braune Farbe, welche manche Sphärolithe im durchfallenden Licht aufweisen, ist eine Absorptionerscheinung. Obsidian kann künstlich aus reinem, klarem Glas entstehen, seine schwarze Farbe ist gleichfalls eine Absorptionerscheinung. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 97—114. Aug. Yale University, New Haven.) ETZOLD.

Richard Canaval, *Altersverschiedenheiten bei Mineralien der Kieslager*. Vf. gelangt zu folgenden allgemeinen Ergebnissen: Mit der Annahme, daß die Kieslager und die dieselben begleitenden Schiefergesteine durch Vermittlung h. Kieselsäuregallerten gebildet wurden, läßt sich die weitere Annahme verbinden, daß der fortschreitenden Abkühlung entsprechend die Ausscheidung der Mineralien stattfand. Da nun eine Lsg. als „eine außerordentlich feine Verteilung des festen Körpers in einer Fl.“ betrachtet werden kann, sind zur Bewirkung einer Lsg. zwei Arbeitsgrößen nötig: *A* eine die Kohäsion der festen Teilchen aufhebende und *B* eine die Verteilung dieser Teilchen vermittelnde. Da *B* auch jene Arbeit umfaßt, welche die Dissoziation erfordert, kann vermutet werden, daß die Ausscheidung der Mineralien in einer Gallerte durch die Größe *A* bestimmt wird, für welche sich unter Benutzung des KICKSchen Gesetzes der Ausdruck $A = h \cdot \frac{M}{nd}$ ergibt (*h* die Härte, *M* das Mol.-Gew., *n* die Anzahl der Atome im Molekül, *d* die Dichte). Werden behufs Vergleiches der S- mit den O-Verbb. bei der Best. von *n* je zwei O-Atome als 1 Atom gerechnet, so entsprechen die mit Hilfe dieses Ausdruckes für einzelne Mineralien berechneten Werte ziemlich gut dem beobachteten relativen Alter derselben. Abweichungen, wie z. B. beim Granat, können als Resultat von Unterkühlung gedeutet werden. Die Annahme über die *B*. der Kieslager und gewisser Gesteine aus Gallerte ermöglicht auch die Deutung anderer Erscheinungen: Den Aufbau der Kieslager aus linsenförmigen Körpern, die Schichtenbiegungen nächst den Linsen, die Ansammlung jüngerer Sulfide in den Ausspitzungen der Linsen, das Auftreten von grobkörnigem Kies am Liegenden und von Bleiglanz und Zinkblende am Hangenden, die Ätzfiguren auf Pyrit, das V. von Magnetit auf manchen Kieslagern, ferner gewisse Pressungerscheinungen und das Auftreten wenig veränderter C-haltiger Gesteinspartien in und neben krystallinisch gewordenen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 18. 181—208. Mai/Juni. Klagenfurt.) ETZOLD.

O. B. Böggild, *Struvit von Limfjorden*. Mehrere hundert Krystalle von 1 bis 5 cm Durchmesser und 1—5 mm Dicke sind bei Bohrungen in 10—35 m Tiefe aus einer marinen Schlammablagerung zutage gefördert worden, welche neben Schalen von Cardium und Mytilus reichlich organisches, besonders pflanzliches Material enthielt. D. 1,714—1,716. (Meddelelser fra Dansk geologisk Forening 1907. 8 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1910. I. 335—36. 16/7. Ref. SCHWANTKE.) ETZOLD.

Luigi Colomba, *Mineralogische und litologische Beobachtungen im Hochtal der Dora Riparia*. Albit, mkr. im unveränderten Kalk, dann in Drusen der Feldspatadern der Kontaktzonen, sowie als Einzelkrystalle im umgewandelten Kalk, bestand im Mittel aus 67,67 SiO₂, 20,60 Al₂O₃, 0,42 CaO und 11,08 Na₂O (mit Spuren von K₂O). — Der Dolomit bildet bei Beaume und Gebroulaz flächenreiche, glänzende

Krystalle auf Klüften im dichten Anhydrit, die Zus. des ersteren entspricht der Formel $10\text{CaCO}_3 \cdot 9\text{MgCO}_3$. (Rivista di Min. e Crist. **38**. 50 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1910**. I. 345—48. 16/7. Ref. BAUER.) ETZOLD.

H. Wölbling, *Zur Bildung von Eisenglanz. I.* Die Erklärung der B. von wasserfreiem Eisenoxyd aus Spateisen in der Natur ist schwer, da die Mitwirkung des W. nicht ausschließbar und an Antoxydation des bei etwa 300° in Magneteisen übergehenden Carbonates nicht zu denken ist. Das umwandelnde Agens kann demnach nur eine wss. Luftabsorption sein. Es entstünden so die Oxydhydrate, aus denen durch Entwässerung, aber bei Ggw. von W., das Oxyd hervorgehen müßte. Diese Anhydritisierung ist experimentell nicht bestätigt, ein analoger Vorgang aber ist durch VAN'T HOFF bei Gips und Anhydrit festgestellt worden. Danach ist die Entwässerung mittels angrenzender Phasen geringerer Wasserdampfension möglich. Da die Dampfspannungen der Eisenhydrate aber sehr klein sind, so ist zwar die B. wasserärmerer aus wasserreicheren Hydraten möglich, aber nicht die völlige Anhydritisierung der Nichtkolloide. Die B. von Eisenglanz aus Spateisen müßte demnach ohne den Umweg über stabile Hydrate vor sich gegangen sein, wogegen zahlreiche Beobachtungen sprechen. Nach MUCK sind zwei physikalisch verschiedene Klassen von Oxydhydraten vorhanden: die aus Oxydulhydraten entstandenen braunen u. die aus Ferrilsgg. gefällten roten. TOMMASI hat auch chemische Unterschiede der beiden Klassen festgestellt. Die aus Ferrilsgg. gefällten Hydrate werden nach HAMPE in durch Chlorcalcium trocken gehaltener Atmosphäre zu wasserfreiem Oxyd. Sie sind nach VAN BEMMELEN Kolloide. Die gelben Hydrate, entsprechend Brauneisenstein und Goethit, sind von VAN BEMMELEN mit Unrecht als Kolloide angesehen worden, da sie nach RUFF stabil sind. Doch konnte RUFF aus ihnen Eisenglanz bei Verss. unter hohem Druck nicht gewinnen, denn nach dem LE CHATELIERschen „Prinzip vom Zwange“ wirkt Druck bei einer Rk. stets auf B. des kleineren Molekularvolumens hin, in diesem Falle also auf Hydratbildung. Außerdem kommt Druck aus geologischen Gründen nicht in Betracht. Aus der Schwierigkeit hilft die Kolloidchemie. Die Kolloide von $x\text{Fe}_2\text{O}_3 + y\text{H}_2\text{O}$ nehmen schwammartig W. und Lsgg. auf oder geben sie ab, nach der Tension ihrer Umgebung. Die Wasserabgabe kann selbst bis zur Anhydridbildung fortschreiten, meist mit dem Erfolg, daß dann die Rk. nicht mehr reversibel ist. Für die natürlichen Verhältnisse kommt dann nur noch die Umwandlung des Geles in die krystallisierte Form mit ihren unberechenbaren Wechselfällen der Beschleunigung und Verzögerung in Betracht. Die eigentliche Krystallisation faßt Vf. im Sinne VON WEINMARNs als Umkrystallisation unter Vergrößerung der Korngröße auf (vgl. STREMMER, Ztschr. f. prakt. Geologie **18**. 18; C. **1910**. I. 1177). (Glückauf **45**. 1—5; N. Jahrb. f. Mineral. **1910**. I. 398—99. 16/7. Ref. STREMMER.) ETZOLD.

Otto Hauser, *Notiz, betreffend das Farbenspiel des Alexandrits.* Die Eigenschaft dieser Varietät des *Chrysoberylls*, im Tageslicht sattgrün, im künstlichen Licht kirschrot zu erscheinen, wird durch einen geringen Gehalt an *Chromoxyd* hervorgerufen, das zum Teil in kolloidaler fester Lsg., zum Teil als isomorphe Beimengung (Cr_2O_3 oder Chromit) vorhanden ist. Ganz allgemein erscheinen Chromisalzlgg., die das Cr_2O_3 zum Teil in echter, zum Teil in kolloidaler Lsg. enthalten, im künstlichen Licht rötlich, im Tageslicht grün. Die analoge Eigenschaft des „*synthetischen Alexandrits*“ (Substrat Korund) ist auf dieselbe Ursache zurückzuführen. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1464—65. 5/8. [21/4.]) HÖHN.

W. E. Ford, *Der Einfluß eines Alkaligehaltes im Beryll auf dessen optische Eigenschaften.* Vf. analysierte mehrere Beryllvorkommnisse und zog andere zum

Vergleich heran, es zeigt sich, daß durch das Eintreten von Alkalioxyden sowohl D. wie Refraktionsindices, schließlich auch die Doppelbrechung wachsen. Analysen: 1. Mesa Grande, 2. Pala (nur Alkalienbestimmung), 3. Madagaskar.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	BeO	Cs ₂ O	K ₂ O	Na ₂ O	Li ₂ O	Glühverl.	Summe	D.
1.	64,98	17,86	13,42	—	0,18	0,84	0,46	2,16	99,90	2,714
2.	—	—	—	0,57	0,28	1,59	1,33	—	—	2,785
3.	62,79	17,73	11,43	1,70	—	1,60	1,68	2,65	99,58	2,79.

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 128—30. Aug. Yale Univ. New Haven.)
ETZOLD.

Waldemar T. Schaller, *Ludwigit von Montana*. Das Mineral wurde bei Philipsburg in einem metamorphen Kalkstein, der außerdem Massen von Magnetit führt, gefunden, bildet dunkelgrüne oder fast schwarze, radiär struierte Sphärolithe u. enthält Einschlüsse von einem Olivinmineral (Forsterit) u. einem Carbonat (Magnesit oder Siderit). Für das reine Mineral ergab die Analyse die Zahlen unter 1., das ungarische V. lieferte die Werte unter 2. Zieht man bei letzterem so viel MgO ab als die CO₂ zur Magnesitbildung verlangt, so lautet die Formel FeO·Fe₂O₃·3MgO·B₂O₃. Für diese Formel enthält das Montanamineral zu wenig FeO, alle neuen Ludwigitvorkommnisse sollten daher sorgfältig chemisch darauf geprüft werden, ob sich unter ihnen vielleicht das bisher aus der Natur noch nicht bekannte eisenoxydfreie Magnesiumferriborat findet.

	FeO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	H ₂ O unter 100°
1.	7,27	33,78	37,37	2,27	16,94	1,13
2.	15,84	28,88	35,67	—	17,02	0,51
			H ₂ O über 100°	SiO ₂	CO ₂	Summe
1.		1,24	—	—	—	100,00
2.		0,82	0,36	0,90		100,00

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 146—50. August. U. St. Geological Survey.)
ETZOLD.

W. E. Ford und W. M. Bradley, *Chemische und optische Untersuchung eines Labradorits*. Aus den Altai Mountains in Mexiko stammende vollkommen klare und fast farblose Labradoritrollstücke hatten die unten stehende durchschnittliche Zus., nach welcher sich das Albitmolekül zum Anorthitmolekül wie 1 : 1,918 verhält. D. 2,718. Die basale Spaltbarkeit war ausgezeichnet, die nach (010) unvollkommen. Für den Auslöschungswinkel wurde gefunden auf (010) —24° 37', auf (001) —12° 13'.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	H ₂ O	Summe
51,24	30,84	13,59	3,76	0,17	0,73	0,24	100,57

(Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 151—53. August. Yale Univ. New-Haven.)
ETZOLD.

A. Piutti, *Das Helium in der Luft von Neapel und vom Vesuv*. (Vgl. folgende Referate.) Einzelheiten über den vom Vf. benutzten Apparat (Prinzip: Absorption der das He begleitenden Gase durch Holzkohle bei der Temp. der fl. Luft) sind im Original nachzulesen. Vorverss. mit Euxenit, der beim Erhitzen He entwickelt, ergaben, daß der App. noch gestattet, 0,073 cmm He zu entdecken. Der Vf. konnte die Ggw. von Helium noch in 3,5 ccm Luft von Neapel konstatieren. Nach halbstündigem Erhitzen lieferte Sadinat vom Vesuv 0,106 ccm Gas, Turmalin von Elba 0,511 ccm Gas, also Mengen, die 35- und 7 mal kleiner sind als das Minimalvol. Luft, das nötig ist, um die He-Linie D₃ zu erkennen. Das He-Spektrum kann

also in diesem Falle nur aus den untersuchten Mineralien stammen und nicht auf etwa adhärerende Luft zurückgeführt werden. — *Aschen*, *Lapilli* und *Laven* vom Vesuv zeigen nur schwache *Radioaktivität*. Ausgesprochen radioaktiv erwies sich der *Sadinit*; die *Radioaktivität* dieses Gesteins rührt von den darin enthaltenen *Zirkonkrystallen* her, die der Vf. isolierte. In diesem Zirkon konnte He nachgewiesen werden. Das Studium von 19 Zirkonvarietäten verschiedener Herkunft ergab nur in 3 Fällen Proportionalität zwischen *Radioaktivität*, *Heliumgehalt* und *D*. Die anderen Zirkone haben entweder eine hohe *D*., aber geringe *Aktivität* u. geringen *Heliumgehalt*, oder sie sind relativ stark aktiv bei hohem *Heliumgehalt*, aber geringer *D*. Der Zirkon vom Vesuv übertrifft alle anderen Varietäten an *Radioaktivität*, während *D*. und *Heliumgehalt* gering sind. Vielleicht ist seine *Aktivität* auf die Ggw. anderer aktiver Elemente als Ra zurückzuführen. (*Gazz. chim. ital.* 40. I. 435—76; *Le Radium* 7. 142—46. Mai. [5/1.] Neapel. Univ.)

BUGGE.

A. Piutti, *Über die nicht radioaktiven Mineralien, die Helium enthalten.* (Vgl. vorst. und folgende Referate.) Als inaktive Mineralien bezeichnet der Vf. solche, deren *Aktivität* kleiner ist als die von 0,1 mg Uranoxyd, die in 1 g Pyrolusit verteilt sind. In einer großen Anzahl derartiger Mineralien wurde *Helium* nachgewiesen. Untersucht wurden: *Turmaline*, *Castor*, *Spodumen*, *Berylle*, *Pollux*, *Kuntzit*, *Lepidolith*, *Albit*. Die nicht oder schwach aktiven Mineralien enthalten stets weniger He als die aktiven, oft nur Spuren von He. Die Gase aus *Turmalinen* von Elba zeigen nur dann die He-Linien, wenn die absorbierende Kohle nicht neu ist; die He-Menge ist so gering, daß sie im anderen Falle von der Kohle vollständig absorbiert wird.

Als einziges Mineral, das trotz Inaktivität He enthält, ist von J. STRUTT der *Beryll* von New-Hampshire angeführt worden. Der Vf. findet hingegen bei der Unters. dieses Berylls eine schwache *Aktivität*, nämlich $0,19 \cdot 10^{-3}$ von der *Aktivität* des gleichen Gewichtes Uranoxyd. Der Unterschied erklärt sich so, daß die STRUTTSCHE Messungsmethode (Best. der Emanation) die etwaige Ggw. von Uran, RaD, Polonium etc. nicht berücksichtigt. Ob das He im Beryll, Pollux etc. von einem noch unbekanntem radioaktiven Element stammt oder sich aus Transformationen gewöhnlicher Elemente herleitet, kann einstweilen nicht entschieden werden. (*Gazz. chim. ital.* 40. I. 476—88; *Le Radium* 7. 146—49. Mai. [5/1.] Neapel. Univ.)

BUGGE.

A. Piutti, *Das Helium in rezenten Mineralquellen.* (Vgl. vorstehende Referate.) *Cotunnit* u. *Galenit*, beide aus der Vesuveruption von 1906 stammend, erwiesen sich als stark aktiv. Trotzdem konnte in diesen Mineralien *Helium* nicht nachgewiesen werden. Die *Aktivität* ist in beiden Fällen auf die Ggw. von RaD, E und F zurückzuführen. *Titanit* von Ischia ist radioaktiv; He konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. (*Le Radium* 7. 173—79. Juni. [20/5.] Neapel. Univ.)

BUGGE.

F. Rinne, *Ein Meteoreisen mit Oktaeder- und Würfelbau (Tesseraoktaedrit).* Das von der Farm Goamus bei Gibeon (Deutsch-Südwestafrika) stammende Eisen bildet einen neuen Typus, indem es Hauptkonstruktionsflächen nach dem Oktaeder, zurücktretend Würfelflächen und schließlich nur durch die Lage der Troilite angedeutete Rhombendodekaederflächen aufweist. (*N. Jahrb. f. Mineral.* 1910. I. 115 bis 117. 16/7. Leipzig.)

ETZOLD.

Albert Brun und Léon W. Collet, *Beschreibung des von Henry F. Montagnier auf dem Vulkan Chinyero (Teneriffa, Canaren) gesammelten Materials.* Der Vulkan entstand am 18/11. 1909 im Ostwinkel der Insel Teneriffa auf einem 1500 m hohen Plateau, am 19/12. wurden die Salze u. Lapilli gesammelt. Da sich das Silicium-

fluorür aus dem eine Fumarolenwandung überkrustenden Salz in feuchter Luft zer-
setzt, wird geschlossen, daß die Sublimation in einem an Wasserdampf ärmeren
Gas, als es die Atmosphäre ist, erfolgt sein muß. Verschiedene Lapillen, sowie
basaltische Lavaeinschlüsse wurden im Vakuum auf 1000° erhitzt und alsdann die
entweichende Gasmenge und deren chemische Zus. bestimmt (die Analysen siehe
im Original). Als Explosionstemp. der den Kegel bildenden Lapillen wurden 1059,
als solche der basaltischen Lava 1076° bestimmt. Die Wärmekapazität im Explosions-
moment pro kg des Gesteins ergab sich zu 313 großen Calorien. Da das Liter
Gipfellapillen 450 g wiegt, D. des Glases zu 2,39 angenommen werden kann,
dürften pro kg Gestein im Eruptionsmoment 174 cem Gas entwichen sein, es waren
also, da im Vakuum 220 cem jetzt entweichen, im ganzen ursprünglich 394 cem
bei 1059° entweichbare Gase vorhanden. Der Paroxysmus fand demnach viel früher
statt, als der Gasgehalt der Lava erschöpft war. Charakteristisch für das Chinero-
magma ist der hohe C-Gehalt. Solange dieses Element in der Lava vorhanden
ist, können die Ferrosilicate nicht oxydiert werden. Sollte die Eruption durch
Wasserdampf verursacht worden sein, so zeigt die Ggw. des C, daß die Wasser-
menge nicht groß genug gewesen ist, um CO₂ zu liefern (entsprechend der be-
kannten thermischen Gleichung). Ein neuer Beweis, daß W. bei 1059° keine Rolle
bei vulkanischen Erscheinungen spielt. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 29.
618—25. 15/6.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

H. Mager, *Mischungsberechnungen*. Ableitung von Formeln zur Berechnung
von Gemischen gleichartiger Fl. miteinander oder von Fl. mit W., aus Menge und
Prozentgehalt der Mischung, sowie mehrerer verschiedenartiger Fl., wenn das Ver-
hältnis, in dem die verschiedenen Bestandteile im Gemische stehen sollen, gegeben
ist. (Vgl. EVERS, Chem.-Ztg. 34. 471; C. 1910. I. 2135.) (Chem.-Ztg. 34. 865—66.
16/8. Halle a. S.) RÜHLE.

F. Haber und **F. Löwe**, *Ein Interferometer für Chemiker nach Rayleighschem
Prinzip*. Durch Abbildungen erläuterte Beschreibung eines mit optischem Kom-
pensator verbundenen Interferometers für Gasanalyse. Die Verwendbarkeit des
Instruments wird an einer Reihe von Beispielen (Unters. von Wetter-, Rauch- und
Atemgasen, von H auf O und N, von carburierten Gasen etc.) gezeigt. Hergestellt
von CARL ZEISS, Jena. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1393—98. 29/7. [3/6.] Karlsruhe
und Jena.) HÖHN.

Fritz Bauer, *Ein neuer Treberprobenehmer*. Der Kontrolle des in den Trebern
noch vorhandenen Extraktes wird zu wenig Interesse entgegengebracht, weil die
Probenahme umständlich und zeitraubend ist. Dem soll ein vom Vf. konstruierter
Treberprobenehmer abhelfen, der im Original beschrieben und abgebildet ist. Der
App. wird von der Firma S. LION-LEVY in Hamburg vertrieben. (Ztschr. f. ges.
Brauwesen 33. 374—75. 30/7.) ALEXANDER.

Giovanni Calvi, *Neuer Apparat zur Bestimmung der CO₂ der Luft nach der
Methode von Lunge und Zeckendorf*. Vf. ersetzt die ungenaue Werte gebende
Gummibirne des ursprünglichen App. dieser Methode durch eine Pumpe aus Metall,
durch die mit jedem Kolbenzug genau 70 cem durch den App. durchgesaugt werden.
Bezugsquelle: A. C. ZAMBELLI, Turin. (Giorn. Farm. Chim. 59. 289—93. Juli.
Turin. Chem. Lab. d. hygien. Amtes.) HEIDUSCHKA.

Richard Windisch, *Über einige Versuche mit den schwarzen Rundfiltern Nr. 551*. Diese von SCHLEICHER u. SCHÜLL neuerdings zur Filtration heller Ndd. bestimmten Filter eignen sich zur Best. von CaO, MgO und P₂O₅ ebenso gut wie die Filter Nr. 589, Schwarzband, derselben Firma. Der Aschengehalt eines schwarzen Filters von 5,5 cm Durchmesser wurde im Mittel zu 1,24 mg, eines solchen von 9 cm Durchmesser zu 3,03 mg bestimmt. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1460—62. 5/8. [3/6.] Keszthely [Ungarn]. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Kuntze, *Neuer Gasanalysenapparat zur Untersuchung von Generatorgasen zu Heiz- und Kraftzwecken*. Der App. (ORSAT-KUNTZE) eignet sich zur Best. von CO₂, O, CO, H, CH₄ u. N; er enthält neben dem Meßgefäß nur drei Absorptionsgefäße u. eine Platinverbrennungscapillare, die auch durch eine solche aus Quarzglas ersetzt werden kann. Der App. ist durch D.R.G.M. geschützt u. zu beziehen von Dr. ROB. MUENCKE, G. m. b. H., Berlin NW. 6, Luisenstr. 58. (Chem.-Ztg. **34**. 830—31. 6/8.) RÜHLE.

Lobeck, *Katalasegläschen zur Milchprüfung*. Angaben über Einrichtung und Handhabung von Katalasegläschen zur Messung des aus Milch und H₂O₂ entwickelten O. Der App. ist durch D.R.G.M. geschützt u. zu beziehen von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig (vgl. Vf., S. 690). (Chem.-Ztg. **34**. 875—76. 18/8.) RÜHLE.

T. Katayama, *Über die quantitative Bestimmung von Reisspelzen in Futter- und Düngemitteln*. Der von SCHRÖDER (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt **28**. 213; C. **1908**. I. 1487) zur Grundlage eines Bestimmungsverf. gewählte SiO₂-Gehalt der Reisspelzen wird nach den Unterss. des Vfs. durch Varietät, Ackerboden u. Klima stark beeinflußt und schwankte von 4,92—23,50% (Mittel 16,02%). Die Schwankungen im Gehalt an Rohfaser nach HENNEBERG (43,39—52,18%, im Mittel 48,24%), an Rohfaser nach KÖNIG (33,32—45,77%, im Mittel 42,26%, u. an Lignin + Cutin (14,20—18,63%, im Mittel 16,16%) sind wesentlich niedriger. Das SCHRÖDERSche Verf. ist zur quantitativen Best. der Reisspelzen nicht geeignet, während die Berechnung des Spelzengehaltes aus der Rohfaser nach HENNEBERG und besonders aus der Rohfaser nach KÖNIG bei Mischungen mit Weizenkleie mäßig genaue, bei Mischungen mit Reisfuttermehl zuverlässig genaue Werte liefert. Die Berechnung aus dem Gehalt an inkrustierenden Stoffen führt zu ziemlich stark abweichenden Ergebnissen. Die Best. der Rohfaser nach HENNEBERG wird zu diesem Zweck einstweilen vorzuziehen sein, weil hier viel ausgedehntere Unterss. für die Durchschnittszahlen vorliegen als für die Rohfaser nach KÖNIG. (Landw. Vers.-Stat. **73**. 171—85. 28/6. Nishigahara b. Tokyo. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Rud. Michel, *Zur Bestimmung der Basizität der Thomasmehle*. Das Verf. von PÖPEL (vgl. PHILOSOPHOFF, Chem.-Ztg. **33**. 67; C. **1909**. I. 581) besitzt außer anderen auch den Nachteil, daß, da NH₄-Salzlsgg. oberhalb ihres Kp. zers. werden, die vorgelegte S. in verschiedenem Grade neutralisiert wird. Aus dem Grunde bestimmt Vf. die Basizität derart, daß die Einw. des Ammoniumsalses (NH₄·NO₃) bei niedrigerer u. konstanterer Temp. geschieht; das freie NH₃ wird mittels eines Luftstromes ausgetrieben und in die vorgelegte S. geleitet. (Chem.-Ztg. **34**. 830. 6/8.) RÜHLE.

F. M. Perkin und W. E. Hughes, *Studien über das elektrische Niederschlagen von Metallen*. (Elektrochem. Ztschr. **17**. 36—39. — C. **1910**. I. 862.) LÖB.

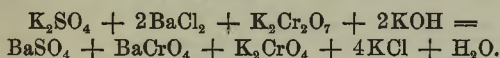
S. Field, *Die Bedingungen, welche die Zusammensetzung galvanisch niedergeschlagener Legierungen bestimmen*. Teil II. Teil I siehe vorsteh. Ref. Bei Verss.

die Bedingungen für das gleichzeitige Niederschlagen von *Silber* und *Kupfer* aus Cyanidslgg. festzustellen, finden Vff., daß, wie bei Sulfaten u. Nitraten selbst bei enormem Vorherrschen von Cu vorwiegend Ag bei mäßigen Stromdichten ausfällt, auch für Cyanidslgg. nur enge Grenzen in den Versuchsbedingungen ein gleichzeitiges Ausfallen gestatten. Um annähernd die gleichen Verhältnisse, wie für das Niederschlagen von Zn und Cu zu erhalten, ist ein großes Volumen der zu elektrolysierenden Lsg. erforderlich, damit die Konzentration des Ag, die höchstens 0,4 g im Liter betragen soll, praktisch während des Vers. konstant bleibt. Auch muß Ag entsprechend der Ausscheidung aus der Lsg. wieder ersetzt werden. Ferner stellen Vff. die Wrkg. des freien Cyanids und der Temp. auf die Zus. der Legierung fest. Ein Überschuß von KCN gestaltet das gleichzeitige Niederschlagen beider Metalle schwieriger. Es werden für die Elektrolyse mit den besten Resultaten 5 l einer Lsg. angewandt, die Cu (als $\text{CuCN} \cdot \text{KCN}$) 10 g, Ag (als $\text{AgCN} \cdot \text{KCN}$) 0,49 g im Liter enthält. (Elektrochem. Ztschr. 17. 61—66. Juni.) LÖB.

L. de Jager, *Über Luteol*. Wenn man bei der SCHLOESINGSchen *Ammoniakbest.* den NH_3 -Gehalt durch Sättigung der überschüssigen H_2SO_4 unter Anwendung von Luteol als Indicator bestimmt hat, so kann man das NH_3 nach Zusatz von Phenolphthalein nachträglich noch formoltitrieren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 115. 7/7. [19/5.] Stiens [Niederland].) GUGGENHEIM.

G. v. Knorre, *Über die Schwefelsäurebestimmung nach dem Benzidinverfahren, insbesondere bei Anwesenheit von Chrom*. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 461—83. — C. 1910. I. 1989.) BLOCH.

Heinrich Roemer, *Zur titrimetrischen Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure nach der Bariumchromatmethode*. (Vgl. HOLLIGER, Ztschr. f. anal. Ch. 49. 84; C. 1910. I. 863.) Eine in der Kaliindustrie vielfach gebräuchliche Modifikation jener Methoden, die schneller zum Ziele führt und ebenso genaue Resultate liefert wie die gewichtsanalytischen Methoden, u. bei welcher Komplikationen wie Reduktion des BaCrO_4 unter Cl-Entw. wegfallen, beruht auf folgender Rk., der Verwendung von genau gegeneinander eingestellten Lsgg. von BaCl_2 u. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$:



Im Filtrat, welches jetzt eine dem vorhanden gewesenen Sulfat äquivalente Menge Chromat gel. enthält, wird dieses bestimmt nach:



Ein Fe zeigt also $\frac{1}{3}\text{CrO}_4$, bzw. $\frac{1}{3}\text{SO}_3$ an. Die Chromsäure kann auch mittels Jodkalium und Thiosulfatlg. titriert werden.

Zur Schwefelsäurebest. in 98%ig. Kaliumchlorid, welches vielfach mit einer Gehaltsgarantie von nur 0,1% SO_3 in den Handel kommt, arbeitet man folgendermaßen: Man löst in einem 200 ccm-Kolben 50 g Salz in etwa 150 ccm h. W. unter Zusatz von etwa 4 ccm konz. HCl, fügt etwa 10 ccm (für je 0,4% SO_3 des Salzes) einer $\frac{1}{2}$ -n. BaCl_2 -Lsg. (61,0 g im l) zu, kocht auf, gibt genau dieselbe Anzahl ccm einer Lsg. von $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (36,9 g im l) und einige ccm NH_3 , bzw. Alkalilauge bis zur vollständigen Ausscheidung des BaCrO_4 zu, kocht die Lsg. wieder schwach auf, kühlt ab, füllt bis zur 200 ccm-Marke auf, schüttelt und filtriert von BaSO_4 u. BaCrO_4 . Man säuert dann 100 ccm des Filtrats mit einigen Tropfen H_2SO_4 an und titriert mit Ferroammoniumsulfatlg. [$6(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : 80 = 29,4$ g und einige ccm konz. H_2SO_4 im l] nach der Tüpfelmethode unter Benutzung der

Turnbullsblaurk. mit ferrofremem Ferricyankalium als Indicator. 1 cem der Lsg. entspricht 0,002 g, bzw. 0,008% H_2SO_4 , berechnet als SO_3 . — Man stellt gegen die Bichromatlg. die Ferroammoniumsulfatlg. ein (von letzterer bereitet man sich nur immer 1 l und bewahrt sie in einer dunklen Flasche auf).

Die Methode ist auch bei der Unters. von Wasser u. Laugen mit gutem Erfolg angewandt worden. Bei Best. größerer Mengen gebundener Schwefelsäure jedoch, z. B. bei Kaliumrohsalzen, ist die volumetrische Chromatmethode besser am Platze. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 490—92. 6/6. Leopoldshall-Staßfurt.) BLOCH.

E. F. Harrison und P. A. W. Self, *Bemerkung über die Kjeldahlschen Stickstoffbestimmungen*. Vff. haben festgestellt, daß beim Überdestillieren des NH_3 kleine Mengen des alkal. Schaumes mechanisch mit übergerissen werden und so das Resultat beeinflussen. Sie führen deshalb, um diesen Fehler korrigieren zu können, jedesmal unter genauer Einhaltung derselben Bedingungen einen blinden Vers. aus. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 4. 2/7.) HEIDUSCHKA.

Julius Petersen, *Über das Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag*. Für die qualitative Analyse des Filtrats vom Schwefelwasserstoffniederschlag hat sich die in nachstehender Tabelle skizzierte Methode bewährt, vorausgesetzt, daß Ba u. Sr zuvor durch verd. H_2SO_4 gefällt werden. Die Alkalimetalle müssen in einer besonderen Probe gesucht werden:

Tabelle A.

Man behandelt das konz. Filtrat mit festem Na_2CO_3 , NaOH- und Na_2S -Lsg.	
Rückstand I.	Lösung I.
CoS; NiS; FeS; MnS; ZnS; $Cr(OH)_3$; $CaCO_3$; $MgCO_3$	$Al(OH)_3$.
Man löst in H_2S -haltiger HCl (1 : 10)	
Rückstand II.	Lösung II.
CoS; NiS. $FeCl_2$; $MnCl_2$; $ZnCl_2$; $CrCl_3$; $CaCl_2$; $MgCl_2$.	
Man erhitzt einen Augenblick zum Sd. mit Na_2CO_3 und NaOH	
Rückstand III.	Lösung III.
Hydroxyde und Carbonate von Fe, Mn, Cr, Ca, Mg	$Zn(OH)_2$.
Behandlung mit Natriumperoxyd	
Rückstand IV.	Lösung IV.
$Fe(OH)_3$; $MnO_2 \cdot H_2O$; $CaCO_3$; $MgCO_3$	Na_2CrO_4 .
Man löst in heißer „Essigsäure“	
Rückstand V.	Lösung V.
$MnO_2 \cdot H_2O$; $Fe(OH)_3$	Mg- u. Ca-Acetat.

Sind Kobalt, Nickel u. Chrom abwesend, so vereinfacht sich die Unters., wie in Tabelle B angegeben ist:

Tabelle B.

Man behandelt das Filtrat mit Na_2CO_3 , NaOH und Natriumperoxyd			
Rückstand I.		Lösung I.	
$Fe(OH)_3$; $MnO_2 \cdot H_2O$; $CaCO_3$; $MgCO_3$		$Zn(OH)_2$; $Al(OH)_3$.	
Man löst in heißer „Essigsäure“		Man fällt mit Na_2S	
Rückstand II.	Lösung II.	Rückstand III.	Lösung III.
$Fe(OH)_3$; $MnO_2 \cdot H_2O$	Mg- u. Ca-Acetat	ZnS	$Al(OH)_3$.
Rückstand I. ist hier identisch mit Rückstand IV. von Tabelle A, Rückstand II. mit V. und Lsg. II. mit Lsg. V.			

Die H_2S -haltige HCl stellt man sich aus HCl 1 : 10 u. einigen cem Na_2S -Lsg. her. Die „Essigsäure“ ist 5%ig. Essigsäure mit einem Inhalt von 5% Natriumphosphat; durch sie vermeidet man, daß Ferrihydroxyd in Lsg. geht. — Über die Einzelheiten der Unters. der Rückstände und Lsgg. vgl. das Original. (Ztschr. f. anorg. Ch. **67**. 253—56. 7/6. [26/4.] Chem. Lab. Polytechn. Lehranstalt Kopenhagen.)

BLOCH.

Walter Craven Ball, *Bestimmung von Natrium und Caesium als Wismutnitrite*. Teil I. *Bestimmung des Natriums*. Die Rk. zum Nachweis des Na durch Fällung als *Natriumcaesiumwismutnitrit* (Journ. Chem. Soc. London **95**. 2126; C. **1910**. I. 765) wurde zu einer *quantitativen Bestimmung des Natriums* ausgearbeitet. Das Reagens erhält man durch Zusatz von 3 g Wismutnitrat, in wenig verd. HNO_3 gel., und 16 cem einer 10%ig. wss. Caesiumnitratlsg. zu einer Lsg. von 30 g Na-freiem KNO_3 in wenig W. und Auffüllen der Lsg. auf 100 cem, wobei man eine auftretende Trübung durch etwas HNO_3 entfernt; von einem innerhalb 2 Tagen entstehenden Nd., von vorhandenem Na herrührend, wird abfiltriert. Wegen der Empfindlichkeit des Reagens führt man die Fällung in einem zylindrischen Scheidetrichter aus, dessen Glasstopfen zwei Rohransätze trägt, von denen der eine zur Zuführung von Leuchtgas dient, während der andere durch ein Bunsenventil verschlossen ist. Nach der Fällung läßt man 1—2 Tage stehen und bringt dann den Nd. durch den Ablaßhahn in einen Goochtiegel, wo er schnell mit 5—10 cem 50%ig. wss. Aceton und dann mit reinem Aceton ausgewaschen wird; für je 5 cem des verwendeten 50%ig. Acetons ist das Gewicht des Nd. um 0,07 mg zu erhöhen. Sehr vorteilhaft für die Methode ist das hohe Gewicht des Nd. (1 mg Na gibt 27,2 mg Nd.) und die Anwendbarkeit in Ggw. von K (selbst in sehr großen Mengen), Ca, Mg, Li, NH_4 , die sie besonders für Bodenanalyse und physiologische Unters. geeignet erscheinen läßt. Schwermetalle, HJ, Citronensäure, Oxysäuren und Phosphorsäure müssen entfernt werden; letzteres geschieht durch Erhitzen der Lsg. mit KNO_3 und $Bi(NO_3)_3$. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1408—14. Juli. London. GUYS Hospital. Chem. Lab.)

FRANZ.

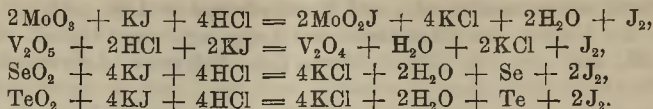
E. Deussen, *Zur Wertbestimmung von saurem Ammoniumfluorid*. Hierzu erhitzt man Ammoniumbifluorid in einem bedeckten Platintiegel mit eingestellter Barytlauge im Überschuß 4—5 Stdn. auf dem Wasserbad, vertreibt dann im unbedeckten Becherglas das NH_3 durch Erhitzen auf 90—100°, setzt n. HCl im Überschuß zu, erwärmt und titriert mit Baryt unter Anwendung von Phenolphthalein als Indicator zurück. Das technisch reine Salz (in Form von Tabletten) schwankt mehr oder minder in seinem HF-Gehalt. (Vgl. J. BRAND, Ztschr. f. ges. Brauwesen **27**. 115; C. **1904**. I. 984.) (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1257—58. 8/7. [4/5.] Leipzig. Lab. f. angew. Ch.)

ALEFELD.

M. Salinger, *Über die Trennung von Chrom und Mangan*. Gegenüber DÖRING (S. 417), welcher die Trennung von Cr u. Mn mittels NH_4SO_4 DITTRICH u. HASSEL zuschreibt, wird bemerkt, daß v. KNORRE bereits 1901 die Mn-Best. mit Persulfat (Ztschr. f. angew. Ch. **14**. 1149; C. **1901**. II. 1278) und 1902 zusammen mit dem Vf. (Inaug.-Diss. 1902, Berlin: „Zur Kenntnis der Manganite“, p. 25) die Trennung von Cr u. Mn veröffentlicht hat. (Chem.-Ztg. **34**. 877. 18/8. [31/7.] Berlin.) RÜHLE.

Claude C. Perkins, *Die Anwendung von Silber bei der Bestimmung von Molybdän, Vanadin, Selen und Tellur*. Aus den Unterss. des Vfs. geht hervor, daß man Mo, Vd, Se und Te gewichtsanalytisch in der Weise bestimmen kann,

daß man die Eigenschaft ihrer Oxyde, Jod aus KJ in saurer Lsg. freizumachen, benutzte. Die Rkk. gehen dabei nach folgenden Gleichungen vor sich:



Das in Freiheit gesetzte Jod wird dann durch besonders hergestelltes elektrolytisches Silber (vgl. Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 338; C. 1910. I. 2133) gebunden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 540—42. Juni; Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 361—64. 7/7. [18/5.] New Haven, U. S. A., The Kent Chem. Lab. of Yale Univ.)

BUSCH.

Harrison Everett Ashley, *Der Gehalt von Kolloidstoffen im Ton*. ENDELL hatte (S. 408) die Methode des Vfs., die Adsorptionsfähigkeit der Tone zur Best. ihrer Plastizität zu verwenden (Sprechsaal 43. 105; C. 1910. I. 1392), nicht empfehlenswert gefunden u. die Mißerfolge dem störenden Einfluß anwesender Elektrolyte zugeschrieben. Vf. weist darauf hin, daß er nicht nur die Adsorptionsfähigkeit, sondern auch die Trockenschwindung und den Oberflächenfaktor in Betracht zieht. Die Plastizität ist gleich dem relativen Kolloidstoffgehalt mal der Trockenschwindung in % geteilt durch den Oberflächenfaktor nach JACKSON-PURDY. Nimmt man an, daß innerhalb der verschiedenen Korngrößen einer mechanischen Analyse gleiches Gewicht herrscht, so ist jede derselben der Gesamtoberfläche umgekehrt proportional, letztere also 1 geteilt durch den Durchmesser. Multipliziert man die so erhaltenen Faktoren mit den auf 1 berechneten Analysenwerten und addiert die Produkte, so erhält man den Oberflächenfaktor des Tones, derselbe bezeichnet die Kornoberfläche oder die Feinheit und eignet sich zum Vergleich zweier Tone. Neue Verss. haben gezeigt, daß das Malachitgrün wahrscheinlich die einzige zur Best. des Kolloidgehalts der Tone geeignete Farbe ist, da dasselbe zwar durch Alkalien, die aber bei weißbrennenden Tönen meist fehlen, nicht jedoch durch Sulfate oder Chloride beeinflusst wird. Vf. hält seine Malachitgrünprobe bei jedem nicht alkalischen Tone für einfacher als die von ENDELL angegebene, welche letztere große Geschicklichkeit bei der Schliffherstellung u. beim Unterscheiden der oft winzigen gefärbten und ungefärbten Partien erfordern soll. (Sprechsaal 43. 438. 28/7. Pittsburg.)

ETZOLD.

Hugo Hermann, *Eine graphische Methode zur Ermittlung der Zusammensetzung keramischer Massen*. Anleitung zur Benutzung des Verf., das eine Berechnung von Mischungsverhältnissen unnötig macht. (Sprechsaal 43. 469—71. 11/8. Teplitz-Schönau. K. K. Fachschule f. Keramik.)

RÜHLE.

Wilhelm Vaubel, *Über eine scheinbare Kupferreaktion beim Verbrennen von Fetten*. Eine ähnliche Erscheinung wie beim Oxychinolin (vgl. MILRATH, Chem.-Ztg. 33. 1249; C. 1910. I. 686) erhält man beim *Speck*. Hält man ihn in die Flamme, so sprühen grünblau gefärbte brennende Kügelchen heraus. Andere Fette geben die gleiche Erscheinung, die anscheinend mit dem Feuchtigkeitsgehalt zusammenhängt, da bei längerem Erhitzen die Färbung ausbleibt. Vf. rät zur Vorsicht bei Bewertung der *Beilsteinschen Rk.* (Chem.-Ztg. 34. 685. 30/6. Darmstadt.)

KEMPE.

J. F. Sacher, *Über eine scheinbare Kupferreaktion beim Verbrennen von Fetten*. Vf. hält eine Verwechslung der von VAUBEL (s. vorst. Ref.) beschriebenen Verbrennungsercheinung mit der *Beilsteinschen Rk.* für ausgeschlossen. Diese ist eine eigentliche Flammenfärbung, bei jener dagegen verbrennen die zersetzten Fette

außerhalb der Bunsenflamme mit bläulichem Licht, das von CO herrührt. Mischt sich diesem nun eine gelbe Flamme von Na bei, so erscheint ein grünlicher Farbenton. *Petroleum* kann eine ähnliche Erscheinung geben. (Chem.-Ztg. 34. 823. 4/8.)
KEMPE.

J. C. Mann, *Bemerkungen über die Untersuchung von Steinkohlenteercreosot*. Bei der Unters. des Creosotöls werden W., Phenole, schwere Teeröle und *Naphthalin* bestimmt; sehr oft wird Angabe der bei 15,5° abgeschiedenen Menge *Naphthalin* verlangt. Die Best. dieser Zahl durch 12-stdg. Abkühlen unter 15°, 2-stdg. Rühren bei 15,5° und Abpressen ist umständlich und wenig zuverlässig. Vf. hat eine Methode ausgearbeitet, bei der der *Naphthalin*gehalt (15,5°) dadurch bestimmt wird, daß man die durch die latente Krystallisationswärme der im Destillat enthaltenen Körper bedingte Temperatursteigerung mißt. Der hierzu konstruierte *Apparat* (Abbildung im Original) ähnelt den BECKMANNschen Gefrierpunktsapp. Die annähernde Proportionalität zwischen *Naphthalin*gehalt und „latent heat point“ wird durch ein Diagramm veranschaulicht. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 732—35. 30/6. [14/4.*].)
HÖHN.

Thomas B. Osborne und D. Breese Jones, *Einige Abänderungen der gebräuchlichen Methode zur Bestimmung des Betrags an Monoaminosäuren, welche bei der Hydrolyse von Proteinen mit Säuren gebildet werden*. Nachdem sich durch Veresterung von Leucin, Glutaminsäure u. l-Prolin nach der von PHELPS u. TILLOTSON (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 24. 194; C. 1907. II. 1401) angegebenen Esterifizierungsmethode gezeigt hatte, daß diese Methode für die Esterifizierung von Aminosäuren geeignet ist, wurde sie zur Unters. der Prodd. der Hydrolyse des Zeins verwandt. Es wurden drei verschiedene Analysen von *Zein* ausgeführt; für die erste Analyse wurden 73 g, für die zweite 367 g, für die dritte 333 g *Zein* (als trockne und aschefreie Substanz berechnet) verwandt. Das *Zein* wurde durch Kochen mit HCl hydrolysiert, das Prod. der Hydrolyse nach der angegebenen Methode verestert, und zwar wurde bei der zweiten und dritten Analyse je zweimal esterifiziert, und es wurden alsdann sowohl die Ester wie der Esterifikationsrückstand — erstere nach fraktionierter Dest. im Vakuum und Verseifung — in der gebräuchlichen Weise auf die einzelnen Aminosäuren untersucht. Als zweckmäßig erwies es sich, die Dest. der Ester unter einem Druck von 1 mm bei 110° zu beendigen, da bei höherer Temp. durch Zers. Verluste eintreten. — In dem Prod. der Hydrolyse des *Zeins* wurden gefunden, auf das angewandte *Zein* berechnet: ca. 9% Alanin + Valin, 18—19,5% Leucin, 7—9% Prolin, 6,5% Phenylalanin, 1—1,7% Aspartinsäure, 26% Glutaminsäure, 1% Serin, 3,5% Tyrosin, 1,5% Arginin, 0,8% Histidin, 3,6% Ammoniak. (Amer. Journ. Physiol. 26. 212—28. 2/5. Connecticut Agricultural Experiment Station.)
HENLE.

Thomas B. Osborne und L. M. Liddle, *Bemerkungen über die Analyse von Edestin und Zein*. Ähnlich wie es vorstehend für *Zein* beschrieben ist, doch mit dem Unterschied, daß man dreimal nacheinander esterifizierte, wurden die Prodd. der Hydrolyse des *Edestins* untersucht. Es wurden gefunden: 18,7% (auf das angewandte *Edestin* in trockenem und aschefreiem Zustand berechnet) Glutaminsäure, 4,1% Prolin, 3,1% Phenylalanin; ferner Glykokoll, Leucin, Alanin und Tyrosin. Oxyprolin war abwesend. Als wichtig erwies es sich, nach dem Abdestillieren des Ä. aus äth., Aminosäureester enthaltenden Auszügen das äth. Destillat nochmals auf Aminosäuren zu verarbeiten, da die Ester derselben teilweise mit Ätherdämpfen in beträchtlichem Maße flüchtig sind. — Ferner wurde eine weitere partielle Analyse des *Zeins* ausgeführt, bei welcher man von der im vorst. Ref. angegebenen Methode

insofern abwich, als man auf den Zusatz von $ZnCl_2$ als Katalysator bei der Esterifizierung mit gutem Erfolg verzichtete, und als man zum Freimachen der Ester aus ihrer salzsauren alkoh. Lsg. die berechnete Menge Na-Äthylat verwandte. Auf Grund der Ergebnisse dieser und der früheren Unterss. der Prodd. der Hydrolyse des Zeins kann man annehmen, daß dieselben, auf die Menge der angewandten asche- u. wasserfreien Substanz berechnet, enthalten: ca. 9,8% Alanin, 1,9% Valin, 19,6% Leucin, 9% Prolin, 6,5% Phenylalanin, 1,7% Aspartinsäure, 26,2% Glutaminsäure, 1% Serin, 3,5% Tyrosin, 1,5% Arginin, 0,8% Histidin, 3,6% Ammoniak. (Amer. Journ. Physiol. **26**. 295—304. 1/7. Connecticut Agricultural Experiment Station.)

HENLE.

Thomas B. Osborne und **D. Breese Jones**, *Eine Betrachtung der Verlustquellen bei der Analyse der Produkte der Hydrolyse von Eiweißkörpern*. Das bei der Analyse von Eiweißkörpern sich stets ergebende Defizit kann beruhen auf unvollständiger Hydrolyse, auf unvollständiger Veresterung der Aminosäuren, auf Verlusten, die resultieren bei der Dest. der Ester infolge unvollständiger Dest., unvollständiger Kondensation oder infolge des Eintretens sekundärer Zerss., und endlich auf Verlusten bei der Trennung der aus den Estern regenerierten Aminosäuren. Zwecks Gewinnung von Aufschlüssen über die Natur der Verluste wurde ein Gemisch der verschiedenen in den Prodd. der Hydrolyse des Zeins bisher aufgefundenen Aminosäuren in nahezu denselben Mengenverhältnissen hergestellt, wie sie aus Zein erhalten werden, und es wurde dies Gemisch in der gleichen Weise analysiert wie Zein. Nur 66% des angewandten Gesamtgewichts an Aminosäuren wurden zurückgewonnen; man kann daher annehmen, daß das Defizit bei den bisher angeführten Proteinanalysen im wesentlichen beruht auf Verlusten unbestimmter Mengen der gleichen Aminosäuren, wie sie bereits als Zersetzungsprodd. der Eiweißkörper bekannt sind. (Amer. Journ. Physiol. **26**. 305—28. 1/7. Connecticut Agricultural Experiment Station.)

HENLE.

P. Van der Wielen, *Milchzuckeruntersuchung*. Da Milchzucker häufig Schimmel enthält, so sollte man bei der Unters. dieses Zuckers stets mkr. auf Ggw. von Schimmel prüfen. Andere im Milchzucker nicht selten vorkommende Verunreinigungen sind Zink und Zinn; ersteres läßt sich nach Verbrennung des Zuckers als Na-Zn-Carbonat, letzteres als Cs-Sn-Chlorid mikrochemisch nachweisen. (Pharmaceutisch Weekblad **47**. 870—71. 6/8. Amsterdam.)

HENLE.

Th. von Fellenberg, *Die quantitative Bestimmung von Salicylsäure in Konfitüren*. Es werden 15 g Konfitüre in 50 ccm W. in der Wärme fein verteilt, nach dem Abkühlen mit n. NaOH neutralisiert (verbraucht a ccm) und $(10-a)$ ccm n. Natriumcitratlsg. zugefügt. Nun werden 10 ccm Bleiessig (D. 1,235—1,24), bei farbstoffreicheren Konfitüren 12 ccm und mehr und entsprechend weniger HCl, zugesetzt, mit 10 ccm n. NaOH alkal. gemacht u. nach gutem Mischen 5 ccm n. HCl zugegeben. Nach Zusatz von 40 ccm gesättigter NaCl-Lsg. wird auf 150 ccm aufgefüllt, geschüttelt und filtriert (Auspressen des Rückstandes samt Filter durch Leinwand). 100 ccm Filtrat werden im Scheidetrichter (500 ccm) mit 3 ccm 20%ig. HCl (D. 1,1) angesäuert und 5-mal mit je 50 ccm Ä. ausgeschüttelt. Die Ätherauszüge werden mit 10 ccm n. NaOH versetzt und der Ä. abdestilliert. Im Rückstand wird die Salicylsäure nach FREYER mittels $\frac{1}{50}$ -n. Bromat-Bromidlsg. und $\frac{1}{50}$ -n. Natriumthiosulfatlsg. titriert. Zu dem Zweck wird der Rückstand in 50 ccm W. gelöst und mit 7 ccm HCl (D. 1,1) und genügend (gewöhnlich 20 ccm) Bromat-Bromidlsg. versetzt; nach 5 Minuten werden für je 10 ccm dieser Lsg. 0,5 ccm 10%ig. KJ-Lsg. zugefügt und mit Thiosulfatlsg. zurücktitriert. Die verbrauchten

eem der letzteren sollen mindestens $\frac{1}{4}$ der angewandten eem der Bromat-Bromid-lsg. entsprechen. Nach dem Verf. werden etwa 90% der vorhandenen Salicylsäure gewonnen; da die Konfitüren geringe Mengen Br addierender Körper besitzen, so sind 0,05 g für 1 kg in Abzug zu bringen. Beträgt die durch den Vers. ermittelte Menge Salicylsäure in 1 kg *S* g, so ist der wirkliche Gehalt (*x*) daran:

$$x = S - 0,05 + 0,1 (S - 0,05).$$

Der Zusatz von Natriumcitrat und NaCl erfolgt, weil hierdurch der kolloidale Zustand des Bleiniederschlags mehr zugunsten des krystalloiden zurückgedrängt und der Betrag der durch den Nd. zurückgehaltenen Salicylsäure wesentlich verringert wird. Die Fehlergrenze des Verf. beträgt etwa 0,01 g Salicylsäure für 1 kg Konfitüre nach oben u. unten. Dem Verf. von HARRY u. MUMMERY (*The Analyst* 30. 124; C. 1905. I. 1484) haftet eine Reihe von prinzipiellen Fehlern an. (*Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel* 20. 63—70. 15/7. [12/6.] Lab. d. Schweiz. Gesundheitsamtes.) RÜHLE.

Georg Wiegner, *Zur physikalischen Chemie des Chlorcalciumserums der Milch*. In Fortsetzung der früheren Unterss. (*Milchwirtschaftl. Zentralblatt* 5. 473; C. 1910. I. 573) wird 1. der Zusammenhang der *D.*, des spezifischen Volumens, der spezifischen Refraktion und des Brechungsvermögens des Chlorcalciumserums untereinander und die Abhängigkeit dieser physikalischen Eigenschaften von der chemischen Zus. des Serums aufgeklärt. Danach ist das spezifische Volumen ebenso wie die spezifische Refraktion eine additive Eigenschaft, d. h. es ist als Summe der spezifischen Volumina der das Serum zusammensetzenden Bestandteile zu berechnen, sobald deren Kontraktionen auf *W.* beim Lösen berücksichtigt werden. — 2. Es wird festgestellt, daß die *D.* der Trockenmasse des Chlorcalciumserums bei gleichmäßiger Herst. des Serums mit großer Wahrscheinlichkeit konstant ist, und zwar gleich 1,685 bei 20° (*W.* von 4°). Hiermit läßt sich die Trockenmasse des Chlorcalciumserums berechnen sowohl aus der *D.* des Chlorcalciumserums, als auch aus dem Brechungsexponenten des Serums bei 20°. Die Experimente liefern innerhalb der Fehlergrenze Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung für 1. und 2. Die Ableitungen der Formeln und die Versuchsergebnisse lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben; ihretwegen muß auf das Original verwiesen werden. Durch MAI und ROTHENFUSZER (*Milchwirtschaftl. Zentralblatt* 6. 145; C. 1910. I. 1852) ist erwiesen, daß es bei gleichmäßigem Arbeiten nach ACKERMANN möglich ist, einen annähernd konstanten Anteil der kolloidalen Milchbestandteile auszuflocken, derart, daß das Verhältnis der fettfreien Trockenmasse der Milch zu der Trockenmasse des Chlorcalciumserums 1,4054 beträgt. Danach erscheint es dem Vf. erwiesen, daß es möglich ist, einen Schluß von der Zus. des Chlorcalciumserums auf die der Milch zu ziehen. Die zur Berechnung des Gehaltes der Milch an fettfreier Trockenmasse aus der *D.* oder dem Brechungsexponenten des Chlorcalciumserums dienenden Formeln werden angegeben. (*Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel* 20. 70—86. 15/7. [31/5.] Göttingen. Lab. f. Chemie u. Bakteriologie d. Milch am Landw. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

G. Fendler, *Zur Milchschnitzbestimmung*. Vf. fragt, wie das WELLERSche Verf. „richtig“ ausgeführt werden müsse, um zutreffende Ergebnisse zu erhalten. Auf Grund der von ihm genau angegebenen Art der Nachprüfung dieses Verf. muß vorerst vor der Benutzung des WELLERSchen Verf. gewarnt werden (vgl. WELLER, S. 497). (*Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel* 20. 90—91. 15/7. [8/7.]) RÜHLE.

M. Siegfeld, *Über die Wasser- und Fettbestimmung im Käse*. Vf. hat die früher (Milch-Ztg. 33. 433; C. 1904. II. 737) von ihm veröffentlichten Verff. etwas abgeändert, insbesondere hinsichtlich der Mengenverhältnisse. Es werden für sämtliche Bestst. jetzt nur 1—2 g, am besten 1,5 g verwendet. Die Vorbereitung der Proben zur Unters. geschieht nach Entfernung der Rinde am besten durch Verreiben im Mörser, seltener mittels Reibeisen oder Fleischhackmaschine. Die Wasserbestimmung geschieht durch einstündiges Erwärmen des sorgfältig mit Seesand verriebenen Käses auf dem Wasserbade und anschließendes einstündiges Erhitzen im Luftbade auf 105—110°. — Fettbestimmung. Nach dem Salzsäureverfahren werden 1—2 g im Kölbchen mit 10 ccm HCl (D. 1,124) durch Erwärmen gel., was nach 1½—3 Minuten geschehen ist, sofort in ein Gottliebrohr übergeführt und das Kölbchen mit im ganzen 5—6 ccm HCl (D. 1,124) 2—3 mal unter leichtem Erwärmen nachgespült. Weiter wird wie früher angegeben (l. c.) verfahren mit der Maßgabe, daß beim zweiten Ausschütteln Ä. und PAe. (je 25 ccm) auch getrennt wie beim ersten Male zugefügt werden. Verwendung eines Ä.-PAe.-Gemisches ist nicht zu empfehlen. Falsch ist, nach nur einmaligem Ausschütteln einen beliebigen Teil der äth. Lsg. abzuhebern und das darin bestimmte Fett auf das Gesamtvolumen umzurechnen. Nach dem GOTTLIEBSCHEN Verfahren werden 1—2 g im Kölbchen bei 70° in 5 ccm NH₃ (D. 0,915) + 5 ccm W. gel. und dann erst die Lsg. in das Gottliebrohr übergeführt. Praktisch ist, nach WEIBULL (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 11. 736; C. 1906. II. 563) das Lösen unter gleichzeitigem Zusatz von 10 ccm A. von 95% vorzunehmen, wodurch es wesentlich rascher vor sich geht; doch empfiehlt es sich auch hier, die Auflösung im Kölbchen vorzunehmen. Sie erfolgt mit NH₃ schwieriger als mit HCl, so daß diese den Vorzug verdient. Bei beiden Verff. werden SS. in erheblichem Maße nicht extrahiert, noch das Fett in nennenswerter Weise zersetzt. Die acidbutyrometrische Bestimmung geschieht im wesentlichen wie früher (l. c.) angegeben. (Milch-wirtschaftl. Zentralblatt 6. 352—61. August. Hameln. Milchwirtsch. Inst.) RÜHLE.

Luigi Medri, *Anwendung der Dialyse zum Nachweis der verbotenen Konservierungsmittel in Fleisch und in Wurstwaren*. Vf. hält folgende Arbeitsweisen ein: 1) 50 g Fleischmasse werden mit 50 ccm W. und 1 g Na₂CO₃ versetzt, durch 15 bis 20 Min. langes Einleiten von Dampf erhitzt. Dann läßt man schnell abkühlen, hebt das Fett ab und preßt das Fleisch aus. Die abgepreßte Fl. wird direkt der Dialyse unterworfen, das Dialysat dient zum Nachweis der Borsäure, des Salpeters, der Fluoride, Salicylsäure und Benzoesäure. — 2) 50 g Fleischmasse werden mit 50 ccm k. W. und 1 g sirupöser H₃PO₄ gut vermischt, dann abgeseiht und die ablaufende Fl. dialysiert. Das Dialysat wird zum Nachweis der SO₂ u. des Formaldehyds benutzt. (Boll. Chim. Farm. 49. 417—22. Juni. Bologna. Städt. chem. Lab.)

HEIDUSCHKA.

A. Heiduschka, *Beiträge zur Chemie und Analyse der Fette*. Vf. teilt zunächst die Resultate einer Reihe von Unterss. über das Verhalten der hauptsächlichsten in den Fetten vorkommenden SS. und Gemischen davon bei ihrer Dest. aus wss. Gemischen zum Zwecke der Best. der REICHERT-MEISZLSCHEN und der POLENSKESCHEN Zahl mit (vgl. Vf. und PRIZENMAIER, Pharm. Zentralhalle 50. 85; C. 1909. I. 1086). Wertvoll waren diese Erfahrungen bei den Ermittlungsverss. über die Zus. von Fetten. Verss. ergaben, daß ein Fettsäuregemisch von folgender Zus.: Ölsäure 10%, Laurinsäure 55,4%, Myristinsäure 16,4%, Capronsäure 0,55%, Caprylsäure 6,65%, Caprinsäure 11% dieselben Konstanten lieferte, wie das natürliche Fettsäuregemisch eines dieser Unters. zugrunde gelegten *Cocosfettes*, und es darf daher wohl angenommen werden, daß diese Werte mit der wirklichen Zus. dieses Fettes übereinstimmen oder wenigstens derselben sehr nahe kommen. —

Zum Schluß wird noch erwähnt, daß sich unter ganz bestimmten Verhältnissen aus einigen Fetten, wie z. B. aus Leberthran und Leinöl Chlorjodverb. abscheiden lassen, weitere Unterss. in dieser Richtung sind noch im Gange. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 990—92. 27/5. Vortrag v. d. 23. Hauptvers. d. Ver. deutscher Chemiker in München.)

HEIDUSCHKA.

D. Holde, J. Marcusson und H. Schmitz, *Nachweis von Cruciferenölen in Ölgemischen*. Vf. haben in der Abscheidung von Erucasäure ein Verf. gefunden, die Anwesenheit von Cruciferenölen in Ölgemischen leicht nachzuweisen. Die Trennung der Erucasäure von festen, gesättigten Fettsäuren und fl. Fettsäuren beruht auf der verschiedenen Löslichkeit in A. Man löst 25 g des Öles in dem doppelten Vol. 96%ig. A. und kühlt auf -20° ab. Der Nd. von vorwiegend gesättigten Fettsäuren wird im Kälétrichter abgesaugt bei -20° . Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand in dem 4fachen Raumteil 75 Vol.-%ig. A. aufgenommen oder durch Zusatz von W. auf die erforderliche Alkoholkonzentration gebracht und auf -20° unter Rühren ca. 1 Stde. abgekühlt. Der Nd. besteht bei Ggw. von Cruciferenölen zum größten Teil aus Erucasäure, die man durch Best. des Mol.-Gew. nach dem Titrationsverf. und Best. des F nachweist, wodurch sie sich von den fl. Fettsäuren unterscheidet. Ist der Gehalt an Erucasäure beträchtlich, so fällt ein Teil schon mit den gesättigten SS. aus. Bei Abwesenheit von Cruciferenölen können geringe Mengen fester Fettsäuren beim Abkühlen in 75%ig. A. ausfallen. Mit Hilfe des angegebenen Verf. haben sich z. B. noch 20% Rüböl in Leinöl nachweisen lassen. Der Gehalt an Erucasäure in Tranen (vgl. BENEDIKT-ÜLZER, Analyse der Fette und Wachstern, 1908. 894) ist so gering, daß mit 75%ig. A. bei -20° kein Nd. entsteht. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1260—62. 8/7. [4/5.] K. Materialprüfungsamt.)

ALEFELD.

P. Van der Wielen, *Die Bestimmung des Chlornatriumgehalts von Seife*. Man löst 1 g Seife unter Erwärmung in 40 ccm A., fügt 5 ccm verd. HNO_3 und 10 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO_3 hinzu und titriert das überschüssige AgNO_3 mit $\frac{1}{10}$ -n. KCN und Ferriammoniumsulfat. (Pharmaceutisch Weekblad 47. 869—70. 6/8. Amsterdam.)

HENLE.

J. Brand, *Über den Nachweis einer Schwefelung von Gerste und Malz*. Die allgemein gebräuchliche Methode des Nachweises der Schwefelung von Gerste und Malz beruht wie die beim Hopfen auf der Überführung der schwefeligen S. durch Zn und HCl in H_2S und Nachweis desselben durch Bleipapier. Aber auch ungeschwefeltes Malz gibt (wie auch ungeschwefelter Hopfen) nach einiger Zeit eine schwache Braunfärbung des Bleipapiers, so daß die Probe zweifelhaft erscheint. Der Vf. verwertete deshalb die Methode der Isolation der schwefeligen S. durch Dest. und Titration derselben mit Jodlg. Es wurden in einem etwa 500 ccm fassenden Kolben 100 g Malz mit 200 ccm dest. W. übergossen, 5 ccm Phosphorsäure (D. 1,12) zugegeben und dest. Fast die gesamte gewinnbare schwefelige S. fand sich in den ersten 5 ccm des Destillates. Das mit Jodlg. titrierte Destillat (nicht mehr als 10 ccm) wird mit HCl versetzt, gekocht und BaCl_2 zugegeben, worauf ein deutlicher Nd. von BaSO_4 auftritt. Die Destillationsprodd. von ungeschwefeltem Malz verbrauchen wohl Jod (1,2—3,00 ccm $\frac{1}{100}$ -n. Jodlg. entsprechend 0,4—1 mg SO_2 in den ersten Destillaten, in den weiteren nur mehr 0,4—0,5 mg Jodlg.), geben aber die Schwefelsäurereaktion nicht. Es sind also keine Verb. der schwefeligen S., welche in das Destillat übergehen, sondern Wasserstoffverb. des Schwefels. Malze, welche auf Koksdarren hergestellt waren, die von den Heizgasen durchzogen wurden, wiesen einen Gehalt bis 0,6 mg auf 100 g Malz an schwefeliger S. auf. — Diese Methode des Nachweises von schwefeliger S.

ist keine genau quantitative, sondern sie soll nur rasch Anhaltspunkte geben, ob geschwefeltes Malz vorliegt oder nicht. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 345—47. 9/7. München.) BLOCH.

L. de Jager, *Über den Einfluß des Harnstoffs auf die Bestimmung des Aminosäuregehaltes nach der Formoltitrierungsmethode*. Vf. führt die von ihm (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 333; C. **1909**. II. 1704) beobachtete Fehlerquelle bei der *Formoltitrierungsmethode* (zu niedrige Acidität bei gleichzeitiger Anwesenheit von Aminosäuren), die von HENRIQUES u. SÖRENSEN (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 120; C. **1910**. I. 870) durch Annahme einer intermediären B. von Methylenimin erklärt worden war, allgemein auf eine Einw. von NH_2 -Derivaten (NH_3 , Methylenimin, Hexamethylentetramin, Harnstoff) auf das Carboxyl der gebildeten Formol-Aminosäurekondensationsprodd. (z. B. $\text{CH}_2:\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_2:\text{N}\cdot\text{CH}_2\text{CONH}_2$ zurück. Hierdurch resultiert je nach der Art der reagierenden NH_2 -Verb., bezw. deren Reaktionsprodd., eine verschiedene Beeinflussung der Acidität des Reaktionsgemisches. Der *Einfluß von Harnstoff auf die Formoltitrierung* ist derart, daß dadurch die *Einw. von Aminosäuren auf NH_3 -Verb.* aufgehoben wird, wenn die Harnstoffmenge der im Tagesharn enthaltenen ungefähr gleich ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 105—14. 7/7. [19/5.] Stiens [Niederland].) GUGGENHEIM.

Guido Goldschmiedt, *Über den Nachweis der Glucuronsäure im Harn*. Der Nachweis von Glucuronsäure (Grünfärbung mit alkoh. Naphthollsg. u. konz. H_2SO_4 , vgl. S. 42) ist nur in nitrat- und nitritfreiem Harn auszuführen, da sowohl Nitrate wie Nitrite eine grüne Färbung verursachen. Der Nachweis von HNO_3 im Harn geschieht mit der Diphenylaminrk. nach LUNGE (0,5 g Diphenylamin in 100 cem konz. $\text{H}_2\text{SO}_4 + 20$ cem W.). (Ztschr. f. physiol. Ch. **67**. 194. 7/7. [20/5.] Prag. Chem. Lab. d. deutschen Univ.) GUGGENHEIM.

William Popplewell Bloxam und **A. G. Perkin**, *Indirubin*. Teil I. Die notwendige Voraussetzung eines exakten Studiums der Bildungsbedingungen des Indirubins bei der Gewinnung des *natürlichen Indigos* (Journ. Chem. Soc. London **95**. 824; C. **1909**. II. 218) war ein zuverlässiges *analytisches Verf.* Es hat sich aber herausgestellt, daß die vorhandenen Extraktions- und Titrationsmethoden nicht ausreichend genau sind. Speziell für die letzteren wurde gefunden, daß der Unterschied zwischen der Beständigkeit der Sulfosäuren des Indigotins und Indirubins gegen Permanganat oder Titanchlorid doch nicht so groß ist, daß letztere erst angegriffen wird, wenn erstere völlig entfärbt ist. Bei dem neuen Verf. wird der mit Sand gemischte Farbstoff in ein am einen Ende mit Kattun zugebundenes weiteres Glasrohr gebracht, das nach dem Bedecken mit lockerem Asbest in einen Soxhlet gestellt wird. Der mittels Pyridin gewonnene Extrakt besteht aus Indirubin, etwas Indigotin und Indigbraun; er wird durch Eindampfen mit W. vom Pyridin befreit und auf Asbest gesammelt; man wäscht zur Entfernung eventuell vorhandenem Mg oder Ca, welche die Abtrennung des Indigbrauns unvollständig machen würden, mit verd. HCl und löst nun das *Indigbraun* mit w. verd. 1%ig. Alkali. Durch Wägung des aus dieser alkal. Lsg. durch SS. gefällten Nd., zusammen mit den äth. Extrakten des für die Isolierung des Indirubins verwendeten Waschwassers, kommt man zu einer angenäherten *Best. des Indigbrauns*. Der krystallinische Rückstand von Indirubin und etwas Indigotin wird nach dem Sulfonieren colorimetrisch analysiert, wobei man, wie die Kontrolle durch Titration mit Titanchlorid ergab, zuverlässige Resultate erhält. Das beim Extrahieren mit Pyridin ungel. bleibende Indigotin wird nach Entfernung von Indigogluten mittels 10%ig. H_2SO_4 in früher beschriebener Weise bestimmt. Da sich das Verf. bei der Unters.

von Gemischen aus reinen Bestandteilen bewährte, so wurde es zur Analyse einer Reihe von natürlichen Indigos benutzt, deren Zus. unter besonderer Berücksichtigung des Indirubingehaltes im Zusammenhang mit den verschiedenen Herstellungsverff. diskutiert wird. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1460—75. Juli. Leeds. Univ. CLOTHWORKERS' Research Lab. East London Technical College.) FRANZ.

Charles Alexander Hill, *Zimtrindenöl*. Vf. legt dar, daß die Best. des Brechungsindex ganz geeignet ist, eine Verfälschung des *Zimtrindenöles* zu entdecken. Von sechs Mustern unverfälschten Öles erster Qualität schwankte der Brechungsindex bei 25° zwischen 1,5727 und 1,5767, mit Ausnahme einer einzigen Probe, die älter als 9 Jahre und daher ziemlich verharzt war; diese gab den Wert 1,5797. Zwei Muster in England destillierten Zimtrindenöles wiesen die Brechungs-exponenten 1,5614 und 1,5752 auf. Weiterhin führt Vf. die Brechungsindices und D.D. einiger anderer Öle, Zimtblätter- und Cassiaöl, Zimtaldehyd, Eugenol, Pinen und Phellandren auf; aus den angegebenen Zahlen geht hervor, daß unverfälschtes Zimtrindenöl von Cassiaöl und Zimtaldehyd sich durch niedrigere D., niedrigeren Brechungsindex und auch niedrigeren Aldehydgehalt unterscheidet. Zimtrindenöl gibt mit FeCl₃ Grünfärbung, während sich Cassiaöl mit dem gleichen Reagens schokoladebraun färbt. Verfälschung des Zimtrindenöles mit Zimtblätteröl kann an dem unverhältnismäßig hohen Gehalt des Gemisches an Eugenol erkannt werden. (The Chemist and Druggist 76. 959—60. [25/6.]) HELLE.

T. Tusting Cocking, *Nachweis von afrikanischem Copaivabalsam*. Jahrelang sind gewisse südamerikanische Copaivabalsame mit afrikanischem Balsam verfälscht worden, so daß die Notwendigkeit sich herausstellte, diese Verfälschung sicher nachweisen zu können. Ein einfaches Verf., das nach Beobachtungen des Vfs. sich auch als zuverlässig erwiesen hat, ist das folgende: Man unterwirft den Balsam der Dest. mit Dampf oder im Vakuum, trocknet das dabei erhaltene äth. Öl und destilliert es bis zur Trockne im Vakuum; man sammelt zehn gleich große Fraktionen auf und bestimmt von jeder im 100 mm-Rohr das Drehungsvermögen. Liegt z. B. reiner südamerikanischer Balsam vor, so sind alle Drehungswerte negativ u. diese steigen arithmetisch vom ersten bis zum letzten, wenn auch nicht regelmäßig, an; zieht man den Wert des Drehungsvermögens der ersten Fraktion von demjenigen der letzten ab, so ergibt sich ein Unterschiedswert von $-3,7^{\circ}$ bis $-7,6^{\circ}$. Wird afrikanischer Balsam der gleichen Behandlung unterworfen, so sind alle Fraktionen des erhaltenen Öles rechtsdrehend, das Drehungsvermögen der aufeinanderfolgenden Fraktionen nimmt in weit höherem Maße zu als bei dem südamerikanischen Balsam und die Differenz im Drehungsvermögen der letzten — die auffallenderweise geringeres Drehungsvermögen besitzt als die vorhergehende neunte — und ersten Fraktion ist größer. Gurjunbalsamöl verhält sich wie Copaivabalsamöl und liefert linksdrehende Fraktionen, jedoch wird deren Drehungsvermögen allmählich geringer, so daß der Differenzwert positiv wird. Bei reinen Copaivabalsamölen ist das Drehungsvermögen der ersten Fraktion stets niedriger als dasjenige des ursprünglichen Öles, bei verfälschten ist es dagegen höher. Es ist durchaus erforderlich, die Dest. des Öles im Vakuum vorzunehmen, denn bei der höheren Siedetemp. unter gewöhnlichem Drucke findet geringe Zers. statt, wobei sich das Drehungsvermögen etwas ändert. (The Chemist and Druggist 77. 119. [23/7.]) HELLE.

C. Grimaldi, *Farbreaktionen zur Unterscheidung von Terpentinen, Kienölen und Harzessenzen und ihre Verwendung zur Analyse der Firnisse*. Zur Unterscheidung der Coniferenöle, die frei von anderen Substanzen, wie Bzl. oder Petroleum,

sein müssen, nimmt man die unterhalb 170° sd. Fraktion und arbeitet in der früher angegebenen Weise (vgl. Chem.-Ztg. 31. 1145; C. 1908. I. 175). Hierbei bleiben *Terpentinöle* durch das HALPHENSche Reagens ungefärbt, höchstens gelblichrosa Färbung, *Kienöle* färben sich carminrosa und *Harzessenzen* (Terpentinessenz) malachitgrün. Die Rk. eignet sich auch zum Nachweis von Coniferenöl in flüchtigen und fetten *Firnissen*. Hierzu untersucht man die bis 170° sd. Anteile in einer Porzellan- schale. Bei Ggw. von Terpentinessenz färbt sich die Fl. citronengelb bis Guttigelb und wird beim Stehen grün, bei Ggw. von Kienöl carminrosa bis violett nach 15—60 Sekunden Berührung mit den Br-Dämpfen. (Chem.-Ztg. 34. 721. 9/7. Verona.)
ALEFELD.

H. Herzfeld, *Terpentinöl und Terpentinölersatzmittel*. Vf. bleibt gegenüber den Ausführungen MARCUSSONS (Chem.-Ztg. 34. 285; C. 1910. I. 1650) dabei, daß die von ihm empfohlene H_2SO_4 -Methode trotz der ihr anhaftenden Mängel nicht so unbrauchbar ist, wie MARCUSSON es hinstellt, denn es ist immerhin möglich, 80% und mehr des zugesetzten Benzols, Xylols etc. danach zu entdecken. Das von MARCUSSON zu seinen Verss. benutzte Terpentinöl kann trotz seines normalen Siedeverhaltens u. der angegebenen Bromzahl verfälscht gewesen sein, da Vf. Abfallprodd. von der Fabrikation künstlichen Camphers in Händen gehabt hat, die die Bromzahl 202 ergaben u. bis 160° zu 65%, bis 170° zu 85% überdestillierten. MARCUSSON hat das HNO_3 -Verf. dadurch zu verschärfen gesucht, daß er die in die HNO_3 übergehenden aromatischen Anteile der Benzine isoliert und mit in Rechnung zieht; ein solches Vorgehen ist nach Meinung des Vfs. nicht zulässig, da die nach dem MARCUSSONSchen Verf. erhaltenen Nitroverbb. nicht immer aromatische Nitrokörper enthalten, und außerdem ist die von MARCUSSON für sie angegebene D. 1,15 nicht zutreffend (Vf. fand selbst einmal D. 1,26). Das HNO_3 -Verf. läßt aber ganz im Stiche, wenn in dem verfälschten Terpentinöl neben Benzin noch Benzol-KW-stoffe enthalten sind, so daß Siedebeginn, D. und Refraktometerzahl fast stets so sind, daß man Bzl. nicht vermutet; in diesem Falle zeigt sich die Überlegenheit des H_2SO_4 -Verf., da man danach, wie Vf. durch Versuchsergebnisse belegt, die Ggw. aromatischer KW-stoffe gar nicht übersehen kann. Schließlich geht Vf. noch auf den von ihm konstruierten App. zur Ausführung des H_2SO_4 -Verf. ein. (Chem.-Ztg. 34. 885—87. 20/8. Berlin.)
HELLE.

James Burmann fils, *Einige Bemerkungen über die physiologische Titration der Digitalisblätter und -präparate*. Vf. wendet sich gegen die Anwendung der sog. physiologischen Titration, weil sie ungenaue Resultate liefert. Qualitativ läßt sich sehr gut der Wert eines Digitalispräparates beurteilen, indem man die durch seine das Herz beeinflussende Wrkg. entstehenden Blutdruckschwankungen durch den Kymograph aufzeichnet und mißt. Auf diese Weise kann man den Wert eines solchen Präparates schätzen. Auch die chemische Wertbestimmung ist der physiologischen Titration vorzuziehen, u. der Digitoxingehalt bildet immerhin einen Maßstab für die Bewertung des Fingerhutkrautes u. seiner Präparate. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 410—13. 2/7. Aigle. Lab. DE LA ZYMA.)
HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

Haas und Dr. Öttel, *Elektrolytische Bleiche nach dem Verfahren Haas und Dr. Öttel*. Mitteilungen über Apparaturen, Elektrolyse, Einrichtungen und Erfolge der Kochsalzelektrolyse zur Gewinnung der Bleichlaugen. (Elektrochem. Ztschr. 17. 95—99. Juli. 129—133. August.)
LÖB.

H. Noll, *Über die Enthärtung des Wassers*. Das von DRAWE (S. 602) angegebene Verf., den Kalk- und Sodazusatz praktisch zu ermitteln, ist sehr empfehlenswert. Die bei der Berechnung des Sodazusatzes für Wässer, die Alkalicarbonate enthalten, vorgesehene Korrektur ist unnötig; denn bei Wässern, die temporäre und permanente Härte besitzen, berechnet sich infolge der Ggw. von Alkalicarbonaten der Sodazusatz ohne weiteres niedriger; andererseits ergeben sich bei Wässern mit temporärer Härte allein negative Werte für den Sodazusatz, die eine Korrektur auch unnötig machen. Es empfiehlt sich, die berechnete Sodamenge zu überschreiten, um die permanente Härte vollständig zu beseitigen. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1462—64. 5/8. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst. [Direktor: Prof. Dr. DUNBAR; Abt.-Vorsteher: Prof. Dr. KISTER].) RÜHLE.

F. W. Bakema, *Kontinuierliche Fabrikation von Superphosphat und mechanische Kammernleerung*. Beschreibung und Abbildung des Systems „Svenska“ von MALLMSTEN & THORSELL. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1398—1400. 29/7. [11/5.] Amsterdam-Hilversum.) HÖHN.

C. Herrmann, *Die Darstellung des Phosphors auf elektrischem Wege und der gegenwärtige Stand ihrer Entwicklung*. Vf. gibt eine historische Übersicht über die Entw. der elektrischen P-Industrie und schildert die einzelnen technischen wichtigen Verff. (Elektrochem. Ztschr. **17**. 91—95. Juli. 125—29. August.) LÖB.

Valeur, *Über Beton aus reinem Zement als Material zur feuerfesten Auskleidung von Zementbrennöfen*. Eine Betonmischung aus 3 Gewichtsteilen Zementklinkern von 2—20 mm Korngröße und 2 Gewichtsteilen gemahlenden, langsam bindenden Zement (oder 2 Klinker : 1 Zement) und so viel W., daß sich die M. eben ballen läßt, hat sich als feuerfeste Auskleidung, insbesondere auch in der Sinterzone, von Drehöfen, DIETZschen und SCHNEIDERSchen Öfen sehr gut bewährt. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1458—60. 5/8. [23/6.] Gmunden [Oberösterreich].) RÜHLE.

Esser, *Zum heutigen Stande des basischen Windfrischverfahrens in Deutschland*. (Vortrag auf dem V. Internat. Kongresse für Bergbau, Hüttenwesen, angewandte Mechanik und praktische Geologie, 19—23/6. 1910, Düsseldorf.) Nach kurzen Bemerkungen über die Entw. des Verf. wird der heutige Stand desselben in chemisch-technischer und technischer Beziehung besprochen. Statistische Angaben gestatten einen Einblick in die Wirtschaftlichkeit, die Verbreitungsmöglichkeit und die Zukunft des Verf. (Stahl u. Eisen **30**. 1315—27. 3/8. Differdingen.) RÜHLE.

Bernhard Osann, *Hartguß*. Zusammenfassende Besprechung der Erzeugung und der Eigenschaften von Hartguß, sowie des Gehaltes des zu verschiedenen Zwecken hergestellten Hartgusses an C, Si, Mn, S und P, und des Einflusses, den diese Bestandteile auf die Eigenschaften von Hartguß ausüben. Es schwankt der Gehalt an C von 2,79—3,85%, Si 0,45—0,86%, Mn 0,42—1,34%, S 0,02—0,13%, P 0,26—0,58%. In 2 Fällen wurden außerdem 0,1 und 0,135% Cu festgestellt. (Stahl u. Eisen **30**. 1362—66. 10/8. Clausthal. Eisenhüttenmännisches Inst. der Bergakademie.) RÜHLE.

Goldacker, *Ein weiterer Beitrag zur Heißwasserweiche*. Vf. hat vor einigen Jahren gleichfalls Verss. mit der Heißwasserweiche angestellt. Wenn seine Erfahrungen denen von BLEISCH (S. 506) auch nicht genau gleichen, so kommen sie doch ungefähr auf dasselbe heraus. Vf. stimmt mit BLEISCH vollkommen

in der Ansicht überein, daß die Luftwasserweiche mit Kalk Besseres leiste als Heißwasserweiche. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33**. 369—72. 30/7.) ALEXANDER.

Kurt Gebhard, *Einwirkung des Lichts auf Teerfarbstoffe*. Besprechung der bei Einw. von Licht, Luft und Feuchtigkeit auf Farbstoffe sich abspielenden Rkk. (Färber-Ztg. **21**. 253—58. 1/8.) HENLE.

J. F. Sacher, *Über Bleiweißherstellung*. Polemik gegen FALK (S. 424.). (Chem.-Ztg. **34**. 832—33. 6/8. [14/7.] Düsseldorf.) HÖHN.

Leopold Falk, *Über Bleiweißherstellung*. Bemerkungen zur vorstehenden Mitteilung. (Chem.-Ztg. **34**. 833. 6/8. [21/7.] Reval.) HÖHN.

R. Kobert, *Über einige echte gefärbte Papiere des frühen Mittelalters*. Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu München am 20/5. 1910. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1249—50. 8/7. [23/5.]) ALEFELD.

H. Wislicenus, *Verfärbung des Holzes durch Einwirkung von Gasen und Dämpfen für seine kunstgewerbliche Veredelung*. Es handelt sich vor allem um die Erzeugung von Altersfärbungen in der ganzen M. geschnittenen Holzes. Gase u. Dämpfe besitzen eine ungleich größere Fähigkeit, das Gefüge der Holzfasern und Gewebmassen rasch bis in die größte Tiefe zu durchdringen, als die flüssigen Holzbeizen. Bis jetzt wendet man hauptsächlich überhitzten Wasserdampf u. NH_3 an. Die Verfärbung beruht auf Veränderungen von Saftbestandteilen und Lignin. — Natürliche Verfärbungen des geschnittenen Holzes an der Luft sind Vergilbung, Verbräunung und Vergrauung. Die Verbräunung ist eine typische Oberflächenverfärbung und wird durch feuchte Ammoniakdünste leicht u. vollständig weggelöst, wobei ein Filz weißer, ligninfreier Cellulosefasern zurückbleibt. — Vf. erzielt matte, braungraue Altersfarbtöne durch Eingraben von Brettern in lockeren, wenig humushaltigen oder kohligen mineralischen Boden, wobei Wasserdampf, Luft, NH_3 , CO_2 , vermutlich auch H_2O_2 die Verfärbung bewirken. Zur langsamen Entw. von NH_3 setzt man dem Boden zweckmäßig ein Gemisch von CaCO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zu. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1441—46. 5/8. [21/6.] Tharandt.) HÖHN.

Bertelsmann und Hörmann, *Die gasförmigen Brennstoffe im Jahre 1909*. Zusammenfassender Bericht. (Chem.-Ztg. **34**. 894—96. 23/8.) BUSCH.

Ed. Graefe, *Die Braunkohlenteerindustrie im Jahre 1909*. Zusammenfassender Bericht. (Chem.-Ztg. **34**. 901—4. 25/8. Webau.) BUSCH.

O. Rau, *Über die Fortschritte in der Gewinnung der Nebenprodukte beim Kokereibetriebe*. (Vortrag auf dem V. Internat. Kongresse für Bergbau, Hüttenwesen, angewandte Mechanik und praktische Geologie, 19—23/6. 1910, zu Düsseldorf.) Zusammenfassender Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete in technischer und chemisch-technischer Beziehung. Zahlreiche statistische Angaben sind beigefügt. (Stahl u. Eisen **30**. 1235—47. 20/7. 1282—97. 27/7. Aachen.) RÜHLE.