

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 16.

19. Oktober.

Apparate.

Stephan Jahn, *Über ein Ozonometer*. Das Prinzip des App. beruht darauf, daß sich beim Ozonzerfall nach der Gleichung $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2$ die Zahl der Gasmoleküle in einem abgeschlossenen Raum um die Hälfte der ursprünglich vorhandenen Ozonmoleküle vermehrt und dementsprechend der Druck zunimmt. Das in einem U-Rohr eingeschlossene ozonhaltige Gas wird durch einen eingeschmolzenen 0,1 mm starken Platindraht, der durch den elektrischen Strom zur schwachen Rotglut erhitzt wird, in 5—10 Sekunden zers. Sodann wird das U-Rohr mit einem Manometer verbunden, das Paraffinöl als Manometerflüssigkeit enthält. Aus der Druckdifferenz läßt sich der Ozongehalt berechnen. Für ca. 10% Ozon beträgt die Druckdifferenz in Paraffinöl etwa 580 mm bei 760 mm Barometerstand, ist also leicht auf 1‰ zu bestimmen. Eine Fehlerquelle bei der Best. besteht darin, daß Ozon langsam schon bei Zimmertemp. am Platin zerfällt. Wegen den experimentellen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen, wo auch der App. abgebildet ist. Der App. ist von der Firma DIESKAU & Co. in Charlottenburg zu beziehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2319—21. 24/9. [Juli] Charlottenburg. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.)
ALEFELD.

G. S. Walpole, *Ein Extraktionsapparat*. Der App. unterscheidet sich von den bekannten Extraktionsapp. in der Hauptsache dadurch, daß er im wesentlichen aus einem Stück gearbeitet ist, so daß die Verwendung von Gummi- oder Korkstopfen ganz vermieden wird. Die Extraktion erfolgt beim Kp. des Lösungsmittels; die Verb. zwischen dem das Lösungsmittel enthaltenden Kolben und dem übrigen Teil des App. wird durch einen Glasring hergestellt, der Hg enthält. (Chem. News 102. 129—30. 9/9. Chelsea.)
HENLE.

Th. Grzeschik, *Einige neue Laboratoriumsapparate*. 1. *Gaswaschflasche* nach H. ADÄMMER. Die Wirksamkeit dieser Waschflasche beruht auf der Erzeugung möglichst kleiner Gasbläschen, was dadurch erreicht wird, daß das Gas zwei siebartig durchlöchernte Platten passieren muß. Der App. eignet auch zum Sättigen von Fl. 2. *Vorrichtung zum Schnellfiltrieren in luftverdünntem Raum*. Der App. besteht aus einem in einem Gummistopfen steckenden und mit einem Olivenrohr zum Anschluß an die Wasserluftpumpe versehenen Trichterhalter, in den drei Trichter auswechselbar eingeschliffen sind. Der App. hat den Vorzug, daß man in jeden beliebigen Kolben (z. B. Meßkolben) hineinfltrieren kann. 3. *Kondensatropfensammler*. Dieser hat den Zweck, zu verhindern, daß von dem Kondensat etwas in die Absorptionsflüssigkeit gelangt. Er besteht aus einem pipettenartigen Körper (vgl. Fig. 23), in welchem oben ein hörnchenförmiges Rohr eingeschmolzen ist, durch das das Kondensat an der Wandung des Körpers abfließt, ohne zu verspritzen. Der App. wird angewandt zur Best. von S im Eisen, beim Titrieren mit Jod etc. Die vorstehend beschriebenen Apparate sind im Original abgebildet und

werden von der Firma G. MÜLLER Ilmenau i. Th. hergestellt. (Chem.-Ztg. 34. 949. 8/9. Hengelo.) ALEFELD.

G. Paris, *Ein Extraktionsapparat für Flüssigkeiten*. Vf. empfiehlt den in Fig. 24 abgebildeten App. zur Extraktion in allen Fällen, in denen die Fl. sich nicht mit dem Lösungsmittel, mischen u. letzteres leichter ist als die Fl. Der App. wird von der Firma WALLACH in Rom hergestellt. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 439—40. Avellino. Lab. f. landw. Chemie d. Kgl. önolog. Schule.) HEIDUSCHKA.



Fig. 23.



Fig. 24.

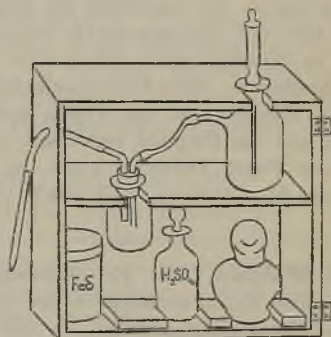


Fig. 25.

Arthur W. Nunn, *Apparat zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff*. Den App. zeigt Fig. 25. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 6. 2/7.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Philipp Frank, *Das Relativitätsprinzip und die Darstellung der physikalischen Erscheinungen im vierdimensionalen Raume*. Die Bewegung eines Punktes im Raume kann man darstellen 1. durch die im dreidimensionalen Raume verlaufende Bahnkurve und eine Parameterverteilung auf ihr der Zeit der Bewegung entsprechend, 2. durch die im vierdimensionalen Raume verlaufende Raumzeitkurve. MINKOWSKI hat in einem auf der Kölner Naturforscherversammlung 1908 gehaltenen Vortrag (erschieden bei B. G. TEUBNER 1909 unter dem Titel: H. MINKOWSKI, Raum u. Zeit) versucht, im Anschluß an die Theorien der optischen Erscheinungen in bewegten Körpern, wie sie von H. A. LORENTZ u. EINSTEIN aufgestellt worden waren, zu zeigen, daß die Darst. durch die vierdimensionale Raumzeitkurve den empirischen Tatbestand weit schärfer zum Ausdruck bringt als die erste, welche viel Willkürliches hereinträgt, was gar nicht der Bewegung, sondern nur der Dar-

stellungsmethode zukommt. Vorliegende Arbeit sucht den Gedanken MINKOWSKIS in mathematisch einfacherer Form wiederzugeben. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 466 bis 495. 9/9. [12/7.] Wien.)
LEIMBACH.

R. Kremann, *Stöchiometrie*. Bericht über Fortschritte vom Januar bis Juli 1910. (Allgemeines, gasförmiger Zustand, Dampfspannung binärer Gemische, Dampfdichte, Siedepunkt, VAN DER WAALSSche Gleichung, Dichte, Molekularvolumen, Oberflächenenergie, Capillarercheinungen, innere Reibung, krystallinischer Zustand, Krystallisationsgeschwindigkeit, fl. Krystalle, osmotischer Druck, Diffusion, Kryoskopie, Mol.-Gew., Kompressibilität, magnetische Eigenschaften.) (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 2. 375—90. 15/8.)
BLOCH.

R. D. Kleeman, *Über die Form der Molekeln*. In Forts. früherer Arbeiten (S. 533) diskutiert der Vf. die Frage, ob die Molekeln, wie meist angenommen wird, Kugelgestalt haben. Auf Grund von Betrachtungen, die sich nicht kurz wiedergeben lassen, kommt er zu dem Schluß, daß dies nicht der Fall ist, sondern daß die Molekeln angenähert die Form von Rotationsellipsoiden besitzen, deren Achsenverhältnis für eine Reihe von Gasen und Dämpfen aus der inneren Reibung und der D. bei korrespondierenden Zuständen berechnet werden. Wahrscheinlich tritt bei steigender Temp. eine Kontraktion der Molekel ein. (Philos. Magazine [6] 20. 445—50. Sept. [16/5.] Cambridge.)
SACKUR.

G. Tammann, *Über den Polymorphismus in seiner Beziehung zur Molekular-konstitution der Flüssigkeiten*. (Vortrag auf der XVII. Hauptvers. der Deutschen BUNSEN-Gesellschaft f. angew. physik. Chem. Gießen. 5—8. Mai.) Es werden die Resultate der letzten Unterss. des Vfs. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 285; C. 1909. II. 1406; Ztschr. f. physik. Ch. 69. 569; C. 1910. I. 1205 u. S. 6) zusammengefaßt. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 716—20. 1/9. Göttingen. Inst. f. physik. Ch.) GROSCHUFF.

Wm. C. Mc C. Lewis, *Über die Natur der Übergangsschicht zweier aneinander grenzender Phasen*. Den Binnendruck einer Fl. kann man nach zwei verschiedenen Methoden berechnen, nämlich aus der VAN DER WAALSSchen Konstante a und aus der Verdampfungswärme. Beide Methoden führen zu stark voneinander abweichenden Werten. Die Ursache dürfte darin zu sehen sein, daß die D. der Oberfläche nicht gleich der D. des Flüssigkeitsinnern ist. Unter dieser Annahme kann man die D. der Oberflächenschicht aus der Verdampfungswärme u. der Konstante a berechnen. Diese Rechnung wird für eine Reihe von Fl. ausgeführt, mit dem Ergebnis, daß diese D. die D. des Flüssigkeitsinnern um das Mehrfache überwiegt. Für W. wird diese Rechnung für verschiedene Tempp. ausgeführt, und es zeigte sich, daß das Verhältnis beider Größen mit steigender Temp. kleiner wird. Aus dem LE CHATELIERschen Prinzip kann man dann folgern, daß bei der B. der Oberfläche Wärme entwickelt wird, und zwar bei der B. von 1 qcm Oberfläche für W. 0,0034 cal. Dieser Wert stimmt ungefähr mit demjenigen überein, den PARKS (Philos. Magazine [6] 4. 240) bei der Benetzung von Pulvern mit W. erhalten hat. Demnach ist zu schließen, daß die D. an der Grenzschicht Dampf/Fl. ein Maximum durchläuft. (Philos. Magazine [6] 20. 502—11. Sept.)
SACKUR.

Harry C. Jones, *Im hiesigen Laboratorium während der vergangenen zwölf Jahre erhaltene Anhaltspunkte für die Existenz von Solvaten in Lösung*. (Dreizehnte Mitteilung.) Eine die Ergebnisse zusammenfassende Darst. der Arbeiten, welche JONES seit 1900 zusammen mit CHAMBERS, FRAZER, GETMAN, BASSET, MC MASTER, UHLER, PEARCE, STINE, ANDERSON, JACOBSON, STRONG in Amer. Chem.


Journ., Ztschr. f. physik. Ch., Phys. Rev., Ber. Dtsch. Chem. Ges., Journ. de Chim. physique, Proc. Amer. Philosoph. Soc., Physikal. Ztschr., Philos. Magazine veröffentlicht hat. Sie ergänzen die Theorie der elektrolytischen Dissoziation durch die Theorie der Solvation in Lsg. (Ztschr. f. physik. Ch. **74**. 325—81. 9/9. [10/4.] JOHN HOPKINS Univ. Phys.-chem. Lab.) LEIMBACH.

W. A. Suchodski, *Über die Kompressibilitätskoeffizienten von Flüssigkeiten*. Zur Best. der Kompressibilität von Fl. wurde eine neue Methode ausgearbeitet. Das OERSTED-RÖNTGENsche Sympiezometer wurde so abgeändert, daß es größere Drucke ertragen konnte, möglichst einfach war und leicht in einem Wasser- oder Dampfthermostat untergebracht werden konnte. Als mittlerer Wert des Kompressibilitätskoeffizienten $\beta \times 10^6$ wurde gefunden für *Äthylbromid* 113,4 bei 13,7°, 138,4 bei 35°, für *Äthyläther* 163,0 bei 12,2°, 206,9 bei 34,8°, für *Amylen* 70,5 bei 16,7°, 209,2 bei 34,7°, für *Benzol* 86,8 bei 12,9°, 100,3 bei 34,9°, 189,8 bei 99,9°, *Fluorbenzol* 87,7 bei 13,9°, 102,6 bei 35,3°, 189,8 bei 99,7°, *Chlorbenzol* 67,1 bei 13,3°, 77,0 bei 35,4°, 127,4 bei 100,4°. Die Beobachtungsfehler werden in Betracht gezogen, die Endergebnisse werden diskutiert. (Ztschr. f. physik. Ch. **74**. 257—76. 9/9. [3/6.] St. Petersburg. Physik.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) LEIMBACH.

Ernst Dorn, *Zur Optik flüssiger Krystalle*. Vorläufige Mitteilung. (Vgl. Ann. der Physik [4] **29**. 533; C. **1909**. II. 251.) Mit einer Vorrichtung, die an ein ABBESCHES Refraktometer mit Heizung erinnert, bestimmt der Vf. die *Brechungsexponenten* von *Äthoxybenzalamino- α -äthylzimtsäureäthylester* und von *Äthoxybenzalamino- α -methylzimtsäureäthylester* für die rote Li-, die Na- und die grüne Hg-Linie. Erstere Verb. ist die unempfindlichere und gestattet sichere Messungen bei verschiedenen Temp.; für *D* ist $n_o = 1,552$, $n_c = 1,809$ bei 45°. n_o steigt, n_c sinkt mit steigender Temp. bei beiden Verb. Bei der zweiten Verb. deuten die recht komplizierten Verhältnisse auf eine allmähliche Umwandlung mit sinkender Temp. hin.

Ebenso untersucht der Vf. das *Cholesterinpropionat*; das Präparat zeigt den F. 98,7°, den Klärungspunkt 113,7°. Beim langsamen Abkühlen beobachtet der Vf. zwischen der klaren, isotropen u. der trüben, krystallinisch-fl. Phase einen weniger trüben Streifen, der vielleicht eine neue Phase ist. Die klare Schmelze läßt sich unter den Klärungspunkt unterkühlen. Verschiebung der Prismen gegeneinander ändert die optischen Verhältnisse, besonders den Polarisationszustand. (Verschiedene Orientierung der einachsigen Krystalle.) Das Cholesterinpropionat ist im Gegensatz zu den anderen fl. Krystallen negativ doppelbrechend. Das Molekül ist vielleicht nicht langgestreckt wie die der anderen fl. Krystalle. (Physikal. Ztschr. **11**. 777—80. 15/9. [10/8.] Halle a. S. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Felix Stumpf, *Optische Untersuchungen an einer optisch-aktiven, flüssig-krystallinischen Substanz*. Manche fl. Krystalle zeigen ein exorbitantes Drehungsvermögen, das indessen schwer genau zu messen ist. Der Vf. untersucht *p-Cyanbenzalaminozimtsäure-akt-amylester* (F. 92°, ca. 98° Umwandlungspunkt, 105° Klärungspunkt), der sich bis 75° unterkühlen läßt. Die Brechungsexponenten werden zwischen 75 und 95° im ABBESCHEN App. bestimmt: n_o nimmt mit steigender Temp. linear ab, n_c steigt beschleunigt an, so daß die Doppelbrechung mit steigender Temp. abnimmt. Der Brechungsindex der isotropen Phase (100—120°) liegt zwischen n_c u. n_o . Die Dispersion ist stets normal. Die Elliptizität der Schwingungen senkrecht zur optischen Achse ist nicht sicher festzustellen.

Bei der enormen Drehung ist die Messung der anwendbaren kleinen Schichtdicken schwer. Der Vf. arbeitet mit der NEWTONSchen Anordnung  u. setzt dem Ester bei manchen Vers. $\frac{1}{2}$ Teil Cyanbenzalanisidin zu, um den F. zu er-

niedrigen. Die beiden zirkularen Schwingungen werden ungleich absorbiert. Beim reinen Ester liegt die maximale Absorption mitten im Gelb; der Sinn der Drehung ist zu beiden Seiten des Absorptionsstreifens verschieden. Photogramme werden abgebildet und diskutiert. Die pleochroitische Absorption ändert sich mit der Temp. und ist von Verunreinigungen sehr abhängig. Es zeigt sich ferner eine theoretisch mögliche und vorausgesagte Drehung der Schwingungsellipsen gegen die Einfallsebene. Die komplizierten Verhältnisse entziehen sich einer kurzen Darst. Die „Schillerfarben“ werden untersucht. Die optisch untersuchte Phase ist im Ultramikroskop nicht homogen (Netzwerk, das eine optisch fast leere Fl. einschließt). Ob die Fäden oder die Fl. die Träger der komplizierten optischen Erscheinungen sind, ist noch nicht zu entscheiden. (Physikal. Ztschr. 11. 780—84. 15/9. [25/8.] Göttingen. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifswald.

Zd. H. Skraup, E. Krause und A. v. Biehler, *Über den capillaren Aufstieg von Säuren.* (Vgl. Monatshefte f. Chemie 30. 773; C. 1910. I. 1404.) Bei den untersuchten organischen Säuren bestätigte sich die schon früher gefundene Regelmäßigkeit, daß eine S. durch Löschpapier um so mehr absorbiert wird, je stärker sie ist. Die große Steighöhe der Essigsäure in Filtrierpapierstreifen fällt z. B. nach Überführung in Trichloressigsäure; dasselbe gilt für die Paare Bernsteinsäure und Dibrombernsteinsäure, Benzoesäure und Nitrobenzoesäure. — Um dem Einwand zu begegnen, daß die kleine Steighöhe der H_3PO_4 gegenüber der HCl und HNO_3 mit ihrer höheren Basizität zusammenhängen könne, wurden Unterss. mit Benzolmono-, -di- und -trisulfosäure, verschiedenen Carbonsäuren des Benzols bis zur Mellithsäure und einigen ihrer Konstitution nach nahestehenden aliphatischen SS., wie Oxal-, Malon-, Bernstein-, Glutar- und Tricarballylsäure, angestellt. Bei den Sulfosäuren des Benzols tritt mit Zunahme der Basizität keine Abnahme der Steighöhe ein; bei den Benzolcarbonsäuren erfolgt wohl eine Abnahme, doch bleibt sie bei dem für starke SS. geltenden Wert stehen, so daß sie mit der Regelmäßigkeit, daß starke SS. energischer absorbiert werden als schwache, gut übereinstimmt. Bei der Tricarballylsäure wurde sogar gefunden, daß ihre Steighöhe noch größer ist als die der Malon-, Bernstein- und Glutarsäure.

Während also bei organischen SS. eine gewisse Regelmäßigkeit besteht, haben sich die bisher beobachteten Unregelmäßigkeiten bei anorganischen Säuren noch vermehrt. Die Arsensäure zeigt wie Phosphorsäure abnorm niedrige Steighöhen. Die Unters. der arsenigen S. scheiterte an experimentellen Schwierigkeiten. Bei den Sauerstoffsäuren des Phosphors zeigten sich schwer erklärliche Sprünge in den Werten. Pyrophosphorsäure hat zum Unterschied von Phosphorsäure abnorm hohe Steigwerte; bei der Metaphosphorsäure und phosphorigen S. sind diese viel niedriger, nähern sich bei letzterer sogar der Höhe für relativ starke SS. — Fluorwasserstoffsäure gibt auffallenderweise dieselben Steigwerte wie HCl, obwohl sie viel weniger dissoziiert ist. — Bei sehr flüchtigen SS., wie SO_2 , H_2S , HCN, liefert das Aufsteigen im Streifen wegen des Abdunstens wenig zuverlässige Zahlen; bessere Resultate ergab Absorption im Kreise nach einer Modifikation des HOLMGRENSCHEN Verf. Blausäure hat als schwache S. höhere Steigwerte als HCl; bei SO_2 und H_2S sind bei größeren Verdünnungen die Unterschiede mit HCl kaum bemerkbar. — Die Absorption im Kreise bedingt größere Fehler wie das Aufsteigen im Streifen. (Monatshefte f. Chemie 31. 753—76. 7/9. [28/4.*] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Wilhelm Biltz, *Der Assoziationszustand einiger gelöster Kolloide.* (Vortrag auf der XVII. Hauptvers. der Deutschen BUNSEN-Gesellschaft f. angew. physik. Chem. Gießen. 5—8. Mai.) Vf. teilt die Ergebnisse der Verss. von Biltz u. v. Vege-

sack (S. 432) auszugswise mit. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 577—80. 1/8. Claus-thal i/H.) GROSCHUFF.

Raphael Ed. Liesegang, *Formung von Gelen durch Krystalle*. (Vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 1. 364; C. 1907. II. 415; vgl. auch S. 617.) Die „Ansammlung“ von Gelatine durch Krystalle von Salzen wird darauf zurückgeführt, daß bei dem Wegdunsten des W. sich zunächst eine fl. Lsg. des Salzes in Gelatine bilde, u. dann erst Krystallisation erfolge, wobei jedes Krystallteilchen durch Kapillarität etwas von dieser Lsg. an sich zieht. Die Gelatine befindet sich nicht nur um den Krystall herum, sondern auch unregelmäßig in ihm verteilt. Bei der Formung der Gelatine durch Eis entsteht dagegen der Krystall zuerst und veranlaßt die B. wasserundurchlässiger Hüllen von wasserfreier Gelatine. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 96—98. Aug. [29/5.] Frankfurt a/M. Neurolog. Inst. Dir. L. EDINGER.) GROSCHUFF.

G. von Hevesy und R. Lorenz, *Das capillarelektische Phänomen im Schmelzfluß*. Es sollte geprüft werden, ob die aus geschmolzenen Metallen und Salzen aufgebauten Capillarelektrometer ein von den wss. prinzipiell verschiedenes Verhalten zeigen, oder sich schmelzflüssige Kombinationen ermitteln lassen, die gleichfalls capillarelektische Kurven parabelähnlichen Laufes zeigen. Es ergab sich, daß Systeme, welche aus einem geschmolzenen Metall und seinen geschmolzenen Halogenen aufgebaut sind, wie das System Blei | Chlorblei, kein capillarelektisches Phänomen zeigen. Das System Blei | Kaliumchlorid verhält sich, wie jede aus einem Edel-, bzw. Halbedelmetall und einem Salze eines unedlen Metalles aufgebaute Kombination, wie ein wss. Capillarelektrometer. Die capillarelektischen Kurven solcher aus Pb | KCl, Pb | KJ, KCl, Pb | NaJ, NaCl, Sn | LiCl, KCl, Hg | LiNO₃, KNO₃ aufgebauten Elektrometer wurden ermittelt. In jedem Fall war ein aufsteigender wie ein absteigender Ast vorhanden. Das Maximum lag für Blei bei verschiedenen Elektrolyten u. verschiedenen Temp. nahe an derselben Stelle.

Die schmelzflüssigen Capillarelektrometer sind etwa 1000-mal so unempfindlich, wie die aus Quecksilber und Schwefelsäure bestehenden Kombinationen; ihre geringe Empfindlichkeit rührt von den starken Depolarisationen bei den vorhandenen Temp. her. Im folgenden sind die Empfindlichkeiten einer ganzen Anzahl Kombinationen in Ampère bei bestimmten Temp. wiedergegeben: 1. Hg | Hg₂SO₄, 1-n. $2,5 \cdot 10^{-9}$ bei 18°. — 2. Hg | BaJ₂ in Pyridin, $\frac{1}{20}$ -n. $8 \cdot 10^{-7}$ bei 18°. — 3. Hg | KCl, in geschm. SbCl₃ gel., $1,5 \cdot 10^{-6}$ bei 145°. — 4. Hg | LiNO₃, KNO₃, Eutek. geschm. $0,9 \cdot 10^{-7}$ bei 145°. — 5. Hg | LiNO₃, KNO₃, Eutek. geschm. $1,4 \cdot 10^{-7}$ bei 245°. — 6. Sn | LiCl, KCl, Eutek. geschm. $8,2 \cdot 10^{-6}$ bei 600°. — 7. Pb | KCl geschm. $3 \cdot 10^{-5}$ bei 850°. Aus dem Unterschied der Empfindlichkeit reiner und mit PbCl₂ versetzter Blei | Kaliumchloridelektrometer wurde die dem Gleichgewicht $Pb + 2KCl \rightleftharpoons PbCl_2 + K$ entsprechende Bleichloridkonzentration der Kaliumchloridschmelze berechnet. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 443—65. 9/9. [28/6.] Zürich. Lab. für Elektrochemie und physik. Chemie des eidgenössischen Polytechnikums.)

LEIMBACH.

W. H. Eccles, *Die Energiebeziehungen einiger Detektoren, die bei der drahtlosen Telegraphie benutzt werden*. Die Unters. der gebräuchlichsten Detektoren ergibt, daß die durch den Kohärer dem Telephon mitgeteilte Energie stets eine lineare Funktion der in Form der elektrischen Schwingungen den Kohärer treffenden Energie ist. Die entsprechende gerade Linie schneidet den Nullpunkt nicht, es findet vielmehr stets ein Verlust an Energie statt. Im Gegensatz zu früheren Autoren kann aus den Messungen die Möglichkeit gefolgert werden, daß die Wirkg.

der Detektoren im wesentlichen eine thermische ist. (Philos. Magazine [6] 20. 533—38. Sept.)
SACKUR.

Tammann, *Über den Einfluß des Druckes auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen.* (Vortrag auf der XVII. Hauptvers. d. Deutschen BUNSEN-Gesellschaft f. angew. physik. Chem. Gießen. 5.—8. Mai.) Vf. faßte die Resultate eigener (Ztschr. f. physik. Ch. 17. 725; C. 95. II. 748; Ann. der Physik [3] 69. 767; vgl. ferner „Über die Beziehungen zwischen den inneren Kräften u. den Eigenschaften der Lsgg. [1907]) und mit Mitarbeitern (TAMMANN u. BOGOJAWLENSKY, Ztschr. f. physik. Ch. 27. 457; C. 99. I. 4; KÖRBER, Ztschr. f. physik. Ch. 67. 212; C. 1909. II. 888) ausgeführter Verss. zusammen und bespricht eingehend die Abhängigkeit des Leitvermögens starker Elektrolyte vom Druck bei konstanter Temp., den Einfluß der Temp. auf diese, den Einfluß des Druckes auf den Dissoziationsgrad des gel. Stoffes, den Einfluß der Konzentration, den Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen sehr verd. Lsgg. und die Wrkg. des Lösungsmittels auf die relative Änderung des Widerstandes mit dem Drucke. Man kann die relative Änderung der Leitfähigkeit durch Druck mittels der Formel:

$$\frac{1}{\lambda} \cdot \frac{d\lambda}{dp} = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dp} + \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dp} + \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dp} + \frac{\lambda'}{\lambda} \cdot \frac{1}{\alpha'} \cdot \frac{d\alpha'}{dp}$$

darstellen, worin λ das Leitvermögen und v das Volumen der Lsg., η die Ionenreibung, α den Dissoziationsgrad des gel. Stoffes, λ' und α' das Leitvermögen und den Dissoziationsgrad des Lösungsmittels bedeuten. Wäre der Einfluß des Druckes auf die Ionenreibung gleich dem Druckeinfluß auf die Viscosität des Lösungsmittels, so würde es möglich sein, den Druckeinfluß auf das Leitvermögen allgemein zu berechnen. Nach den vorliegenden Verss. ist diese Gleichheit jedoch nicht vorhanden. Immerhin steht die Abhängigkeit der Ionenreibung vom Druck in so naher Beziehung zur Abhängigkeit der Viscosität des Lösungsmittels vom Druck, daß man bei Kenntnis des Druckeinflusses auf die Viscosität über den auf die Ionenreibung vieler Elektrolyte orientiert wird u. daher wenigstens qualitativ den Einfluß des Druckes auf das Leitvermögen in Abhängigkeit von den in der Formel erwähnten Größen übersehen kann. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 592—99. 1/8. Göttingen. Inst. f. physik. Chem.)
GROSCHUFF.

Paul Floquet, *Vergleich verschiedener Methoden zur Messung der Dielektrizitätskonstante.* Im allgemeinen erhält man bei der Messung der Dielektrizitätskonstante mit verschiedenen Methoden schlecht übereinstimmende Resultate. Dies rührt davon her, daß die jedesmal angewandten Formeln annehmen, daß ein vollkommenes Dielektrikum vorliegt. Da nach MALCLÉS das feste, aus Ozokerit gewonnene Paraffin bei gewöhnlicher Temp. kein Residuum und keine nennenswerte Leitfähigkeit zeigt, so war es von Interesse, festzustellen, ob die Best. der D.E. des Paraffins nach verschiedenen Methoden (statische, langsame Oszillationen, HERTzsche Wellen) zu übereinstimmenden Werten führt. Dies ist tatsächlich der Fall. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 545—48. [12/9.*])
BUGGE.

Leo Jacobsohn, *Ein biologisches Entwicklungsverfahren für Pigmentdrucke.* (DRP. 213. 772; C. 1909. II. 1397.) Der Vorteil des neuen Verf. besteht in der Möglichkeit, überbelichtete Platten zu kopieren, u. bei Benutzung starker Gelatineplatten Relif-Wrkgg. zu erzielen, von denen Gipsabdrücke gemacht werden können. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 47—53. Sept. [1/5.] Charlottenburg.)
SACKUR.

G. Kümmell, *Die Beschleunigung des Ausbleichens von Farbstoffen durch aromatische Verbindungen*. Bekanntlich wird die Lichtempfindlichkeit unechter Farbstoffe durch die Ggw. gewisser Sensibilisatoren erhöht, doch sind die Ursachen dieser Erscheinung und besonders der Einfluß der Konstitution des Sensibilisators unbekannt. Zur Aufklärung hat der Vf. die Empfindlichkeit einiger mit aromatischen Verbb. versetzter Farbstoffe mit der von eigens hergestelltem Chromatpapier verglichen und auf diese Weise zahlenmäßig zum Ausdruck gebracht. Als Lichtquelle diente die Sonne, als Empfindlichkeitsmesser das VOGELSche Skalenaktinometer. Die Verss. wurden mit *Erythrosin*, *Methylenblau* und *Cyanin* ausgeführt, als Sensibilisatoren dienten *Anethol*, *Eugenol*, *Isocugenol*, *Safrol*, *Isosafrol*, *Anol* u. *Vinylanisol*. Es traten deutlich konstitutive Einflüsse auf, indem z. B. das Anethol die Farbstoffe Methylenblau und Erythrosin stark sensibilisiert, auf Cyanin aber keinen Einfluß ausübt. Safrol u. Isosafrol machen alle drei Farbstoffe lichtechter. Im allgemeinen nimmt der Effekt mit zunehmendem Mol.-Gew. des Sensibilisators ab. Das Ausbleichen ist stets ein Oxydationsvorgang, der Sensibilisator wirkt wahrscheinlich durch B. eines Superoxyds als Sauerstoffüberträger. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **9**. 54—60. Sept. [30/7.] Rostock. Physik. Chem. Lab. der Univ.) SACKUR.

B. Schwewow, *Über den Temperaturkoeffizienten beim Ausbleichen von Farbstoffen im sichtbaren Spektrum*. Der Temperaturkoeffizient photochemischer Rkk. ist stets sehr klein. Da die bisherigen Verss. über diesen Gegenstand noch niemals im monochromatischen Licht ausgeführt worden sind, so untersucht der Vf. das Ausbleichen gewisser Farbstoffe, nämlich, *Cyanin*, *Pinachrom*, *Pinaverdol* und *Pinacyanol* bei Wellenlängen zwischen 560 und 620 $\mu\mu$ mittels eines Spektralphotometers nach der Methode von LASAREFF (Ann. der Physik [4] **24**. 661; C. **1908**. I. 200). Die erhaltenen Temperaturkoeffizienten der Geschwindigkeit schwankten zwischen 1,036 und 1,084 für 10°, gehören also zu den kleinsten der bisher beobachteten Werte (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **9**. 65 bis 70. Sept. 29/5. Moskau. K. Techn. Hochschule. Physik. Lab.) SACKUR.

Robert Tabor Lattey, *Der Einfluß geringer Spuren von Wasserdampf auf die Geschwindigkeiten der Ionen, die von Röntgenstrahlen in Luft erzeugt werden*. TOWNSEND hat gezeigt (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **81**. 464; C. **1909**. I. 976), daß negative Ionen in trockener Luft kleiner sind als solche in Luft, die Spuren von Wasserdampf enthält. Man kann daher erwarten, daß die vollständige Befreiung von Feuchtigkeit die Geschwindigkeit, mit der sich negative Ionen unter dem Einfluß einer elektrischen Feldstärke bewegen, vergrößern wird. Der Vf. hat die Geschwindigkeiten von Ionen in trockener und feuchter Luft bei niederen Drucken untersucht. Er findet, daß die vollständige Entfernung von Wasserdampf (mit Natronkalk und P_2O_5) nur einen geringen Einfluß auf positive Ionen hat, während sie die Geschwindigkeiten der negativen Ionen unter den vom Vf. eingehaltenen Versuchsbedingungen um das 2—30fache vermehrt. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **84**. 173—81. 28/7. [9/6.*]) BUGGE.

J. A. Crowther, *Über die Zerstreung homogener β -Strahlen und über die Zahl der Elektronen im Atom*. (Vgl. S. 780.) Der Vf. hat die Zerstreung eines homogenen Bündels von β -Strahlen für verschiedene Substanzen und für Strahlen verschiedener Geschwindigkeit gemessen. Für Strahlen von bestimmter Geschwindigkeit kann die Intensität der in einem gegebenen Strahlenkegel enthaltenen Strahlung durch die Gleichung: $I/I_0 = 1 - e^{-k/t}$ ausgedrückt werden. Darin ist t die Dicke der von den Strahlen durchsetzten Materie, und k eine Konstante, die von dem

Winkel des Kegels abhängt. Der „wahrscheinliche Ausfallswinkel“ ist proportional der Quadratwurzel aus der Dicke des von den Strahlen passierten Materials. Für Strahlen verschiedener Geschwindigkeit ist der Quotient aus dem wahrscheinlichen Ausfallswinkel und der Quadratwurzel der durchlaufenen Dicke umgekehrt proportional dem Prod. aus der M . eines β -Teilchens und dem Quadrat seiner Geschwindigkeit.

Aus Gleichungen, die von J. J. THOMSON entwickelt worden sind, konnte die Zahl der *Elektronen* berechnet werden, die in Atomen verschiedener Elemente (Kohlenstoff, Aluminium, Kupfer, Silber, Platin) enthalten sind. Es zeigte sich, daß das Verhältnis der Zahl der in einem Atom enthaltenen Elektronen zu dem At.-Gew. konstant ist; es beträgt 3,0. Als weitere Folgerung ergab sich, daß die positive Elektrizität innerhalb des Atoms nicht in Form von Elektronen vorhanden, sondern gleichförmig im Atom verteilt ist. — Ferner werden Experimente über die Absorption homogener β -Strahlen beschrieben. Der Vf. zeigt, daß das erste Stadium bei der Absorption eines Bündels homogener β -Strahlen in einer Zerstreuung der β -Strahlen besteht. Die Absorption eines vollständig zerstreuten homogenen Strahlenbündels erfolgt nach einem Exponentialgesetz. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 226–47. 15/9. [30/6.*] Cambridge. St. Johns Coll.)
BUGGE.

W. H. Bragg, *Die Konsequenzen der Corpusculartheorie der γ - und X-Strahlen und die Reichweite der β -Strahlen*. Der Vf. faßt die bereits in früheren Arbeiten begründete Theorie nochmals zusammen, daß die γ - und X-Strahlen nicht aus Ätherschwingungen, sondern aus Schwärmen von Neutralteilen bestehen. Die Hauptargumente für diese Anschauung sind die folgenden: Die von den γ - und X-Strahlen getroffenen Körper senden sekundäre β -Strahlen aus, und zwar hauptsächlich in der Fortpflanzungsrichtung der primären Strahlung. Die Energie und Geschwindigkeit der Sekundärstrahlung steht in engstem Zusammenhang mit den entsprechenden Größen der Primärstrahlung u. nicht mit der Natur des Sekundärstrahlers. Jedes neutrale Partikelchen der Primärstrahlung durchläuft bei seinem Durchgang durch Materie infolge der intraatomischen Zusammenstöße einen Zickzackweg, auf welchem es unter gleichzeitiger Ionisierung der Materie seine Energie allmählich verliert. Wahrscheinlich wird diese Ionisierung stets durch eine direkte Abspaltung von Elektronen hervorgerufen. (Philos. Magazine [6] 20. 385–416. Sept.)
SACKUR.

J. W. Gifford, *Neue Brechungsindizes von Quarz, verglaster Kieselsäure, Calcit und Fluorit*. (Vgl. SHENSTONE, Proc. Roy. Inst. 16. 528; C. 1903. II. 13.) Der Vf. hat seine früheren Bestst. von Brechungsexponenten (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. Februar 1902) ergänzt durch Hinzunahme von sieben weiteren Wellenlängen. Die Resultate sind in folgender Tabelle wiedergegeben:

λ	Fluorit	Quarz (ordentlicher Strahl)	Quarz (außerord. Strahl)	Calcit (ordentlicher Strahl)	Calcit (außerord. Strahl)	Verglaster Quarz
6708 Li	1,432 2578	1,541 4590	1,550 4717	1,653 6691	1,484 2714	1,456 0717
6438 Cd	1,432 7171	1,542 3085	1,551 3532	1,655 0280	1,484 6803	1,456 7710
5461 Hg	1,434 9895	1,546 1684	1,555 3393	1,661 6473	1,487 8900	1,460 1545
5086 Cd	1,436 1936	1,544 82355	1,557 4790	1,665 2675	1,489 5396	1,461 9030
4800 Cd	1,436 9095	1,550 1317	1,559 4492	1,668 6130	1,491 1018	1,463 5705
4359 Hg	1,439 5206	1,553 7968	1,563 2274	1,675 1756	1,494 1037	1,466 7412
4046 Hg	1,441 5296	1,557 1506	1,566 7107	1,681 3434	1,496 9064	1,469 6753

(Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 193. 28/7. [23/6.*])

BUGGE.

C. Chéneveau, *Untersuchungen über die optischen Eigenschaften gelöster Körper in sehr verdünnten Lösungen*. Im wesentlichen schon früher referiert; vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 866; C. 1910. I. 2057. (Ann. Chim. et Phys. [8] 21. 36 bis 49. Sept.) KUGGE.

W. v. Uljanin, *Über die Bestimmung der optischen Konstanten der Metalle aus Polarisationsmessungen*. Es ist zweckmäßiger, nicht das Emissions-, sondern das Reflexionsvermögen der Metalle zur Unters. zu benutzen. Die Formeln werden aufgestellt, Quecksilber, Nickel und Aluminium werden untersucht. Die Messungen sollen hauptsächlich die Brauchbarkeit der Methoden erweisen.

$n = \text{Brechungskoeffizient, } g = nk = \text{Extinktionskoeffizient.}$

	Rot		Gelb		Blau	
Quecksilber	$n = 1,75$	$g = 4,99$	$n = 1,61$	$g = 4,81$	$n = 1,24$	$g = 4,22$
Nickel . .	$n = 1,73$	$g = 3,68$	$n = 1,67$	$g = 3,46$	$n = 1,50$	$g = 3,12$
Aluminium	$n = 1,48$	$g = 4,49$	$n = 1,22$	$g = 4,00$	$n = 1,01$	$g = 3,77$

Die Methode ist nicht sehr genau, aber für ein weites Temperatur- und Strahlengebiet brauchbar. (Physikal. Ztschr. 11. 784—89. 15/9. [15/8.] Kasan.)

W. A. ROTH-Greifswald.

H. Nagaoka, *Longitudinaler und transversaler Zeemaneffekt an den Quecksilberlinien 5461 und 5769 A.-E.* Der Vf. untersucht, ob die Trennung der Komponenten der Feldstärke proportional ist, ob sie in beiden aufeinander senkrechten Richtungen gleich ist, u. ob die Trabanten einen Einfluß auf den aus den Nonetts abgeleiteten Wert von $\frac{e}{m}$ haben. Die Beobachtung geschieht mit einem Stufengitter und Halbringmagnet unter sorgfältiger, gleichzeitiger, direkter Messung der Feldstärke. Mit zunehmender Feldstärke wird das Nonett von 5461 deutlicher, und die Trabanten verschwinden.

Die Änderung der Schwingungszahl ist eine lineare Funktion der Feldstärke.

$\frac{e}{m}$ berechnet sich aus den Beobachtungen am longitudinalen Effekt ca. 2% größer als aus denen am transversalen. Das Mittel aller Zahlen, $1,798 \times 10^7$, ist ein guter Mittelwert; man kann also auch mit Linien, die eine komplizierte Zerlegung zeigen, eine gute Konstante erhalten. Hg 5769 wird in schwachen Feldern in ein Triplett zerlegt u. zeigt beim transversalen u. longitudinalen Effekt die gleichen Änderungen.

$\left(\frac{e}{m} = 2,06 \times 10^7, \text{ also abnorm hoch.}\right)$

In starken Feldern beobachtet man einen weiteren Zerfall (Nonett), dessen Ausmessung aber Schwierigkeiten macht. Es tritt keine Unsymmetrie zur Mittellinie auf. Legt man die Aufspaltung in starken Feldern der Rechnung zugrunde, so ergibt sich der normale Wert $\frac{e}{m} = 1,83 \times 10^7$. Die zahlreichen Trabanten der Hg-Linien haben also auf die magnetische Aufspaltung der Hauptlinie in starken Feldern nur geringen Einfluß. Die bisher untersuchten Linien werden nach ihrer verschiedenen Aufspaltbarkeit klassifiziert. (Physikal. Ztschr. 11. 789—93. 15/9. [30/7.] Tokio. Physik. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Max Iklé, *Wärmelehre*. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete von Dezember 1909 bis Mai 1910 (mechanisches Wärmeäquivalent, thermischer Ausdehnungskoeffizient, Temperaturmessung, Calorimetrie, spezifische Wärme fester u.

f. Körper, Schmelzwärme, Wärmeleitfähigkeit fester Körper). (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 2. 361—74. 15/8.) BLOCH.

W. P. Jorissen, *Etwas über die Hydratationswärme*. Eine eingehende Prüfung der von THOMSEN mitgeteilten Werte zeigt, daß die Lösungswärmen von *Kupfersulfat*, *Mangansulfat*, *Zinksulfat*, *Cadmiumsulfat*, *Magnesiumsulfat*, *Natriumsulfat*, *Natriumcarbonat*, *Natriumphosphat*, *Natriumpyrophosphat*, *Strontiumchlorid*, *Strontiumbromid*, *Bariumchlorid*, *Magnesiumchlorid* neu bestimmt werden müssen, und zwar mit Hydraten, welche nach den Methoden von ANDREAE u. VAN BEMMELEN hergestellt sind. Gewisse Umrechnungen machten einige der alten Werte noch brauchbar. Aus der Lösungswärme einer Mischung kann man auf die Anwesenheit bestimmter Hydrate schließen. Für Natriumsulfat ist wahrscheinlich die aus den Lösungswärmen gefundene Hydratationswärme richtig, während sich für Strontiumchlorid kein Unterschied ergab, ob die Hydratationswärme aus der Lösungswärme oder aus Dampfspannungsmessungen abgeleitet wurde. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 308—24. 9/9. [28/6.] Leiden. Anorgan.-chem. Lab. der Univ.)

LEIMBACH.

Bertram Hopkinson, *Über Strahlung bei einer Gasexplosion*. Der Vf. hat gefunden (zweiter Bericht des „British Association Committee on Gaseous Explosions“), daß bei der Explosion eines Gemisches von *Kohlengas* und *Luft* von bestimmter Zusammensetzung in einem Gefäß, dessen Wände mit blanker Zinnfolie ausgekleidet sind, der Maximaldruck fast der gleiche ist, wie derjenige, den dasselbe Gemisch zeigt, wenn die Wände des Explosionsgefäßes geschwärzt sind; der Abkühlungsbetrag ist dagegen geringer. Um quantitative Resultate zu erhalten, u. um festzustellen, ob die Ursache der Differenz des Wärmeverlustes in beiden Fällen die verschiedene Absorptionsfähigkeit der Wände gegenüber strahlender Energie ist, hat der Vf. neue Vers. derselben Art ausgeführt; statt Sn-Folie wurde Silber angewendet. Es wurde festgestellt, daß auch hier die Abkühlung langsamer erfolgt, wenn die Wände reflektieren. Die Differenz ist bei Anwendung von Ag größer als mit Sn (ca. 50% im Laufe des ersten Viertels (einer Sekunde). Ferner zeigte sich eine Differenz im Maximaldruck (ca. 3%). Mit Hilfe eines Bolometers, das außerhalb eines Fluoritfensters in der Gefäßwand angebracht war, wurde ermittelt, daß für $\frac{1}{10}$ einer Sekunde nach Eintritt des Maximaldruckes ungefähr ein Drittel des ganzen Wärmeverlustes auf Strahlung zurückzuführen ist; die Strahlung ist noch nach $\frac{1}{2}$ Sekunde, wenn die Temp. des Gases schon auf ca. 1200° gefallen ist, nachweisbar. Von der gesamten Wärme, die das Gas abgibt, wenn es sich von 2100° auf gewöhnliche Temp. abkühlt, ist mindestens ein Fünftel auf Strahlung zurückzuführen. Die numerischen Resultate der Berechnung des Wärmeverlustes aus den Druckmessungen müssen im Original eingesehen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 155—72. 28/7. [9/6.*]) BUGGE.

Anorganische Chemie.

M. P. Erculisse, *Die internationale Vereinheitlichung der Reagenzien*. Es wird vorgeschlagen, die gebräuchlichen analytischen Reagenzien auch beim qualitativen und präparativen Arbeiten stets in n., bezw. $\frac{1}{10}$ -n. Lsgg. anzuwenden und Mengenangaben auf solche Lsgg. zu beziehen. (Pharm. Post 43. 678—79. 6/9. Xelles. Vortrag auf dem X. internat. pharm. Kongreß, Brüssel.) HÖHN.

Walter M. Gardner und **Herbert H. Hodgson**, *Die Entwicklung von Schwefelsäure aus Schwefelverbindungen und freiem Schwefel*. Mit schwarzen Schwefelverbindungen

gefärbte Baumwolle erleidet öfters eine Schwächung der Faser, besonders beim Export nach heißen Ländern. Die Verss. der Vff. zeigen, daß durch Einw. von Wärme auf schwarze Schwefelfarbstoffe oder damit gefärbtes Material *Schwefelsäure* auftritt. Die Entw. der H_2SO_4 läßt sich durch vorherige Behandlung des Farbstoffs oder des gefärbten Gutes mit Schwefellösungsmitteln nicht verhüten, und der innerhalb einer bestimmten Zeit entstehende Betrag an S. wird durch Ggw. von Metallsalzen (Fixierungsmitteln) erhöht. — Durch längeres Kochen mit Ä. ließen sich aus mit schwarzen Schwefelfarbstoffen des Handels gefärbter Baumwolle bis zu 1,5%, aus schwarzen Schwefelfarbstoffen selbst 1 bis über 12% freier *Schwefel* extrahieren; die Hauptmenge desselben geht innerhalb der ersten 7 Stdn. in Lsg. Extraktion mit *Schwefelkohlenstoff* führt zu ungleichmäßigen Resultaten, da sich CS_2 bei seinem Kp. langsam unter Abscheidung von S zers.

Freier Schwefel oxydiert sich an der Luft bei Ggw. von Feuchtigkeit in beträchtlichem Grade zu H_2SO_4 , und zwar um so mehr, je feiner er verteilt ist. Durch die katalytische Wrkg. gewisser Metallsalze ($CuSO_4$, $FeSO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$) wird die Oxydation beträchtlich gefördert, am stärksten durch Kupfersalze. — Nach 240-stdg. Einw. von Wärme und Feuchtigkeit auf mit einem Schwefelschwarz gefärbte Baumwolle waren 1,457 Gew.-% Schwefelsäure entstanden, und die Entw. dauerte bei Beendigung des Verss. noch unvermindert an. Bei mit Ä. erschöpftem Gewebe setzte die Schwefelsäureentw. erst nach 7 Tagen ein und machte bedeutend langsamere Fortschritte (nach 27 Tagen 0,265% H_2SO_4); anscheinend entsteht in diesem Falle die H_2SO_4 durch langsame Zers. des Farbstoffs. — Durch Behandlung von frisch gefärbtem Gut mit Oxydationsmitteln bei Ggw. von viel W. läßt sich einer späteren Faserschwächung nicht vorbeugen; ebenso hat Ersatz des Na_2S im Färbebad durch Sulfit oder Disulfit keinen Einfluß auf die B. von H_2SO_4 . — Aus „reinem“ *Antimonsulfid* des Handels ließen sich mit Ä. innerhalb 24 Stdn. 35,59% freier Schwefel extrahieren; bei weiterer Behandlung mit Ä. ging kein S mehr in Lsg. Durch Einw. von Luft und feuchter Wärme erfolgt auch bei Antimonsulfid bei Ggw. oder Abwesenheit von Metallsalzen Oxydation, und zwar entsteht aus unextrahiertem Prod. beträchtlich mehr Säure als aus extrahiertem. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 672—77. 15/6. [25/4.*] Bradford Techn. Coll. Abt. f. Chemie u. Färberei.)

HÖHN.

G. von Hevesy, *Über Alkalihydroxyde. I. Die Zweistoffsysteme Natriumhydroxyd-Kaliumhydroxyd, Kaliumhydroxyd-Rubidiumhydroxyd und Rubidiumhydroxyd-Natriumhydroxyd.* (Vgl. S. 1025; LORENZ und v. HEVESY, Ztschr. f. Elektrochem. 16. 185; C. 1910. I. 1314.) Vf. schmolz die Alkalien (reine, völlig carbonatfreie Präparate des Handels von KAHLBAUM, bezw. MERCK) unter Luftabschluß in einem sorgfältig gereinigten und getrockneten N_2 -Strom in einem Silbertiegel, der sich in einem großen, elektrisch geheizten (Nickeldraht) Magnesittiegel befand, und nahm mit einem Ag-Ni-Thermoelemente Abkühlungskurven zur Konstruktion der binären Zustandsdiagramme auf. Das *Silber-Nickel-Thermoelement* eignet sich durch seine große Thermokraft, den gleichmäßigen Temperaturkoeffizienten und die große Reproduzierbarkeit seiner Angaben sehr gut zu Messungen im Intervall -80 bis $+920^\circ$ (Thermokraft in Millivolt bei -80° 1,676, $+80^\circ$ 1,655, 320° 8,016, 600° 14,500, 920° 24,878). Durch einen Gehalt an *Alkalicarbonat* werden die FF. der *Alkalihydroxyde* erniedrigt, und die Haltepunkte auf den Abkühlungskurven erscheinen (infolge der B. von *Mischkristallen* zwischen Carbonat und Hydroxyd) verschwommen. Die Alkalihydroxyde zeigen sämtlich eine polymorphe Umwandlung (im folgenden U. abgekürzt).

Natriumhydroxyd: F. $318,4^\circ \pm 0,2$; U. $299,6^\circ \pm 0,5$. — *Kaliumhydroxyd*: F. $360,4^\circ \pm 0,7$; U. $248^\circ \pm 0,5$. — *Rubidiumhydroxyd*: F. $301^\circ \pm 0,9$; U. $245^\circ \pm 0,5$

D.¹¹ 3,203. — *Caesiumhydroxyd*: F. $272,3^{\circ} \pm 0,3$; U. $223^{\circ} \pm 0,5$; D.¹¹ 3,675. — KOH und NaOH sind im fl. und festen Zustande völlig miteinander mischbar. Die Schmelzkurve (Typus III. von ROOZEBOOM, Ztschr. f. physik. Ch. 30. 387; C. 1900. I. 7) zeigt ein Minimum bei 187° und 38,7 At.-% KOH, die Umwandlungskurve (Typus I., Fall 3 von ROOZEBOOM) bei 181° und 38,7 At.-%. — KOH und RbOH: Die Schmelzkurve (Kombination zweier Typen II.) zeigt zwei Maxima (bei 399° und 87 At.-%, bzw. 351° und 22,3 At.-% KOH) und ein Minimum (bei 306° und 65,6 At.-%), die Umwandlungskurve (Typus I., Fall 2; doppelt kombiniert) ebenfalls (bei 244° und 87 At.-% [verschwommen], 248° und 22,3 At.-%, bzw. 216° und 65,6 At.-%). Eine Entscheidung, ob den Maxima Verb. entsprechen, war nicht möglich. — NaOH und RbOH zeigen im festen Zustand eine Mischungslücke zwischen 80,8 und 37,6 At.-% RbOH. Die Schmelzkurve (Kombination von Typus V. und III.) zeigt ein Maximum (bei 278° und 33,3 At.-% RbOH), das einer Verb. RbOH·2NaOH entspricht, welche mit NaOH in allen Verhältnissen, mit RbOH aber nur sehr beschränkt Mischkrystalle bildet, und zwei Minima (bei 241° und 67 At.-%, bzw. 235° und 24,3 At.-%), die Umwandlungskurve nur ein Minimum, welches sich von 80,8 bis 37,6 At.-% RbOH bei 171° fast horizontal ausdehnt.

Durch Vergleichen der Abkühlungskurven mit denen von NaNO_3 , bzw. KNO_3 nach TAMMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 259; C. 1910. I. 402) berechnet Vf. die Schmelzwärme und die Umwandlungswärme pro 1 g in Cal. der Alkalihydroxyde: NaOH 40,0, bzw. 24,7; KOH 28,6, bzw. 27,1; RbOH 15,8, bzw. 16,8; CsOH 10,7, bzw. 11,8. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 667—84. 2/8. [21/4.] Zürich. Lab. f. Elektrochem. u. physik. Chem. des Polytechnikums.) GROSCHUFF.

Paul Fischer, *Über Deformationen an den Krystallen des Kaliumchlorats, KClO_3* . Dem rhomboedrischen Kalkcarbonat ähnelt krystallographisch das gleichfalls rhomboedrische Natriumnitrat und das monokline Kaliumchlorat. Die Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf die optischen Eigenschaften und, wie die vorliegende Arbeit beweist, auf die Kohäsionsverhältnisse. Die beim Kalkspat möglichen Schiebungen lassen sich auch längs der entsprechenden Flächen beim Kaliumchlorat erzielen, doch sind bei letzterem wegen der monoklinen Symmetrie die Verhältnisse komplizierter, es sind 4 verschiedene Schiebungen und außerdem Translation möglich. Letztere erfolgt nach (001) in der Richtung der Klinoachse. Die einfachen Schiebungen beim Kaliumchlorat sind nicht als mimetisch in bezug auf die Symmetrie des Kalkspats zu bezeichnen, es würde durch sie keine Annäherung an das rhomboedrische System zu erzielen sein. Eine am Kaliumchlorat bei 225° vor sich gehende Zustandsänderung führt die Krystalle nicht in eine kalkspatähnliche, sondern in eine stark abweichende rhombische Modifikation über. (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 1910. 350—54. [23/7.*]) ETZOLD.

P. V. Bevan, *Dispersion des Lichtes durch Kaliumdampf*. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 83. 421; C. 1910. I. 1865.) Der Vf. hat nach der WOODSchen Methode die Dispersionen für verschiedene Wellenlängen im Spektrum des Kaliumdampfes gemessen. Es scheint, daß die durch K-Dampf erzeugte Ablenkung im gesamten Spektrum u. weit bis ins Ultraviolett beobachtet werden kann. Eine starke Absorption tritt an den Linien der Hauptserien auf; für Wellenlängen in der Nähe dieser Serienlinien besteht anomale Dispersion. Die erhaltenen Zahlenwerte müssen im Original eingesehen werden; ebenso die theoretischen Betrachtungen über die Beziehungen zwischen den Konstanten der SELLMEYERSchen Dispersionsformel, über die Art der schwingenden Systeme, die den Linien zugrunde liegen, und über die Konstitution des Atoms. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 209—25. 15/9. [23/6.*] Roy. HOLLOWAY Coll.) BUGGE.

D. Roschdestwensky, *Zur Messung der anomalen Dispersion in Natriumdampf.*

Die anomale Dispersion in Na-Dampf zwischen den beiden D-Linien ist von WOOD gemessen worden, jedoch nicht mit der Genauigkeit, die eine quantitative Prüfung der Dispersionsformeln ermöglichen würde. Der Vf. hat daher eine Methode ausgearbeitet, die die gewünschte Genauigkeit zuläßt, unter Benutzung der Methode von PUCCIANTI (Nuovo Cimento 2. 11). Die erhaltenen Spektrogramme werden in Tafeln mitgeteilt. Vorläufig ist erst eins derselben ausgemessen worden, die Resultate werden erst nach sorgfältiger Nachprüfung mitgeteilt werden. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 37—47. Sept. [8/5.] St. Petersburg. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

A. V. Hill, *Bemerkung über die Anwendung der experimentellen Methode in der Abhandlung von MINES (vgl. S. 784): Über die relativen Diffusionsgeschwindigkeiten von Rubidium- und Caesiumchlorid in wässriger Lösung.* Der Vf. gibt eine mathematische Behandlung der Methode von MINES, die sich auszugswieser Wiedergabe entzieht. Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß man, um vergleichbare Resultate zu erhalten, den Betrag der angewandten Gelatine konstant halten muß. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 387—89. 14/6.) BUGGE.

Josef Maria Eder und Eduard Valenta, *Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren. II. Teil. Dysprosium, Terbium, Erbium (Neoerbium), Gadolinium, Neoholmium, Yttrium, Zirkon, Lanthan, Samarium.* (Vgl. S. 65 und folgendes Ref.) Die Vff. setzen ihre Wellenlängenmessungen im roten bis gelbgrünen Bogenspektrum mit anderen seltenen Erden fort. Hier kann nur auf folgendes eingegangen werden: *Dysprosiumverb.* geben im elektrischen Flammenbogen zwischen Kohlenelektroden ein charakteristisches, linienreiches Spektrum mit mehreren starken Linien, emittieren aber auch ein Bandenspektrum des Dysprosiumoxyds. Die Messungen der Linien des *Terbium*spektrums lassen keinen Zweifel übrig, daß das Terbium wirklich als wohldefiniertes Element existiert. Das Spektrum besteht aus zahlreichen feinen Linien; besonders markante Linien oder Oxydbanden fehlen. Das Bogenspektrum des *Erbiumoxyds* oder seiner Salze zeigt außer einer großen Zahl von Linien noch Banden, die wahrscheinlich dem Oxyd zukommen. Dies Bandenspektrum kann in unzählige feine Linien aufgelöst werden, von denen die eine, mit der Hauptkante bei ca. $\lambda = 5454 \text{ \AA}$ und einem Maximum der Schwärzung bei ca. $\lambda = 535 \mu\mu$, besonders auffällt. Eine zweite undeutliche Bande läßt eine Hauptkante bei $\lambda = 5067$ erkennen. Das Bogenspektrum des *Thuliums* zeigt sechs Linien.

Die *Gadoliniumverbindungen*, besonders das Oxyd, haben mitunter im Rot ein eigentümliches Bandenspektrum, welches aus einer Reihe dicht nebeneinander liegender, ziemlich verschwommener Streifen liegt. Eine große Anzahl von Linien zeigt das *Neoholmiumspektrum*, das die Vff. frei von Scandiumlinien erhielten. *Samarium* besitzt ein enorm linienreiches Spektrum; *Samariumoxyd* gibt im Rot und Orange keinerlei deutliche Banden, doch zeigt sich ein kontinuierlicher heller Grund, welcher im Rot bis Gelb stärker hervortritt und vielleicht einem Oxydspektrum entspricht. Das *Europiumspektrum* besitzt zahlreiche Linien, die besonders im Rot charakterisiert sind. Die bereits vorhandenen Angaben über das *Yttriumspektrum* wurden durch Messungen im äußeren Rot vervollständigt. Das *Zirkon* läßt außer dem Linienspektrum ein deutliches Bandenspektrum erkennen, das wohl dem Oxyd zuzuschreiben ist. Mit Hilfe eines sehr reinen *Lanthanamoniumnitrats* wurde das Linienspektrum des *Lanthans* aufgenommen. *Lanthanoxyd* zeigt im Orange ein deutliches Bandenspektrum, das aus einer ziemlich regelmäßig angeordneten Serie von Nebenbanden besteht. Für das Emissionsbogenspektrum des

Lanthanoxyds sind die abgeschattierten Banden charakteristisch. (Sitzungsber. der Akad. d. Wiss. in Wien 119. 32 Seiten. Sep. v. d. Vff. [20/1.*]) BUGGE.

Josef Maria Eder und Eduard Valenta, *Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren*. III. Teil. *Thulium*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Vff. photographierten das Bogenspektrum einer dem Erbium näherstehenden *Thulium*-fraktion, welche nur Spuren von Aldebaranium, aber mehr Erbium enthielt. Es fanden sich im Bezirk $\lambda = 5456-6846$ ca. 60 Erbiumlinien in dem 70 Linien zeigenden Thuliumspektrum, ferner schwach die Aldebaraniumlinien $\lambda = 5539$ und 5556 (die demnach im Thuliumspektrum zu streichen sind). Die Linien $\lambda = 5478$, 5631 , 5676 , 5764 , 5895 , 5971 und 6460 , die sich im *Aldebaranium* mit derselben Intensität finden wie in der Thuliumerbiumfraktion, scheinen nicht dem Aldebaranium, sondern einem Spaltungsprod. des Thuliums anzugehören. Dagegen fehlt im AUERSchen Erbium, das mit Thulium verunreinigt war, die Thuliumlinie $\lambda = 5478$ (kommt im Ad mit der Intensität 1 vor), während in diesem Erbium die Thuliumlinien $\lambda = 5631$, 5676 , 5764 , 5895 und 5971 auftreten. Im allgemeinen waren die Erbiumlinien des Thuliumpräparates viel schwächer als in reinem Erbium, doch kommen die Linien $\lambda = 5477.66$, 5642.88 , 5658.58 , 5733 und 5764 im Erbium und im Thulium in annähernd gleicher Intensität vor. Eine größere Anzahl von Thuliumlinien, die in der Thuliumaldebaraniumfraktion fehlen, treten in der Thuliumerbiumfraktion auf; dies deutet auf die schon Ende 1908 von AUER v. WELSBACH avisierte Spaltbarkeit des Thuliums hin. — Die ausführliche Aufzählung der Thuliumlinien muß in der Tabelle des Originals eingesehen werden. (Sitzungsber. K. K. Akad. Wiss. Wien 119. 3 Seiten. Sep. von d. Vff. [17/2.*]) BUGGE.

Anton Skrabal, *Zur Selbstzersetzung der Permanganate und der Permangan säure*. Veranlaßt durch SARKAR und DUTTA (S. 363), verweist Vf. auf seine kinetischen Unterr. über diese Rk. (SKRABAL, PREISS, Monatshefte f. Chemie 27. 503; C. 1906. II. 757) und gibt seine Hauptresultate nochmals kurz wieder. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 48—51. 25/8. [20/6.] Wien. Lab. f. analyt. Chemie der Techn. Hochschule.) HÖHN.

J. N. Brown, *Betrag der Emission von α -Teilchen aus Uran und seinen Produkten*. Der Vf. hat die Zahl der α -Teilchen bestimmt, die pro Sekunde von einem Gramm Uran, das im Gleichgewicht mit allen seinen Prodd. steht, ausgesandt werden. Die angewandte Methode war die Zählung der Szintillationen auf ZnS, die von den α -Teilchen aus einer dünnen Schicht Pechblende erzeugt werden. Der Urangehalt der Pechblende wurde durch Fällung des U als Phosphat ($\text{UO}_2\text{P}_2\text{O}_7$) ermittelt. Die Zahl der Szintillationen und damit der α -Teilchen pro Sekunde und Gramm Uran (Totalemission für 360°) ergab sich zu $7,36 \times 10^4$. Diese Zahl steht im Einklang mit theoretischen Erwägungen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 151—54. 28/7. [9/6.*]) BUGGE.

Frau P. Curie und A. Debierne, *Über das metallische Radium*. Zur Darst. des metallischen *Radiums* elektrolysierten die Vff. eine reine Radiumchlorid-lösung (At.-Gew. 226,5); die Kathode bestand aus Hg, die Anode aus Platiniridium. Die angewandte RaCl_2 -Menge betrug 0,106 g, die des Hg ca. 10 g; nach beendeter Elektrolyse waren in der Lsg. noch 0,0085 g Salz. Das erhaltene *Ra-Amalgam* zers. W. und ist an der Luft sehr veränderlich. Es ist vollkommen fl., während unter gleichen Bedingungen erhaltenes Ba-Amalgam zahlreiche Krystalle enthält. Die Dest. des Ra-Amalgams wurde in einem Quarzrohr in vollkommen reinem und trockenem Wasserstoff ausgeführt (letzterer wurde erhalten, indem

man den H vor Eintritt in den App. durch ein Pt-Rohr leitete, das im elektrischen Ofen auf sehr hohe Temp. erhitzt worden war). Bei der Dest. wurde der Wasserstoffdruck stets höher gehalten als der Druck des gesättigten Hg-Dampfes bei der Temp. des das Amalgam enthaltenden Schiffchens. Diese Temp. ermittelten die Vf. mittels eines Thermoelementes, dessen Leitung durch das Metall des Schiffchens hindurchführte. Der größte Teil des Hg ging bei 270° über; bei ca. 400° war das Amalgam fest, schmolz dann und gab bis ca. 700° alles Hg ab. Bei dieser Temp. begann das restierende Metall sich zu verflüchtigen; der Dampf griff dabei das Quarzrohr stark an.

Das reine Radium (F. 700°) ist glänzendweiß, wird aber an der Luft sofort schwarz (wohl infolge B. von Nitrid). Es schwärzt Papier, zersetzt energisch das W. und löst sich zum großen Teil darin. Der schwärzliche Rückstand (Nitrid?) geht nach Zusatz von wenig HCl in Lsg. — Die Messung der von dem Metall ausgehenden Strahlung ergab, daß die Zunahme der Aktivität nach dem Gesetz von der B. der Emanation erfolgt, und daß die begrenzte Aktivität des Metalls nahezu normal sein muß. Das radioaktive Gleichgewicht ist bisher noch nicht eingetreten. — Da das metallische Ra viel flüchtiger als Ba ist, so beabsichtigen die Vf., es durch Sublimation im Vakuum zu reinigen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 523—25. [5/9.*]; Chem.-Ztg. 34. 969. 15/9.)

BUGGE.

Léon Kolowrat, *Über die β -Strahlen des Radiums bei seinem Aktivitätsminimum.*

HAHN und MEITNER haben gezeigt (Physikal. Ztschr. 10. 741; C. 1909. II. 1912), daß Radium, frei von Emanation und aktivem Beschlag, β -Strahlen aussendet, die dem Ra selbst zukommen. Der Vf. hat mittels einer anderen Versuchsanordnung dieselben Experimente angestellt. Er kommt zu Resultaten, welche die Existenz einer dem Ra eigentümlichen, leicht absorbierbaren β -Strahlung bestätigen. Die Intensität dieser Strahlung findet er ca. $3\frac{1}{2}$ mal schwächer, als es HAHN und MEITNER angeben. Die Verss. bestanden darin, daß ein Pt-Blech, auf dem sich etwas Ra-Salz befand, erhitzt und seine Aktivität von Zeit zu Zeit gemessen wurde, indem jedesmal eine Anzahl von Al-Schirmen verschiedener Dicke zwischengelegt wurden. Die Messungen erfolgten in einem Kondensator mit parallelen Platten, von denen die eine auf 800 Volt geladen war, während die andere mit einem Elektrometer und einem piezoelektrischen Quarz in Verbindung stand. Es gelingt nicht, die anfängliche β -Aktivität unter 2% des Gleichgewichtsbetrages herabzumindern, trotz aller Mittel zur Verhinderung der Ggw. von Emanation im Anfang. Der Absorptionskoeffizient μ beträgt im Anfang ca. 200 cm^{-1} ; er nimmt dann regelmäßig ab und erreicht im Laufe einiger Tage einen konstanten Wert von 60 cm^{-1} . Die Aktivität, die man im Anfang für eine Schirmdicke beobachtet, die etwas kleiner als die Reichweite der α -Strahlen des Ra C ist, zeigt, daß nach dem Erhitzen die Substanz keine merkbare Menge Ra C enthält; wahrscheinlich enthält sie daher auch kein Ra B. Die Art und Weise, in der μ abnimmt, stimmt mit der Theorie überein, wenn man annimmt, daß die beobachtete Aktivität resultiert 1. aus einer mit der Zeit nicht veränderlichen Aktivität, die gleich 0,02 des Gleichgewichts ist, und für die μ 200 beträgt; 2. aus einer Aktivität mit $\mu = 60$, die in jedem Augenblick der Summe der Abklungsgeschwindigkeiten von Ra B und Ra C proportional ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 525—28. [5/9.*])

BUGGE.

Ragnar Widman, *Beiträge zur Kenntnis der ammoniakalischen Mercuribromidverbindungen.* (Vgl. STRÖMÖLHM, Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 72; C. 1908. I. 929; GAUDECHON, C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 467; C. 1910. I. 1417.) Die stickstoffhaltigen Verbb. des Mercuribromids sind nicht durchweg denen des Chlorids analog zusammengesetzt. Im Gleichgewicht mit Lsgg., die NH_4Br , NH_3 u. HgBr_2

Gleichgewicht stehen, da beim Übergang der einen in die andere NH_4Br vom Bodenkörper aufgenommen oder abgespalten wird. Verb. $\text{Hg}_3\text{N}_4\text{Br}_6$ liefert mit NH_3 ein Gleichgewicht von H_2NHgBr und NHg_2Br . NHg_2Br nimmt aus HgBr_2 -Lsgg. (0,005 03 g HgBr_2 im ccm) kein HgBr_2 auf; ein geringer Teil des Bodenkörpers geht in HgO über. — HgO gibt beim Schütteln mit $\frac{1}{100}$ -n. NH_4Br -Lsg. die Verb. $\text{Hg}_3\text{N}_4\text{Br}_6$, mit konzentrierterer NH_4Br -Lsg. H_2NHgBr , schließlich $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{NH}_3$.

III. Verbindungen im Gleichgewicht mit einer Lösung, die HgBr_2 im Überschuß enthält. Bei Verss. zur Darst. ammoniakärmerer Verbb. durch unvollständige Fällung von HgBr_2 -Lsgg. mit NH_3 entstand immer die Verb. $\text{HgBr}_2 \cdot 2\text{H}_3\text{N}$. Beim Schütteln mit HgBr_2 -Lsg. geht diese in Verb. H_2NHgBr über, die auf diese Weise reiner als durch Fällung mit überschüssigem NH_3 erhältlich ist. Verb. H_2NHgBr gibt beim Schütteln mit HgBr_2 -Lsg. unter Abspaltung von NH_4Br die neue weiße Verb. $\text{NH}(\text{HgBr})_2$, bezw. Systeme mit festen Phasen H_2NHgBr und $\text{NH}(\text{HgBr})_2$. — Bei Verss. zur Darst. eines dem Additionsprod. $\text{H}_2\text{NHg}_2\text{Cl}_3$ entsprechenden Bromids erhielt man unter Abspaltung von NH_4Br die Verb. $\text{NH}(\text{HgBr})_2$. — Mit NH_3 liefert $\text{NH}(\text{HgBr})_2$ bei nicht zu großer NH_4Br -Konzentration die Verb. NHg_2Br . Behandlung von HgO mit einer HgBr_2 und NH_4Br enthaltenden Lsg. führt zur B. von $\text{NH}(\text{HgBr})_2$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 1—25. 25/8. [18/6.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) Hönn.

J. J. Lonsdale, *Die durch das Spritzen von Quecksilber erzeugte Ionisation*. Bei der Ionisation durch Flüssigkeitströpfchen entstehen Ionen von sehr geringer Geschwindigkeit. Da es zweifelhaft ist, ob diese geringe Beweglichkeit durch Kondensation von Dampf an den Ionen hervorgerufen wird (BLOCH, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 54; C. 1907. II. 1297), so erschien es von Interesse, diese Verss. mit einer Fl. von sehr geringem Dampfdruck auszuführen, nämlich mit Quecksilber. Dasselbe tropfte aus einem eisernen Trichter auf eine Platte, während gleichzeitig ein Luftstrom die gebildeten Ionen in einen mit dem Elektrometer verbundenen Röhrenkondensator führte. Die Fallhöhe, die Natur der getroffenen Platte und das Potential der Röhre wurden variiert. Die Verss. ergaben einen beträchtlichen Überschuß an positiven Ionen, die zu einem sehr großen Teil eine geringe Beweglichkeit besitzen. Aus gewissen Unregelmäßigkeiten wurde gefolgert, daß beim Auffallen des Hg auch neutrale Dublets entstehen, welche durch das elektrische Feld oder durch andere Ursachen aufgespalten werden, aber nur, wenn eine gewisse minimale Fallhöhe angewendet wird. Ähnliches scheint bei der Ionisation, die beim Erhitzen von *Aluminiumphosphat* und *Kalk* auftritt, der Fall zu sein. (Philos. Magazine [6] 20. 464—74. Sept. Cads Physical Lab.) SACKUR.

Raphael Ed. Liesegang, *Peptisation des Bromsilbers*. Das in wss. Lsg. entstandene Bromsilber ist kurz nach der Herst. leichter zu peptisieren als nach einiger Zeit. Die Peptisierung selbst erfolgt wahrscheinlich in mehreren Phasen, der rein mechanischen Verteilung geht eine Auflockerung größerer Flocken zu vielen kleinen, an sich dichteren Molekülkomplexen voraus. Eine ähnliche Folge verschiedener Vorgänge wird auch bei anderen sogenannten Zerstäubungsvorgängen angenommen. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 9. 60 bis 64. Sept. [24/5.] Neurolog. Inst. v. EDINGER. Frankfurt a/M.) SACKUR.

Lothar Wöhler und W. Engels, *Über die gegenseitige Beeinflussung kolloider Wolfram- und Molybdänsäure*. Vf. beobachteten, daß die salpetersauren Lsgg. von *Ammoniummolybdat*, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{21} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, verschiedener Herkunft trotz gleicher Zus. bei sehr verschiedenen Temp., oft schon bei gewöhnlicher Temp. einen weißen Nd. von Molybdänsäurehydrat gaben. Bei den niedrigeren Temp. wird der Nd.

durch Wolframsäure veranlaßt, welche die Molybdänsäure als Nd. mit sich reißt; ein Teil der Wolframsäure bleibt jedoch dabei noch gel. — Der *Nachweis kleiner Mengen Wolframsäure in Molybdänsäure* ist sehr schwierig. Durch Reduktion mit Zinnchlorür gelingt er nur mit konz. Lsgg. von Molybdat und Zinnchlorür und konz. HCl. Die Best. durch Abscheidung beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 gelingt bei kleinen Mengen von 1% Wolframat und weniger in dem Molybdat nicht mehr, wohl aber nach der Weinsäuremethode von ROSE.

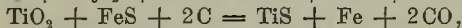
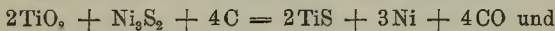
In den sauren Lsgg. der Molybdate ist die Molybdänsäure kolloid gel. Auch die Lsg. des kristallisierten Dihydrats ist mindestens teilweise kolloid. Die kolloiden Teilchen sind ultramikroskopisch sichtbar, wenn die Lsg. genügend konz. ist. (Für *ultramikroskopische Zwecke* läßt sich das Wasser leicht durch starkes Zentrifugieren reinigen.) Die Molybdänsäure erinnert in ihrem Verhalten, namentlich auch bezüglich der Dialysierbarkeit und der Alterungserscheinungen stark an die Kieselsäure (vgl. MYLIUS und GROSCHUFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 116; C. 1906. I. 639). Kolloide, mit kolloider Molybdänsäure gemischte Wolframsäure flockt durch SS. gemeinsam mit einem Teil der Molybdänsäure aus, aber um so langsamer, je weniger Wolframsäure vorhanden ist. Hieraus erklärt sich auch das Verhalten angesäuarter, mit Wolframat verunreinigter Molybdatlsgg. beim Erhitzen, sowie die Tatsache, daß die Wolframsäure des Handels stets mit Molybdänsäure verunreinigt ist. Molybdänsäure allein flockt durch SS. nicht aus. Durch verd. Gelatinelsg. wird die Molybdänsäure als Kolloidverb. ausgeflockt. Kolloide Wolframsäure vermag, schon in geringer Menge, diese Ausflockung zu hindern, bezw. das ausgeflockte Kolloid wieder zu lösen. Wolframsäure allein gibt erst bei Ggw. von etwas NH_4Cl mit Gelatine eine Ausflockung, welche sich in einem NH_4Cl -Überschuß wieder löst. (Kolloidchem. Beihefte 1. 454—76. 25/8. Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Lothar Wöhler, Eine neue Kolloiderscheinung der Analyse — gegenseitige Beeinflussung kolloider Molybdän- und Wolframsäure. Vortrag auf der XVII. Hauptvers. der Deutschen BUNSEN-Ges. f. angew. physik. Chemie, Gießen, 5. bis 8. Mai. Auszug aus der vorstehenden Arbeit. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 693—97. 1/9. Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)

GROSCHUFF.

Peter Müller, Titan und Metallsulfide. Es wurden Verss. gemacht, *Rutil* mit Metallsulfiden (Nickelstein u. Schwefeleisen) im Lichtbogenofen zusammenzuschmelzen, um neben schwefelfreien Titanlegierungen flüchtige Titansulfide zu erhalten, welche die Gewinnung von reinem Ti erleichtert hätten. Beschickungen, berechnet nach



ergaben hochschwefelhaltige Schmelzen und Sublimate mit wenig TiS u. TiS_2 und viel Ti_2S_3 . Erst bei Anwendung der doppelten Menge *Rutil* u. so großem Kohlenüberschuß, daß sich aus Fe-, (bezw. Ni) und einem Teil des Ti Carbide bilden konnten, entstanden schwefelfreie Legierungen. Der Stromverbrauch war dabei sehr hoch. Titanoxydreduktion ging nur in den allerheißesten Zonen des elektrischen Ofens vor sich.

Aus Gemischen von Titansäure, Kohle und Metallsulfiden bilden sich demnach unter genannten Bedingungen flüchtiges *Titanesquisulfid*, Ti_2S_3 , und schwefelfreies Metall-Titan-Carbid. Wirtschaftlich durchführen läßt sich das Verf. nicht, weil Ti_2S_3 nicht rein erhalten wird, und weil der Kraftverbrauch zu hoch ist. Beachtenswert ist, daß Titan bei hohen Temp. gleich dem Silicium entschwefelnd

wirkt. (Metallurgie 7. 537—39. 8/9. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie der Techn. Hochschule Aachen.)

BLOCH.

Julius Grünwald, *Theorie und Technik des Cassiusschen Goldpurpurs*. Der Cassiuspurpur entsteht durch Reduktion von verd. Goldchloridslg. durch Sn oder eine verd. Zinnsalzlsg. Nachdem der Vf. seine Herstellungsweise, Analyse u. die bisher aufgestellten Theorien über sein Wesen aufgezählt hat, erklärt er die B. an der Hand der Ionentheorie und der Theorie kolloidaler Metallsgg. auf folgende Art: Der CASSIUSsche Purpur ist vom rein chemischen Standpunkt aus als ein durch Reduktion des Goldchlorids zu Gold in außerordentlich feiner Verteilung erzeugter Farblack der Zinnsäure, event. der Tonerde etc. anzusehen. Vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus wäre er als ein durch kolloidales Gold gefärbtes Hydrogel der Zinnsäure zu definieren. (Sprechsaal 43. 419—21. 21/7. Lafeschotte [Doubs].)

BLOCH.

E. Pannain, *Über die Strukturänderungen von Metallegierungen, die mechanischen und thermischen Einwirkungen ausgesetzt sind*. (Gazz. chim. ital. 40. I. 427 bis 430. — C. 1909. II. 237.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. Pannain, *Über Änderungen der physikalischen Eigenschaften von Metalllegierungen, die mechanischen und thermischen Eigenschaften ausgesetzt werden. I. Das spezifische Gewicht*. (Gazz. chim. ital. 40. I. 431—33. — C. 1909. II. 900.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

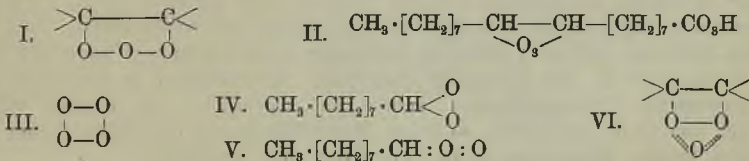
C. Harries, *Über die Einwirkung des Ozons auf organische Verbindungen*. 2. Abhandlung. (1. Abhandlung: LIEBIGS Ann. 343. 311; C. 1906. I. 542.) Die Ergebnisse der seit der Veröffentlichung der 1. Abhandlung erfolgten Mitteilungen werden zusammenfassend besprochen und durch neue Beobachtungen ergänzt. — Die Anlagerung des Moleküles Ozon als O_3 erfolgt bei allen Verbb. mit Kohlenstoffdoppelbindungen nach dem Schema I. — Die Zerfallsrk. des Ozons mit organischen Verbb. tritt bei gesättigten KW-stoffen, Alkoholen, Ketonen u. Aldehyden unter B. von sehr labilen Peroxyden ein. — Sowohl ungesättigte Carbonylverbb., wie ungesättigte KW-stoffe geben, je nach der Einwirkungsdauer des Ozons, normale Ozonide oder Perozonide, die mehr O enthalten als ihrem Sättigungsgrade entspricht. Die Perozonide der ungesättigten SS. und Ketone lassen sich durch W. in die normalen Ozonide zurückverwandeln, soweit diese nicht zu zersetzlich sind, die höher ozonisierten Derivate der ungesättigten KW-stoffe sind dagegen meist sehr stabil. Es sind zwei Klassen von Perozoniden zu unterscheiden, solche, die, wie das Ölsäureperozonid (II), durch Oxydation des Carbonyls, und solche, die durch O-Aufnahme an der Ozonidgruppe selbst entstehen. Erstere werden als „Peroxonide“ bezeichnet und entsprechend II, formuliert, letztere, die sich von dem hypothetischen Oxozon (III.) ableiten, „Oxozonide“ genannt. Dementsprechend erhält z. B. das bisherige β -Cyclohexenozonid, $C_6H_{10}O_4$, jetzt die Bezeichnung „Cyclohexenozonid“. — Ebenso wie die Äthylenbindungen verhalten sich auch Acetylenbindungen gegen Ozon (HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4905; 41. 1227; C. 1908. I. 449. 1970). Die Wirkungsweise des Ozons bei der Zerfallsreaktion beruht wahrscheinlich auf einer Spaltung des Ozons entsprechend der Gleichung: $O_3 = O + O_2$. — Die Existenz zweier Nonylaldehydperoxyde (s. u.), von denen das eine, beständigere, durch Spaltung des Ölsäureozonids, das andere, unbe-

ständigere, durch direkte Einw. von Ozon auf den Nonylaldehyd entsteht, weist darauf hin, daß das Ozon auf die Aldehyde in anderer Weise als auf die ungesättigten Verbb. einwirkt. Diese Einw. ist am besten nach obiger Gleichung zu erklären. Dem stabileren Peroxyd kommt die Formel IV., dem labileren die Formel V. zu.

Es ist früher angenommen worden, daß bei der Spaltung der Ozonderivate W. notwendig ist. Da diese Zerss. auch in wasserfreien Lösungsmitteln (Eg., A.) beim Erwärmen erfolgen, so kann das W. nicht die ihm zugeschriebene katalytische Rolle spielen. Bei der Spaltung in wasserfreien Lösungsmitteln bilden sich leicht Peroxyde (vgl. HARRIES, FRANK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 446; C. **1909**. I. 835). Diese Peroxyde lagern sich leicht in die isomeren SS. um u. geben mit W. Aldehyde u. H_2O_2 . Bei der Zers. der Ozonide mit Eg. erhält man fast stets bessere Ausbeuten an Aldehyden als beim Kochen mit W. Ein Teil des Sauerstoffs aus dem angelagerten Ozon kann hierbei gasförmig entweichen. Das Auftreten von CO_2 und CO bei der Zers. mit Eg. weist darauf hin, daß die Rk. teilweise eine kompliziertere ist. Bei der Zers. mit NaOH bilden sich SS., soweit nicht die zunächst auftretenden Aldehyde dadurch verharzt oder kondensiert werden. Die Spaltungsergebnisse der Ozonkörper mit W., Eg. oder NaOH können mit Erfolg zur Best. der Lage der Doppelbindungen in ungesättigten Verbb. benutzt werden. (Näheres vgl. Original.)

Während früher den Ozoniden unter der Annahme von vierwertigem Sauerstoff die allgemeine Formel VI. erteilt wurde, wird in ihnen jetzt auf Grund optischer Unterss. eine ätherartige Verkettung entsprechend der Formel I. angenommen.

Spezielles Verhalten der verschiedenartigen Doppelbindungen gegen Ozon. Es wird eine Reihe von Beobachtungen zusammengestellt, welche für eine eventuelle direkte Konstitutionsbest. mittels Ozon in Betracht kommen. (Vgl. unter anderem: HARRIES, SPLAWA-NEYMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3552; **42**. 693; C. **1908**. II. 1679; **1909**. I. 1159; HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 671. 1649; C. **1908**. I. 1384. 1698.) — Der Vf. gibt eine kurze Kritik der bei der Darst. von Ozoniden benutzten Lösungsmittel. CCl_4 und Chlf. werden von O_3 erheblich angegriffen. C_2H_5Cl und CH_3J werden von O_3 wenig verändert und sind wegen ihres niedrigen Kp. als Lösungsmittel sehr geeignet. Eg. wird kaum angegriffen, bereitet aber, da die meisten Ozonide in ihm ll. sind, infolge seines hohen Kp. Schwierigkeiten bei der Isolierung der Ozonide. Aceton wird wenig, Methyläthylketon stark verändert. Hexan und Bzl. können als Lösungsmittel bei der Darst. von Ozoniden nicht mehr in Frage kommen. — Bezüglich der zur Darst. des Ozons benutzten App., der Darstellungsbedingungen des hochkonz. Ozons, sowie des Verf. der Konzentrationsverminderung des letzteren (vgl. unter anderem HARRIES, KOETSCHAU, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3305; C. **1909**. II. 1536) muß auf das Original verwiesen werden.



I. Über die Oxydation des Äthylalkohols durch Ozon. Läßt man auf wasserfreien A. einen starken Ozonstrom einwirken und isoliert das Reaktionsprod. nach dem von v. BAEYER und VILLIGER für das Äthylhydroperoxyd angegebene Verf., so erhält man eine schwach riechende, farbl. Fl., die nicht mit dem

Peroxyd, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{OH}$, von BAEYER und VILLIGER identisch ist, sondern vielleicht die tautomere *Verb.* $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O}(\text{H}) : \text{O}$ darstellt. Kp., 50—53°; $D_{21.5}^{21.5}$ 1,028; $n_D^{21.5} = 1,40924$. Reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Kälte unter Entw. von O. Gibt mit AgNO_3 und wenig NH_3 ein weißes Salz, das sofort zu metallischem Ag unter Entw. von O zers. wird, u. mit Bleiessig PbO unter O-Entw. Wird durch W. unter B. von H_2O_2 und Acetaldehyd zers. — Anhang. Über die Oxydation des β -Oxypropionacetal. (Zur Richtigstellung.) Bei der Einw. von Ozon auf das β -Oxypropionacetal wird entgegen der früheren Angabe (HARRIES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3658; C. 1903. II. 1311) nicht das *Halbacetal* des *Malondialdehyds* erhalten, sondern unter Oxydation der Acetalgruppe der β -Oxypropionaldehyd gebildet. Neben diesem läßt sich *Glyoxal* nachweisen, dessen Vork. auf das primäre Auftreten von Malondialdehyd hindeutet.

II. Über das Verhalten der gesättigten aliphatischen Aldehyde gegen Ozon. (Mit Rudolf Koetschau.) *Heptylaldehydperoxyd*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$. Die Angaben von HARRIES und LANGHELD (LIEBIGS Ann. 343. 352; C. 1906. I. 544) werden bestätigt. Das Peroxyd lagert sich bei Zimmertemp. unter Selbsterwärmung plötzlich quantitativ in die isomere Önanthsäure um. Bei der Zerlegung mit W. liefert das Peroxyd $\frac{1}{8}$ Aldehyd und $\frac{2}{3}$ der angewandten Substanzmenge als S. In ähnlicher Weise verhalten sich alle später beschriebenen Peroxyde der höheren Aldehyde. — Bei der Einw. von 15%ig. Ozon auf Önanthol in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ oder von 7%ig. Ozon auf den Aldehyd in CH_3J wird ein sauerstoffreicheres, anscheinend nicht einheitliches Prod. erhalten. — *Octylaldehydperoxyd*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$. Aus n. Octanal in $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ mittels 15%ig. Ozon. Versuchsdauer pro g 1 Stde. — Krystallblättchen, schm. bei etwa -4° bis $+3^\circ$; D_{19}^{19} 0,9088; $n_D^{19} = 1,42767$; $n_a^{19} = 1,4261$, $n_{17}^{19} = 1,43855$. Lagert sich in die *n-Octylsäure* (F. 16,5°; Kp., 125—126°; D_{22}^{22} 0,915; $n_D^{22} = 1,42817$; $n_a^{22} = 1,4261$; $n_{17}^{22} = 1,43687$) um. — Bei längerer Einw. von Ozon nimmt das Octanal mehr O auf und liefert ein *Prod.*, dessen Zus. sich der Formel $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_6 \cdot \text{CHO}_3$ nähert; D_{19}^{19} 0,9497; $n_D^{19} = 1,43267$; $n_a^{19} = 1,43012$; $n_{17}^{19} = 1,44241$. — *Nonylaldehydperoxyd*, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ (V.). Aus Nonanal mittels 7%ig. Ozons. Krystallinisch, schm. bei etwa 6°, D_{21}^{21} 0,8906; $n_D^{21} = 1,43668$; $n_a^{21} = 1,43466$; $n_{17}^{21} = 1,44683$. Lagert sich beim Erwärmen quantitativ in Nonylsäure um. Gibt mit NaOH nonylsaures Na, mit Cu-Salz-Lsg. das Cu-Salz dieser S. Scheint verschieden zu sein von dem *Nonylaldehydperoxyd* von HARRIES u. FRANCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 446; C. 1909. I. 835). — Beim Ozonisieren des Nonanals in CH_3J entsteht ein *Prod.* von der annähernden Zus. $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_3$; D_{21}^{21} 0,9334; $n_D^{21} = 1,43167$. — Dodecylaldehyd zeigt ein ähnliches Verhalten wie die obigen Aldehyde. — *Isovaleraldehydperoxyd*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$. Durch direkte Ozonisation des Isovaleraldehyds. Sehr flüchtiges, stechend riechendes Öl; D_{23}^{23} 0,9462; $n_D^{23} = 1,40826$; $n_a^{23} = 1,40681$; $n_{17}^{23} = 1,41743$. Gibt mit W., bezw. NaOH Isovaleraldehyd u. Isovaleriansäure. — Bei der Ozonisation des Aldehyds in Lsg. ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) entstehen Gemische, aus welchen sich das Peroxyd nicht isolieren läßt. — Ähnlich dem Isovaleraldehyd verhält sich der Isobutylaldehyd und Acetaldehyd. Das Peroxyd des letzteren wird sehr leicht in Essigsäure umgewandelt. Paraldehyd wird durch Ozon unter B. von Essigsäure gespalten. Formaldehyd in CH_3J gibt mit Ozon quantitativ Trioxymethylen. Ketone mit Ausnahme von Aceton werden gleichfalls von Ozon angegriffen, so geben Methyläthylketon und Diäthylketon peroxydartige Prodd. Fettsäuren werden mit Ozon nicht verändert.

III. Über die Ozonderivate einiger Olefine. (Mit Karl Haeffner.) Eine kurze Mitteilung ist in Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3098; C. 1908. II. 1411 erfolgt. Nachzutragen ist folgendes. *Hexylenozonid*, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$. Stark lichtbrechendes, wasserklares Öl von betäubendem Geruch, Kp., 60°, wird nur von W. und Pae. schwerer aufgenommen; sonst ll.; ist beim Erhitzen ziemlich explosiv; D_{18}^{18} 0,9709;

$n_D^{16} = 1,40586$; $n_a^{18} = 1,40359$; $n_\gamma^{18} = 1,4146$, bzw. $D_{22,5}^{22,5} 0,9938$; $n_D^{22,5} = 1,39652$; $n_a^{22} = 1,39471$; $n_\gamma^{22,5} = 1,40532$. Wird durch W. unter B. von Isovaleriansäure und geringen Mengen Isovaleraldehyd (?), Formaldehyd und CO_2 zerlegt. — *Propylenozonid*, $C_3H_6O_4$. Aus dem Rohozonid durch Dest. im Vakuum gewonnen. Farbloses, leicht bewegliches Öl, $Kp_{18} 28-34^\circ$; $D_{22} 1,0672$; $n_D^{22} = 1,37978$; $n_a^{22} = 1,37778$; $n_\gamma^{22} = 1,38788$. — Verss., das n. Propylenozonid nach dem Verf., das HARRIES u. KOETSCHAU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3305; C. 1909. II. 1536) zur Darst. des Äthylenozonids angewandt haben, darzustellen, scheiterten an der großen Unbeständigkeit dieses Körpers.

IV. Über die Ozonderivate des Mesityloxyds, Methylheptenons und Phorons und ihre Spaltung. (Mit H. O. Türk.) Die früheren Mitteilungen über den gleichen Gegenstand (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1630; C. 1905. I. 1529) werden vervollständigt. — *Mesityloxydmonozonid*, $C_9H_{10}O_4$. Bei der Einw. von ca. 12–14% ig. Ozon auf Mesityloxyd unter gleichzeitigem Einleiten von CO_2 bei genauer Einhaltung des Sättigungspunktes. Ist dünnflüssiger und weniger gefährlich als das früher beschriebene Ozonidperoxyd. $D_{18,5}^{18,5} 1,0754$; $n_D^{18,5} = 1,39409$, meist l., außer in PAe. Bei der Spaltung mit W. entsteht quantitativ Aceton, ferner Ameisensäure, Essigsäure, etwas H_2O_2 , CO_2 und Methylglyoxal. Die Zers. des Ozonids durch Erhitzen für sich liefert Aceton, etwas Acetonsuperoxyd, wenig CO_2 , viel Ameisensäure, Essigsäure, reichlich Mesityloxyd u. verhältnismäßig wenig Methylglyoxal. — *p-Nitrophenylhydrazon des Mesityloxyds*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$. Orangefarbene Nadeln aus verd. A., F. 207° . — *Methylglyoxalacetal*, $Kp_{13-15} 54-55^\circ$ (früher $Kp_{10} 30^\circ$) (vgl. WOHL, LANGE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3612; C. 1908. II. 1813). — *Methylheptenmonozonid*, $C_8H_{14}O_4$ (vgl. HARRIES, LANGHELD). Analog dem Mesityloxydozonid bei vorsichtigem Absättigen des Methylheptenons ohne oder in Ggw. eines Lösungsmittels (CCl_4) erhalten. Öl, gleicht in vielen Beziehungen dem früher beschriebenen Perozonid. — Die Ausbeute an *Lävulinlaldehyd* bei der Spaltung des Ozonids mit W. war bisher sehr schwankend. Ein Grund hierfür ist in der Darstellungsweise des zur Zers. benutzten Ozonids zu suchen. Die beste Ausbeute erhält man, wenn man das Ozonid wie oben angegeben in CCl_4 -Lsg. bereitet. 10 g Methylheptenon liefern so 12 g Ozonid, die bei der Spaltung mit W. 0,4 g Acetonsuperoxyd, 1,2 g Aceton, 3,5 g Methylphenyldihydropyridazin (aus Lävulinlaldehyd und Phenylhydrazin) und 5,5 g Lävulinsäure, sowie wechselnde Mengen eines öligen Peroxyds des Lävulinlaldehyds ergaben. — Die Überführung des Phorons in das Diozonid erfordert außerordentlich lange Zeit (mindestens 14 Stdn.). Behandelt man das in Chlf. gelöste Keton kürzere Zeit mit Ozon, so entsteht ein *Monozonid*, das zwar selbst nicht in reinem Zustande isoliert worden ist, auf dessen Existenz aber aus dem Auftreten von *Dimethylacrylsäure*, $(CH_3)_2C : CH \cdot CO_2H$, unter den Spaltungsprodd. ungenügend ozonisierter Präparate gefolgert werden kann. — Die B. des *Mesoxalaldehyds* bei der Spaltung des Phorondiozonids mit W. wird nachgewiesen, indem sein *Tris-p-nitrophenylhydrazon* aus den erhaltenen Lsgg. in reinem Zustande isoliert worden ist. — *Tris-p-nitrophenylhydrazon des Mesoxalaldehyds*, $C_{21}H_{17}O_6N_9$. Aus einer wss. Lsg. von Mesoxaldialdehyd mittels einer h., wss. Lsg. von salzsaurem p-Nitrophenylhydrazin oder aus Diisonitrosoaceton und p-Nitrophenylhydrazin. Purpurfarbene Nadeln aus Eg., F. 297° (Zers.). — Ozonisiert man *Dibenzalaceton* in Chlf., so erhält man ein dickes, gelbes Öl, das häufig bereits bei Zimmertemp. explodiert. Dieses gibt bei der Zers. mit W. Mesoxaldialdehyd neben Benzaldehyd, Benzoesäure u. Oxalsäure. — *Verb.* $C_{15}H_{14}O_6N_4$ [vielleicht das *Hydrat des Bis-p-nitrophenylhydrazons*, $(NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N : CH_2)_2C(OH)_2$]. Aus Mesoxaldialdehyd in W. mittels salzsauren p-Nitrophenylhydrazins. Braune Blättchen (aus A.), F. 178° .

V. Über die Oxydation der β -Benzallävulinsäure durch Ozon. (Mit

Karl Kircher.) Den früheren Mitteilungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1651; C. 1907. I. 1622) ist folgendes nachzutragen: Die Angabe, daß die *Diacetylcarbonsäure*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, gegen W. beständig ist, ist unrichtig. Die S. zerfällt vielmehr teilweise sogar beim Eindampfen ihrer wss. Lsg. im Vakuum unter B. von Malonsäure und Essigsäure. Die bei der Zers. des Ozonids der β -Benzalävalinsäure mittels W. gewonnene Rohsäure ist gleichfalls malonsäurehaltig. Der in der ersten Mitteilung beschriebene *Äthylester der Diacetylcarbonsäure* ist ein Gemisch dieses Esters mit Malonester gewesen. — *Bisphenylhydraron des Diacetylcarbonsäureesters*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{: N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{: N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Gelbe Prismen aus verd. A., F. 115°; wl. in k. A. — *Diacetylcarbonsäure. Bis-p-nitrophenylhydraron*. Rote Prismen, F. ca. 295° (Zers.); wl. — *Disemicarbazon*. Swl., weißes Pulver, F. ca. 240° (Zers.).

VI. Zur Kenntnis der Ozonderivate der Ölsäure u. ihrer Spaltungsprodd. (Mit Walter Franck.) Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 446; C. 1909. I. 835. Das *n-Ölsäureozonid* entsteht stets, wenn man den Sättigungsgrad beim Ozonisieren der Ölsäure in Lsg. durch Probenehmen mit Bromeisessig genau einhält. Bei Überschreitung der Sättigungsgrenze bildet sich sofort das Perozonid. — *Ölsäureperozonid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6$. $D_{22,5}^{22,5} = 1,049$; $n_D^{22,5} = 1,47113$; $n_a^{22,5} = 1,46967$; $n_\gamma^{22,5} = 1,48127$. — *Ölsäureüberperozonid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}_7$. Bei sehr langem Behandeln von Ölsäure mit 10%ig. Ozon. Zähflüssiges Öl; zeigt keine erhebliche Explosivität; zerfällt mit W. in dieselben Spaltungsprodd. wie die anderen Ozonide. — *Normales Elaidinsäureozonid*, $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_6$. Aus Elaidinsäure in Eg. mittels 10%ig. Ozons unter genauer Einhaltung des Sättigungspunktes. Farbloses Liquidum, das dem n. Ölsäureozonid vollkommen gleicht; $D_{20}^{20} = 1,027$; $n_D^{20} = 1,46171$; $n_a^{20} = 1,45925$; $n_\gamma^{20} = 1,47192$. — Ebenso wie mit W. wird das Ölsäureozonid durch Erwärmen mit Eg. gespalten. Die Spaltungsprodd. sind die gleichen wie bei der Spaltung mit W., nämlich Azelainsäure, Azelainsäurehalbaldehyd, Nonylsäure und Nonylaldehyd, jedoch entstehen mehr Peroxyde. Führt man, um den Gehalt an Peroxyden herabzumindern, bezw. zu entfernen, die Spaltung mittels Eg. in Ggw. von wasserfreier Ameisensäure aus, so steigt die Ausbeute an Nonylaldehyd und Halbaldehyd auf fast das Doppelte der bei der Spaltung mit W. — Läßt man auf das Ozonid eine feuchte, äth. Lsg. von SO_2 bei 0° einwirken, so erhält man qualitativ u. quantitativ die gleichen Zerfallsprodd. wie bei der Spaltung mit W. u. Eg. Auch die Reduktion mit Aluminiumamalgam in feuchtem Ä. liefert dieselben Produkte. — *Nonylaldehydperoxyd*, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CHO}_2$. Entsteht besonders reichlich bei der Zers. des Ölsäureozonids mit Eg. Blättchen aus PAe., F. 72°, Kp_{13} ca. 80—90°; unl. in k. W., ll. in organischen Lösungsmitteln, zers. sich beim Erwärmen mit W.; lagert sich mit Alkalien in die Salze der Nonylsäure um. — *Azelainhalbaldehyd. p-Nitrophenylhydraron*, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_3$. Aus dem Halbaldehyd in absol. A. mittels einer alkoh. Lsg. von p-Nitrophenylhydraron, der die zur Salzbildung gerade notwendige Menge Eg. zugesetzt ist. Gelbe Nadeln oder Blättchen aus A. + W., F. 129—130°, l. in k. Aceton, in der Wärme in Bzl., PAe., A., Essigsäure. — *Äthylester*, $\text{CHO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (ERDMANN, BEDFORD, RASPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1338; C. 1909. I. 1699). Esterartig riechendes Öl, Kp_{12} 151—154°. — *Esteracetal*, $(\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O})_2 \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus dem Halbaldehyd mittels 4%ig. alkoh. HCl. Kp_{12} 156 bis 158°; reduziert nicht ammoniakalische Ag-Lsg. — Entgegen der Angabe von MOLINARI u. SONCINI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2735; C. 1906. II. 1392) lassen sich *Salze des n. Ölsäureozonids* darstellen, wenn man die Feuchtigkeit peinlichst ausschließt u. jede Erwärmung vermeidet. — *NH₄-Salz*, $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{O}_6\text{N}$. Weiße, gelatinöse M., färbt sich beim Stehen gelb unter B. von Nonylaldehyd. — *Na-Salz*, $\text{Na} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_5$. Weiße, seifenartige M., ll. in Methylalkohol; wird durch W. sofort zers. — *Cu-Salz*, $\text{Cu}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_5)_2$. Zähle Masse, die beim Trocknen bröcklich wird; zerfällt mit ange-

säuertem Wasser in Azelainsäure, Halbaldehyd, Nonylaldehyd, bezw. Nonylsäure. (LIEBIGS Ann. 374. 288—368. 21/7. [21/6.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Paul Rohland, *Die Molekularrefraktionen der isomeren Kohlenwasserstoffe*

$C_{10}H_{22}$. Der Wert $\left(\frac{n-1}{d}\right)M$ beträgt für das eine Decan Kp. 163°, wahrscheinlich Diisoamyl, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(CH_3)_2$, 77,52, für das andere Kp. 173°, $CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$ 77,83, es existiert also nicht der Unterschied in der Mol.-Refr., der nach der organischen Strukturhypothese vorhanden sein soll. Auch scheint die Strukturhypothese keine genügende Erklärung für den Unterschied in den Kpp. zu geben. Besser ist es wohl, man nimmt bei der Verb. mit höherem Kp. eine Polymerisation oder Verdichtung an. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 382—84. 9/9. [6/6.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie d. Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

G. Austerweil und G. Cochlin, *Über gewisse Ursachen der Geraniumgerüche.*

(Forts. von S. 551.) Vff. studierten den Einfluß einer zweiten Doppelbindung auf den Geruch der betreffenden Verb. Von dem dem Citronellol entsprechenden, aber 2 Doppelbindungen besitzenden, primären Alkoholen zeigt das Nerol einen ausgeprägten Rosengeruch, woraus folgt, daß das Mol. die Gruppe $-CH_2 \cdot CRROH$ enthält, während das Geraniol, $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CH_2OH$, welches sich in seiner Konstitution vom Citronellol nur durch die Ggw. einer Doppelbindung in der funktionellen Gruppe $-CH \cdot CRROH$ unterscheidet, den typischen Pelargoniumgeruch besitzt. Sämtliche Homologen des Geraniols, welche diese Gruppe $-CH \cdot CRROH$ enthalten, besitzen den gleichen Geruch, so das 1-Methylgeraniol, Kp.₁₈ 105—106°, erhalten aus Citral nach der GRIGNARDSchen Rk., das 1,1-Dimethylgeraniol, Kp.₁₈ 104°, erhalten durch Oxydation des 1-Methylgeraniols und Behandeln des resultierenden Ketons nach GRIGNARD, das 1-Äthylgeraniol und das 1,1-Diäthylgeraniol, Kp.₂₀ 123—125°. Beim 1-Isobutylgeraniol, Kp.₂₃ 115°, u. 1-Phenylgeraniol, Kp.₂₂ 135—138°, nimmt die Intensität des Geruches stark ab. — Je schwerer die Gruppe $-CRROH$ wird, um so mehr nimmt der Einfluß der v. Doppelbindung auf den Geruch ab; so zeigt der Geruch des 1-Phenylgeraniols eine starke Rosennuance. Mit dem Übergang vom primären zum sekundären und tertiären A. nimmt die Stärke des Geruches zuerst zu, dann ab. Wie die Monoalkylgeraniole mit schwerer Alkylgruppe besitzen auch die Dialkylgeraniole einen Pelargoniumgeruch mit starker Rosennuance.

Wenn sich die Gruppe $-CH \cdot CRROH$ in einer aromatischen Verb. befindet, erteilt sie derselben ebenfalls den Pelargoniumgeruch. Dies trifft für das Diphenyloxyd zu, während das aus den Cyclocitral nach der GRIGNARDSchen Rk. erhältliche Monomethylcyclogeraniol, Kp.₂₀ 98°, einen derartigen Geruch nicht besitzt. — Das Nerol wird demnach die Konstitution: $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, oder die bereits von SEMMLER vorgeschlagene Formel: $CH_2 : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(:CH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, besitzen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 440—41. [8/8.*].) DÜSTERBEHN.

Augustus H. Gill und Laurence B. Forrest, *Die Kohlenwasserstoffe aus den*

Oleinen des Wollfetts. Erste Mitteilung. (Vgl. GILL, MASON, Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 665; C. 1904. II. 567.) Man gewinnt die KW-stoffe, indem man die dest. Fettoleine mit alkoh. KOH verseift, den unverseifbaren Rückstand mit PAe. auszieht, dann mit Essigsäureanhydrid behandelt, um etwa vorhandenes Cholesterin zu entfernen. Braucht man nun noch mehr als 0,2 ccm einer 0,5-n. KOH-Lsg. zur Verseifung von 1 g des Öles, so wird die ganze Behandlung wiederholt. Das so erhaltene Öl hat folgende Konstanten:

	D. ¹⁵	Br		Opt. Dreh. im 200 mm-Rohr	n ²⁰
		Addition	Substitution		
Öl aus Fettolein	0,869	28,8	14,2	+17° 58'	1,4967
Mineralöl . . .	0,848—0,863	4,4—5,9	5,6—8,4	+1° 2'	1,4662—1,4750.

Nach ihrer starken Br-Addition sind die KW-stoffe als ungesättigt zu betrachten. Sie entstehen wahrscheinlich beim Zerfall von Ester in S. und ungesättigten KW-stoff: $C_{15}H_{31}COOC_{16}H_{33} = C_{15}H_{31}COOH + C_{16}H_{32}$ (vgl. SMITH, Ann. Chim. et Phys. [3] 6. 40).

Vf. versuchten eine Trennung der einzelnen Verbb. durch Dest. zu erreichen. Da bei einem Druck von 17—44 mm keine Trennung gelang (KpKp. von 270 bis 315°), destillierten sie mit Hilfe einer Ölpumpe und mit elektrischer Heizung. Die einzelnen Fraktionen wurden zur weiteren Reinigung aus Aceton umgelöst. Die KW-stoffe vom Kp. >135° schieden sich krystallinisch aus, die niedriger sd. ölig.

Die folgenden Tabellen enthalten die Konstanten der umgelösten und der im Aceton zurückbleibenden KW-stoffe:

Gereinigte KW-stoffe:

Kp. ₁ mm	Mol.-Gew. nach der dritten Krystallis.	Entspricht dem KW-stoff:		Mol.-Gew. nach der sechsten Krystallis.	Entspricht:		Jodzahl nach der dritten Krystallis.	Entspricht Atomen J	Jodzahl nach der sechsten Krystallis.	Entspricht Atomen J	
95—100°	239	Heptadecylen	$C_{17}H_{34}$	238	ölig	—	87	1,6	—	—	
100—110°	252	Octadecylen	$C_{18}H_{36}$	252	„	—	95	1,9	—	—	
110—125°	287	Eicosylen	$C_{20}H_{40}$	280	„	—	82	1,9	—	—	
125—130°	310	Docosylen	$C_{22}H_{44}$	308	„	—	74	1,8	—	—	
130—135°	318	Tricosylen	$C_{23}H_{46}$	322	„	—	65	1,6	—	—	
130—140°	324	Tricosylen	$C_{23}H_{46}$	322	346	$C_{25}H_{50}$	350	60	1,5	45	1,2
145—150°	354	Pentacosylen	$C_{25}H_{50}$	350	378	$C_{27}H_{54}$	374	57	1,6	43	1,3
148°	348	Pentacosylen	$C_{25}H_{50}$	350	—	—	—	60	1,7	—	—
150—155°	367	Hexacosylen	$C_{26}H_{52}$	364	373	$C_{27}H_{54}$	374	56	1,6	41	1,2
170—176°	392	Octacosylen	$C_{28}H_{56}$	392	400	$C_{29}H_{58}$	406	71	2,2	56	1,8
176—182°	410	Nonacosylen	$C_{29}H_{58}$	406	412	$C_{29}H_{58}$	406	72	2,3	67	2,2
186—193°	422	Triacontylen	$C_{30}H_{60}$	420	424	$C_{30}H_{60}$	420	80	2,7	72	2,4

Zurückbleibende KW-stoffe:

111—125°	284	Eicosylen	$C_{20}H_{40}$	280	—	—	90	2,0	—	—	
125—130°	305	Docosylen	$C_{22}H_{44}$	308	—	—	85	2,1	—	—	
130—135°	320	Tricosylen	$C_{23}H_{46}$	322	—	—	80	2,1	—	—	
130—140°	325	Tricosylen	$C_{23}H_{46}$	322	332	$C_{24}H_{48}$	336	83	2,1	66	1,7
145—150°	336	Tetracosylen	$C_{24}H_{48}$	336	—	—	79	2,1	—	—	
150—155°	360	Hexacosylen	$C_{26}H_{52}$	364	—	—	79	2,3	—	—	
170—176°	366	Hexacosylen	$C_{26}H_{52}$	364	395	$C_{28}H_{56}$	392	86	2,5	70	2,2
176—182°	382	Heptacosylen	$C_{27}H_{54}$	378	392	$C_{28}H_{56}$	392	88	2,7	85	2,6
186—193°	402	Nonacosylen	$C_{29}H_{58}$	406	409	$C_{29}H_{58}$	406	93	3,0	96	3,1

Aus diesen Konstanten geht hervor, daß die in Frage stehenden Verbb. der C_nH_{2n} -Reihe angehören. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1071—73. Sept. Boston. Massachusetts Inst. of Technol.)
PINNER.

A. Binz und Th. Marx, *Rongalit und Aminsalze*. 7. Mitteilung über Hydro-sulfit (6. vgl. BINZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 381; C. 1909. I. 719). Auch ohne

Formaldehyd reagiert Rongalit, $\text{HO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SONa}$, mit Basen (vgl. BINZ, ISAAC, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3381; C. 1908. II. 1807), z. B. mit den Chlorhydraten von o-Toluidin und *Anthranilsäure*. Zunächst erfolgt die gleiche Kondensation wie beim Erwärmen von Rongalit mit freien Basen, hier aber schon in der Kälte, zum Zwischenprod. $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{S}\cdot\text{OH}$, welches sich im Falle des Ammoniumchlorids und des Hydroxylaminsalzes (vgl. unten) hat nachweisen lassen. Diese N-Derivate der Formaldehydsulfoxyssäure reagieren mit einem weiteren Mol. Aminchlorhydrat unter Ausscheidung von Krystallen der Verb. $\text{R}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{S}(\text{OH})$, NH_2R , der wl. Salze der substituierten Rongalitsäure. Dem entspricht die Abspaltung etwa der Hälfte der angewandten Base durch k. verd. NaOH. Mit Hydroxylamin entsteht oxaminomethylschweflige Säure, $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SO}_2\text{H}$, welche Indigearmin nicht reduziert. Hydroxylamin wirkt also hier oxydierend. — Diese Rongalitrrk. sind nicht nur für die *Formaldehydsulfoxyssäure* charakteristisch, sondern dem Sulfoxylschwefel eigentümlich. So gibt auch Natriumhydrosulfit mit Aminsalzen krystallinische Ndd. (LUMIERE, SEYEWETZ, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33. 67; C. 1905. I. 439).

Experimentelles. *Verb.* $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{O}\cdot\text{SOH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{NH}_2$; aus salzsaurem o-Toluidin und Rongalit; weiße Krystalle, welche allmählich gelb werden; F. 101–104°; wird von h. W. zers.; reduziert Indigearmin in der Wärme; ein Überschuß von Rongalit oder Soda oder NaOH wirkt zersetzend. Wahrscheinlich oxydiert sich ein Teil der Sulfoxyverb., spaltet Formaldehyd ab, und dieser wirkt auf die Base ein. So konnte K. SCHÄDEL mit β -Naphthylamin die B. von Naphthaeridin nachweisen. — Aus Anthranilsäurechlorhydrat und Rongalit entstehen mkr. weiße Nadeln (aus Methylalkohol) der *Verb.* $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{CO}_2\text{H})$; F. 143° unter Zers. Die Hälfte der im Mol. vorhandenen Anthranilsäure ist durch Diazotieren oder durch Oxydieren mit H_2O_2 oder Thiosulfat abspaltbar. — *Oxaminomethylschweflige Säure*, $\text{CH}_5\text{O}_4\text{NS}$; aus salzsaurem Hydroxylamin und Rongalit in Ggw. von Formaldehydlsq.; Krystalle (aus W.); F. 191°. — In gleicher Weise entstehen Ndd. von echten Sulfoxyverb. mit salzsaurem Hydrazin und salzsaurem Harnstoff in Ggw. von Formaldehyd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2344–49. 24/9. [1/8.] Chem. Inst. d. Handelshochschule Berlin.)

BLOCH.

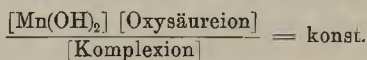
A. Binz und Th. Marx, Aldehydsulfoxylylate und Cyankalium. 8. Mitteilung über Hydrosulfit (7. vgl. vorstehendes Ref.). Mit der Annahme der großen Festigkeit der Sauerstoffbrücke im Hydrosulfit, $\text{Na}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{SONa}$, aus dem ungesättigten Charakter des Sulfoxylschwefels (vgl. BINZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 381; C. 1909. I. 719) läßt sich erklären, weshalb es REINKING, DEHNEL und LABHARDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1077; C. 1905. I. 988) nicht gelungen ist, Rongalit mit KCN in $\text{CH}_2(\text{OH})\cdot\text{CN}$ und NaKSO_2 zu spalten, während die Umsetzung von Benzaldehydsulfit mit KCN quantitativ zum Nitril führt. Zwar reduziert Formaldehydsulfoxylylat zusammen mit KCN Indigearmin schon in der Kälte, und beim Indigo ließ sich durch Zusatz von KCN zum Rongalit eine beschleunigte Verküpfung konstatieren. Indessen ist daraus nicht auf eine Sulfoxylylatbildung aus Rongalit und KCN zu schließen, da beim Benzaldehydsulfoxylylat durch KCN-Zusatz keine Beschleunigung der Verküpfung erfolgt, und die Reduktion von Indigearmin verlangsamt wird. Es handelt sich hier wohl um katalytische Vorgänge. — Die Reduktion von Indigearmin durch Rongalit bei Ggw. von KCN bietet ein besonderes Interesse dadurch, daß die *Reaktionen* nach einer bestimmten Zeit eintreten. Die Vf. teilen solche Messungen mit. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2350 bis 2352. 24/9. Chem. Inst. d. Handelshochschule Berlin.)

BLOCH.

André Kling, *Darstellung des sauren l-Ammoniumtartrats*. (Vgl. S. 691.) Vf. beschreibt die Darst. von l-Weinsäure nach den Angaben von HOLLEMAN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 17. 67; C. 98. I. 930) und MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 42; C. 96. I. 539). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 774—76. 5/8.)

DÜSTERBEHN.

Olof Tamm, *Zur Kenntnis der Mangankomplexverbindungen der Oxyssäuren*. Nach einer Arbeit von EULER u. BOLIN (Ztschr. f. physik. Ch. 69. 187; C. 1910. I. 459) besteht die Medicago-Laccase von G. BERTRAND aus den neutralen Salzen (besonders Ca-Salzen) mehrerer organischer Oxyssäuren, z. B. Citronensäure, Äpfelsäure und Glykolsäure. Wenn Laccase bei Ggw. geringer Mangannengen Polyphenole wie Hydrochinon oxydiert, so hängt das jedenfalls mit der Fähigkeit des Mangans zusammen, mit organischen Oxyssäuren komplexe Verbb. zu bilden. Um hier aufklärend zu wirken, hat Vf. das Gleichgewicht:



genauer untersucht. Als Oxyssäuren kamen in Betracht: *Citronensäure*, *Glykolsäure*, *Milchsäure*, *Äpfelsäure* u. *Weinsäure*. Milch- und Glykolsäure bilden, wenn überhaupt, komplexe Verbb. in weit geringerem Maße als die 3 anderen Säuren. Schlägt man das Manganhydroxyd in der Lsg. des Natriumcitrats direkt nieder, so bleibt etwa neunmal mehr Mn in Lsg., als wenn man von ausgewaschenem $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ausgeht. Es bildet sich ein labiler Gleichgewichtszustand aus, der bei höherer Temp. zerstört wird. Damit erklärt sich auch, daß die Laccase beim Erhitzen auf 80° inaktiv wird. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 496—502. 9/9. [4/6.] Stockholm. Biochem. Inst. d. Hochschule.)

LEIMBACH.

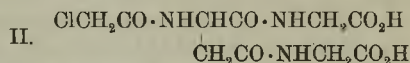
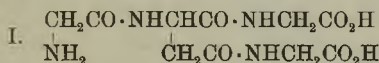
Thomas B. Osborne und **L. M. Liddle**, *Die Abscheidung und Bestimmung von Asparaginsäure und Glutaminsäure*. Ein Gemisch der Chlorhydrate des *Leucins* und der *Glutaminsäure* läßt sich durch fraktionierte Krystallisation nicht trennen, da Glutaminsäure einen Teil des Leucins bindet; wird aber die Lsg. bis zur Neutralität gegen Lackmus mit Alkali versetzt, so krystallisiert das Leucin leicht aus. — Die Trennung von Leucin und *Asparaginsäure* ist gleichfalls durch fraktionierte Krystallisation nur schwer zu erzielen; auch in diesem Falle gelingt es, das Leucin abzuschneiden, wenn man die Lsg. mit $\frac{1}{2}$ -n. NaOH gegen Lackmus neutral macht. — Bei der gebräuchlichen Proteinanalyse empfiehlt es sich, nachdem der größere Teil des Leucins übergegangen ist, u. bevor Asparaginsäureester in größerer Menge destilliert, zwecks Trennung des Leucins von der Asparaginsäure eine kleine Esterfraktion fortzunehmen und nach Verseifung in der angegebenen Weise für sich zu behandeln. (Amer. Journ. Physiol. 26. 420—25. 1/9. Connecticut Agricultural Experiment Station.)

HENLE.

Emil Fischer und **Albert Fiedler**, *Synthese von Polypeptiden*. XXXIII. (XXXII. vgl. E. FISCHER, LUNIAK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4752; C. 1910. I. 434.) *Derivate der Asparaginsäure*. Bei der Übertragung der Rkk., welche zum Glycylglutamylglycin führten (E. FISCHER, KROPP und STAHLSCHEIDT, LIEBIGS Ann. 365. 181; C. 1909. I. 1805), wurde ein Tetrapeptid aus 3 Mol. Glykoll u. 1 Mol. Asparaginsäure, das *Glycylasparagylglycin* (I.), erhalten. Beim Übergang von der aktiven Chloracetyl-l-asparaginsäure zum Chloracetyl-asparagylglycinäthylester findet Racemisierung statt (wahrscheinlich infolge der Behandlung der S. mit PCl_5), so daß dieser Ester und alle aus ihm dargestellten Prodd., auch das Tetrapeptid, optisch-inaktiv sind. Ferner wurden noch dargestellt l-Leucylglycyl-l-asparaginsäure und l-Leucyl-l-asparaginsäure. Die früher beschriebene Leucyl-

asparaginsäure (E. FISCHER, KÖNIGS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4593; C. 1905. I. 351) ist ein Gemisch von Stereoisomeren.

Chloracetyl-l-asparaginsäure, $C_6H_8O_5NCl$ (Mol.-Gew. 209,53) = $ClCH_2CO \cdot NHCH(CO_2H)CH_2CO_2H$; man führt Asparagin mit $\frac{3}{1}$ -n. NaOH in Asparaginsäure über und behandelt diese mit Chloracetylchlorid und NaOH; farbloses, krystallinisches Pulver (aus Essigester); schm. gegen $142-143^\circ$ (korr.) unter Gasentw.; sl. in W. und A., fast unl. in Ä. u. PAe.; $[\alpha]_D^{19}$ (0,8009 g gel. in W. zu 7,9543 g) = $4,17^\circ$; enthält nach der Hydrolyse keine wesentliche Menge von Racemkörper; gibt mit NH_3 und $AgNO_3$ einen farblosen, amorphen Nd., welcher sich beim Erhitzen der Fl. in erheblicher Menge löst; gibt mit 25% ig. NH_3 *Glycyl-l-asparaginsäure*, $C_6H_{10}O_5N_2$ (190,1) = $NH_2CH_2CO \cdot NHCH(CO_2H)CH_2CO_2H$; krystallinisches Pulver (aus W. + A.); enthält beim Krystallisieren aus verd. Lsg. 1 Mol. H_2O ; schm. gegen 203° (207° korr.) unter Gasentw. und Gelbfärbung; ll. in W., reagiert stark sauer; $[\alpha]_D^{20}$ (0,2730 g gel. in W. zu 2,7903 g) = $+11,06^\circ$; gibt mit $AgNO_3$ einen farblosen Nd.; löst CuO beim Kochen mit tiefblauer Farbe; gibt mit $d\text{-}\alpha$ -Bromisocapronylchlorid *d-}\alpha*-Bromisocapronylglycyl-l-asparaginsäure, $C_{12}H_{16}O_6N_2Br$ (367,09) = $(CH_3)_2CHCH_2CHBrCO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH(CO_2H)CH_2CO_2H$; kurze Prismen (aus h. W.); enthält lufttrocken $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O ; ist trocken hygroscopisch; F. $118-119^\circ$ ($119-120^\circ$ korr.); l. in 4 Tln. h. W., ll. in A., wl. in Ä. und Bzl.; $[\alpha]_D^{21}$ (0,6472 g gel. in A. zu 5,6656 g) = $-61,5^\circ$; gibt mit 25% ig. wss. NH_3 *l-Leucylglycyl-l-asparaginsäure*, $C_{12}H_{21}O_6N_3$ (303,2) = $C_4H_9CH(NH_2)CO \cdot NHCH_2CO \cdot NHCH(CO_2H)CH_2CO_2H$; mkr. farblose Nadeln; schm. gegen 233° (239° korr.) unter Zers. nach vorhergehender Bräunung; sl. in W., reagiert sauer; swl. in A. u. Aceton; $[\alpha]_D^{20}$ (0,0740 g gel. in W. zu 1,4390 g) = $+55,25^\circ$. — *Chloracetyl-asparagylidiglycyläthylester*, $C_{14}H_{22}O_7N_3Cl$ (379,66); man verwandelt Chloracetyl-asparaginsäure mit Acetylchlorid u. PCl_5 in das Chlorid (farbloses, lockeres Pulver) u. kuppelt dieses mit Glykokoll-ester; farblose, sehr dünne, biegsame Nadeln (aus h. Essigester); F. $173-174^\circ$ ($176-177^\circ$ korr.); zll. in h. W., swl. in Ä.; gibt bei der Verseifung mit $\frac{1}{1}$ -n. NaOH das freie *Diglycin*, $C_{10}H_{14}O_7N_3Cl$ (323,06) (ll.), mkr. farblose Nadeln oder dünne



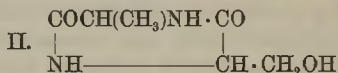
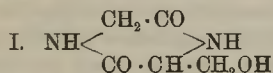
Prismen (aus 7 Tln. h. W.) mit 1 Mol. H_2O ; schm. inkonstant gegen $140-141^\circ$ ($142-143^\circ$ korr.) unter Schäumen; zll. in A., swl. in Essigester und Ä., reagiert stark sauer; gibt mit NH_3 und $AgNO_3$ einen farblosen Nd.; gibt mit 25% ig. wss. NH_3 *Glycyl-asparagylidiglycin*, $C_{10}H_{16}O_7N_4$ (304,17) (l.), mkr. farblose Nadelchen (aus 10 Tln. W.); schm. gegen $197-199^\circ$ ($201-203^\circ$ korr.); sl. in h. W., swl. in A. u. Aceton; reagiert und schmeckt sauer; gibt mit NH_3 und $AgNO_3$ einen farblosen Nd.; die alkal. Lsg. gibt mit nicht zuviel $CuSO_4$ eine violette, mit mehr $CuSO_4$ eine bläulichviolette Färbung; die wss. Lsg. färbt sich beim Kochen mit CuO tiefblau unter allmählicher Hydrolyse.

d-}\alpha-Bromisocapronyl-l-asparaginsäure, $C_{10}H_{16}O_5NBr$ (310,06) = $(CH_3)_2CHCH_2CHBrCO \cdot NHCH(CO_2H)CH_2CO_2H$; aus Asparaginsäure u. *d-}\alpha*-Bromisocapronylchlorid; kugelige Aggregate von feinen Nadeln (aus 5 Tln. h. W.); schm. gegen 148° (150° korr.); sl. in A. und Aceton, l. in h. Ä. und Essigester; $[\alpha]_D^{22}$ (0,4481 g gel. in W. zu 10,9536 g) = $+8,21^\circ$; gibt mit 25% ig. NH_3 *l-Leucyl-l-asparaginsäure*, $C_{10}H_{18}O_5N_2$ (246,16) = $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)CO \cdot NHCH(CO_2H)CH_2CO_2H$; feine, farblose Nadeln (aus W.) mit $2H_2O$; ist trocken hygroscopisch; schm. wasserfrei gegen 179° (182° korr.) unter Gasentw.; $[\alpha]_D^{18}$ (0,3952 g gel. in W. zu 6,3577 g) = $+27,05^\circ$. (LIEBIGS Ann. 375. 181-98. 25/8. [11/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Emil Fischer und Hans Roesner, *Dipeptide des Serins*. (Vgl. E. FISCHER,

SUZUKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4195; E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1503; C. **1906**. I. 452; **1907**. I. 1699.) Da bei der partiellen Hydrolyse des Seidenfibroins wahrscheinlich gemischte Polypeptide des Serins entstehen (Auffindung von Alanylserinanhydrid, E. FISCHER, ABDERHALDEN, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1907**. 574; C. **1907**. II. 545), so haben die Vff. solche künstlich aus racemischem Serin dargestellt; nämlich Glycyl-dl-serin und ein inaktives Alanylserin nebst deren beiden Anhydriden. Das inaktive Alanylserin mit zwei asymmetrischen C-Atomen muß ebenso wie α -Brompropionylserin in zwei stereoisomeren Formen existieren. Doch haben die Vff. nur ein einziges Kupplungsprod. von dl- α -Brompropionsäure u. dl-Serin isolieren können. Es macht, ebenso wie das daraus entstehende Dipeptid, den Eindruck einer einheitlichen Substanz.

Chloracetylserin, $C_6H_8O_4NCl$ (Mol.-Gew. 181,53) = $ClCH_2CO \cdot NHCH(CH_2OH)CO_2H$; aus Serin in $\frac{1}{1}$ -n. NaOH und Chloracetylchlorid; lange, wie Rhomboeder aussehende Krystalle (aus h. Essigester + PAe.); F. 122—123° (korr.); Geschmack und Rk. sind sauer; sl. in W. und A.; zll. in Aceton, wl. in Ä., unl. in Chlf. und Bzl.; gibt mit 25%ig. wss. NH_3 *Glycyl-dl-serin*, $C_6H_{10}O_4N_2$ (162,1) = $NH_2CH_2CO \cdot NHCH(CH_2OH)CO_2H$; meist dreieckige, auch wetzsteinförmige Plättchen (aus W. + Methylalkohol); färbt sich von 195° (korr.) an gelb, bräunt sich gegen 205° (korr.) und schm. unter Gasentw. gegen 207° (korr.); gibt beim Verestern und Eintragen des Methylesters in methylalkoh. NH_3 *Glycyl-dl-serinanhydrid*, $C_6H_8O_3N_2$ (144,08) (I.); kurze, derbe Säulen; schmeckt schwach bitter; sintert bei 220° und schm. gegen 227° (korr.) zu einer braunen Fl.; l. in 4—5 Tln. h. W., swl. in A. — *α -Brompropionylserin*, $C_6H_9O_4NBr$ (240,01) = $CH_2CHBrCO \cdot NHCH(CH_2OH)CO_2H$; aus Serin,



$\frac{1}{1}$ -n. NaOH und α -Brompropionylbromid; längliche, dünne Plättchen mit teilweise abgeschrägten Kanten oder zugespitzten Pyramiden (aus Essigester + PAe.); schm. gegen 143° (korr.) unter schwacher Gasentw.; ll. in W. und A., zll. in Aceton; gibt mit 5 Tln. 25%ig. NH_3 nach 3 Tagen inaktives *Alanylserin*, $C_6H_{12}O_4N_2$ (176,12) = $CH_2CH(NH_2)CO \cdot NHCH(CH_2OH)CO_2H$; farblose Nadeln, mkr. Spieße oder schmale Blätter (aus sehr wenig W. oder aus W. + A.); bräunt sich bei 205° (korr.), schm. unter Gasentw. bei 209—214° (korr.); unl. in Ä. Die wss. Lsg. nimmt CuO mit tiefblauer Farbe auf; reagiert auf Lackmus schwach sauer. — *Inaktives Alanylserinanhydrid*, $C_6H_{10}O_3N_2$ (158,1) (II.); entsteht wie Glycylserinanhydrid; rhombenähnliche, bitter schmeckende Plättchen (aus A.); sintert bei 207° (korr.), schm. gegen 228° (korr.) zu einer braunen Fl.; l. in 4—5 Tln. h. W., zwl. in A., swl. in Essigester. (LIEBIGS Ann. **375**. 199—206. 25/8. [22/6.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

E. Léger, *Über die krystallisierte Aloinose; ihre Identität mit d-Arabinose*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 800—7. 5/8.; Journ. Pharm. et Chim. [7] **2**. 145 bis 149. 16/8. — C. **1910**. II. 555.)

DÜSTERBEHN.

Armand Gautier, *Einwirkung der Hitze auf Kohlenoxyd*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 761—65. 5/8. — C. **1910**. II. 292.)

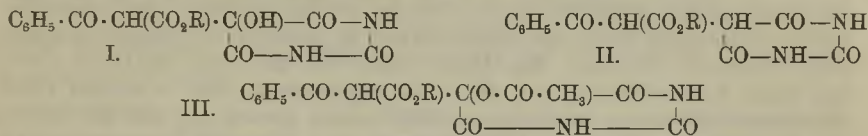
DÜSTERBEHN.

Armand Gautier, *Reduktion des Kohlenoxyds durch Wasserstoff bei Rotglut. Bildung von Wasser und Methan*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 765—68. 5/8. — C. **1910**. II. 451.)

DÜSTERBEHN.

O. Kühling, *Über Kondensationsprodukte des Alloxans*. Alloxan kondensiert sich mit den Estern der Benzoylessigsäure zu Carboxalkylphenacyldialursäuren (I.)

Diese Verb. zeigen in ihrem Verhalten gegen verd. SS. und gegen Acetanhydrid mit den früher beschriebenen Phenacyldialursäuren (KÜHLING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3003; 41. 1658; C. 1905. II. 1240; 1908. II. 53; KÜHLING, SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1285; C. 1909. I. 1548), werden aber durch Kochen mit W., Behandeln mit k. Na_2CO_3 -Lsg. und durch Ketonreagenzien in ihre Komponenten zerlegt. Die Acetylderivate dieser Verb. werden durch kohlen-saure Alkalien oder beim Erhitzen für sich in die *Carboxalkylphenacylbarbitursäuren* (II.) übergeführt. Letztere spalten bei der Einw. von Ätzalkalien Benzoesäure und geben Lsgg., die mit Benzoldiazoniumchlorid Alloxanphenylhydrazon abscheiden.



Carboxäthylphenacyldialursäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_2$ (Formel I.: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$). Beim Sättigen einer alkoh. Lsg. von Alloxan u. Benzoylessigsäureäthylester mit HCl bei -6 bis -8° . Rhombische Prismen aus A., F. 207—208° (Zers.); wl. in k. A., Bzl., Ä., leicher l. in Aceton und Eg., unl. in Lg. und k. W. Wird von sd. W. in Alloxan und Benzoylessigester zerlegt und von verd. Ätzalkalien, konz. Sodalsg. u. Pyridin unter B. des gleichen Esters gespalten. Geht mit HCl bei 100° in Phenacyldialursäure über. Gibt mit salzsaurem Phenylhydrazin in sd. A. das Alloxanphenylhydrazon, mit Semicarbazidchlorhydrat in sd. A. ein hellgelbes, bis 310° nicht schmelzendes Krystallpulver, das auch aus Alloxan u. Semicarbazidchlorhydrat in A. entsteht. Durch $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ wird die S. nicht verändert, beim Kochen mit HJ + P wird sie unter B. von Acetophenon zers. und durch Zinkstaub u. Eg. in sd. alkoh. Lsg. unter B. von Benzoylessigester. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_7\text{N}_2$ (?). Weißer Nd. — *Acetcarboxäthylphenacyldialursäure*, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}$ (Formel III.: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$). Aus der oben beschriebenen S. und Acetanhydrid in Ggw. von Schwefelsäuremonohydrat. Blättchen aus verd. A. oder Aceton-W., schm. bei $167-168^\circ$, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schm. schließlich bei $235-236^\circ$ (Zers.), fast unl. in k. Bzl., Lg., Chlf., wl. in Ä., l. in Eg. u. A., ll. in Aceton und h. A. Wird beim Kochen mit W. zers. — *Carboxäthylphenacylbarbitursäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ (Formel II.: $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$). Aus der obigen Acetylverb. durch k. $\frac{1}{10}$ -n. Na_2CO_3 -Lsg. oder durch Erhitzen für sich auf $180-190^\circ$. Prismatische Säulen aus A., F. 239—240°; ll. in h. A., wl. in Chlf., Bzl., Ä., unl. in Lg. und k. W. Wird beim längeren Kochen mit W. zers. Gibt in Eg. mit einer Benzoldiazoniumchloridlsg. das Alloxanphenylhydrazon. Mit Phenylhydrazin in Eg. entsteht neben einer amorphen, gelben Verb. eine Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{ON}_4$ (?), vielleicht *Anilindiphenylketotetrahydrotriazin*; ziegelrote Nadeln aus A., F. 174—175°, unl. in W., wl. in k. A., l. in Bzl. und Ä. Wird durch k. KOH unter B. von Benzoesäure zersetzt. Die hierbei erhaltene Lsg. gibt nach Entfernung der Benzoesäure mit Benzoldiazoniumchlorid Alloxanphenylhydrazon und mit Phenylhydrazin in Eg. geringe Mengen eines in braunroten Nadeln krystallisierenden Körpers. — $\text{Na} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_2$. Prismatische Nadeln. — *Carboxmethylphenacyldialursäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{N}_2$ (Formel I.: $\text{R} = \text{CH}_3$). Aus Alloxan und Benzoylessigsäuremethylester in Methylalkohol mittels HCl-Gas. Prismatische Säulen aus Methylalkohol, F. 221° unter Gasentw., l. in A., Methylalkohol u. Aceton, weniger l. in Eg., wl. in Bzl., Chlf., Ä., fast unl. in Lg. und k. W. — *Acetcarboxmethylphenacyldialursäure*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2$. Aus der eben beschriebenen S. u. Acetanhydrid in Ggw. von Schwefelsäuremonohydrat. Säulenförmige Prismen aus Methylalkohol + W., schm. bei $157-158^\circ$, erstarrt bei weiterem Erhitzen und schm. schließlich bei $241-242^\circ$ (Zers.), zl. in Methylalkohol, A., Aceton, weniger l. in Ä., Eg., Chlf.,

swl. in Bzl., fast unl. in k. W. und Lg. — *Carboxymethylphenacylbarbitursäure*, $C_{14}H_{12}O_6N_2$ (Formel II.: $R = CH_3$). Aus der vorstehend beschriebenen Verb durch k. kohlen saure Alkalien oder durch Erhitzen über den F. Nadeln, F. 246—247° (Zers.), fast. in k. W., zwl. in A., k. Eg., swl. in Ä., Bzl., Lg., zl. in Aceton. Sonstiges Verhalten analog der entsprechenden Äthylverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2406—17. 24/9. [6/8.] Berlin. Technolog. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

William A. Noyes und L. P. Kyriakides, *Synthese der α, α' -Dimethyladipinsäuren und Spaltung der racemischen Säure in die optischen Isomeren*. Die α, α' -Dialkyldicarbonsäuren existieren in zwei Formen, der fumaroiden u. der maleinoiden. Infolge vergeblicher Verss., eine dieser Formen in optisch-aktive Isomere zu spalten (vergl. BISCHOFF, WALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 1814), hat LEAN (Journ. Soc. Chem. London 65. 1001; C. 95. I. 16) angenommen, daß in solchen Verb. auch einfach gebundene Atomgruppen nicht rotieren können, so daß das Molekül eine feste Stellung einnimmt. Durch Spaltung der maleinoiden Form der α, α' -Dimethyladipinsäure haben Vff. diese Anschauung widerlegt.

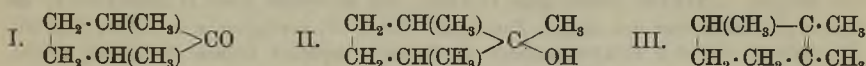
Butantetracarbonsäureäthylester, $(C_2H_5CO_2)_2CHCH_2CH_2CH(CO_2C_2H_5)_2$, bildet sich in besserer Ausbeute, wenn man die Kondensation von Äthylenbromid u. Malonester mittels Mg-Amalgam statt mit Na vornimmt. Man amalgamiert das Mg mit der 40-fachen Menge Hg, erhitzt im Dampfbade 3 Stdn. mit Malonester, dann 10—14 Stdn. mit Äthylenbromid. — Die α, α' -Dimethyladipinsäuren, $CO_2HCH(CH_3)CH_2CH_2CH(CH_3)CO_2H$, wurden über den α, α' -Dimethylbutantetracarbonsäureester nach LEAN (l. c.) dargestellt. F. der fumaroiden Form 143°, der maleinoiden 70°. Die Spaltung der niedriger schmelzenden Form erfolgte durch Kristallisation des Brucinsalzes. — *d- α, α' -Dimethyladipinsäure*, F. 105,5° (aus W.), $[\alpha]_D^{25} = +31,3^\circ$ in 10%ig. alkoh. Lsg. — Die *l- α, α' -Dimethyladipinsäure* konnte nur in unreiner Form erhalten werden, F. 85—103°, $[\alpha]_D^{25} = -23,4^\circ$ in 10%ig. alkoh. Lsg. Die fumaroide Form ließ sich mit Brucin nicht spalten, ist also als Mesoform zu betrachten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1057—61. Sept. Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) PINNER.

William A. Noyes und C. G. Derick, *Intramolekulare Umlagerungen in der Campherreihe. III. Oxydationsprodukte des l- und d-Laurolens*. (II. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 670; C. 1909. II. 801.) Vff. haben die früher mitgeteilten Verss. (vgl. l. c.) zur Darst. und Oxydation des *Laurolens* wiederholt. Für die Drehung des aus dem Nitrosoderivat der Aminolaurolensäure dargestellten Prod. fanden sie $[\alpha]_D^{29} = -15,72^\circ$ und $[\alpha]_D^{27} = -18,13^\circ$. Das stärker drehende Prod. ist aus der alkal. Lsg. rascher dest., das Alkali scheint eine Racemisation des KW-stoffes zu bewirken. Bei der Oxydation entstand das früher erhaltene *Diketon*. Kp.₇₆₀ 204° (korr.), $[\alpha]_D^{36,5} = 0,53^\circ$ (frühere Darst.: $[\alpha]_D^{25} = 8,47^\circ$). — *Dioxim*, $C_8H_{16}O_2N_2$. Ölig. — *Monophenylhydrazon*, $C_{14}H_{20}ON_2$. Ölig. — *Semicarbazon*, $C_{10}H_{20}O_2N_6$. Weiße Krystalle, F. 194° (korr.). — Verss., das *Diketon* mittels NaOH zu kondensieren, waren ohne Erfolg. Mit P_2O_5 entstand eine sehr geringe Menge einer Verb. vom Kp. 143°. Die Ggw. einer Acetylgruppe in dem Keton wurde erwiesen durch die B. von Bromoform beim Behandeln mit NaOBr. Eine neutrale Lsg. von $KMnO_4$ wird durch das Keton augenblicklich reduziert.

d-Laurolen. Der bei der Zers. des Aminolaurolensäurehydrochlorids entstehende KW-stoff zeigte die Konstanten: $[\alpha]_D^{26,2} = +28,15^\circ$, $D_{14}^{15} 0,8030$, $D_{20}^{20} 0,7991$, Kp.₇₆₀ 120,3—121°. Die Drehung variiert also wie bei der l-Verb. je nach der Darst. Bei der Oxydation entsteht ein mit dem aus der l-Verb. dargestellten, chemisch identisches *Diketon*, das aber optisch-inaktiv ist. — Das *Semicarbazon* schm. bei 192° (korr.), erstarrt wieder und schm. dann bei 225° (korr.). Das Prod.

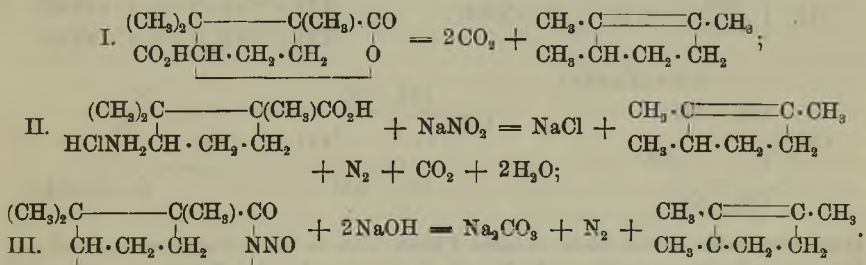
einer anderen Darst. hatte den F. 228° (korr.), ohne vorher zu schm. — Aus der B. eines optisch-aktiven Diketons muß auf die Formel I. (vgl. II. Mitteilung, l. c.) geschlossen werden. Diese Konstitution des Laurolens wird auch durch die Synthese bestätigt (vgl. folgendes Ref.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1061—64. Sept. Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) PINNER.

William A. Noyes und L. P. Kyriakides, *Intramolekulare Umlagerungen in der Campherreihe. IV. Synthese des Laurolens*. Vff. haben das Laurolen synthetisiert, indem sie aus α, α' -Dimethyladipinsäure das 2,5-Dimethylcyclopentanon (I.), daraus durch GRIGNARDS Rk. das Trimethylcyclopentanol (II.) darstellten. Das letztere spaltet beim Erhitzen mit wasserfreier Oxalsäure auf 100—110° W. ab und geht in Laurolen (III.) über.



Verss. aus d- α, α' -Dimethyladipinsäure optisch-aktives Keton zu erhalten, waren erfolglos, da bei der Dest. mit CaO Racemisation eintrat. *dl-2,5-Dimethylcyclopentanon* hat den Kp. 146—149°. — *1,2,5-Trimethylcyclopentanol-1*, Kp. 56—60°, D.¹⁵ 0,9121, $n^{16,7} = 1,4554$. Verliert beim Erhitzen langsam 1 Mol. W. — Synthetisches *Laurolen*. Kp. 121,6°, D.¹⁵ 0,8039. Oxydiert sich leicht an der Luft und gibt bei der Oxydation mit KMnO₄ dasselbe Diketon wie das natürliche Laurolen. — Nach den refraktometrischen Konstanten scheint das synthetische Laurolen noch durch ein isomeres *Pseudolaurolen* von der Zus. (vgl. nebenstehende Formel) verunreinigt zu sein. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1064—68. Septbr. [August.] Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) PINNER.

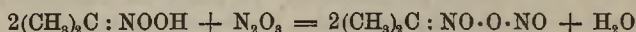
William A. Noyes, *Intramolekulare Umlagerungen in der Campherreihe. V. Mechanismus der Reaktionen, durch die Laurolen gebildet wird*. Die B. von Laurolen aus Camphansäure vollzieht sich nach Gleichung (I.), die B. aus Aminolaurolonsäure und aus dem Nitrosoderivat ihres Anhydrids nach den Gleichungen (II.), resp. (III.):



Bei der B. aus Laurolonsäure (vgl. II. Mitteilung, l. c.) findet wahrscheinlich keine Verschiebung der Methylgruppe statt, da die S. wohl schon dieselbe Atomgruppierung enthält. In den drei anderen Fällen bildet sich bei der Zers. wahrscheinlich zuerst der freie Valenzen enthaltende und daher für sich unbeständige Komplex (s. nebensteh. Formel), der dann durch Verschiebung einer der gem-Methylgruppen in Laurolen übergeht. Die intermediäre B. eines Trimethylenringes (vgl. ERLÉNMEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 322) ist nicht wahr-

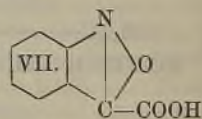
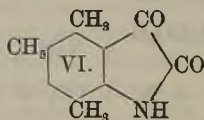
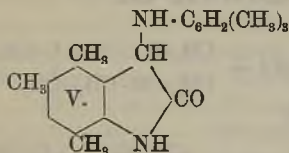
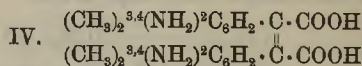
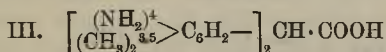
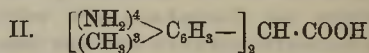
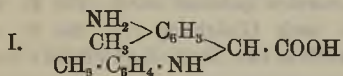
scheinlich. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 1068—70. Septbr. Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.)
PINNER.

Eug. Bamberger, *Einige historische Bemerkungen über C-Nitroverbindungen*. (Vgl. S. 382.) Die Annahme von PILOTY und STEINBOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**, 3101; C. **1902**, II. 1184), daß sich bei der Synthese der *Pseudonitrole* nach SCHOLL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**, 506; C. **88**, 403) ein Salpetrigsäureester der Isonitroverb. nach der Gleichung:



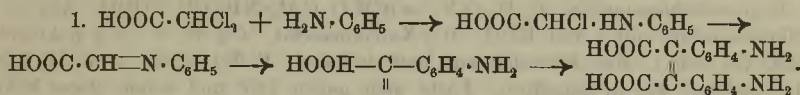
bilden könne, ist nicht wahrscheinlich, da bei allen Substitutionen, bei denen das abdissoziierte H-Atom der Nitronsäuren ersetzt wird, der Substituent an das mit der Gruppe (: NOOH) verbundene C-Atom, nie an Stelle jenes H-Atoms tritt, da ferner ein Nitritester der obigen Zus. leicht durch W. zerlegbar sein sollte, und die Ähnlichkeit mit den C-Nitroverb. in PILOTYS Symbol keinen Ausdruck findet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**, 2353—55. 24/9. [30/7.] Zürich.)
HÖHN.

Gustav Heller, *Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und Homologe*. (Dritte Mitteilung.) (Forts. von LIEBIGS Ann. **358**, 349; C. **1908**, I. 1171.) Vorliegende Abhandlung beschäftigt sich hauptsächlich mit einer Kritik der Unterss. von OSTROMISLENSKI über dasselbe Thema (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 4972; **41**, 3019. 3029; C. **1908**, I. 456; II. 1343. 1344; vgl. HELLER, LIEBIGS Ann. **358**, 372 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**, 4264; C. **1909**, I. 275). Für die aus o-Toluidin und Dichloressigsäure entstehende, früher als *Di-o-toluidoessigsäure* bezeichnete S. glaubte OSTROMISLENSKI durch Diazotieren die Konstitution einer *o-Aminomethylphenyl-o-toluidoessigsäure* (I.) bewiesen zu haben. Die betreffenden Angaben sind unrichtig, und die S. ist vielmehr *Di-o-aminomethylphenylessigsäure* (II.). Entsprechend ist die aus 1,3,2-m-Xylidin entstehende S. *Di-o,o-aminodimethylphenylessigsäure* (III.). Beide SS. sind in normaler Weise diazotierbar, aber die

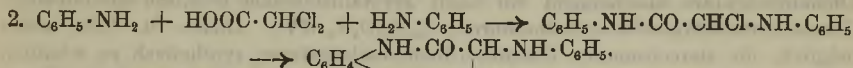


Diazoniumverb. liefern nicht in allen Fällen normale Kuppelungsprodd. Bei der Einw. von Dichloressigsäure auf *Pseudocumidin* ergab sich die B. eines Oxindolderivats. Bei der Einw. von Dichloressigsäure auf *p-Anisidin* zeigte sich der bisher noch nicht aufgefundene Fall, daß die Rk. bei der primären Stufe stehen bleibt, u. *Di-p-anisidylessigsäure*, $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH})_2\text{CH} \cdot \text{COOH}$, entsteht. Auch bei längerem Erhitzen mit Salzsäure konnte diese S. nicht umgelagert werden. Bei der Einw. von Dichloressigsäure auf *vic-o-Xylidin* entsteht anscheinend analog der Rk. mit Anilin in essigsaurer Lsg. ein Gemisch der stereoisomeren *Diaminotetramethylstilbendicarbonsäuren* (IV.) das nicht krystallisiert. Die Synthese derartiger Verb. auf anderem Wege ist allerdings bisher nicht gelungen. Bei der weiteren

Unters. der Einw. von Dichloressigsäure auf Anilin hat OSTROMISSENSKI das Chlorhydrat der *p,p*-Diaminodiphenylessigsäure als die freie S. angesehen. Im übrigen hat Vf. jetzt bewiesen, daß die angenommene Konstitution richtig ist. Auch sonst enthält das experimentelle Material von OSTROMISSENSKI noch verschiedene Unrichtigkeiten. *Mesidin* u. *o-Anisidin* konnten nicht in Rk. mit Dichloressigsäure gebracht werden. Auch die von OSTROMISSENSKI gemachten theoretischen Annahmen weist Vf. als falsch nach. Für die B. der Stilbenderivate, bezw. der Oxindolderivate nimmt Vf. folgende Umsetzungen (1. und 2.) an:



Die hierbei angenommene Umlagerung bezeichnet Vf. als „*Imidinumlagerung*“.



Experimenteller Teil. (Gemeinsam mit **Saló Aschkenasi**.) Bei der Einw. von *Dichloressigsäure* auf *o*-Toluidin unter den von OSTROMISSENSKI angegebenen Bedingungen entsteht *Di-o-aminomethylphenylessigsäure* (II.), die früher von P. J. MEYER fälschlich als *Di-o-toluidoessigsäure* u. dann von OSTROMISSENSKI fälschlich als *o-Aminomethylphenyl-o-toluidoessigsäure* (I.) angesehen wurde. Das bei dieser Rk. angeblich nebenbei entstehende *o-Tolyl-o-methylimesatin* konnten nicht aufgefunden werden. *Di-o-aminomethylphenylessigsäure* liefert bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN eine *Monobenzoylverb.*, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2$. Krystallkörner aus Aceton + Xylol. F. 242–243°; zwl. in den meisten organ. Lösungsmitteln. Bei der Benzoylierung mit Soda und Bicarbonat entsteht neben derselben Verb. eine *Anhydrobenzoylverb.*, $\text{C}_{23}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$. Krystallinisch; unl. in wss. Alkali, ll. in A. Sintert gegen 170°, ist bei 180° halb geschmolzen, erstarrt dann wieder und schm. schließlich bei 239°. Liefert beim Kochen mit Eg. die gewöhnliche Benzoylverb. Die von OSTROMISSENSKI angegebene *Benzoylverb.* vom F. 110° konnte nicht erhalten werden. — *Di-o-tolylessigsäuredisazo-β-naphthol*, $\text{C}_{36}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_4$. Aus *Di-o-aminomethylphenylessigsäure* durch Diazotieren und Kuppeln mit β-Naphthol. Roter Farbstoff. Grünliche Krystallaggregate aus Toluol + Eg. F. ca. 195°. — *Di-o-tolylessigsäuredisazo-β-naphtholsulfosäure*-(2,6), $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$. Entsteht analog beim Kuppeln mit SCHÄFFERScher S. Amorpher, allmählich krystallinisch werdender Nd. aus A. + Ä. — *Di-o-tolylessigsäuredisazo-β-naphtholdisulfosäure*-(2,3,6), $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{O}_{16}\text{N}_4\text{S}_4$. Analog beim Kuppeln mit R-Salz. Fällung aus warmem Wasser mit Salzsäure.

Di-o,o-aminodimethylphenylessigsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2$ (III.). Aus 9,75 g Dichloressigsäure mit 1 Mol. KOH, 10,5 g kryst. Natriumacetat, W. und 18,6 g *m*-Xylidin-(1,3,2) bei 24-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbad. Farblose Nadeln aus A., die sich an der Luft leicht röten. F. 241°. Entsteht auch aus *m*-Xylidin-(1,3,2) in essigsaurer Lsg. und Glyoxylsäure bei Zimmertemperatur. Wird durch Kochen mit starker HCl nicht verändert. — *Bis-(o,o-dimethylbenzoylaminophenyl)-essigsäure*, $\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{O}_4\text{N}_2$ (analog III.). Aus vorstehender Säure mit Alkali und Benzoylchlorid. Krystallinischer Nd. aus A. + Toluol. Sintert gegen 190°, wird dann wieder fest u. schm. gegen 272° unter Gasentw. — *Anhydrobenzoyl-di-(o,o-aminodimethylphenyl)-essigsäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$. Aus derselben S. mit Benzoylchlorid u. Pyridin. Krystalle aus Eg. Bis 300° unverändert; unl. in wss. Alkali, wl. in organ. Lösungsmitteln. Liefert nach dem Diazotieren beim Kuppeln mit β-Naphthol hauptsächlich ein braunschwarzes anormales Prod., mit SCHÄFFERScher S. dagegen den normalen

Azofarbstoff $C_{38}H_{32}O_{10}N_4S_2$. — *Pseudocumido-2,4,5-trimethylloxindol* (V.). Aus 6,5 g Dichloressigsäure mit 1 Mol. KOH, 7 g Natriumacetat, 14 g Pseudocumidin u. 50 g W. bei 100° (24 Stdn.). Farblose Nadeln aus Äthylenbromid oder Essigester. Zers. sich gegen 205°. Liefert beim Erwärmen mit Jod in Eg. *2,4,5-Trimethylisatin*, $C_{11}H_{11}O_2N$ (VI.). Rote Nadeln aus Xylol oder verd. Eg. F. 276°; zwl. in A., W. und Bzl. Wird durch Alkali erst gegen 50° gespalten. Gibt mit thiophenhaltigem Bzl. und H_2SO_4 langsam Braun-, Grün- bis Blaugrünfärbung. — *Phenylhydrazon*, $C_{11}H_{11}ON_2$. Gelbe Nadelchen aus A. oder Toluol. F. 248°.

Di-p-anisidylessigsäure, $C_{18}H_{18}O_4N_2 = (CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2CH \cdot COOH$. Aus 3,9 g Dichloressigsäure mit 1 Mol. KOH, 10 g Natriumacetat, 50 g W. u. 7,4 g p-Anisidin bei 100° (24 Stdn.). Mkr. Blättchen aus Methylalkohol. F. 201—202°. — $C_{18}H_{18}O_4N_2$, HCl. Nadeln; wl. in Salzsäure. Färbt sich gegen 215° und schm. etwas höher. Die S. läßt sich weder diazotieren, noch benzoyleieren. Mit o-Xylidin-(1,2,3) liefert Dichloressigsäure anscheinend ein nicht krystallisierendes Gemisch *stereoisomerer Diaminotetramethylstilbendicarbonsäuren*, $C_{20}H_{22}O_4N_2$ (IV.). Dickes Öl. [Um, wenn möglich, die stereoisomeren Diaminostilbendicarbonsäuren synthetisch zu erhalten, wurde *Anthroxansäure* (VII.) mit Natriumamalgam reduziert. Es resultierten zwei nicht näher untersuchte, in gelben Nadeln krystallisierende Verb. vom F. 188 und 240°.]

Die von OSTROMISLENSKI aus Anilin und Dichloressigsäure erhaltene Verb. ist nicht, wie dieser angibt, *p,p-Diaminodiphenylessigsäure*, sondern deren Hydrochlorid. — *p,p-Diaminodiphenylessigsäure*, $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (NH_2 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot COOH$, bildet farblose Blättchen aus W. Färbt sich gegen 188°. F. ca. 195°; ll. in A., zwl. in W. und Chlf. — $C_{14}H_{14}O_2N_2$, HCl. Krystalle aus A. — Na-Salz. Farblose Blätter; ll. in A. — Ferrocyanid, $C_{14}H_{14}O_2N_2, H_4Fe(CN)_6$. Gelbe Krystalle; swl. in h. W. — *p,p-Dibenzoyldiaminodiphenylessigsäure*, $C_{28}H_{22}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2CH \cdot COOH$. Nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode. Krystallinisches Pulver aus Aceton + Toluol. Sintert gegen 253°. Bei 256° Zers.; ll. in A., wl. in Bzl., Ä., Chlf. — *Anhydrobenzoyldiaminodiphenylessigsäure*, $C_{21}H_{18}O_2N_2$. Entsteht bei der Benzoyleierung der Diaminosäure in Pyridin. Undeutlich krystallinische Abscheidung aus Eg. Erweicht gegen 225°. — *p,p-Diacetyldiaminodiphenylessigsäure*, $C_{18}H_{18}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2CH \cdot COOH$. Farblose Nadeln aus Aceton + Toluol. Erweicht gegen 155°, wird wieder fest und schm. dann bei 231°. — *Diphenylessigsäure-p,p-disazo-β-naphthol*(?), $C_{24}H_{24}O_4N_4$. Aus p,p-Diaminodiphenylessigsäure durch Diazotieren u. Kuppeln mit β-Naphthol. Dunkelroter Nd. Krystalle aus Pyridin mit 50%iger Essigsäure.

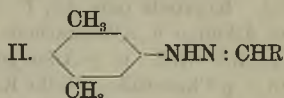
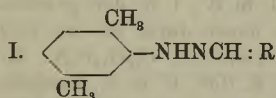
Das *Anilinsalz der Anilglyoxylsäure* entsteht aus 2 g ca. 50%iger Glyoxylsäurelsg. mit 10 g W. und 2 g Anilin in 10 g W. + Eg. Auch das Verhalten von *as-Dichloraceton* gegen aromatische Basen wurde geprüft, doch wurden keine krystallisierbaren Prodd. erhalten. Nur mit 2,5 Tln. Phenylhydrazin und 20 Tln. A. wurde *Methylglyoxalosazon* erhalten. Nadeln aus Ä. + Lg. oder verd. A. F. 148°. (LIEBIGS Ann. 375. 261—88. 27/9. [20/7.] Leipzig. BECKMANNsches Lab. f. angewandte Chem.)
POSNER.

F. Graziani, *Einfluß der Halogene auf die Phototropie bei Hydrazonen*. (Vgl. PADOA u. GRAZIANI, S. 149.) p-Bromphenylhydrazin hat, wie das p-Tolyldiazin, die Neigung, phototrope Hydrazone zu bilden, die aber weit schwächer diese Eigenschaft zeigen, als die p-Tolyldiazone. Zur Darst. der Hydrazone wurde das betreffende Hydrazin in W. suspendiert, in Essigsäure gel., der Aldehyd zugefügt u. geschüttelt. Beschrieben werden die *p-Bromphenylhydrazone* von a) *Benzaldehyd*, $BrC_6H_4NHN : CHC_6H_5$, lange, gelbe Nadeln (aus A.), F. 129°, ziemlich leicht veränderlich, auch im Dunkeln sich rosafärbend; frisch bereitet ist es phototrop, färbt

sich im direkten Sonnenlicht in 2—3 Min. rosa; die Färbung verschwindet beim Erhitzen auf 70—75°. b) *Anisaldehyd*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, weiße Blättchen (aus A.), F. 150°, ohne Phototropie. c) *Zimtaldehyd*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_5$, gelbgrüne, phototrope Nadeln (aus A.), F. 143°; färbt sich an der Sonne in 3—4 Min. braungrün, entfärbt sich bei 125—130°. d) *Cuminol*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, gelbliche, phototrope Nadeln (aus A.), F. 135°; färbt sich an der Sonne in 1 Minute rot, entfärbt sich bei 65—70°. e) *Piperonal*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_3(\text{O}_2)\text{CH}_2$, weiße Blättchen (aus A., Eg. oder Bzl.), F. 155° unter Zers., ohne Phototropie. f) *p-Toluylaldehyd*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, gelbliche Blättchen (aus A.), ohne Phototropie, F. 162° unter Zers. g) *Vanillin*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_3 \cdot (\text{OH})(\text{OCH}_3)$, gelbliche Blättchen (aus A.), ohne Phototropie, F. 146°. h) *Salicylaldehyd*, $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$, gelbliche, schwach phototrope Nadeln, F. 171 bis 172°, nimmt an der Sonne in 3—4 Minuten eine geringe Färbung an. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 190—93. 21/8.* Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

M. Padoa und F. Graziani, *Beziehungen zwischen der Konstitution und der Phototropie*. II. Mitteilung. (Vgl. vorsteh. Ref.) Hydrazone der Formel I., die das Methyl dem N benachbart enthalten, zeigten, gemäß den früher aufgefundenen Regelmäßigkeiten, keine Phototropie. Auch von den bisher untersuchten 1,3,5-Xylylhydrazonen (Formel II.), die 2 Methylgruppen in m-Stellung zum N enthalten, war nur eines schwach phototrop.



Experimenteller Teil. I. 1,4,5-Xylylhydrazone. Zur Darst. dieser Verbb. wurde zur w. wss. Lsg. des nach PLANCHER u. CARAVAGGI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. I. 158; C. 1905. I. 1154) bereiteten Chlorhydrats des 1,4,5-Xylylhydrazins, F. 209°, in Ggw. von Natriumacetat der betreffende Aldehyd gefügt u. geschüttelt. 1,4,5-Xylylhydrazone von a) *Benzaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_5$, dunkelgelbe Nadelchen (aus Eg.), F. 89°. b) *Anisaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$, gelbliche Blättchen (aus A.), F. 117°. c) *Zimtaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NHN} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_5$, gelbe Nadelchen (aus A.), F. 121°. d) *Cuminol*, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, gelbe Nadelchen (aus A.), F. 85°. e) *Piperonal*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_3(\text{O}_2)\text{CH}_2$, gelbe Schuppen (aus A.), F. 135°. f) *Toluylaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, gelbliche Blättchen (aus A.), F. 109°. g) *Vanillin*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{OCH}_3)$, weiße Nadeln (aus A.), F. 158°. h) *Salicylaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$, gelbliche Schuppen (aus A.), F. 134°. — II. 1,3,5-Xylylhydrazone. Das nach WROBLEWSKY (LIEBIGS Ann. 207. 93) aus 1,3,4-Xylidin bereitete 1,3,5-Xylidin (Ausbeute 20%) wurde diazotiert u. dann reduziert. Erhalten wurden aus dem Chlorhydrat des Hydrazins in wss. Lsg. bei Ggw. von Natriumacetat auf Zusatz des betreffenden Aldehyds 1,3,5-Xylylhydrazone von a) *Zimtaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CHC}_6\text{H}_5$, gelbe, phototrope Krystalle (aus A.), F. 142—143°, färbt sich an der Sonne in 2—3 Min. mehr braun, nimmt bei 75—80° die ursprüngliche Färbung an. b) *p-Toluylaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{H} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, gelbe Nadelchen (aus A.), F. 119°. c) *Piperonal*, $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_3(\text{O}_2)\text{CH}_2$, gelbe Nadelchen (aus A.), F. 135—136°. d) *Anisaldehyd*, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{NHN} : \text{CHC}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)$, dunkelgelbe Nadeln (aus A.), F. 144—145°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 193—96. 21/8.* Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

Arnaldo Piutti, *Einwirkung ungesättigter Dicarbonsäuren auf die p-Aminophenole*. Den früheren Ref. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. I. 635; 18. II. 312; C. 1908. II. 413; 10. I. 430) sind noch folgende Angaben zuzufügen: I. Citraconderivate. Mitbearbeitet von **A. Pagniello** u. **A. Marciano**. 1. Citraconaminsäuren. a) *p-Oxyphenylcitraconaminsäure*, $C_{10}H_{10}O_2NCOOH$. B. Aus p-Aminophenol und Citraconanhydrid in Aceton. Krystalle (aus Aceton), F. 155°, l. in Alkalicarbonaten, daraus durch SS. unverändert fällbar. b) *p-Methoxyphenylcitraconaminsäure*, $C_{11}H_{12}O_2NCOOH$. B. α) Durch Verseifen von p-Methoxyphenylcitraconimid; β) aus p-Anisidin und Citraconanhydrid; γ) aus Mesaconylchlorid u. p-Anisidin. Gelbe Prismen (aus Aceton), F. 167°, unl. in W., l. in A. und Alkalicarbonaten; färbt sich in wss. alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ violett. c) *p-Äthoxyphenylcitraconaminsäure*, $C_{12}H_{14}O_2NCOOH$. B. α) aus p-Phenetidin u. Citraconanhydrid, β) durch Verseifung des entsprechenden Imids, γ) aus Mesaconylchlorid u. p-Phenetidin in wasserfreiem Bzn. bei niederer Temp. Gelbe Nadelchen (aus Aceton), F. 162°, unl. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in Amylalkohol; färbt sich in wss. alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ violett. — 2. Citraconimide. a) *p-Oxyphenylcitraconimid*, $C_{11}H_9O_3N$. B. aus Citraconanhydrid und p-Aminophenol bei 150°. Dunkelgelbe Krystalle (aus Aceton), F. 170°, l. in Alkalhydraten und -carbonaten, aus denen durch SS. die entsprechende Aminosäure (s. o.) abgeschieden wird. b) *p-Methoxyphenylcitraconimid*, $C_{12}H_{11}O_3N$. B. α) neben der entsprechenden Aminsäure, unl. in w. Bzl., aus Citraconanhydrid und p-Anisidin bei 150°, β) beim Lösen der aus Mesaconylchlorid u. p-Anisidin bereiteten entsprechenden Aminsäure in irgendeinem wasserhaltigen Lösungsmittel. Krystalle (aus A.), F. 121°, unl. in W., l. in den gewöhnlichen Solvenzen, l. in Alkalien u. Alkalicarbonaten, aus denen durch SS. die entsprechende Aminsäure gefällt wird. c) *p-Äthoxyphenylcitraconimid*, $C_{13}H_{13}O_3N$. B. aus Citraconanhydrid u. p-Phenetidin. Gelbe Krystalle, F. 109°, ll. in A., Essigsäure, Aceton u. Ä. (Mol.-Gew. gef. in Bzl. ebullioskop. 239,1, bezw. 230,1, ber. 231,1). — 3. Diamide. (Bearbeitet von **C. Schifani**.) a) *p-Methoxyphenylmesacondiamid*, $C_{11}H_{20}O_4N_2$. B. aus 10 g Citraconanhydrid und 21,9 g p-Anisidin im CO_2 -Strome im Ölbad bei 160—180°. Weiße Schuppen (aus Essigester), F. 206°, unl. in W., Alkalien, Ä., l. in A., Chlf., sil. in Essigester. b) *p-Äthoxyphenylmesacondiamid*, $C_{21}H_{24}O_4N_2$. Weiße Schuppen, F. 205°, ähnlich der entsprechenden Methoxyverb.

II. Mesaconderivate. Mitbearbeitet von **C. Schifani**. Mesacondiamide. a) *p-Methoxyphenylmesacondiamid*, $C_{11}H_{20}O_4N_2$. B. aus 1 Mol. Mesaconsäure und 2 Mol. p-Anisidin im CO_2 -Strome bei 160—180°. Weiße Krystalle (aus Essigester), F. 206°, unl. in W., Ä., l. in A., Chlf., Essigester. b) *p-Äthoxyphenylmesacondiamid*, $C_{21}H_{24}O_4N_2$. Weiße Schuppen, F. 205°.

Marciano und **Padula** erhielten aus Mesaconylchlorid und p-Anisidin in Bzn. bei niederer Temp. *Methoxyphenylcitraconaminsäure*.

III. Itaconderivate. Mitbearbeitet von **I. Foà** und **L. Rossi**. 1. Aminosäuren. a) *p-Oxyphenylitaconaminsäuren*, $C_{11}H_{11}O_4N$. Von den theoretisch möglichen 4 Isomeren wurden 3 erhalten: α) Säure $C_{11}H_{11}O_4N$, F. 161—162°. B. aus Itaconanhydrid in Bzl. u. p-Aminophenol in wasserfreiem Aceton. Weiße Nadeln, l. in A., Aceton, Essigester, unl. in Bzl., Chlf., Ä., PAe.; färbt sich nicht mit $FeCl_3$. Ag-Salz, $C_{11}H_{10}O_4NAg$, ziemlich beständig. β) Säure $C_{11}H_{11}O_4N$, F. 118—119°. B. aus der Lsg. des entsprechenden Imids in nicht sehr konz. NaOH durch verd. HCl. Gelbes Krystallpulver, färbt sich mit $FeCl_3$ rot. γ) Säure $C_{11}H_{11}O_4N$, F. 97—98°. B. aus der Säure β) beim Kochen in W. Weiße M.; färbt sich nicht mit $FeCl_3$. b) *p-Methoxyphenylitaconaminsäuren*, $C_{12}H_{13}O_4N$. α) Säure $C_{12}H_{13}O_4N$, F. 166—167°. B. aus Benzollsgg. von p-Anisidin und Itaconanhydrid. Weiße, nadelförmige Krystalle, l. in A., Aceton, Essigester, unl. in Bzl., Chlf., Ä.; l. in Na_2CO_3 unter Aufbrausen; färbt sich nicht mit $FeCl_3$. Ag-Salz, $C_{12}H_{12}O_4NAg$. β) Säure $C_{12}H_{13}O_4N$,

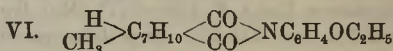
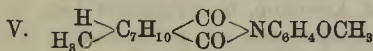
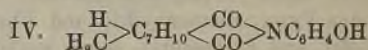
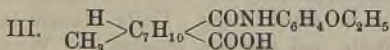
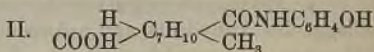
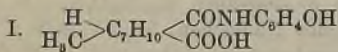
F. 144—145°. B. aus dem entsprechenden Imid. Gelbe Krystalle, l. in A. u. Essigsäure, swl. in Ä.; färben sich mit FeCl_3 rot (Ag-Salz, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NAg}$); liefern mit sd. W. γ) Säure $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, F. 135—136°. Weiße Krystalle, färben sich nicht mit FeCl_3 . Ag-Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NAg}$. c) *p*-Äthoxyphenylitaconaminsäuren. a) Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, F. 165—166°. Bildung aus Itaconanhydrid und Phenetidin in wasserfreiem Benzol. Schuppen (aus A.), l. in A., Essigester, warmem Aceton, unl. in Bzl., Chlf., Ä., PAe; färbt sich nicht mit FeCl_3 . Ag-Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NAg}$. β) Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, F. 148—149°. B. aus dem *p*-Äthoxyphenylitaconimid in NaOH durch konz. HCl. Gelbe Krystalle, in Na_2CO_3 l. unter Brausen (Ag-Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NAg}$); liefert mit siedendem Wasser die γ) Säure $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$, F. 134—135°. Weiße Krystalle, löslich in Alkohol und Aceton. — 2. Imide. a) *p*-Oxyphenylitaconimid, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$. Gelbe Nadeln, F. 104—105°. b) *p*-Methoxyphenylitaconimid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 101—102°, unl. in Bzl., Chlf., PAe., l. in Aceton; färbt sich mit NaOH und NaOC_2H_5 rotviolett. c) *p*-Äthoxyphenylitaconimid, $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, gelbe Nadeln, F. 99—100°, l. in A. und w. Aceton, unl. in Bzl., Chlf., PAe.; färbt sich mit NaOH oder KOH rotviolett. — 3. Itacondiamide. B. aus Anhydrid (1 Mol.) und Aminophenol (2 Mol.) bei 200° im CO_2 -Strome. a) *p*-Oxyphenylitacondiamid, $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$, hellbraune Blättchen, F. 132—133°. b) *p*-Methoxyphenylprod., $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$; Schuppen, F. 155—156°, unl. in W., Ä., Chlf., Bzl., wl. in A. u. Essigester. c) *p*-Äthoxyphenylprod., $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{N}_2$, Schuppen, F. 173—174°.

Pyrocinchonderivate. Mitbearbeitet von G. Abati. a) *p*-Oxyphenylpyrocinchonimid, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. B. aus Pyrocinchonanhydrid u. *p*-Aminophenol. Gelbe Krystalle (aus A.), F. 200°, ll. in A., wl. in w. Bzl., die beim Zerreiben im Mörser, sowie beim Behandeln der alkoh. Lsg. mit W. weiße Krystalle von fast dem gleichen F. geben, welche letztere, im Gegensatz zu der gelben Verb., unter Gelbfärbung in 10% ig. Na_2CO_3 l. sind. b) *p*-Methoxyphenylpyrocinchonimid, $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$. B. aus Pyrocinchonanhydrid und *p*-Anisidin. Gelbe Prismen (aus A. oder Essigsäure), F. 139°; aus Ä. u. Aceton weiße Nadelchen vom gleichen F., die auch beim Fällen der essigsauren Lsgg. der gelben Verb. mit W. bei gewöhnlicher Temp. entstehen (Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Essigsäure für gelbe Verb. 249—259, für weiße Verb. 237—253, ber. 231). c) *p*-Methoxyphenylpyrocinchonamat des *p*-Anisidins, $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_5\text{N}_2$. B. aus Benzollsgg. des Anhydrids und *p*-Anisidins. Weiße Nadelchen, bei 85° gelb u. bei 90—91° schm., in Lsg. sich spaltend. d) *p*-Äthoxyphenylpyrocinchonimid, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$. B. aus Pyrocinchonanhydrid und Phenetidin in alkoh. Lsgg. Gelbe Nadeln (aus A., Bzl. und Essigsäure), bezw. weiße Krystalle (bei raschem Zusatze von W. zur essigsauren Lsg.), F. 116—117° (Mol.-Gew. gef. kryoskop. in essigsaurer Lsg. 225,6 bis 231,3, ber. 245,19). e) *p*-Äthoxyphenylpyrocinchonamat des *p*-Phenetidins, weiße Nadelchen, bei 80° sinternd, bei 94° schm., in Lsg. gespalten.

Phthal-, Citracon-, Itacon- und Maleinderivate des *o*-Anisidins. Mitbearbeitet von C. Allegri. 1. Aminsäuren. B. aus dem entsprechenden Anhydrid und *o*-Anisidin in Aceton- oder Benzollsgg. a) *o*-Methoxyphenylphthalaminsäure, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, weiße Krystalle, F. 168—169°, l. in A. und Aceton, unl. in Bzl. Die wss. alkoh. Lsg. gibt mit etwas FeCl_3 eine gelbe, bald rot werdende Färbung. b) *o*-Methoxyphenylcitraconaminsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, gelbe Kryställchen, F. 116—117°, ll. in Aceton u. A., unl. in Ä., wl. in Bzl.; die wss. alkoh. Lsg. nimmt mit FeCl_3 nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. eine rotviolette Färbung an. c) *o*-Methoxyphenylitaconaminsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$, weiße Nadelchen, F. 128—129°, l. in A., Ä., Bzl., Aceton; gibt mit FeCl_3 eine violette Färbung. d) *o*-Methoxyphenylmaleinaminsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$, amorphes, gelbes Pulver, F. 144—145°, l. in A. u. Aceton, unl. in Bzl.; nimmt mit FeCl_3 nach etwa 1 Tage eine weinrote Färbung an. — 2. Imide. B. aus *o*-Anisidin u. Anhydrid im CO_2 -Strome bei 120—130°. a) *o*-Methoxyphenylphthalimid, $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, weiße Prismen, F. 155—156°, ll. in Bzl. u. Aceton, wl. in A., unl. in Ä. b) *o*-Meth-

oxyphenylitraconimid, $C_{12}H_{11}O_3N$, hellgelbes Pulver (aus A.), F. 98—99°, l. in A., Ä., Aceton; färbt sich mit alkoh. KOH violett. c) *o-Methoxyphenylitaconimid*, $C_{12}H_{11}O_3N$, weißes Pulver, F. 112—113°, l. in A., Bzl., Aceton.

Campherderivate. Mitbearbeitet von **G. Leone u. C. d'Emilio**. 1. Campheraminsäuren. a) α -*cis-p-Oxyphenylcamphoraminsäure*, $C_{16}H_{21}O_4N$ (Formel I.). B. aus Campheranhydrid und p-Aminophenol in Aceton. Krystalle (aus A.), bei 155° sich bräunend und bei 165° schm., $[\alpha]_D^{16} = +46,36^\circ$, ll. in Aceton und A., wl. in Essigester, swl. in W., Ä., Bzl. b) α -*trans-p-Oxyphenylcamphoraminsäure*, $C_{16}H_{21}O_4N$ (Formel II.). B. aus der wss. Lsg. des K-Salzes der cis-Säure a) im Autoklaven auf 120°. Krystalle (aus A.), F. 226°, $[\alpha]_D^{16} = +13,48^\circ$, l. in Aceton u. A., weniger l. in Ä. u. Bzl. c) α -*p-Oxyphenylcamphoraminsäure* (?), $C_{16}H_{21}O_4N$. B. aus Campheranhydrid u. p-Aminophenol in Aceton. Schwach rosa gefärbte Krystalle, bei 205° sich bräunend und bei 220° sich zers., $[\alpha]_D^{16} = +52,4^\circ$. d) *p-Oxyphenylcamphoraminsäure* (?), $C_{16}H_{21}O_4N$. B. aus Campheranhydrid u. p-Aminophenol im Einschmelzrohr bei 205°. Weiße Krystalle, F. 185°, l. in W., A., Ä., Essigester, Bzl., Aceton, $[\alpha]_D^{16} = +12,4^\circ$. e) *p-Methoxyphenylcamphoraminsäure* (?), $C_{17}H_{23}O_4N$. B. aus Campheranhydrid und p-Anisidin in Bzl. Farblose Krystalle (aus A.), F. 198°, unl. in Ä. u. Bzl. f) α -*cis-p-Äthoxyphenylcamphoraminsäure*, $C_{18}H_{25}O_4N$ (Formel III.). B. aus Campheranhydrid u. p-Phenetidin in Toluol im Sandbade oder ohne Lösungsmittel im Autoklaven. Weiße Krystalle, F. 199°, $[\alpha]_D^{16} = +51,4^\circ$, l. in A., Ä., Bzl., Essigester. g) α -*trans-p-Äthoxyphenylcamphoraminsäure*, $C_{18}H_{25}O_4N$. B. aus der wss. Lsg. des K-Salzes der α -cis-Säure im Autoklaven bei 120°. Krystalle (aus A.), F. 184°, l. in A., Aceton, Essigester und Bzl., $[\alpha]_D^{25} = +2,81^\circ$. — 2. Imide. a) *s. p-Oxyphenylcamphorimid*, $C_{16}H_{19}O_4N$ (Formel IV.). B. aus Camphorylchlorid u. etwas überschüssigem p-Aminophenol in wasserfreiem Aceton. Farblose Krystalle (aus A.), F. 218°, l. in Aceton, Bzl., Essigester, wl. in A.; $[\alpha]_D^{25} = +5,49^\circ$. b) *s. p-Methoxyphenylcamphorimid*, $C_{17}H_{21}O_3N$ (Formel V.). B. aus Campheranhydrid u. p-Anisidin bei etwa 200°. Weiße Krystalle, F. 110°, l. in A. u. Ä. c) *p-Äthoxyphenylcamphorimid*, $C_{18}H_{23}O_3N$ (Formel VI.). Wie das p-Oxyphenylcamphorimid, aber in Benzollagg. Weiße Nadeln (aus A.), F. 114°, $[\alpha]_D^{25} = -13,28^\circ$.

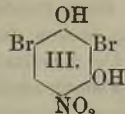
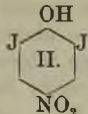
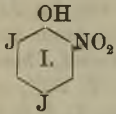


Isophthal- und Terephthallerivate. Mitbearbeitet von **G. Pugliese und G. Selvaggi**. a) *p-Methoxyphenylisophthaldiamid*, $C_6H_4(\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$. B. aus 1,66 g Isophthalsäure und 2,64 g p-Anisidin im trockenen CO_2 -Strome bei 280°. Weiße Nadelchen (aus A.), F. über 250°, swl. in A. u. Essigsäure, unl. in W., Bzl. u. Chlf. b) *p-Methoxyphenylterephthaldiamid*, $C_{22}H_{22}O_2N_4 = C_6H_4(\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OCH}_3)_2$. B. wie a) aus 1 Mol. Säure u. 2 Mol. Anisidin, aber bei niederer Temp. Schuppen (aus A.), F. 246—248°, zwl. in A., Ä., Chlf., Bzl. c) *p-Äthoxyphenylterephthaldiamid*, $C_6H_4(\text{CONHC}_6\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. B. wie a), aber bei etwa 180°. Nadelchen (aus A.), gegen 300° sich bräunend, ohne zu schmelzen, swl. in den üblichen Solvenzien. (Gazz. chim. ital. 40. I. 488—568. 25/6.)

ROTH-Cöthen.

L. Chas. Raiford und Fred W. Heyl, *Der Ersatz von Halogen durch die Nitrogruppe*. 2. Mitteilung. In Fortsetzung der früheren Unterss. (S. 153) berichten Vf. über das Verhalten des 2,4,6-Trijodphenols. Bei diesem findet gleichfalls

ein Ersatz von Halogen durch NO_2 statt, und es entstehen *4,6-Dijod-2-nitrophenol* (I., F. 98°) und *2,6-Dijod-4-nitrophenol* (II., F. 155°). Bei dieser Rk. wird mehr J in Freiheit gesetzt, als der B. einer Mononitrodijodverb. entspricht, so daß wahrscheinlich auch etwas Dinitromonojodphenol entsteht. Trijodphenol ist demnach bedeutend reaktionsfähiger, als die entsprechende Bromverb. Dies ergibt sich auch daraus, daß das Reaktionsgemisch bedeutend weniger unverändertes Ausgangsmaterial enthält, als bei der Br-Verb.



Weitere Verss. bezweckten die Prüfung trihalogener Phenole mit zwei OH-Gruppen. Aus *2,4,6-Tribromresorcin* entsteht bei den angewandten Ver-

suchsbedingungen nur ein Mononitrodibromresorcin (F. 148°), das mit dem 4,6-Dibrom-2-nitroresorcin (WESELSKY, BENEDIKT, Monatshefte f. Chemie 1. 886), dem einzigen bisher beschriebenen Mononitrodibromresorcin (F. 117°) nicht identisch ist, und deshalb von den Vf. als *2,6-Dibrom-4-nitroresorcin* (III.) angesehen wird.

Experimentelles. *2,4,6-Trijodphenol*, F. 158° (MESSINGER und VORTMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2313, geben F. 156° an). — *2,4,6-Trijodphenylacetat*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{J}_3$, Nadeln (aus Bzl.), F. 154°. Da *2,4,6-Trijodphenol* in Eg. wl. ist, wurde die Nitrierung mit festem NaNO_2 in einem Gemisch aus Eg. u. Bzl. vorgenommen (21,9 g Trijodphenol, 100 ccm Eg., 200 ccm Bzl.). Rohprod. 15,7 g. Die bei den isomeren Nitrodibromphenolen angewandte Trennungsmethode mit Chlf. + Lg. gab keine befriedigenden Resultate. Dagegen konnten die beiden isomeren Nitrodijodphenole durch fraktionierte Krystallisation ihrer K-Salze getrennt werden. Zuerst scheidet sich, praktisch rein, das K-Salz des 4,6-Dijod-2-nitrophenols, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NJ}_2\text{K}$, in Form rötlichbrauner Nadeln aus. Bei der Zers. mit verd. HCl gibt es das von KÖRNER (Jahresber. d. Chem. 1867. 617) beschriebene Mononitrodijodphenol (I.). Hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 98°. Durch Reduktion mit SnCl_2 u. HCl wurde es in das *Hydrochlorid des 4,6-Dijod-2-aminophenols*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{ONJ}_2 \cdot \text{HCl}$, übergeführt. Prismen (aus HCl-haltigem W.), sll. in W. — Die Mutterlauge vom K-Salz der o-Verb. hinterläßt beim Verdampfen das K-Salz der p-Verb. als grünlige Masse. Aus den durch wiederholtes Fraktionieren erhaltenen reinsten Anteilen wurde *2,6-Dijod-4-nitrophenol*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NJ}_2$ (II.) durch verd. HCl in Freiheit gesetzt. Fast farblose Prismen (aus A.), F. 155°. — *2,4,6-Tribromresorcin* (HLASIWETZ u. BARTH, LIEBIGS Ann. 130. 357) konnte wiederum in Eg. bei 12–15° mit festem NaNO_2 nitriert werden. Aus dem Reaktionsgemisch scheidet sich beim Stehen ein Teil des gebildeten Mononitrodibromresorcins in Form orangefarbiger Nadeln aus. Das eisessigsäure Filtrat gibt beim Eingießen in W. einen braunen, nicht krystallisierbaren u. darum nicht näher untersuchten Nd. Aus dem Filtrate konnten nach dem Ansäuern mit verd. H_2SO_4 weitere Mengen *Dibromnitroresorcin* (III.), $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2$, durch Extraktion mit Chlf. gewonnen werden. Maronenfarbige Prismen (aus 30%ig. A.), F. 148°, ll. in A., Ä., Chlf., Bzl. Die Verb. ist mit Wasserdampf nicht flüchtig u. hat sauren Charakter. NH_4 -Salz, $\text{NH}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2$, tiefgelbe Prismen. Durch SnCl_2 u. HCl wurde Dibromnitroresorcin in das *Hydrochlorid des Dibromaminoresorcins*, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2 \cdot \text{HCl}$, übergeführt. Aus der Lsg. des Hydrochlorids erhält man die *freie Base* $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2$ durch Zusatz einer Lsg. der ber. Menge NaHCO_3 . Farblose, bald sich grau färbende Prismen (aus Bzl.), die oberhalb 135° sich zu bräunen beginnen und bei ca. 175° sich zers. Durch Einw. von Natriumacetat u. Essigsäureanhydrid erhält man, am besten direkt aus dem Hydrochlorid, *Acetylamino-dibromresorcindiacetat*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NBr}_2$, farblose, hexagonale Platten (aus A.), F. 174–175°, unl. in NaOH. Beim Auflösen in gesättigter Pikrinsäurelsg. geht das Hydrochlorid in das *Pikrat des Dibromaminoresorcins*,

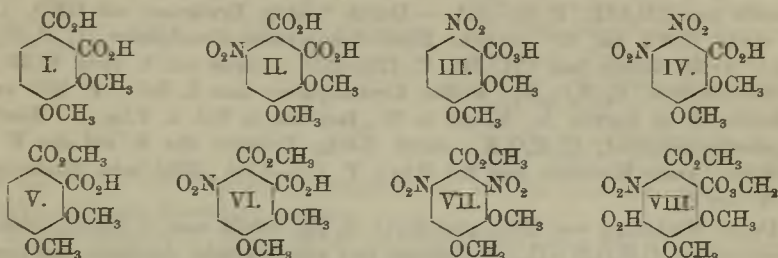
$C_6H_6O_2NBr_2 \cdot C_6H_5O_7N_3$, über. Dunkelgrüne Säulen (aus W.), beginnen bei 220° sich zu zers., ohne zu schm. (Amer. Chem. Journ. 44. 209—19. Sept. [Mai.] Laramie. Chem. Lab. of the Univ. of Wyoming.) ALEXANDER.

A. Bonneaud, *Einwirkung von Brom in Gegenwart von Aluminiumbromid auf einige Phenoläther*. (Vgl. BODROUX, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 19. 756; C. 98. I. 1294; II. 477.) Vf. studierte die Einw. von Brom in Ggw. von $AlBr_3$ auf eine Reihe von Phenoläthern, indem er diese tropfenweise in eine Lsg. von 1 g Al in 100 g Brom eintrug und nach 6-stdg. Stehen der M. das überschüssige Brom durch einen raschen Luftstrom entfernte. Die Resultate waren folgende. *Anisol*, *Phenetol* und *Phenolpropyläther* wurden in *Pentabromphenol*, weiße Nadeln, F. 225° , verwandelt. *Acetat*, $C_6H_5O_2Br_5$, farblose Prismen, F. 197° . *Benzoat*, $C_{13}H_5O_2Br_5$, Prismen aus A., F. 177° . *Pentabromanisol*, $C_7H_5OBr_5$, aus *Pentabromphenolkalium* und CH_3J , weiße Nadeln aus A., F. 174° , wird wie das *Pentabromphenol* durch Brom in Ggw. von $AlBr_3$ langsam verseift. *Pentabromphenetol*, $C_8H_5OBr_5$, aus *Pentabromphenolkalium* und C_2H_5J , weiße Nadeln aus A., F. 136° . *Pentabromphenolpropyläther*, $C_8H_7OBr_5$, aus *Pentabromphenolkalium* und *Propylbromid*, weiße Nadeln aus A., F. 98° . — *Phenyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5$, geht bei der Einw. von Brom in Ggw. von $AlBr_3$ in *Dekabromphenyläther*, $C_6Br_5 \cdot O \cdot C_6Br_5$, weiße Prismen aus Toluol, F. 293° , über. — Die Bromierung des *o-Kresolmethyl-* und *-äthyläthers* in Ggw. von $AlBr_3$ führte zum *Tetrabrom-o-kresol*, $C_7H_4OBr_4$, weiße Nadeln aus Lg., F. $207-208^\circ$, diejenige des *m-Kresolmethyl-* und *-äthyläthers* zum *Tetrabrom-m-kresol*, weiße Nadeln aus A., F. 194° , diejenige des *p-Kresolmethyl-* und *-äthyläthers* zum *Tetrabrom-p-kresol*, weiße Nadeln aus A., F. $198-199^\circ$. — *Thymolmethyl-* und *-äthyläther* lieferten bei der gleichen Behandlung *Tetrabrom-m-kresol*, *Carvacrolmethyl-* u. *-äthyläther* *Tetrabrom-o-kresol*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 776—81. 5/S. Poitiers. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

S. K. Suzuki, *Phytochemische Bemerkungen*. 75. *Thymohydrochinon und Oxydationsprodukte von Monarda fistulosa*. (Vgl. KREMERS u. WAKEMAN, Pharmaceut. Review 26. 329; C. 1910. I. 24.) Es wurden von früheren Verss. noch vorhandene, phenolfreie Öle, herkommend von *Monarda fistulosa*, weiter untersucht und daraus teils *Thymohydrochinon*, teils *Thymochinon* isoliert. — Bei der Dampfdest. des phenolhaltigen Anteils eines Öles setzten sich an der Innenseite des Kühlers hellrote, nadelförmige Krystalle an, eine Erscheinung, die bisher nur noch MEAD (Pharm. Rundschau 13. 207) beobachtete. Auf dem Tonteller getrocknet, hatten diese Krystalle den F. 224° , aus h. verd. A. umkrystallisiert, den F. $226-226,5^\circ$, aus starkem A. $226,5^\circ$. Weitere Unterss. ergaben, daß diese Krystalle eine Mischung mehrerer Stoffe sind. Die beim Umkrystallisieren verbleibende Mutterlauge hinterließ beim Eindampfen einen purpurroten, beim Trocknen hellrot werdenden Rückstand vom F. 225° . Ein anderer Teil der alkoh. Mutterlauge, mit W. verd., lieferte einen weißen Nd. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 44. 342—43. Juli. Lab. von EDWARD KREMERS.) HEIDUSCHKA.

Rud. Wegscheider und **Alfons Klemenc**, *Über die Nitrierung der Hemipin-säure und ihrer Ester*. (Vgl. WEGSCHEIDER, STRAUCH, Monatshefte f. Chemie 29. 557; C. 1908. II. 1177; WEGSCHEIDER, MÜLLER, CHIARI, Monatshefte f. Chemie 29. 713; C. 1908. II. 1591.) Mit der B. eines Dinitroderivats des benachbarten Dimethoxybenzoesäuremethylesters bei der energischen Nitrierung der Hemipin- α -methylestersäure stimmt überein, daß die isomere Hemipin- β -methylestersäure (V.) bei der gleichen Behandlung einen Abkömmling der Protocatechursäure liefert. Hemipinsäure (I.) selbst gibt bei gelinder Nitrierung Nitrohemipinsäure (II.) und

6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure (III.), bei energischer Nitrierung 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure (IV., auch aus II. und III.) und eine Dinitrodimethoxybenzoesäure unbekannter Stellung. Aus Hemipin- β -methylestersäure (V.) erhält man bei gelinder Nitrierung die zugehörige Nitrohemipinestersäure (VI.), bei energischer Nitrierung 2,6-Dinitroveratrumsäuremethylester (VII.). Auch beim Hemipinsäuredimethylester bildet die Veresterung des Carboxyls einen ausreichenden Schutz gegen CO_2 -Abspaltung bei der Nitrierung; es entsteht Dinitrohemipinsäuredimethylester (VIII.).



Eine Wanderung der an Carboxyl gebundenen Methyl- tritt bei der Nitrierung nicht ein. Man darf daher bei Konstitutionsermittlungen die Voraussetzung machen, daß bei Nitrierungen die veresterten Carboxyle ihre Stellung beibehalten, sofern sie nicht gänzlich abgespalten werden. — *Methoxylgruppen* üben auf die Stellung der neu eintretenden Substituenten größeren Einfluß als Carboxyl- u. Nitrogruppen und unterscheiden sich von der Hydroxylgruppe in der Stärke der orientierenden Wrkg. nicht wesentlich. Die *Nitrogruppe* wirkt kräftiger richtend als Carboxyl. — Die Konstitution der 6-Nitro-2,3-Dimethoxybenzoesäure ergibt sich daraus, daß sie aus Hemipinsäure entsteht, von den 3 möglichen Nitroveratrumsäuren verschieden ist, durch CH_3OH und HCl nicht veresterbar und in 4-Nitroveratrumsäure u. dessen Äther (5-Nitroveratrol, 4-Nitroveratrol) überführbar ist. — 2,6-Dinitroisovanillinsäure läßt sich ebenfalls durch CH_3OH und HCl nicht verestern, dagegen liefert die 5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure bei gleicher Behandlung eine geringe Menge Ester; der Eintritt der Nitrogruppe in V. vermindert also den Einfluß der doppelten o-Substitution etwas. Bei den nach der V. MEYERschen Regel „nicht veresterbaren“ Säuren handelt es sich nur um Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit.

Versuche (von A. KLEMENC). Hemipin- β -methylestersäure (V.) entsteht aus Hemipinsäure mit CH_3OH u. HCl bei Zimmertemp. (36 Stdn.); Ausbeute bis 80%. Mit HNO_3 (1,52) bei 80–90° liefert sie neben etwas Nitrohemipin- α -methylestersäure oder Nitrohemipinsäure 2,6-Dinitroveratrumsäuremethylester (2,6-Dinitro-3,4-dimethoxybenzoesäuremethylester), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2$ (VII.); weiße Nadeln (aus CH_2OH oder Bzl.), F. 136–136,5°, wl. in k., sl. in h. CH_3OH . Wird durch Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 nicht angegriffen. Der Ester VII. entsteht auch aus 6-Nitroveratrumsäuremethylester mit HNO_3 (1,53) bei 90° (10 Min.). — Durch Kochen von VII. mit verd. wss. KOH entsteht 2,6-Dinitroisovanillinsäure, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_2$; Kristalle (aus W.) mit 1 Mol. H_2O , F. 206° unter Zers. nach vorheriger Braunfärbung; zll. in W., wl. in Bzl., gibt mit FeCl_3 eine braunrote Fällung. Ist identisch mit der Dinitromethylhypogallussäure von MATTHESEN und FOSTER. — Ag- $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{N}_2$, gelber, kristallinischer, beim Erwärmen verpuffender Nd. Durch Lösen der S. in NH_3 , Verkochen des geringen Überschusses und Fällen der konz. Lsg. entsteht das Disilbersalz (roter Nd.), das mit CH_3J wieder den Ester VII. liefert. — 3,6-Dinitroisovanillinsäuremethylester, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_8\text{N}_2$, aus dem Monosilbersalz mit CH_3J ; gelbe Nadeln (aus h. W. oder Bzl.-Pae.), F. 163–164°, mäßig l. in h. W. Gibt mit

Essigsäureanhydrid und etwas H_2SO_4 eine *Acetylverb.*, Blättchen (aus Bzl.-PAe.), F. 126—129°. — *Acetyl-2,6-dinitroisovanillinsäure*, weißes Krystallmehl (aus Bzl.-PAe.), F. 156° unter Zers. — *2,6-Dinitroveratrumsäure*, $C_9H_8O_8N_2$, aus dem Methyl-ester mit der berechneten Menge wss. KOH bei 100°; gelbliche Nadeln (aus h. W.), bei 191° weich, F. 194—195°; wl. in k., leichter in sd. W., zwl. in h. Bzl. Gibt keine Eisenrk. und kein unl. Cu-Salz.

Hemipinsäuredimethylester liefert bei kurzer Einw. von HNO_3 (1,50) bei 50—60° ziemlich glatt *Nitrohempinsäuredimethylester*, $C_{12}H_{13}O_8N$; trikline (v. LANG) Krystalle (aus CH_3OH), F. 83—84°. — Durch $\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen mit HNO_3 (1,52) und etwas H_2SO_4 auf 65° entsteht *Dinitrohempinsäuredimethylester*, $C_{12}H_{12}O_{10}N_2$ (VIII.); weiße Nadeln (aus CH_3OH), F. 120—121°. — Gibt mit h. verd. KOH *Dinitrohempinsäure*, $C_{10}H_8O_{10}N_2$; weißes Krystallpulver (aus Ä.-Bzl.), F. 163° unter Schäumen, ll. in Aceton, A., Ä., zll. in W., fast unl. in Bzl. u. PAe. — *Dinitrohempinsäureanhydrid*, $C_{10}H_6O_8N_2$, durch 1-stdg. Erhitzen der S. auf den F. im CO_2 -Strom; große Krystalle (aus Bzl.-PAe.), F. 113—114°. Gibt beim Eindampfen mit W. die S.

Durch Nitrierung von Hemipinsäure in Eg. erhält man *6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure*, $C_9H_7O_8N$ (III.), in geringer und schwankender Ausbeute, am besten bei allmählichem Zusatz der HNO_3 u. Zugabe von etwas H_2SO_4 ; weiße, naphthalin-artige Blättchen (aus W.), F. 188—189°, mäßig l. in h. Bzl., wl. in k., zll. in h. W. — *6-Nitroveratrumsäure* hat F. 192,5—193,5°. — *6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäuremethylester*, $C_{10}H_{11}O_8N$, aus dem Ag-Salz mit CH_3J ; F. 76—77° (aus Bzl.-PAe.). — Durch trockne Dest. der S. III. (1—2-stdg. Erhitzen im H-Strom über den F. bei 15—20 mm Druck) entsteht unter teilweiser Wanderung des Methyls vom phenolischen Hydroxyl zum Carboxyl *6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäuremethylester* u. *5-Nitroguajacol (4-Nitrobrenzcatechin-1-methyläther)*. Mit $Ca(OH)_2$ gibt die S. im H-Strom bei 230° u. 20—30 mm den Methylester, *5-Nitroguajacol* und anscheinend *4-Nitrobrenzcatechin*, während das K-Salz mit $Ca(OH)_2$ unter analogen Bedingungen *4-Nitroveratrol* liefert. — 2-stdg. Kochen der Säure mit Anilin führt zur B. von *5-Nitroguajacol* und *4-Nitroveratrol*. Letzteres ist bei 15—20 mm ohne Verkohlung destillierbar. — *4-Nitroguajacol* gibt mit Acetanhydrid u. etwas H_2SO_4 die *Acetylverb.* (*Acetyl-4-nitrobrenzcatechin-2-methyläther*), $C_9H_9O_5N$; weiße Nadeln (aus W.), F. 108—109°, ll. in h., wl. in k. W. — Durch Nitrierung von Hemipinsäure in sd. Eg. mit HNO_3 (1,52) und konz. H_2SO_4 entsteht *5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure* und *Nitrohempinsäure (Anhydrid, dicke Tafeln* aus Bzl., ll. in Bzl.); mit H_2SO_4 u. farbloser HNO_3 erhält man *Nitrohempinsäure*, mit H_2SO_4 und roter, rauchender HNO_3 , sowie mit HNO_3 (1,52) ohne Lösungsmittel bei 60° *5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäure*, $C_9H_7O_8N_2$ (IV.) (schwach gelbliche Nadelchen aus Bzl., F. 196—197° unter Zers.), und eine isomere *Dinitrodimethoxybenzoesäure*, $C_9H_8O_8N_2$, F. 168—170° (aus W.), die in Bzl. löslicher als die obige S. ist und kein wl. Cu-Salz gibt. — *5,6-Dinitro-2,3-dimethoxybenzoesäuremethylester*, $C_{10}H_{10}O_8N_2$, aus dem Ag-Salz und CH_3J , große Krystalle (aus CH_3J), F. 88—89°. — Säure IV. entsteht auch aus *6-Nitro-2,3-dimethoxybenzoesäure* mit rauchender HNO_3 auf dem Wasserbad, sowie aus *Nitrohempinsäure* mit HNO_3 (1,52) bei 60°. (Monatshefte f. Chemie 31. 709—43. 7/9. [12/5.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.)

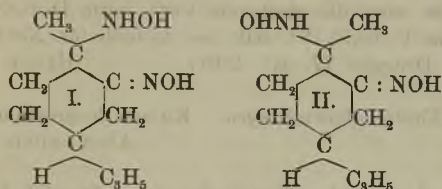
HÖHN.

L. Bouveault und F. Levallois, *Über die Konstitution des Fenchons*. (Forts. von S. 975.) (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1908. I. 1181.) Nachzutragen ist folgendes. Bei der Oxydation des *Apofenchens* mittels $KMnO_4$ in neutraler Lsg. in der Kälte entsteht neben der S. $C_9H_{16}O_3$ eine zweite Ketosäure und eine Oxysäure, die nicht näher untersucht wurden, sowie *Isopropylbernstein-*

säure, welche ein Anhydrid vom F. 100,5° bildet. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 807—10. 5/8.)

DÜSTERBEHN.

Guido Cusmano, *Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitroschlorid und Nitrosate. I. o-Hydroxylaminooxime des d-Limonens. α - und β -Bisnitroschlorid*



des *d*-Limonens von O. WALLACH (LIEBIGS Ann. 241. 296; 245. 253; 252. 107 u. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1560) liefern mit Hydroxylamin dieselben Prodd., nämlich zwei isomere *cis-trans*-Hydroxylaminooxime (Formel I. u. II.), als α - u. β -Verb. zu unterscheiden, u. eine Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$. Die α -Verb.,

d. h. die Verb., die dasselbe Drehungszeichen wie das Limonen, von dem man ausgeht, aufweist, überwiegt hierbei.

Experimenteller Teil. Einw. von Hydroxylamin auf das α -Nitroschlorid des *d*-Limonens. 27,2 g Hydroxylaminchlorhydrat wurden in der genügenden Menge Methylalkohol w. mit einer methylalkoh. Lsg. von 9,66 g Na versetzt, unter starker Kühlung mit trockenem Ä. verd., abfiltriert und diese Lsg. dann (2 Mol. der Base) zu einer Lsg. von 40 g α -Nitroschlorid (nach WALLACH [l. c.] bereitet) in 120 g Ä. gefügt. Dabei wurde als Hauptprod. in Form des Chlorhydrats $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, F. 142°, $[\alpha]_D = -35,25^\circ$, im Vakuum 1 Mol. H_2O verlierend u. dann bei 153° schm., in sd. W. l., zl. in A., FEHLINGSche Lsg. sofort reduzierend, das α -Hydroxylaminooxim, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, farblose Krystalle (aus Methylalkohol durch W.), gegen 145° erweichend und bei 150° sich zers., erhalten; Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Essigsäure 175, ber. 198; $[\alpha]_D = +17,73^\circ$; l. in w. W. mit alkal. Rk., zl. in A. und Ä., unl. in Bzl.; sl. in SS. und verd. Alkalien; reduziert k. FEHLINGSche Lsg. Neben dem Chlorhydrat entstehen ganz geringe Mengen des isomeren β -Hydroxylaminooxims (?), F. 173° unter Zers. (Chlorhydrat, F. 152°), wl. in A., fast ganz unl. in Ä., und in den Mutterlaugen fand sich das Chlorhydrat, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3 \cdot \text{HCl}$, Krystalle, F. 212° unter Zers., sl. in W. und A., $[\alpha]_D = -57,88^\circ$; die freie Base selbst bildet einen krystallinischen Nd., $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}_3$, F. gegen 210° unter Zers., l. in W. und A., fast unl. in Ä. und Bzl. Beim β -Nitroschlorid des *d*-Limonens verlief die Einw. von Hydroxylamin ganz analog wie bei der α -Verb. Das reine α -Hydroxylaminooxim hält sich in festem Zustande und rein auch in Lsg. unverändert, aber besonders in alkoh. Lsg. verwandelt es sich in Ggw. geringer Mengen von Salzen in ein Isomeres $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$, goldgelbe Prismen (aus A.), F. unter Zers. 167,5°, wl. in Ä., unl. in Lg. (Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Essigsäure 206, ber. 198, ebullioskop. in A. gef. 216); reduziert nicht FEHLINGSche Lsg., färbt $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Diphenylamin}$ blau und $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Phenol}$ violett. Bei Einw. von SS. geht die gelbe Verb. z. B. mit trockenem HCl wieder in das Chlorhydrat des α -Hydroxylaminooxims, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$, über, wobei gleichzeitig ein Additionsprod. der gelben Verb. mit 2 Mol. HCl der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2$, gelbe Prismen, bei 130° sich zers., entsteht; färbt die schwefelsaure Lsg. von Diphenylamin blau. (Gazz. chim. ital. 40. I. 602—13. 30/7. 1910. [18/10. 1909.] Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

I. Maisit, *Über natürlichen und künstlichen Campher*. Ein hauptsächlich die Patente zur Darst. künstlichen Camphers zusammenfassendes Referat. (Russ. Pharmazeut. Journal 1910. 17—23. Petersburg.)

FRÖHLICH.

Ernest J. Parry, *Rosenöl. Ein neues Verfälschungsmittel.* Geraniol mit Zusatz von mehr oder weniger Citronellol bildet immer noch das Hauptverfälschungsmittel für *Rosenöl*; durch Zugabe dieses Gemisches werden die D. und der Brechungsindex des Rosenöles erhöht, der E. wird dagegen erniedrigt. Um diese Veränderungen auszugleichen, werden die Öle neuerdings noch mit alkoh., verd. Lsgg. bestimmter Riechstoffe versetzt. Eine derartige Lsg., die etwa 95% A. u. 5% der fl. riechenden Substanz enthielt, lag Vf. zur Unters. vor; die riechende Verb. hatte D. 0,835, $n_D^{20} = 1,4226$ und gab ein Oxim vom F. 68,5°, Vf. hält sie deshalb für *Nonyl-* oder *Decylaldehyd*. (The Chemist and Druggist 77. 531. 1/10.) HELLE.

F. Willy Hinrichsen, *Neuere Kautschukforschungen.* Kurze Besprechung. (Chem. Ind. 33. 483—86. August.) ALEXANDER.

F. Willy Hinrichsen, *Physikalisch-chemische Kautschukstudien.* Der Vf. berichtet über die von ihm mit MEISENBURG, MARCUSSON u. KINDSCHER ausgeführten Unterss. (Chem.-Ztg. 33. 736; Ztschr. f. angew. Ch. 23. 49; Chem.-Ztg. 34. 230; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 202; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4329; C. 1909. II. 940; 1910. I. 772. 1558. 2091; II. 112). Der Kautschuk dürfte nach der Molekulargewichtsbest. bereits im Latex als typisches Kolloid vorhanden sein, worauf auch das Auftreten der BROWNSchen Bewegung in der benzolischen Kautschuklsg. hinweist. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1345—47. 22/7. [4/6.—21/5.*] Berlin-München.) BLOCH.

C. Reichard, *Über eine biologische Radioaktivität. Burseracin u. Oxyburseracin* senden β - u. γ -Strahlen aus. Innerhalb 9 Monaten geht Oxyburseracin in einen Körper über, der nicht mehr „radioaktiv“ ist (es handelt sich in beiden Fällen nicht um Radioaktivität im eigentlichen Sinne). Vielleicht steht die Fähigkeit des Oxyburseracins, Strahlen auszusenden, mit folgender Erscheinung im Zusammenhang: Versetzt man eine verd. wss. Lsg. von Schweineblut unter Erwärmen auf Körpertemp. mit einer wss. Oxyburseracinlsg., so fällt eine flockige, braune Substanz, die nach dem Auswaschen und Trocknen eigentümliche Membranen liefert. Verpflanzt man diese Membran auf eine von Haut entblöbte Stelle eines lebenden Körpers, so verwächst sie vollkommen mit der lebenden Haut. (Pharm. Zentrallhalle 51. 843—45. 15/9.) BUGGE.

H. Duval, *Umlagerung von Kohlenwasserstoffgruppen unter dem Einfluß von Aluminiumchlorid. Acetyldiphenylmethane und Derivate.* Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Diphenylmethan in Ggw. von $AlCl_3$ erhielt Vf. neben Mono- und Diacetyldiphenylmethan *Acetophenon*, welches nur durch Ersatz der Benzylgruppe durch die Acetylgruppe im Diphenylmethanmolekül entstanden sein kann, und ein Prod., welches *Benzyl-p,p-diacetyldiphenylmethan* zu sein scheint und nur durch Einw. des in der vorhergehenden Rk. gebildeten Benzylchlorids auf das Diacetyldiphenylmethan entstanden sein kann. — Die beste Ausbeute an Mono- und Diacetyldiphenylmethan erzielt man, wenn man in ein Gemisch aus 100 g $AlCl_3$, 120 g CS_2 und 50 g Diphenylmethan bei 0° unter energischem Schütteln tropfenweise 45 g Acetylchlorid einträgt. Beim Fraktionieren des Reaktionsprod. erhielt Vf. je nach der Dauer der Einw. des Acetylchlorids auf das Diphenylmethan 5 bis 16 g Acetophenon, ferner 0,4 g einer Verb. $C_{24}H_{22}O_2$ (?) vom F. 125°, während 20—50% des Diphenylmethans als nicht destillierbare M. im Kolben zurückblieben.

p-Acetyldiphenylmethan, $C_{15}H_{14}O$, weiße Krystalle aus A., F. 35°, Kp_{-9} 197—198°, Kp_{-15} 209—210°, sll. in Ä., ll. in A. und Bzl., schwerer in Lg.; Ausbeute bis zu 13 g. *Oxim*, $C_{15}H_{15}ON$, weiße Nadeln aus 60%ig. A., F. 99,5°, ll. in Ä., Bzl., A.,

l. in h. Lg., wl. in k. Lg. — *Nitro-p-acetyldiphenylmethan*, $C_{15}H_{13}O_3N$, durch Nitrieren des Acetyldiphenylmethans mittels HNO_3 , D. 1,53, in Ggw. von Essigsäureanhydrid bei -10° , gelblichweiße Nadeln aus A., F. $91,5^\circ$, ll. in Bzl., l. in h. A. und Ä., wl. in Lg. *Oxim*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$, blaßgelbliche Krystalle aus 60% ig. A., F. 162° , l. in Eg., zl. in A., Ä. und Bzl. — *Amino-p-acetyldiphenylmethan*, $C_{15}H_{16}ON$, durch Reduktion der Nitroverb. in alkoh. Lsg. mittels $SnCl_2$, Krystalle aus 50% ig. A., F. $135,5^\circ$, ll. in Bzl. und Aceton, l. in A., wl. in Ä. und Lg.

p,p-Diacetyldiphenylmethan, $C_{17}H_{16}O_2$, weiße Krystalle aus Lg., F. 93° , Kp., 259 bis 260° , Kp.₁₅ $270-271^\circ$, ll. in Bzl. und h. A., swl. in Ä. und Lg.; Ausbeute 13,3 g. *Dioxim*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$, weiße Krystalle aus Bzl., F. 210° , l. in A. und Eg., wl. in Ä. und Bzl. — *o,o-Dinitro-p,p-diacetyldiphenylmethan*, $C_{17}H_{14}O_6N_2$, durch 10 Minuten lange Einw. von HNO_3 , D. 1,53, auf Diacetyldiphenylmethan in Ggw. von konz. H_2SO_4 bei -10° , gelblichweiße Nadeln aus A., F. 151° , l. in Ä., Aceton, Chlf., wl. in Bzl., A. und Eg., unl. in Lg. — *Dioxim*, $C_{17}H_{16}O_6N_4$, gelblichweiße Krystalle aus Essigsäure, F. 224° , l. in A., Eg., Aceton, unl. in Ä. und Bzl. — *o,o-Diamino-p,p-diacetyldiphenylmethan*, $C_{17}H_{18}O_2N_2$, gelbe Nadeln aus A., F. 166° , l. in A., wl. in Ä. und Bzl. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 789—96. 5/8.)

DÜSTERBEHN.

H. Duval, Untersuchungen über die Konstitution einiger Diphenylmethanderivate.

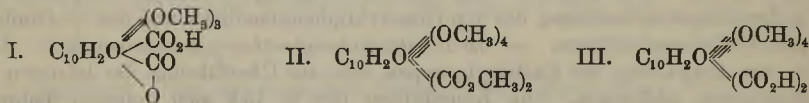
Studiert wurde die Konstitution der *o,o*-Dinitrodiphenylmethan-*p,p*-dicarbonsäure, des *p*-Acetyldiphenylmethans, des *p,p*-Diacetyldiphenylmethans und des *o,o*-Dinitro-*p,p*-diacetyldiphenylmethans. — *o,o*-Dinitrodiphenylmethan-*p,p*-dicarbonsäure. Die Vers. zur Abspaltung der Carboxylgruppen oder zur Überführung der letzteren in Aminogruppen mißlingen. Die Konstitution der S. ließ sich indessen dadurch beweisen, daß man das *o,o*-Dinitro-*p,p*-diaminodiphenylmethan von SCHNITZFAHN diazotierte, mit Cuprocyamid behandelte und das resultierende Nitril verseifte. Die entstehende S. ist identisch mit der *o,o*-Dinitrodiphenylmethan-*p,p*-dicarbonsäure anderer Herkunft. — *p*-Acetyldiphenylmethan. Geht bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eg.-Lsg. nach TIEMANN und SEMMLER in *p*-Benzoylbenzoesäure über. — *p,p*-Diacetyldiphenylmethan. Liefert bei der Einw. von farbloser HNO_3 , D. 1,53, in Ggw. von konz. H_2SO_4 bei -10° , wenn dieselbe nur 10 Minuten dauert, *o,o*-Dinitro-*p,p*-diacetyldiphenylmethan, wenn dieselbe 24 Stdn. fortgesetzt wird, *o,o*-Dinitrodiphenylmethan-*p,p*-dicarbonsäure. Geht bei der Behandlung mit Alkalihypobromit in Benzophenon-*p,p*-dicarbonsäure über. — *o,o*-Dinitro-*p,p*-diacetyldiphenylmethan. Liefert bei der Oxydation durch Alkalihypobromit *o,o*-Dinitrobenzophenon-*p,p*-dicarbonsäure, welche mit dem Prod. der Oxydation des *o,o*-Dinitrodiphenylmethan-*p,p*-dicarbonsäureäthylesters durch CrO_3 in Eg.-Lsg. identisch ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 796—800. 5/8.)

DÜSTERBEHN.

Franz Sachs und Gerh. Mosebach, Zur Kenntnis des Acenaphthens. (Vorläufige Mitteilung.) Halogenderivate des Acenaphthens werden aus dem 4-Aminoacenaphthen nach der SANDMEYERSchen Rk. erhalten. — 4-Aminoacenaphthen. Hellgelbe Nadeln aus Lg., F. 108° (F. QUINCKE, Dissertation, 1888). Gibt beim Diazotieren zunächst eine intensiv grüne Lsg., die schließlich in eine Suspension dunkelgrüner Teilchen in einer olivgrünen Fl. übergeht. — 4-Chloracenaphthen, $C_{12}H_9Cl$. Aus diazotiertem, salzsaurem 4-Aminoacenaphthen mittels $CuCl + HCl$. Nadeln aus A., F. $62,5-63^\circ$; ll. — 4-Bromacenaphthen (GRAEBE, LIEBIGS Ann. 327. 85; C. 1903. I. 1227). Darst. wie oben unter Anwendung von HBr und $CuBr$. Schwach rötlichgelbe Blättchen, F. $51,5^\circ$. — 4-Iodacenaphthen, $C_{12}H_9I$. Man diazotiert schwefelsaures Aminoacenaphthen (Nadeln) in H_2SO_4 , gibt rauchende HJ hinzu und kocht den ausfallenden braunen Körper (Diazoperjodid?) mit der

Lsg. Nadeln aus A., F. 63—63,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2473—75. 24/9. [12/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

J. Herzig, Über Galloflavin. VII. Mitteilung über Lactonfarbstoffe. (V. Mitteilung: Monatshefte f. Chemie 29. 661; C. 1908. II. 1262; vgl. auch HERZIG, TSCHERNE, Monatshefte f. Chemie 25. 603; C. 1904. II. 907.) Die frühere Mutmaßung, daß zwischen Gallo- und Resoflavin nahe Beziehungen bestehen, hat sich nicht bestätigt. Während die Derivate des Diphenyldimethylolids, Resoflavin, Flavellagsäure und Ellagsäure, sich in Form der vollkommen methylierten Verb. durch weiteres Behandeln mit Kali u. Dimethylsulfat oder CH_3J unter Aufspaltung der beiden Lactonbindungen in die entsprechenden, gut kristallisierenden Methylätherester überführen lassen, erhält man aus dem vollkommen methylierten Galloflavin auf diese Weise nur schmierige, nicht destillable Prodd. Die Lsg. des Methylgalloflavins in KOH gibt beim Ansäuern neben sirupösen Prodd. einen Körper, der weniger Methoxyl enthält als das Ausgangsprod. und durch Methylierung in eine vom Methylgalloflavin verschiedene Verb. von derselben Zus. übergeht. — Für Galloflavin selbst ergibt sich die Formel $\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_4(\text{OH})_4$; das Verseifungsprod. der Tetramethyloverb. ist Trimethyloisogalloflavin = I. Bei der Aufspaltung mit Kali und CH_3J oder Dimethylsulfat liefert es den gut kristallisierenden Ätherester (II.), der sich leicht und quantitativ zur Äthersäure (III.) verseifen läßt; letztere spaltet



beim Schmelzen CO_2 ab unter B. einer Säure $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{O}(\text{OCH}_3)_4(\text{CO}_2\text{H})$. — Klarzustellen ist noch die Funktion des einen O-Atoms, die Konstitution des C_{10} -Komplexes und die Beziehung der Isoderivate zum Galloflavin selbst. Die beiden letzteren Probleme finden sich anscheinend auch beim Purpurogallin vor (vgl. PERKIN, Journ. Chem. Soc. London 89. 802; C. 1906. II. 328). Bei der Behandlung des Purpurogallintrimethyläthers mit Kali erfolgt wie beim Tetramethylgalloflavin, Isomerisation unter Verseifung einer Methoxylgruppe und teilweiser B. sirupöser, nicht destillierbarer Prodd.

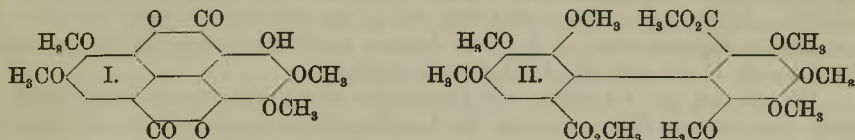
I. Über Galloflavin (von Geza Erdös). Tetraacetylgalloflavin, $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_4(\text{OC}_2\text{H}_5\text{O})_4$, weiße Nadeln (aus Essigester), F. 230—233°. — Tetramethylgalloflavin, $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_4(\text{OCH}_3)_4$, verfilzte, fast farblose Nadeln (aus Eg.), F. 236—239°, nicht weiter methylier- oder acetylierbar. Zur Überführung in Trimethyloisogalloflavin kocht man 2 g mit 50 ccm ca. 8%ig. KOH möglichst rasch auf, fügt im Moment des Aufkochens rasch 30 ccm konz. HCl zu u. kühlt nach 1 Min. rasch ab. Ausbeute im Maximum 45%. Die wss. Lsg. liefert beim Schütteln mit Ä. eine sirupöse, nicht kristallisierbare Substanz. — Trimethyloisogalloflavin, $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_8$ = I., weiße Nadeln (aus A.), F. 253—256° unter kräftiger CO_2 -Entw.; wl. in A. — Mit überschüssigem Diazomethan in Ä. oder mit CH_3OH und HCl entsteht Tetramethyloisogalloflavin, $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_4(\text{OCH}_3)_4$; weiße Nadeln (aus A.), F. 232—234°; verhält sich bei der Verseifung wie Tetramethylgalloflavin. — Die aus I. beim Schmelzen entstehende Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_3\text{O}_8(\text{OCH}_3)_3$ dest. bei 270—300° (28 mm) als dicke, gelbliche Fl.; weiße Krystalle (aus A.), F. 130—134°, wl. in A.

Aufspaltung der Lactonbindung im Tri- und Tetramethyloisogalloflavin durch Erwärmen mit 10%ig., wss., alkoh. KOH und Dimethylsulfat führt zur B. eines Gemisches von Ätherester und Äthersäure, das durch Diazomethan völlig in Ätherester, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{O}_6$ = II. überführbar ist; weiße Krystalle (aus CH_3OH), F. 92—95°. — Gibt mit wss.-alkoh. KOH am Rückfluß die Äthersäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_6$ = III.; weiße,

wasserhaltige Krystalle (aus verd. CH_3OH), F. 214—215° unter starker Gasentw. u. B. der Verb. $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_8(\text{OCH}_3)_4$; Krystalle (aus Essigester), F. 132—135°, Kp.₂₅ 260 bis 280°, nicht identisch mit der Verb. aus Trimethyloisogalloflavin. Säure III. geht mit Diazomethan quantitativ in den Ester II. über. — Bei Entmethylierung des Tetramethylogalloflavins mit sd. HJ (D. 1,7) leisten 2 Methylgruppen energischen Widerstand; durch Acetylieren der grünlichgelben Norverb., die mit Diazomethan wieder das Ausgangsprod. liefert, erhält man die Verb. $\text{C}_{12}\text{H}_2\text{O}_4(\text{OCH}_3)_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$; Krystalle (aus Eg.), F. 280—283°. — Aus der Kalischmelze des Galloflavins ließ sich nur Gallussäure isolieren. — Bei der Oxydation des Tetramethylogalloflavins mit CrO_3 in Eg. wird ein Teil bis zu CO_2 oxydiert, ein Teil bleibt unangegriffen.

II. Über Purpurogallin (von Grete Ruzicka). Die Darst. des Purpurogallins durch Einw. von Luftsauerstoff auf eine wss., mit Gummiis. versetzte Pyrogallollsg. (STRUVE, LIEBIGS Ann. 163. 162) liefert ein sehr fein verteiltes, schlecht filtrierbares Prod. Besser oxydiert man Pyrogallol mit HNO_3 (NIETZKI, STEINMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1278). — *Acetylpurpurogallin* verschmiert leicht mit Acetanhydrid und Na-Acetat, entsteht glatt mit Anhydrid und H_2SO_4 . Weiße Blättchen (aus A.), F. 181—183°. — Der *Trimethyläther*, $\text{C}_{11}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OCH}_3)_3$, entsteht quantitativ mit Diazomethan; orangefelbe Nadeln (aus Essigester). — Durch 2—3 malige Behandlung mit Kali und Dimethylsulfat geht er in *Tetramethylpurpurogallin*, $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}(\text{OCH}_3)_4$, über; weiße Krystalle (aus A.), F. 91—92°, leichter l. in A. als der Trimethyläther. — Mit alkoh. KOH liefert der Trimethyläther in schlechter Ausbeute und unter B. sirupöser Prodd. eine *Säure* $\text{C}_{11}\text{H}_6\text{O}_5(\text{OCH}_3)_3$; Krystalle (aus Essigester), F. 193—195° unter Zers. Trimethylpurpurogallin ist gegen Kali viel resistenter als Tetramethylogalloflavin. (Monatshefte f. Chemie 31. 799—818. 7/9. [2/6.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

J. Herzig und F. Schmidinger, Über Kondensationsprodukte der Di- und Trimethyläthergallussäure. VII. Mitteilung über Lactonfarbstoffe. (Vgl. vorstehendes Ref.) 3,4-Dimethyl- u. Trimethyläthergallussäure liefern mit Kaliumpersulfat unter Abspaltung von $2\text{H}_2\text{O}$, bzw. $2\text{CH}_3\text{OH}$ u. Eintritt einer OH-Gruppe *Tetramethylflavellagsäure* = I., die unter Aufspaltung der Lactonbindungen in den auch aus Flavellagsäure darstellbaren *Ätherester* II. überführbar ist. Während Flavellagsäure und das Entmethylierungsprod. der Verb. I. mit Diazomethan glatt unter B. des Pentaäthers reagieren, reagiert Verb. I. selbst bei 48-stünd. Stehen nicht mit äther. Diazomethan; wahrscheinlich tritt die Tetramethylflavellagsäure I. bei der Methylierung der Flavellagsäure garnicht als Zwischenprod. auf.



Tetramethylflavellagsäure, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8$ = I., aus 20 g 3,4-Di- oder besser Trimethyläthergallussäure in 100 g konz. H_2SO_4 mit 40 g Kaliumpersulfat unter 45°; durch Umkrystallisieren (aus Eg.) nicht zu reinigen. Schwefelgelbe Nadelchen (aus der Acetylverb. mit w. H_2SO_4) aus Eg., F. 270—271°. — *Acetylverb.* $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_5(\text{OCH}_3)_4 \cdot (\text{COCH}_3)_2$, mit Acetanhydrid und Na-Acetat; weiße Flocken (aus Essigester), am Licht rötlich, beim Erhitzen gelb, F. 237—238°. — Durch 3-malige Behandlung von I. mit wss. KOH und Dimethylsulfat entsteht der *Ätherester*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{11}$ = II., weiße Krystalle (aus A.), F. 84°. — Das aus I. durch Kochen mit HJ entstehende Entmethylierungsprod. gibt mit Diazomethan *Pentamethylflavellagsäure*, C_{14}HO_4 .

(OCH_3)₆; schwach gelbliche Krystalle (aus Eg.), F. 242°. (Monatshefte f. Chemie 31. 819—26. 7/9. [2/6.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

J. Herzig und Br. Erthal, *Notiz über die Darstellung des Hexa- und Pentamethylphloroglucins*. Die Kernalkylierung des *Phloroglucins* ist wie die des *Oreins* (vgl. HERZIG, WENZEL, Monatshefte f. Chemie 27. 781; C. 1906. II. 1836) eine sehr komplizierte Rk., und geringe Änderungen in Konzentration und Temp. sind auf die Natur der entstehenden Körper von großem Einfluß. — Hexamethylphloroglucin konnte nach SPITZER (Monatshefte f. Chemie 11. 287; C. 90. II. 579) nicht erhalten werden. Durch Erwärmen von 5 g trockenem Phloroglucin in 100 cem 20°/ig. wss. KOH mit 50 g CH_3J auf dem Wasserbade bis zur neutralen Rk. entsteht ein leicht trennbares Gemisch von *Hexa-* und *Pentamethylphloroglucin*. Die Pentamethylverb. ist durch weitere Behandlung mit wss. KOH u. CH_3J in Hexamethylphloroglucin überführbar. — Mit Diazomethan liefert *Pentamethylphloroglucin* den *Methyläther* $\text{C}_{12}\text{H}_5\text{O}_2(\text{OCH}_3)$; luftbeständige Nadeln (aus verd. A.), F. 52—55°, durch w. alkoh. KOH leicht verseifbar. (Monatshefte f. Chemie 31. 827—31. 7/9. [2/6.*] Wien. I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe*. VII. Mitteilung. **H. Malarski und L. Marchlewski**, *Über Chlorophyllan, Allochlorophyllan und Chlorophyllpyrrol*. (VI. vgl. Biochem. Ztschr. 24. 319; C. 1910. I. 1557.) Die Vff. bestehen gegenüber WILLSTÄTTER (Handbuch der biochem. Arbeitsmethoden) darauf, daß die unter dem Namen Chlorophyllan, Phyllogen und Phäophytin beschriebenen Prodd. identisch sind (vgl. Chem.-Ztg. 33. 871; C. 1909. II. 1056). Von Phyllogen- und Phäophytinpräparaten, welche denselben Pflanzen entstammten, wie die früher dargestellten, wurden Methoxylwerte, Phytolwerte und Phytolanalysen ausgeführt. Auch in diesen Richtungen war Phyllogen vom Phäophytin nicht zu unterscheiden. Ferner bringen sie, nachdem BARABASS u. MARCHLEWSKI den endgültigen Beweis für Identität des Chlorophyllpyrrols u. Hämopyrrols erbracht haben (vgl. Biochem. Ztschr. 21. 548; C. 1909. II. 2171) jetzt den analytischen u. spektrocolorimetrischen Beweis, daß Chlorophyllpyrrol denselben Azofarbstoff mit Benzoldiazoniumchlorid liefert wie Hämopyrrol. Danach wird es wahrscheinlich gemacht (vgl. MARCHLEWSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1902. 1; C. 1902. I. 1017), daß das *Chlorophyllmolekül* dieselben zwei Atomkomplexe enthält, welche auch im Häm in vorhanden sind. Der eine wird durch die B. des Anhydrids der dreibasischen Hämätinsäure, der zweite durch die des Dimethyläthylpyrrols gekennzeichnet. — Bei der Reduktion des Chlorophylls mit Jodwasserstoff-Jodphosphonium wird nicht nur Hämopyrrol gebildet, sondern neben den Farbstoffen vom F. 233 und 268° entstand ein dritter von anderen Eigenschaften. — In einem Anhang wird der Extinktionskoeffizient des Azofarbstoffs II von der Zus. $\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{N}_6\text{Cl}$ berichtigt.

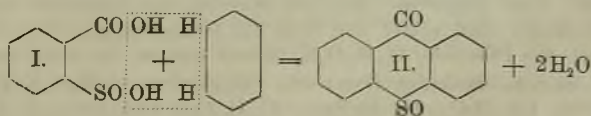
Für die bei der Verseifung von Phäophytin und Phyllogen mit methylalkoh. KOH entstehenden *Phytol* werden die *Brechungswinkel* angegeben. Eine *Chlorophyllansäure* (Zus. 68,83% C, 8,59% H und 10,02% N) war in ihren Eigenschaften ziemlich verschieden vom Phytochlorid (vgl. WILLSTÄTTER, MIEG, LIEBIGS Ann. 350. 1; C. 1907. I. 273). Sie wurde wohl ebenfalls von 1°/ig. HCl aufgenommen, war aber unl. in W. Die salzsaure Lsg. hatte violettblaue, die alkoh. grünliche Farbe; aus verd. alkal. Lsg. wird es von Ä. nicht aufgenommen. Beim Trocknen bei 110° wird sie wl. in Ä. u. schwächer basisch; auch das Spektrum ändert sich; aus A. bildet sie Krystallschuppen, welche in durchfallendem Lichte braun erscheinen. — Bei der Überführung des Chlorophyllans in Phyllotaonine über die *Zinkchlorophylle* wird weder Phytol, noch Methyl abgespalten. Für das *Zinkchlorophyll* ergibt sich das Verhältnis $\text{Zn} : \text{N} : (\text{OCH}_3) = 1,29 : 4 : 1,07$. Dem Zink-

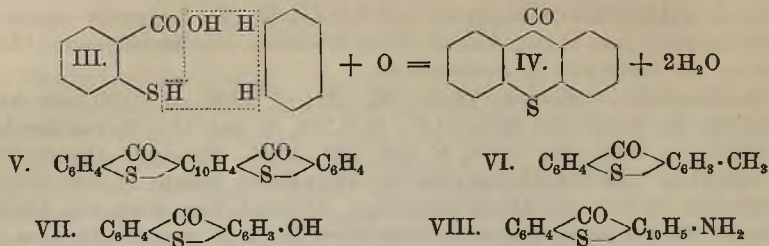
chlorophyll, welches aus Chlorophyllan und $Zn(OH)_2 + CO_2$ dargestellt wurde, verhält sich ein Prod. ganz analog, welches durch Erwärmen einer eisessigsäuren Chlorophyllanls. mit Zinkacetat zu gewinnen ist.

Allochlorophyllan (Biochem. Ztschr. 21. 523; C. 1909. II. 2170) aus Ahornblättern von der Ernte 1907 hatte 74,7% C, 8,77% H und 5,5% N, von der Ernte 1909 75,78% C, 9,34% H, 5,93% N und 2,67–2,80% Methoxyl. Das Spektrum wird angegeben. Das Rohchlorophyllan der Ahornblätter besteht zu etwa 63% aus Chlorophyllan, zu 37% aus Allochlorophyllan. Chlorophyllane einer und derselben Pflanzenart können nach spektrocolumetrischen Daten in gewissen Grenzen variieren. (Biochem. Ztschr. 27. 246–60. 8/8. [10/6.]) BLOCH.

L. Marchlewski, *Studien in der Chlorophyllgruppe*. VIII. Mitteilung. H. Malarski und L. Marchlewski, *Über die Bildung des Phylloataonins aus Chlorophyllan*. (Vorläufige Mitteilung.) Die Chlorophyllansäure (Phytochlorine nach WILLSTÄTTER und MIEG) enthält zweifelsohne einen Körper, der sich genau wie Allophyllotaonin verhält. Dies spricht für die Möglichkeit der Phylloataoninbildg. aus Phyllocyanin nach E. SCHUNCK. Sie ist (vgl. vorsteh. Referat) in 1%-ig. HCl l., die Lsg. gibt den Farbstoff nach dem Verd. mit 2 Mol. W. leicht an Ä. mit grüner Farbe ab. Der äth. Lsg. kann er durch 1%-ig. HCl wieder entzogen werden. Das Spektrum des durch 18%-ig. HCl entzogenen Anteils der Chlorophyllansäure in Chlf. stimmt überein mit dem des *Allophyllotaonins*. Unter dem Einfluß von Alkalien geht der Körper in einen weit basischeren über, welche der äth. Lsg. schon von 4%-ig. HCl entzogen wird u. ein *Phylloataoninspektrum* zeigt. Bei 110° getrocknet, geht dieses wieder in ein schwach basisches Prod. über, welches das *Allophyllotaoninspektrum* zeigt. (Biochem. Ztschr. 28. 48–52. 10/9. [11/7.]) BLOCH.

Eric Gordon Davis und Samuel Smiles, *Neue Synthesen von Thioxanthon und seinen Derivaten*. Gelegentlich von Unterss. über die Oxydationsprodd. von Thioxanthen gelangten die Vff. zu einer neuen Synthese von Thioxanthonderivaten mit Hilfe der Methode von SMILES u. LE ROSSIGNOL (Journ. Chem. Soc. London 89. 700; C. 1906. II. 112). Durch Kondensation von o-Carboxybenzolsulfinsäure (I.) mit aromatischen KW-stoffen in Ggw. von h. konz. H_2SO_4 entstehen sofort Thioxanthane, z. B. mit Benzol die Verb. (II.). Die Ausbeute beträgt nur 60%. Da höchstwahrscheinlich das als Zwischenprod. entstehende Sulfoxyd auf Kosten eines Teiles der unverbundenen Sulfinsäure reduziert wird, wobei aus der Sulfinsäure Sulfo-säure wird, welche sich der weiteren Kondensation entzieht. — Eine Methode, welche 90% der theoretischen Ausbeute liefert, beruht auf der bekannten Oxydation der Mercaptane durch konz. H_2SO_4 . Nimmt man z. B. die Oxydation von o-Thiolbenzoesäure (III.) mit h. konz. H_2SO_4 in Ggw. von Benzol vor, so entsteht Thioxanthon (IV.) (vgl. oben). Die Methode ist allgemeiner Anwendung fähig und liefert mit den einfachen Benzolderivaten die entsprechenden Thioxanthane. Bei Naphthalinderivaten geht indes die Rk. um eine Stufe weiter, es reagieren 2 Mol. Thiolbenzoesäure mit 1 Mol. *Naphthalin* und neben dem Naphthothioxanthon entsteht das Bisthioxanthon (V.). Da bei Bzl. und seinen Derivaten die B. von Bisthioxanthonen nicht beobachtet worden ist, so ist anzunehmen, daß in den Naphthalinverb. die Thioxanthongruppe an verschiedenen Ringsystemen hängen.





Bezüglich des Mechanismus der Rk. nehmen die Vff. an, daß nicht eine Oxydation des Mercaptans zum Disulfid erfolgt, da aus der Thiolbenzoesäure nur wenig Dithiosalicylsäure, $(\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S})_2$, gebildet wird, und da eine Wegoxydation des H aus aromatischen Verbb. durch konz. H_2SO_4 bei 20°, bei welcher Temp. die Rk. schon verläuft, nicht gut anzunehmen ist. Dagegen nehmen sie an, daß die Mercaptane durch H_2SO_4 zuerst zu unbeständigen Sulfoxylsäuren, z. B. $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{S} \cdot \text{OH}$, oxydiert werden, und daß diese sich mit dem aromatischen Komplex oder einem zweiten Molekül Mercaptan zum Thioxanthon, bezw. Disulfid kondensieren. Nach SMILES u. LE ROSSIGNOL (vgl. Journ. Chem. Soc. London 93. 745; C. 1908. II. 237) verhält sich das an teilweise oxydierten S gebundene Hydroxyl in dieser Weise. — Die Stellung der Substituenten, in den aromatischen Kernen der nachfolgend beschriebenen Verbb., ist unbestimmt.

Experimentelles. *m*-Carboxybenzolsulfinsäure, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{S}$; aus dem Dichlorid der *m*-Carboxybenzolsulfosäure und Na_2SO_3 in stets alkal. Lsg.; Krystalle (aus h. W.); F. 195—200°; l. in k. W. und den meisten organischen Lösungsmitteln; gibt mit Phenetol in konz. H_2SO_4 eine blaue Färbung; gibt mit NaNO_2 u. verd. H_2SO_4 Dicarboxybenzolsulfohydroximsäure, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_9\text{NS}_2$; farblose Prismen (aus W. + etwas HNO_3); l. in h. W. unter schwacher Zers.; wird durch k. Alkali in die Komponenten gespalten. — *o*-Carboxybenzolsulfinsäure (I.); aus dem Dichlorid der *o*-Carboxybenzolsulfosäure durch Reduktion wie bei der *m*-Verb.; färbt sich bei etwa 200° gelb und schmilzt nicht unter 270°; zeigt das Verhalten der Sulfinsäuren gegen Phenetol und Schwefelsäure. — Methylthioxanthon, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{OS}$ (VI.); entsteht aus *o*-Thiolbenzoesäure, Toluol und konz. H_2SO_4 ; hellgelbe, sll. Nadeln; F. 96—97°; sublimiert langsam bei 150°; wl. in Ä., unl. in W. — Aus Anisol entsteht Methoxythioxanthon, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$; gelbe Nadeln (aus Chlf.); F. 129°; die Lsg. in Eg. zeigt stark violette Fluorescenz. — Oxythioxanthon, $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (VII.); entsteht mit Phenol, wird aus dem Na-Salz durch CO_2 frei gemacht; gelbe, sll. Prismen (aus feuchtem Aceton) mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$; F. 214—215°; sll. in wss. NaOH mit oranger Färbung. — Naphthabisthioxanthon, $\text{C}_{24}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_2$ (V.); entsteht zuerst in anscheinend kolloidaler Lsg.; fast unl., mkr. Prismen (aus Aceton); schm. nicht unter 280°. In der Acetonmutterlauge findet sich Naphthathioxanthon, $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{OS}$; gelbe Prismen; F. 186°; l. in H_2SO_4 mit grüner Fluorescenz. — β -Aminonaphthathioxanthon, $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{ONS}$ (VIII.); aus *o*-Thiolbenzoesäure und β -Naphthylamin; senfgelbe Prismen (aus h. Chlf.); F. 213°. — Pt-Salz; hell lederfarbig; unl. in k. W. Nebenbei entsteht etwas Bisthioxanthon. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1290—99. Juli. Organ. Chem. Lab. Univ. Coll. London.)

BLOCH.

K. Gorter, Über Dioscorin. Aus den Knollen von *Dioscorea hirsuta* Bl. ist zuerst von BOORSMA und später von SCHUTTE (Dissertation, 1897) ein krystallisiertes Alkaloid, das Dioscorin, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, isoliert worden. Es schm. nach SCHUTTE bei 43,5° und ist eine einsäurige Base; sein Chlorhydrat, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, schm. wasserfrei bei 204°; das Pt-Salz, $(\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl})_2\text{PtCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, schm.

wasserfrei bei 199—200°; das Goldsalz, $C_{13}H_{19}O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$, bei 171°; das Pikrat bei 183—184°.

Im Anschluß an die Verss. von BOORSMA u. SCHUTTE wurden weitere Unterss. über das Dioscorin ausgeführt. Die Isolierung der Base geschah durch Extraktion der Knollen von Dioscorea mit 96%_{ig.}, schwach mit Essigsäure angesäuertem A., Eindampfen des Extraktes, Auflösen in W., Zusatz von Soda u. Ausschütteln mit Chlf. Die Base läßt sich im Vakuum unverändert destillieren. — Bromhydrat, $C_{13}H_{19}O_2N \cdot HBr$, weiße Krystalle aus A., F. 213—214°. — Oxalat, $(C_{13}H_{19}O_2N)_2 C_2H_2O_4 + 2H_2O$, weiße Prismen, F. 69,5—70,5°. — Jodmethylat, $C_{13}H_{19}O_2N \cdot CH_3J$, Krystalle, F. 213°. — Au-Salz des Chlormethylats, $C_{13}H_{19}O_2N \cdot CH_3Cl \cdot AuCl_3$, gelbe Blättchen aus h. W., F. 188°. — Pt-Salz des Chlormethylats, orangegelbe Büschel, F. 218° unter Zers. — Gegen Essigsäureanhydrid zeigt sich Dioscorin indifferent; es ist als eine tertiäre Base anzusprechen und enthält keine OH-Gruppe. Beim Erwärmen mit verd. KOH wird es in ein K-Salz verwandelt, das beim Erwärmen mit HCl wieder in Dioscorin übergeht. Aus diesem Vers. muß man schließen, daß Dioscorin ein γ -Lacton ist. Beim Erhitzen mit konz. KOH auf 200—250° in Ggw. von Luft spaltet Dioscorin Methylamin ab; Dioscorinjodmethylat gibt unter den gleichen Bedingungen Dimethylamin. Daneben bildet sich ein phenolartiger Körper. Eine saure $KMnO_4$ -Lsg. wird von Dioscorin sofort entfärbt. — Bis auf weiteres kann man dem Dioscorin eine der nebenstehenden Formel ähnliche Konfiguration zuschreiben. (Ann. du Jardin Botanique de Buitenzorg. 2. Serie. Suppl. III. [1909.] 385—92. Sep. v. Vf.)

HENLE.

Physiologische Chemie.

Ludwig Pincussohn, *Physiologische Chemie*. Bericht über Fortschritte von Oktober 1909 bis März 1910. (Fortschr. d. Chemie, Physik. u. phys. Chemie 2. 391—400. 15/8.)

BLOCH.

H. Hérissey, *Darstellung des wahren Arbutins*. (Vgl. BOURQUELOT u. FICHTENHOLZ, S. 746.) Vf. beobachtete, daß aus den alkoh. Lsgg. des käuflichen Arbutins, welches bekanntlich ein Gemisch von Arbutin und Methyларbutin ist, das wahre Arbutin durch KOH gefällt wird. Zur Isolierung des letzteren löst man 15 g käufliches Arbutin k. in 500 cem 95%_{ig.} A. und gibt eine k., klare Lsg. von 10 g KOH in 125 cem 95%_{ig.} A. hinzu, worauf ein weißer sirupöser (im Laufe der Zeit in eine weiße Krystallmasse übergehender) Nd. entsteht. Sobald sich die überstehende Fl. geklärt hat, gießt man dieselbe ab, wäscht den Nd. mit 20 cem A., dekantiert auch diesen, löst den Nd. bei Wasserbadtemp. in einem Gemisch aus 75 cem 95%_{ig.} A. und 7 cem Eg., setzt 5 g $CaCO_3$ hinzu und destilliert den A. ab. Man behandelt den Rückstand nacheinander mit 100, 50 u. 50 cem h. W., filtriert, gibt zum Filtrat 2 g $CaCO_3$, dampft im Vakuum zur Trockne und erschöpft den Rückstand wiederholt mit 500 cem h., feuchtem Essigester. Farblose, prismatische Nadeln aus feuchtem Essigester, Zus. $C_{12}H_{18}O_7 + H_2O$, $[\alpha]_D = -59^{\circ} 83'$ ($p = 0,7973$), des wasserfreien Prod. = $-63^{\circ} 45'$, reduziert FEHLINGSCHE Lsg. nicht, wird durch Emulsin in Hydrochinon und d-Glucose gespalten, gleicht im übrigen dem aus den Blättern des Birnbaums extrahierten Prod. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 444—47. [8/8.*]; Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 248—53. 16/9.) DÜSTERB.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Über die Gegenwart von Gentiopikrin in den Wurzeln und beblätterten Stengeln von Gentiana Pneumonanthe L.* (Vgl. C. r. d.

l'Acad. des sciences 150. 114; C. 1910. I. 1034.) Vf. isolierten aus den Wurzeln und dem blühenden Kraut von *Gentiana Pneumonanthe* Gentiopikrin in krystallinischer Form. Die Wurzeln enthalten annähernd ebensoviel Glucosid, wie diejenigen von *Gentiana flava*, während das Kraut weit ärmer an Gentiopikrin ist. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 149—53. 16/8.) DÜSTERBEHN.

Marc Bridel, *Vorläufige Mitteilung über ein aus dem Sumpfklee (Menyanthes trifoliata L.) isoliertes, neues, durch Emulsin spaltbares Glucosid.* Vf. hat aus der blühenden Pflanze ein neues, von ihm *Meliatin* genanntes Glucosid in ziemlicher Menge isoliert, welches aus absol. A. wasserfrei krystallisiert; F. 217°, korr. 222°, auf dem MAQUENNESchen Block 223°, $[\alpha]_D = -81^\circ 94'$ ($c = 1,5660$), reduziert FEHLINGsche Lsg. nicht, spaltet unter dem Einfluß von Emulsin reduzierenden Zucker ab, wobei sich die Fl. trübt und grünlichblau färbt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 165—67. 16/8. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

Giovanni Sani, *Chemisch-physiologische Untersuchungen über die Knöllchen von Vicia Faba.* Vorläufige Mitteilung. Vf. fand bei:

Vicia Faba	in Knöllchen	Wurzeln	Stengeln	Blättern
Feuchtigkeit	83,12	87,49	90,55	87,05
Gesamt-N	0,965	0,2987	0,1635	0,707
			0,065	0,7995.

Der Nichtprotein-N in den Knöllchen betrug 0,033%. Von Hydrolyseprodd. des Proteins ließen sich *l-Asparagin*, $C_4H_8O_3N_2, H_2O$, u. *Glykokoll*, $C_2H_5O_2N$, nachweisen, ferner scheint *Phenylalanin* vorhanden zu sein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 207—11. 21/8.* Perugia. Agrikulturchem. Lab. des Kgl. höheren Landw.-Inst.) ROTH-Cöthen.

L. Fondard und **F. Gauthié**, *Über die Zusammensetzung der weich- und rauhstieligen Nelken.* Um festzustellen, wodurch die Verschiedenheit der weichstieligen französischen u. der rauhstieligen amerikanischen Pflanzen bedingt ist, wird die Zus. der Blätter und der blattlosen Stiele untersucht. Während die Blätter der beiden Kategorien keine charakteristischen Unterschiede (K-Gehalt bei den rauhstieligen etwas größer, Ca- u. Phosphorsäuregehalt etwas kleiner) zeigen, besitzen die rauhstieligen einen höheren Gehalt an Trockensubstanzen, — Phosphorsäure und Kali und einen geringeren Kalkgehalt. Die amerikanischen rauhstieligen Nelken haben demnach ein größeres Absorptionsvermögen für Nährstoffe. Vf. empfiehlt eine geeignete Wahl u. Zus. der Düngemittel zur Erzielung passender Varietäten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 502—3. [22/8.*]) GUGGENHEIM.

C. Ravenna und **O. Montanari**, *Über den Ursprung und die physiologische Funktion der Pentosane in den Pflanzen.* Erneute Verss. mit *Vicia Faba minor* bestätigten die früheren Ergebnisse (vgl. RAVENNA und CERESER, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 177; C. 1909. II. 1756). Vf. beobachteten an der Pflanze während des Tages eine Tendenz zur Zunahme an dem absoluten Gehalt an Pentosanen, während der Nacht dagegen eine Abnahme. Die den Blättern dargereichten Zucker (*Glucose*, *Fructose* und *Saccharose*) bewirken bemerkenswerte Zunahmen an dem Gehalt an Pentosanen. Ausschluß der Chlorophylltätigkeit und Abwesenheit von kohlenstoffhaltigen Nährsubstanzen bedingen Abnahme an Pentosangehalt. Die Pentosane entstehen nach diesen Unterss. offenbar aus den Zuckerarten und haben außer anderen Funktionen auch die, als Reservematerial

zu dienen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 202—7. 21/8.* Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Henry E. Armstrong und E. Frankland Armstrong, *Der Ursprung osmotischer Wirkungen. III. Die Funktion von Hormonen bei der Erregung enzymatischer Änderungen in Beziehung zur Narkose, und die Erscheinungen degenerativer und regenerativer Änderung in lebenden Strukturen.* (Forts. von Proc. Royal Soc. London, Serie B. 81. 94; C. 1909. I. 1767.) Kirschlorbeerblätter (*Prunus laurocerasus*), Leinsämlinge (*Linum usitatissimum*) u. Johannisbeerblätter (*Ribes rubrum*) wurden in geschlossenen Gläsern in Ggw. von Pikratpapier (MIRANDE, C. r. l. Acad. des sciences 149. 140; C. 1909. II. 837) bei gewöhnlicher Temp. u. bei 37° der Einw. verschiedener anästhetischer Mittel (Dämpfe) ausgesetzt, und es wurde die Geschwindigkeit der HCN-Entw. beobachtet. Als außerordentlich aktiv in der Beförderung der HCN-Entw. erwiesen sich NH_3 , CS_2 , CHCl_3 , Toluol, Äther, Amylalkohol, Äthylalkohol, Amylacetat, Äthylacetat; mäßig wirksam zeigten sich Benzol, Naphthalin, Thymol, Essigsäure; nur schwach aktiv waren CO_2 , Benzaldehyd, Limonen. Ähnliche Verss. wurden — meist bei 37° — mit wss. Lsgg. verschiedener Salze, SS. und anderer Substanzen (Glycerin, Zucker, Amygdalin, Vanillin etc.) angestellt. Die Verss. lehren, daß alle diejenigen Substanzen die HCN-Entw. aus blausäurehaltigen Pflanzen beschleunigen, welche imstande sind, die Zellmembranen zu durchdringen und in die Zirkulation zu gelangen.

Es wird vorgeschlagen, als *Hormone* alle diejenigen Krystalloide zu bezeichnen, die imstande sind, Differentialepten, wie sie im Lorbeerblatt auftreten, zu durchdringen und enzymatische Tätigkeit in der Zelle anzuregen. Die Freimachung von HCN aus Lorbeerblättern durch neutrale, als Dämpfe eintretende Substanzen dürfte in erster Linie darauf beruhen, daß diese Substanzen Änderungen in der Konzentration der Fil. im Blatte verursachen, und daß dadurch das Glucosid in wirksamer Weise mit dem die Hydrolyse bewirkenden Enzym in Berührung gebracht wird. Bei längerer Dauer der Einw. muß naturgemäß eine Schädigung und der Tod des Blattes eintreten. — Wurden Blätter längere Zeit (18—72 Stdn.) in destilliertes W. oder in W. gelegt, das CHCl_3 , CO_2 , NaF, NaCl oder Steinkohlengas enthielt, dann zwischen Filtrierpapier getrocknet und gewogen, so zeigte sich, daß nur dann größere Mengen H_2O in das Blatt eingetreten waren, wenn aktive Substanzen (CHCl_3 , CO_2 , NaF) zugegen gewesen waren. Die gleichen Substanzen erhöhten die Menge des aus den Blättern durch Extraktion mit h. W. zu gewinnenden reduzierenden Zuckers. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 588—602. 9/9. [2/6.*])

HENLE.

C. Jouan und A. Staub, *Gegenwart des hämolytischen und baktericiden Alexins im Vogelplasma.* Hühner- u. Gänseplasma, das durch sehr rasches Abzentrifugieren von den Blutkörperchen absolut beständig (in einem Monat nicht koagulierend) erhalten wurde, besitzt ebensoviel *Alexin* oder *Komplement* als das Serum vom Blute desselben Aderlasses. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 452—53. [8/8.*])

GUGGENHEIM.

A. Biedl und R. Kraus, *Über die Giftigkeit heterologer Sera und Kriterien der Anaphylaxie.* Weder das sogen. Anaphylaxietoxin FRIEDBERGERS, noch die Gifte des frischen Rinder-, Menschenserums und Kaninchenhammelsekrets erzeugen Anaphylaxie. Aus ungiftigem Serum (Pferdeserum) läßt sich nach der Methode FRIEDBERGERS kein Anaphylatoxin gewinnen. Das ungiftig gewordene Rindersekret liefert kein Anaphylatoxin. Die Giftigkeit dieser Sera beruht auf einer Alteration der Gerinnungsfähigkeit des Blutes, Verklumpung roter Blutkörperchen und auf Thrombenbildungen in den Lungengefäßen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch.

u. experim. Therap. I. Tl. 7. 408—13. 21/9. [22/6.] Wien. Inst. f. allgem. u. experim. Pathol. u. Staatl. serotherapeut. Inst.) PROSKAUER.

W. P. Dunbar, *Über das serobiologische Verhalten der Geschlechtszellen. II. Mitteilung.* (I. Mitteilung: Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 4. 740; C. 1910. I. 1150.) Die Organspezifität des Rogen-, Sperma-, Blut-, Fleisch- u. Linseneiweißes läßt sich unter Umständen auch mit Hilfe der anaphylaktischen Methode nachweisen, jedoch führt dieses Verf. nicht zu sicheren Ergebnissen, auch ist sie nicht so empfindlich wie die Komplementablenkungsmethode. Im Organismus des sensibilisierten Meerschweinchens scheint ein Abbau der genannten Antigene einzutreten, unter dem die artspezifischen Rkk. nicht leiden, vielmehr neben den organspezifischen Rkk. hervortreten. *Forelleneier* reagieren kurz nach der Befruchtung nur auf Forelleneiereiweiß. Nach längerer Bebrütung tritt neben diesem zuerst die Blutrk. auf, erst später die übrigen organspezifischen Rkk. Bei den ausgeschlüpften Fischen herrscht die Eiereiweißrk. vor, solange noch Spuren des Dottersackes sichtbar sind. Von Kaninchen gewonnenes Roggenpollenimmunserum gibt, entgegen den Behauptungen von MAGNUS und FRIEDENTHAL, keine Präcipitation mit Roggenpolleneiweiß, jedoch präcipitiert das Blutserum von Heufieberpatienten mit Roggenpolleneiweiß, nicht aber das Blutserum von normalen Personen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 454—97. 21/9. [25/6.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) PROSKAUER.

Leonor Michaelis und Peter Skwirsky, *Die Empfindlichkeit des Komplementes gegen Fermente.* Im klaren wss. Extrakt des Pankreatinpulvers befindet sich ein vom lipolytischen völlig freies proteolytisches Enzym. Das von Vff. verwendete *Steapsin* GRÜBLER besaß keine lipolytische, dagegen stark proteolytische Wrkg. Das *Pankreatinpulver* (*Rhenania*) besitzt sowohl proteo-, wie lipolytische Eigenschaften. Sowohl durch Einw. des Steapsins, wie durch das Pankreasfiltrat wird die Hämolyse mittels Komplement und Amboceptor gehemmt. Diese Hemmung resultiert aus der Einw. der erwähnten Enzyme auf das Komplement. Sowohl das „Mittelstück“, wie das „Endstück“ des Komplementes werden durch rein proteolytische Enzyme angegriffen. Damit läßt sich der Eiweißcharakter beider Komplementsbestandteile erweisen. Es bleibt aber die Frage offen, ob außer dem Eiweißkörper noch eine chemisch anders geartete Komponente an der Komplementwrkg. beteiligt ist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 497 bis 506. 21/9. [25/6.] Berlin. Bakter. Lab. d. Städt. Krankenh. „Am Urban.“) PROSKAUER.

A. H. Koelker, *Das Studium von Enzymen mittels synthetischer Polypeptide.* (Vgl. S. 987.) Unter Zuhilfenahme der optischen Methode bei Verwendung von rac. Alanylglycin wurde versucht, das aktive Enzym des Hefepreßsafts zu isolieren. Eine Behandlung des Hefepreßsafts mit absol. A., wodurch das aktive Prinzip ausgefällt wurde, erwies sich als unzureichend; das Enzym wurde offenbar durch die Ausfällung mit A. geschädigt. Dagegen zeigte sich, daß es möglich ist, eine von den meisten im Hefepreßsaft enthaltenen festen Körpern befreite Enzym-lsg. dadurch zu erhalten, daß man den Hefepreßsaft längere Zeit der Dialyse durch Pergament unterwirft; das Enzym hat die Eigenschaft, durch Pergament zu dialysieren. Die so erhaltene Lsg. läßt sich im Vakuum bei 15° zur Trockne eindampfen, ohne daß das Enzym an Wirksamkeit einbüßt, und der Rückstand löst sich in W. wieder klar auf. — Ließ man eine undialysierte Enzym-lsg. 13 Tage lang bei 37° stehen, so erwies sich das Enzym noch als wirksam; durch 6 Minuten langes Erhitzen der Enzym-lsg. auf 75° wurde es dagegen vollständig zerstört. — NaCl hatte keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit der durch das Enzym bewirkten Hydro-

lyse; dagegen zeigte CaCl_2 die Fähigkeit, in 0,1%ig. Lsg. die Geschwindigkeit der Hydrolyse etwas zu erhöhen und in 1%ig. Lsg. sie beträchtlich herabzusetzen. (Journ. of Biol. Chem. 8. 145—75. Aug. JOHNS HOPKINS University.) HENLE.

Franz Frank und **Alfred Schittenhelm**, *Vorkommen und Nachweis von Trypsin und Erepsin im Magendarmkanal*. Bei Anwendung der verschiedenen, zum Nachweis peptolytischer Fermente dienenden Methoden gelang es, in den Faeces unter gewöhnlichen Umständen *Erepsin* neben kleinen Mengen von Trypsin nachzuweisen. Durch Verabreichung von Abführmitteln wird ein trypsinreicher Stuhl erhalten. Das bakterienfreie Meconium zeigt dieselben Fermentverhältnisse wie die Faeces. Bei fehlender Pankreassekretion scheint eine vicariierende Hypersekretion von Erepsin im Darm stattzufinden. — Im Magen findet sich nach dem Ölfrühstück hauptsächlich *Trypsin*, während Erepsin höchstens in ganz geringer Menge vorkommt. — Vf. betont die Notwendigkeit einer differentialdiagnostischen Anwendung der verschiedenen Methoden zum Fermentnachweis, speziell die Verwendung charakterisierter Polypeptide. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 237—54. 29/7. Erlangen. Lab. d. med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Oscar Gros, *Über den Einfluß der Milz auf die Magenverdauung*. (Zugleich ein Beitrag zur Methodik der Pepsinuntersuchung.) Der von TARULLI u. PASCUCCI (vgl. LUCIANI, Physiologie des Menschen Bd. II. Jena 1906) an Tieren festgestellte *Einfluß der Milz auf die Magenverdauung* zeigte sich beim Menschen durch ein fast vollkommenes Versiegen der *Pepsinsekretion* in einem Fall von Milzexstirpation. Die Sekretion erreicht stetig und langsam wieder die n. Höhe. Gleichzeitig wurde eine Lymphocytose beobachtet, die in demselben Verhältnis, wie die Pepsinsekretion steigt, zur Norm abfällt. — Zur Unters. der Pepsinverdauung modifizierte Vf. seine früher (Berl. klin. Wechschr. 45. 643; C. 1908. I. 1588) beschriebene Methode derart, daß zur Feststellung der Verdauungsgrenze die verdauten Caseinsgg. alkal. gemacht wurden, worauf eine nach dem Ansäuern mit 10%ig. Essigsäure auftretende Trübung der vorher ganz klaren Lsg. auf unvollständige Verdauung deutet. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 169—80. 29/7. Greifswald. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Emil Aberdalden und **Peter Rona**, *Weiterer Beitrag zur Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus*. 15. Mitteilung. Eine Anzahl durch kombinierte Verdauung von Proteinen (speziell von Fleisch) mit Pepsinsalzsäure, Trypsin und Erepsin gewonnene Verdauungsprodd. erwiesen sich, mittels der „Formolmethode“ untersucht, als vollständig, bis zu den Aminosäuren, abgebaut. (Ztschr. f. physiol. Ch. 67. 405—11. 15/8. [13/6.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule u. physiol.-chem. Abt. d. Urban-Krankenhauses.) RONA.

Julius Pohl, *Experimenteller Beitrag zum Oxalsäurestoffwechsel*. Bemerkungen zur gleichlautenden Arbeit Dr. W. TOMASZEWSKIS (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 215; C. 1910. I. 41). Diesem Autor gegenüber vertritt Vf. die Ansicht, daß Substanzen, die intermediär *Oxalsäure* bilden, durch den Harn unverbrannt ausgeschieden werden. Hierfür spricht auch das Verhalten subcutan injizierter *Parabansäure*. Ein Teil derselben tritt unverändert in den Harn über, der fehlende wird als Oxalat ausgeschieden. Die Best. beruht auf der Fällbarkeit der freien Oxalsäure mit neutralem Pb-Acetat in schwachsaurer oder neutraler Lsg., bezw. auf der Unfällbarkeit der Parabansäure unter denselben Bedingungen. In einem Teil des Harns wurde die Gesamtsumme der Oxalate nach Aufkochen mit NH_3 bestimmt, in einem andern Teil die nach Ausfällen mit neutralem Pb-Acetat ver-

bleibende Parabansäure-Oxalsäure. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 308—11. 27/9. Prag. Pharmakol. Inst. der deutschen Univ.) GUGGENHEIM.

A. Carrel, G. M. Meyer und P. A. Levene, *Der Einfluß der Entfernung von Teilen des Gastrointestinaltrakts auf den Charakter des Stickstoffstoffwechsels*. Teil III. *Die Entfernung des Magens*. (Vgl. Amer. Journ. Physiol. 25. 231. 439; C. 1910. I. 554. 1625.) Zwei Hunden wurde der Magen extirpiert; nachdem sie sich von der Operation erholt hatten, wurde ihnen eine wechselnde Mengen N enthaltende Diät verabreicht, und es wurde der N-Gehalt der Nahrung, des Harns und der Faeces quantitativ bestimmt. Es zeigte sich, daß die Tiere imstande waren, ihr N-Gleichgewicht aufrecht zu erhalten; dagegen scheint eine Retention von überschüssig zugeführtem N nach Entfernung des Magens nicht mehr stattzufinden. (Amer. Journ. Physiol. 26. 369—80. 1/9. New York. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.)

HENLE.

D. E. Jackson und F. C. Mann, *Die pharmakologische Wirkung von Uran*. Es wurde der Einfluß intravenöser Injektionen von Na-U-Tartrat bei Hunden auf Lymphsekretion, Zirkulation u. Respiration untersucht. Eine Zunahme der Lymphsekretion war nicht festzustellen. Der Blutdruck ist unter der Einw. des U etwas gesteigert; ebenso die Geschwindigkeit und Tiefe der Respiration. — Ferner wurde die Einw. von U-Salzen auf Hundeblood untersucht. Bekanntlich wird die Koagulation des Bluts durch U-Salze verhindert. Es scheint dies darauf zu beruhen, daß U mit einem oder mehreren der für die Gerinnung des Blutes erforderlichen Proteinelemente eine Verb. eingeht; denn Blut, das mit Na-U-Tartrat versetzt ist, läßt sich weder durch Thrombokinase, noch durch Fibrinferment, noch durch CaCl_2 zum Gerinnen bringen; ebensowenig gelingt dies durch Ausfällung des U mit Na_2HPO_4 . Die B. einer chemischen Verb. zwischen U und Hämoglobin ließ sich spektroskopisch oder photographisch nicht nachweisen. Das Spektrum einer Methämoglobinlg. wird durch Zusatz von Na-U-Tartrat nicht verändert. Die B. des blauen Oxydationsprod. aus Guajactinktur durch die Oxydationsfermente eines wss. Extrakts von Kartoffelschalen wird durch U-Salze nicht gehindert; ebensowenig beeinflussen U-Salze die Gasentw. aus Blut und H_2O_2 . — Zwischen den pharmakologischen Wrkkg. des Urans und denen der Cyanide bestehen demnach beträchtliche Unterschiede. (Amer. Journ. Physiol. 26. 381—95. 1/9. Indiana Univ.)

HENLE.

J. Gautrelet, *Über die physiologische Wirkung der im Weißwein enthaltenen schwefeligen Säure*. Unters., welche an Menschen und Tieren ein bis zwei Monate lang angestellt wurden, ergaben, daß ein Gehalt an SO_2 im Wein von 8 mg beim Hund und bis zu 650 mg beim Menschen keins der Symptome hervorgerufen hat, deren die schwefelige S. von manchen Beobachtern angeschuldigt wird. Man hat sich von der Unschädlichkeit der SO_2 in Weißweinen überzeugt, welche 400 mg Total- SO_2 im l und davon 100 mg freie S. enthielten. Die Vers. rechtfertigen also die alte Behandlung von Weißweinen mit schwefeliger S. (Ann. des Falsifications 3. 226—35. Juni. Trav. de la Commission des Syndicats de la Propriété et du Commerce de la Gironde.)

BLOCH.

Raoul Bayeux, *Auf dem Mont Blanc im Jahre 1909 ausgeführte Versuche über die Veränderungen der Glucämie und der Glucolyse des Blutes in sehr großer Höhe*. Die Vergleichung der auf dem Mont Blanc, in Chamonix und in Paris an Kaninchen ausgeführten Bestst. ergibt für den Zuckergehalt und für die glycolytische Kraft des Blutes eine Verminderung in der Höhe und eine Zunahme in der Tiefe. Die Tiere überleben eine Abnahme der hämatischen Glucolyse von 60% nicht. Die erwähnten Veränderungen sind nicht synchron mit den früher

(C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1691; C. 1909. II. 1000) beobachteten Temperaturschwankungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 449—51. [8/8.*.]

GUGGENHEIM.

Lafayette B. Mendel und **Israel S. Kleiner**, *Das Schicksal von Saccharose bei Tieren nach parenteraler Einführung*. Wurde Hunden oder Katzen intraperitoneal oder subcutan Saccharose zugeführt, so wurde in der Regel mehr als 65%, aber niemals die Gesamtmenge, im Harn wieder ausgeschieden; zuweilen fand sich auch eine reduzierende Substanz im Harn vor. Was aus der im Harn nicht zur Ausscheidung gelangenden Saccharose wird, ließ sich nicht feststellen; eine Sucrase war im Blut der Tiere, auch während der Periode der Zuckeraufnahme, nicht enthalten. (Amer. Journ. Physiol. 26. 396—406. 1/9. New Haven, Connecticut. YALE Univ.)

HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Alfredo Pagniello, *Die Unwirksamkeit des Salols beim Gebrauch für Zähne und Mund*. Vf. untersuchte die ausgespuckten Spülflüssigkeiten nach Gebrauch von Salol in verschiedenen Anwendungsformen auf Phenol und Salicylsäure. Nur bei einem seifenhaltigen Präparat waren diese Stoffe sehr schwach nachzuweisen, bei den anderen Präparaten dagegen nicht. Vf. schließt daraus, daß Salol als Mundantisepticum vollkommen unwirksam ist. (Boll. Chim. Farm. 49. 553—59. August. [April.] Venedig. Chem. Lab. d. Militärhauptspitals.)

HEIDUSCHKA.

A. Behre, *Ergebnisse einiger Stallproben in der Umgegend von Chemnitz*. Die zahlreichen Unterss. aus 14 Ställen, mit einem Bestande von 3—42 Kühen, ergaben zunächst, daß die in den einzelnen Ställen gewonnene Mischmilch eine vollwertige chemische Zus. besaß. Der Fettgehalt der Abendmilch lag meist über 3,50% und ging nie unter 3,00% herab, derjenige der Morgenmilch betrug meist über 3% und fiel nur in 3 Fällen (2,63, 2,70 und 2,74%) unter 2,80%. Die fettfreie Trockensubstanz ging bei Abendmilch nur in einem Falle (8,05), bei Morgenmilch aber in 3 Fällen (7,92, 8,03 und 8,14%) unter 8,25% herab. Die fettfreie Trockensubstanz der Einzelmilche zeigte in einzelnen Fällen große Gleichmäßigkeit, in den meisten aber große Schwankungen; sie fiel bis auf 7,40%. Es ist deshalb der fettfreien Trockensubstanz nicht so große Wichtigkeit, namentlich bei Beurteilung von Wasserzusätzen, beizumessen, wie dies vielfach geschieht. Im allgemeinen gehen der Gehalt an Fett und fettfreier Trockensubstanz parallel. Auch die D. des Serums zeigt weitgehende Schwankungen, sie fällt in Einzelfällen bis unter 1,0250. Die D. des Serums geht fast stets mit der fettfreien Trockensubstanz parallel, es ist ihr daher auch kein wesentlich größerer Wert beizumessen als letzterer. Größerer Wert dürfte der Asche des Milchserums oder besser wohl der Milchasse beizumessen sein. — Der Wert der Milch der erzgebirgischen Hörnerziege ist recht gering. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 394—407. Sept. [Mai.] Chemnitz. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.)

RÜHLE.

J. L. Sammis, *Die Bereitung von Käse aus Buttermilch*. Man erwärmt Buttermilch mit 0,5—0,6% Säuregehalt, wie sie beim Verbuttern von rohem oder pasteurisiertem Rahm gewonnen wird, in heizbaren Behältern unter Umrühren auf 25—26°, dann läßt man, während die Gefäße bedeckt gehalten werden, 1½—2 Stdn. lang ruhig stehen. In der Ruhe findet Koagulation statt, und es scheiden sich Kügelchen von Käse ab, die zu einer auf der Oberfläche schwimmenden bröcklichen M. zusammenehen, welche in dem Maße, wie die Molke austritt, innerhalb der nächsten

beiden Stunden zusammenschumpft und fester wird. Nach Verlauf der zwei Stunden wird die M. unter gelindem Rühren auf 38, 55, bezw. 60° erwärmt und dann ruhig absetzen gelassen; auf diese Weise erhält man ein auf Käsetuch leicht abtropfendes Prod., das, je höher die Temp. bei dem zweimaligen Erwärmen war, um so trockener nach dem Abtropfen ist. Erwärmt man nur 15 Minuten lang auf 38°, so resultiert der Buttermilchrahm mit etwa 82% Wassergehalt; bei einstündigem oder längerem Erwärmen auf 55° erhält man einen gut aussehenden Käse mit etwa 77% Wassergehalt, und wenn man 3 Stdn. lang auf 60° erwärmt, dann enthält der dem vorhergehenden sehr ähnlich aussehende Käse nur noch etwa 72% W. In einer Beziehung unterscheidet sich der Buttermilchkäse deutlich von dem aus abgerahmter Milch: er ist äußerst feinkörnig, so daß er sich mit W. zwischen den Fingern schnell zum Brei verreiben läßt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 142—43. April. [24/1.] Univ. of Wisconsin. Agricultural Experim. Stat.) HELLE.

Anton Burr, Untersuchungen von Caseinen und Quarg. I. Caseinuntersuchungen. Der Handelswert eines Caseins wird in erster Linie von einem möglichst hohen Gehalt an reinem Casein bedingt. Die Unters. erstreckt sich auf Feststellung des Gehaltes an Wasser, Fett nach dem von RATZLAFF (Arbeiten der Vers.-Stat. f. Molkereiwesen in Kiel, Heft IV, S. 32; s. auch Milch-Ztg. 32. 65; C. 1903. I. 604) verbesserten Verf. von SCHMIDT-BONDZYNSKI (C. 90. I. 447), Asche und freien Säuren. Säurecaseine sind schwer zu veraschen und enthalten wenig Asche, während Labcaseine leicht zu veraschen sind und beträchtlichen Gehalt an Asche besitzen. Unters. technischer Caseine sind noch nicht viele veröffentlicht worden (vgl. v. SOBBE, Milchwirtschaftl. Zentralblatt 5. 538; C. 1910. I. 571). Vf. gibt als Mittel der Unters. einiger solcher Caseine: W. 10,38%, Trockenmasse 89,62%, Fett 1,89%, Casein 79,45%, Asche 6,51%. Da die nähere Kenntnis der Zus. der als rein zu bezeichnenden Säurecaseine sehr erwünscht ist, weil vorgeschlagen wird, die Stärke des Labs an reinen Caseinkalklsgg. festzustellen, so hat Vf. verschiedene selbst dargestellte Säurecaseine untersucht. Bei vier reinen, guten Präparaten schwankte der Gehalt an W. zwischen 5,55 u. 8,65%, Trockenmasse 91,35 u. 94,45%, Fett 0,005 u. 0,075%, Asche 0%; der N-Gehalt der fett- und aschefreien Trockenmasse schwankte zwischen 15,58 und 15,63% und der Caseinfaktor zwischen 6,40 und 6,41. Die Zus. von vier selbst dargestellten Labcaseinen (Paracaseinen), die bei 99—102° getrocknet worden waren, betrug: W. 0,60—2,97%, Trockenmasse 97,03—99,40%, Fett 0,08 bis 0,55%, Asche 5,00—8,55%, der N-Gehalt der fett- u. aschefreien Trockenmasse 15,64—15,74%.

II. Quarguntersuchungen. Die Unters. wurden an Speisequarg ausgeführt, der durch gleichzeitige Einw. von Lab u. S. hergestellt wurde. Es betrug bei 15 Proben der Gehalt an:

Wasser	73,08—80,03%,	im Mittel 76,70%
Trockenmasse	19,97—26,92 „	„ „ 23,30 „
Fett	0,36— 1,10 „	„ „ 0,66 „
Asche	1,18— 2,18 „	„ „ 1,59 „

Quarg, der zur Sauermilchkäserei verwendet wird, soll höchstens 60—64% W. besitzen. Es konnte in Übereinstimmung mit HÖFT (Arbeiten der Vers.-Stat. f. Molkereiwesen in Kiel, Heft VI, S. 12; Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 293; C. 1908. II. 544) nachgewiesen werden, daß Labgerinnsel aschereicher als Säuregerinnsel ist. Durch einige weitere Verss. wurde gezeigt, daß der Milchzuckergehalt in einige Tage altem, durch Lab oder hauptsächlich durch Labwrkg. hergestellten Quargen ein ziemlich hoher sein kann (2,22—4,29% in Fettquarg mit 47,70—58,81% W. u.

22,35—36,03% Fett). Man kann somit an milchzuckerhaltige frische Quarge bei der Beurteilung nach dem Fettgehalte nicht dieselben hohen Anforderungen stellen, wie an reife Käse oder an angereifte, milchzuckerfreie Weichquarge. (Milch-wirtschaftl. Zentralblatt 6. 385—94. Sept. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.)
RÜHLE.

W. J. Baragiola, *Über den Einfluß einiger Kellerbehandlungsverfahren auf die Alkalität der Weinasche*. Referat und Kritik der von DE ASTIS veröffentlichten Arbeit (S. 587). Alle Schlußfolgerungen dieses Autors lassen sich zwanglos mit den Ergebnissen der Unterss. des Vfs. (Vf. und P. HUBER, Mitteilungen a. d. Gebiete d. Lebensmittelunters. u. Hyg., veröffentl. v. Schweiz. Ges.-Amt 1. 158) vereinbaren. Die Alkalitätszahl wird eben durch den Gehalt an Sulfaten, Chloriden und Phosphaten sehr beeinflußt. Daß durch Wasserzusatz, bezw. durch Gallisierung die Alkalitätszahl nicht verändert wird, hat schon SCHAFFER (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 12. 266; C. 1906. II. 1575) ausgesprochen. Die hohen Anforderungen, die DE ASTIS an die Gesamtalkalität besonders der Rotweine stellt, werden leider zu einer wesentlich strengeren Beurteilung der süditalienischen Weine nicht führen können, wenn man die vom Vf. festgestellte starke Beeinflussung der Alkalität durch geringfügige Umstände berücksichtigt. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 505—8. 13/8. [Juli.] Wädenswil. Chem. Abt. d. Versuchsanstalt.)
HEIDUSCHKA.

Medizinische Chemie.

Georg Peritz, *Zur Pathologie der Lipoide*. Der *Lecithingehalt des Serums* von Luetikern, Tabikern und Paralytikern ist in den meisten Fällen abnorm verändert. In dieser Tatsache sowie in den Arbeiten anderer Autoren sieht Vf. eine Stütze für seine Hypothese, welche annimmt, daß das *Lecithin* von den Luestoxinen gebunden wird, daß diese Bindung zu einer Ausschwemmung von Lecithin aus dem Organismus führt, woraus eine Lecithinverringering resultiert. Eine günstige Therapie der Tabes und der Paralyse hätte demnach eine Entfernung der Toxine und einen Ersatz des Lecithins zu bezwecken. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 255—78. 29/7. Berlin. II. med. Klinik der Charité.)
GUGGENHEIM.

V. Schlaepfer, *Das Sauerstoffbedürfnis der Gewebe bei der Entzündung und im Fieber*. Vf. bestimmt bei Entzündungen, bei thermischer Beeinflussung des Warmblüterorganismus, beim nervösen und klinischen Fieber, die *Reduktionsfähigkeit der Gewebe gegen reduzierbare Farbstoffe* (Neutralrot, Methylenblau) als Ausdruck der in den Geweben sich abspielenden Oxydationsvorgänge. Der normalen Körpertemp. des Warmblüters entspricht eine bestimmte normale Oxydationsintensität (pro kg Kaninchen werden 0,55 g Methylenblau und Neutralrot reduziert). Rascher Temperaturwechsel mit physikalischer Wärmeregulation ist hierauf ohne Einfluß. Bei langsamer Temperaturveränderung mittels chemischer Wärmeregulation wird diese Oxydation herabgesetzt. Bei erhöhter Temp. sinkt die Gewebeoxydation und umgekehrt. Bei einer Entzündung werden die Oxydationsvorgänge angeregt. Das dadurch gesteigerte O-Bedürfnis läßt sich nicht mehr sättigen, und es entsteht ein O-Defizit. Das Fieber ist eine allgemeine, entzündliche Reizung des Organismus. Wenn infolge des dadurch verursachten O-Defizits das Energiebedürfnis nicht mehr befriedigt werden kann, erfolgt durch chemische Wärmeregulation eine entsprechende Temperaturerhöhung. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 181—205. 29/7.)
GUGGENHEIM.

Adolf Oswald, *Über den Chemismus der Entzündung*. Bei der Besprechung verschiedener Arbeiten werden die bei der Entzündung auftretenden Permeabilitätsveränderungen auf Verschiebungen in den physikalisch-chemischen Membranfunktionen zurückgeführt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 226—36. 29/7. Zürich.)

GUGGENHEIM.

Oswald Baumgarten, *Weiteres zur Kenntnis des Diabetes mellitus*. Thymol, Citral, Glykol, Glykolsäure, Methylal, Acetal, d-Glucuronsäure, Önanthol und Diäthylmalonester werden vom Diabetiker im selben Maße wie vom Gesunden zerstört, bezw. umgewandelt. Diese Befunde stützen die Ansicht des Vf., daß der *Diabetes* in letzter Linie nicht auf einer Störung der Oxydationsvorgänge beruht. — Nach Eingabe von Citral konnte beim Diabetiker weder die beim Kaninchen gefundene (HILDEBRANDT, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 56. 410; C. 1907. II. 82) Säure $C_{10}H_{14}O_4$, noch die beim Hund beobachtete gepaarte Glucuronsäure nachgewiesen werden. — Nach Verabfolgung von Glykol erfolgt sowohl beim Gesunden wie beim Diabetiker eine vermehrte B. von Oxalsäure. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 8. 206—25. 29/7. Halle. Med. Klinik.)

GUGGENHEIM.

Clara Jacobson, *Die zur Erzeugung von Ammoniaktetanie erforderliche Ammoniakkonzentration im Blut von Hunden und Katzen*. Hunde und Katzen erhielten intravenös so viel 5—10%ig. NH_4 -Carbonatlsg., bis eben akute Symptome von NH_3 -Vergiftung auftraten; alsdann wurde der NH_3 -Gehalt des Blutes bestimmt u. verglichen mit dem des Blutes normaler u. schilddrüsenloser Tiere (vgl. Amer. Journ. Physiol. 25. 403; C. 1910. I. 1624). Es zeigte sich, daß die NH_3 -Konzentration des Blutes der in NH_3 -Tetanie befindlichen Tiere praktisch gleich war der NH_3 -Konzentration des Blutes der Tiere, die nach Entfernung der Schilddrüse die typischen Erregungs- und Depressionssymptome aufwiesen; man kann daher annehmen, daß für den Ausbruch dieser Symptome bei schilddrüsenlosen Tieren direkt der erhöhte NH_3 -Gehalt des Blutes verantwortlich ist. (Amer. Journ. Physiol. 26. 407—12. 1/9. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.)

HENLE.

J. Auer, *Die prophylaktische Wirkung von Atropin bei bevorstehender Anaphylaxis von Meerschweinchen*. Die Sterblichkeit von Meerschweinchen, die durch subcutane Injektion von Pferdeserum empfindlich gemacht waren, und denen sodann intravenös eine toxische Dosis Pferdeserum verabreicht wurde, ließ sich durch prophylaktische, subcutane oder intravenöse Injektion von *Atropinsulfat* von 75% auf 28% reduzieren. (Amer. Journ. Physiol. 26. 439—52. 1/9. ROCKEFELLER Inst.)

HENLE.

Pharmazeutische Chemie.

H. A. B. Dunning, *Lösung von Quecksilberjodid in Öl*. Vf. untersuchte Lsgg. von rotem Quecksilberjodid in Olivenöl, Öl von süßen Mandeln, Baumwollsaatöl, Sesamöl, Bibergeilöl u. Petroleumöl und gibt Vorschriften zur Darst. von solchen Lsgg., die zur subcutanen Injektion bei Syphilis verwendet werden sollen. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 341. 10/9.)

KEMPE.

Linke, *Über „Ersatzpräparate“ im allgemeinen und die des Tannalbins im besonderen*. Nach näheren Ausführungen über die hohe Besteuerung durch den Wortschutz auf Arzneimittel teilt Vf. seine Untersuchungsergebnisse über Tannalbin und seine Ersatzpräparate mit. Mit nur einer Ausnahme wurde die Erfahrung gemacht, daß die Dehydratation und damit Widerstandsfähigkeit gegen den künstlichen Magensaft bei den Ersatzpräparaten bei weitem höher als beim Tannalbin

getrieben ist. Aber nicht nur bei der sauren Digestion, sondern auch bei der von SCHEMIDT (Pharmaceutisch Weekblad 1897. Nr. 12) als weiteres Kriterium der Wertigkeit des Tannalbins empfohlenen alkal. Digestion zeigten Tannalbin und Tanninum albuminatum Hageda ein, wenn auch nicht so erheblich wie bei der sauren, voneinander abweichendes Verhalten. Qualitativ bestehen 2 wesentliche Verschiedenheiten: 1. Die Farbe der Präparate: Tannalbin Knoll (I) ist gelbbräunlich, Tanninum albuminatum Hageda (II) ist mehr grau; 2. gab das Tannalbin, beim Auskochen mit W. (1 = 5) filtriert, abgekühlt und mit Eiweißlg. versetzt, eine um das Mehrfache stärkere, dicke, milchige Färbung als Tanninum albuminatum. Die quantitative Prüfung ergab, in % auf die bei 100—103° getrockneten Präparate berechnet, folgendes: Feuchtigkeit I. 7,86, II. 6,92. Asche 0,738, 0,408. Üngel. Rückstand bei der 3¹/₂-stdg. sauren Digestion nach TAMBACH 59,68, 91,373. Üngel. Rückstand bei der 2¹/₂-stdg. Digestion mit 1%ig. Sodalg. 50,58, 60,27. Eiweiß 54,6875, 66,0725. Tannin 45,3125, 33,9275. — Zum Schluß spricht Vf. noch den Wunsch aus, daß festgestellt werden möge, wie Tanninalbuminate aus Bluteiweiß als Heilmittel zu beurteilen, und wie sie zu identifizieren sind. (Apoth.-Ztg. 25. 597—98. 13/8. 604—6. 17/8. Berlin. Städtisches Krankenhaus im Friedrichshain.)

HEIDUSCHKA.

Hedwig Delpy, *Beiträge zur Kenntnis arzneilich verwendeter Labiaten*. Verfasserin teilt die Resultate 1. vergleichender Unterss. der Blätter und 2. von Unterss. über die B. des Korkes mit. Auf folgende Labiaten erstrecken sich ihre Unterss.: Rosmarinus officinalis L., Thymus vulgaris L., Lavendula vera D. C., Salvia officinalis L., Marrubium vulgare L., Melissa officinalis L., Hyssopus officinalis L., Origanum Majorana L. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 48. 213—15. 21/5. 221—22. 28/5. 229—31. 4/6. 241. 11/6. 249—51. 18/6. 261—63. 25/6. 275—77. 2/7. 283—84. 9/7. 291—93. 16/7. 299—301. 23/7. 309—10. 30/7. 317—18. 6/8. 325—26. 13/8. 333—34. 20/8. 341—44. 27/8. 355—58. 3/9. 365—66. 10/9. 373—74. 17/9. 381—83. 24/9. Zürich. Pharmaz. Abt. d. Polytechnikums.)

HEIDUSCHKA.

Agrikulturrechemie.

Richard H. Gaines, *Bakterielle Tätigkeit als zerstörender Einfluß im Boden*. Die Erwägungen des Vfs. lassen den Schluß zu, daß die Zerstörung in den Boden verlegter eiserner oder stählerner Bauwerke zum Teil auf die Tätigkeit von Bakterien zurückzuführen ist, und zwar einmal direkt auf Angriff durch einen spezifischen Mikroben, dann aber indirekt darauf, daß dieser im umgebenden Boden Säuren produziert. So konnte in dem Rest einer Brückenkonstruktion das Bakterium Gallionella ferruginea in großer Menge nachgewiesen werden. Als Gegenmittel werden vom Vf. Drainage oder, wo diese nicht zugänglich ist, Einbetten des Metalls in gelöschten Kalk empfohlen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 128—30. April. [7/1.] New-York.)

HELLE.

C. Ulpiani, *Über die Umwandlung des Calciumcyanamids im Erdboden*. III. Mitteilung. (Vgl. Vf., Gazz. chim. ital. 38. II. 358; C. 1908. II. 1627.) Aus seinen Unterss. folgert Vf.: Die Umwandlung, die eine Cyanamidlg. in Berührung mit dem Erdboden erleidet, besteht aus 2 voneinander unabhängigen Zwischenstufen. Im ersten Stadium verwandelt sich das Cyanamid in Harnstoff, im zweiten der Harnstoff in Ammoniumcarbonat. Man kann aus dem Erdboden den gebildeten Harnstoff isolieren und nachweisen. Das NH₃ wird durch Dest. über MgO im Vakuum bestimmt. Am ersten Teil des Prozesses haben Mikroorganismen keinen Anteil; denn die Umwandlung vollzieht sich mit der größten Intensität schon so-

gleich bei der ersten Berührung, u. diese Intensität nimmt mit dem Fortschreiten der Rk. ab. Ferner vollzieht sich dieser Prozeß auch bei mit den Lebenserscheinungen unvereinbaren Konzentrationen, in Ggw. von Antiseptics, bei Verwendung von sterilisierter Erde, sowie auch, noch mit sehr vermehrter Geschwindigkeit, im KOCHSchen Ofen bei 100°. Auch verhält sich sterilisierte Kohle gegenüber Cyanamidsgg. dem Erdboden analog. Die Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff ist durch die im Boden vorhandenen kolloidalen Substanzen bedingt. Werden diese durch Calcination oder durch Behandlung mit SS. u. Alkalien zerstört, so verliert der Boden seine Eigenschaft, Cyanamid in Harnstoff umzuwandeln. Der calcinierte Boden erlangt die verlorene Eigenschaft wieder, wenn man ihn mit bestimmten Kolloiden versetzt. Besonders wirksam sind in dieser Hinsicht das Hydratgel von Al (und Fe), das Silicatgel von Al u. die Silicathydratgele (Zeolithe). Die Kolloide wirken hierbei als Katalysatoren im Hinblick auf ihre große spezifische Oberfläche, so daß die Umwandlung des Cyanamids in Harnstoff als ein Oberflächenphänomen anzusehen ist. Das Cyanamid verschwindet aus der im Boden zirkulierenden Lsg. teils auf physikalischem, teils auf chemischem Wege. Im ersten Augenblick der Berührung, in der ersten Viertelstunde, beobachtet man eine Konzentration der Cyanamidmoleküle in der Schicht zwischen der flüssigen und festen Phase (Absorption), und die Cyanamidmoleküle finden dort Bedingungen (erhöhter Druck, Molekülverdichtungen etc.) vor, die ihre Hydrolyse zu Harnstoff bestimmen, bezw. beschleunigen. Bei der Umwandlung von Harnstoff in $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ spielen möglicherweise Mikroorganismen eine Rolle. Das sich beim Prozeß bildende NH_3 wird von dem Erdboden absorbiert. Dieses Verschwinden des Endprod. der Rk. bedingt eine Beschleunigung der Rk. selbst. Während eine Lsg. von Cyanamid in vitro langsam zur Polymerisation in Dicyandiamid neigt, verwandelt sich nach Verss. des Vfs. dieselbe Lsg., wenn sie den Boden tränkt, rasch in Harnstoff, so daß also nicht nur die Umwandlungsgeschwindigkeit, sondern auch die Natur des Prozesses durch die Ggw. des Bodens beeinflusst wird. (Gazz. chim. ital. **40**. I. 613—66. 30/7.)

ROTH-Cöthen.

O. Lemmermann, E. Blanck und R. Staub, *Weitere Beiträge zur Frage der Stickstoffassimilation des weißen Senfes*. In Fortsetzung früherer Verss. (vgl. LEMMERMANN u. BLANCK, Landw. Vers.-Stat. **69**. 145; C. **1908**. II. 1462) untersuchten Vf., welchen Einfluß der Senf auf die Stickstoffassimilation des Bodens ausübt. Während sich aus zwei Reihen von Stickstoffbilanzverss. für die Senfpflanzen ein sicherer Stickstoffgewinn ergab, zeigte der Boden nach der Senfvegetation keine Zunahme an N gegenüber unbepflanztem Boden. Der Ammoniakstickstoff hatte sowohl bei bebautem wie unbebautem Boden eine Zunahme erfahren, der Salpeterstickstoff wahrscheinlich ebenfalls. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Wrkg. einer Zuckergabe auf die Stickstoffbindung des Bodens geprüft. Es ergab sich eine vermehrte Stickstoffbindung von rund 2 mg N auf 2 g Zucker, bezw. 100 g Boden gegenüber ungezuckertem Boden; doch war es dabei gleichgültig, ob der Boden mit Senf bestanden gewesen war oder nicht. (Landw. Vers.-Stat. **73**. 425—56. 13/9. Berlin. Inst. f. Versuchswesen u. Bakteriologie d. Kgl. Landwirtschaftl. Hochschule.)

KEMPE.

M. Kling, *Roßkastanien als Futtermittel* waren bisher fast nur für Hochwild verwendet. In Hinsicht auf eine etwaige Verwertung für Haustiere stellte Vf. die bisher über diesen Gegenstand gesammelten Erfahrungen zusammen und führte weitere Unterss. über die Zus. der Roßkastanie aus. Es wurden 2 Sorten untersucht, und zwar 1. lufttrockene Roßkastanien von kalkarmem Sandsteinboden mit 16,46% Schalengehalt und 2. frische von kalkreichem Lehmboden mit 17,39%

Schalengehalt. Die Analyse ergab folgende Prozentgehalte, wobei 1a u. 2a sich auf die Kerne, 1b u. 2b sich auf die Schalen beziehen:

	H ₂ O	Rohprotein	Fett	Stickstofffreie		
				Extraktstoffe	Rohfaser	Asche
1 a.	14,20	8,41	6,94	65,80	2,30	2,35
2 a.	50,60	3,99	3,47	39,64	1,24	1,06
1 b.	13,99	3,44	0,28	58,30	22,22	1,77
2 b.	52,63	1,70	0,11	34,80	10,25	0,51

Bei der Umrechnung auf Trockensubstanz und ganze Roßkastanien enthalten die auf kalkarmem Boden gewachsenen Früchte der Sorte 1. 1,52% Protein und 0,93% Fett mehr als die von kalkreichem Boden der Sorte 2. in Übereinstimmung mit den Angaben von J. HANAMANN (FÜELINGS Landwirtschaftl. Ztg. 1885. 8). Für die verschiedenen einzelnen Bestandteile ergaben sich folgende spezielle Prozentzahlen:

	Gesamt-N	Eiweiß-N	Amid-N	Freie Fettsäuren	Rohr-zucker	Gerbstoff	Pentosane	CaO	P ₂ O ₅
1 a.	1,34	1,20	0,14	0,71	9,82	0,14	5,41	0,03	1,01
2 a.	0,64	0,60	0,04	0,26	6,49	0,09	2,99	0,06	0,31
1 b.	0,55	0,54	0,01	—	—	0,75	4,35	0,24	0,44
2 b.	0,27	0,27	0	—	—	0,45	2,04	0,11	0,14

Der Gehalt an freien Fettsäuren ist auf Ölsäure berechnet. Der Rohrzucker wurde polarimetrisch bestimmt, der Gehalt an Gerbstoff (Tannin) nach der von NEUBAUER verbesserten LÖWENTHALSchen Methode (vgl. J. KÖNIG, Die Unters. landwirtschaftl. u. gewerblich wichtiger Stoffe, 3. Aufl., 1906. 715) u. der Pentosan-gehalt nach B. TOLLENS u. KRÜGER. Außer den ursprünglichen Früchten wurde auch noch Roßkastanienschrot untersucht. Zum Schluß gibt Vf. eine Zusammenstellung der bisherigen Arbeiten über die Verwertung der Roßkastanien als Futtermittel. (Landw. Vers.-Stat. 73. 397—424. 13/9. 1910. [10/12. 1909.] Speyer. Landwirtschaftl. Kreis-Versuchsstation.)

KEMPE.

Mineralogische und geologische Chemie.

A. Fock, Über die Struktur und die Symmetrie der Krystalle. Auf Grund seiner Anschauungen über Isomerie und Polymorphie (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4527; C. 1910. I. 222) entwickelt Vf., daß eine allgemeine Theorie nachstehende Unterscheidungen treffen muß: 1. Ideale (BRAVAISSche) Krystalle, bei denen alle Moleküle einander parallel gestellt sind, und jedes die gleiche Symmetrie besitzt wie der ganze Krystall. Diese Krystalle würden bei den Körpern zu suchen sein, die keine oder geringe Neigung zur Polymorphie besitzen, über weite Temperatur- und Druckintervalle stabil bleiben, und bei denen chemische Konstitution und Konfiguration des Moleküls mit der Symmetrie des Krystalls zu harmonisieren scheinen, zumal also im triklinen System. — 2. Normale (Poly-)Krystalle, bei denen die Moleküle verschiedene Orientierungen zeigen, aber nach einfachen Raumgittern angeordnet sind. Je nach der Anzahl der Orientierungen und ihrer regelmäßigen oder unregelmäßigen Verteilung auf das Gitter entstehen folgende Unterabteilungen: a) Krystalle mit unendlich vielen Orientierungen, teils beliebig verteilt, teils um eine bestimmte Achse gruppiert; sie dürften hauptsächlich unter den holoedrischen Gebilden mit höherer Symmetrie zu finden sein (Metalle). b) Krystalle mit vielen (mehr als 8—12) verschiedenen Orientierungen, die sich ganz unregel-

mäßig auf das Raumgitter verteilen; sie dürften zumeist durch mancherlei Unvollkommenheiten, besonders durch unscharfe Ausprägung der Symmetrieverhältnisse gekennzeichnet sein und besonders bei den einfachsten Verbb. mit geringem Molekularvolumen vorkommen. c) Krystalle mit wenigen (2—8) verschiedenen Orientierungen, die sich regelmäßig auf ein Raumgitter verteilen und dementsprechend bestimmten Strukturen der reinen Strukturtheorie entsprechen. — 3. Grenzkrystalle, mit einer mittleren (4—12) Anzahl verschiedener Orientierungen, bei denen die räumlichen Verhältnisse der Molekel für eine regelmäßige wie regellose Verteilung im Gitter gleich günstig liegen, die dementsprechend die sogenannte polysynthetische Zwillingbildung und gebrochene Flächen zeigen, und zwar derart, daß sie nicht mehr als homogen gelten können. b der normalen Krystalle bildet den Übergang zu diesen Grenzkrystallen. — 4. Anisotrope Flüssigkeiten, fließende Krystalle und krystallinische Aggregate, die sich bei solchen Substanzen bilden, deren Moleküle im fl. Zustande zu sogenannten molaren Anordnungen neigen, und deren besondere Verhältnisse teils auf die einseitig und eigentümlich ausgebildete Gestalt der Moleküle, teils auf eine nicht völlig regelmäßige Lagerung derselben zurückzuführen sind. — 5. Quellbare Krystalle, die bei den Substanzen mit ganz hohem Molekulargewicht vorkommen, besonders bei den Eiweißkörpern, und deren eigentümliches Verhalten wohl dadurch zu erklären ist, daß hier das weitmaschige Gitter und die großen Molekularvolumina capillarartig die Einlagerung von Molekülen des Lösungsmittels gestatten. — Erwägungen, wie diese Theorie zu prüfen sei, bilden den Schluß der Arbeit (Benzol, Perchloräthan, Zimtsäure). (Ztschr. f. Krystallogr. 48. 158—82. 30/8. Berlin.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Über einige durch die Einwirkung des Meerwassers auf metallische Reste aus der Römerzeit bei Mahdia (Tunis) entstandene Mineralien.* Aus einem 1907 durch Schwammfischer aufgefundenen Wrack wurden zahlreiche Marmor- und Broncesachen zutage gefördert, die aus der Zeit kurz vor Christi Geburt zu stammen scheinen. Bleiplatten, die augenscheinlich zur Bekleidung des Schiffsbodens gedient haben, erweisen sich nur oberflächlich angegriffen. In einer zusammengefalteten Platte fand sich ein farbloses, diamantglänzendes Mineral bisweilen in scharfen, rhombischen Krystallen. Dasselbe läßt sich durch Kochen in W. umkrystallisieren, ist also *Cotunnit* (PbCl_2), der bis jetzt nur aus Fumarolen des Vesuvs und einer Erzlagerstätte in Chile bekannt war. Am Kopfe eines in jüngster Zeit gefundenen kupfernen Nagels, der augenscheinlich zur Befestigung der Platten gedient hat, saßen unten auf dem im übrigen unveränderten Metall einige durchsichtige, glänzende Krystalle von *Phosgenit* ($\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbCl}_2$), die nach der Basis abgeplattet waren. 10 cm lange Kupfernägel, die noch im Holz stecken, sind vollkommen in Sulfür umgewandelt, welches schalenförmigen Aufbau zeigt. Das hier vorherrschende Mineral ist *Covellit* (CuS) von indigoblauer Farbe, metallischem Glanz u. leichter Spaltbarkeit. Nach ARSANDAUXS Analyse (72,0 Cu, 25,6 S, 2,4 Unl.) liegt ein Gemisch von Covellit mit Chalkosit (Cu_2S) vor. Wahrscheinlich sind die Neubildungen bei Mahdia dadurch bestimmt worden, daß sie unter dem stark reduzierenden Einfluß des sich langsam zersetzenden Holzes standen. In gleicher Weise dürfte die Umwandlung römischer in Thermen gefundener Münzen in Sulfüre auf den Einfluß organischer Substanz zurückzuführen sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 276—79. [25/7.*].) ETZOLD.

W. J. Lewis, *Wiltshireite: ein neues Mineral.* Der Vf. hat ein neues Mineral entdeckt, welches gemeinsam mit einem Sartoritkrystall in einer Höhlung von Dolomit gefunden wurde. Die krystallographische Beschreibung wird ausführlich mitgeteilt. Das Mineral ist wahrscheinlich relativ jungen Ursprungs, die Krystalle

gehören dem monoklinen (oblique) System an. Die gefundene Menge ist zu einer vollständigen chemischen Analyse nicht ausreichend, wahrscheinlich handelt es sich um ein *Bleisulfarsenit*. Zu Ehren des verstorbenen Prof. WILTSHIRE wird der Name Wiltshireit vorgeschlagen. (Philos. Magazine [6] 20. 474—75. September. [13/8.] Cambridge.) SACKUR.

Vandernotte, *Über Brookit aus einem Albitsyenit der Umgegend von Ernée*. Während bei der Verwitterung des Biotits eruptiver Gesteine gewöhnlich Rutil entsteht, beschreibt Vf. einen Fall von reichlicher Brookitbildung. Die lamellaren, sehr dünnen Kryställchen dieses Minerals schwammen, vermöge ihrer Winzigkeit, sogar auf W., doch gelang es, aus 10 kg Gestein 2 g zu isolieren, in welchen der Anteil an Anatas und Zirkon nur Bruchteile eines Prozentes ausmachte. Der Brookit ist stark abgeplattet, hat D. 4,15, die optischen Eigenschaften des normalen Minerals, bildet aber auch Paramorphosen nach Rutil. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 151—53. [11/7.*]) ETZOLD.

C. Palache, L. La Forge und V. Goldschmidt, *Notizen über die Krystallographie des Leadhillits*. Die beiden erstgenannten Autoren beschreiben Krystalle, die als jüngste B. im Bleiglanz neben Anglesit u. Quarz in der Eureka Hill Mine, Bergrevier Tintic, Utah, gefunden werden, bei pseudohexagonalem Habitus sehr flächenreich sind, vollkommene basale Spaltbarkeit aufweisen und die Achsenelemente $1,7485 : 1 : 2,2244$, $\beta = 89^\circ 30' 28''$ lieferten. In der Quartette Gold Mine, Searchlight, Lincoln County, Nevada, fand ferner PALACHE hellgrüne Leadhillitafeln in spärlicher Menge, welche unter 67 Formen 14 neue aufwiesen. Schließlich stellen PALACHE und GOLDSCHMIDT die gesamten am Leadhillit beobachteten Formenreihen zusammen. (Ztschr. f. Krystallogr. 48. 129—47. 30/8. Cambridge, Mass., u. Heidelberg.) ETZOLD.

W. T. Schaller, *Axinit von Californien*. In San Diego County findet sich Axinit im stark zers. Granit neben Quarz, Epidot u. wenig Laumontit. Die Analyse ergab die Zahlen unter 1., worin wahrscheinlich das Fe_2O_3 zu hoch ist. Aus 13 verschiedenen Analysen erhält Vf. die mittlere Zus. des Axinites aus 7,99 SiO_2 , 0,83 B_2O_3 , 2,06 $(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$, 2,07 $(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg})\text{O}$, 3,90 CaO u. 1,05 H_2O , worin B_2O_3 vielleicht etwas zu niedrig ist. Die mittleren Verhältnisse liegen der einfachen Formel $8\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Mg}) \cdot 0,4\text{CaO} \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ sehr nahe, Fe und Mn vertreten einander gegenseitig, demnach darf der Axinit als Mischung zweier Komponenten betrachtet werden, nämlich eines Ferroaxinites, $\text{Al}_2\text{BHC}_2\text{FeSi}_4\text{O}_{16}$, und eines Manganoaxinites, $\text{Al}_2\text{BHC}_2\text{MnSi}_4\text{O}_{16}$. An einer Tabelle wird gezeigt, daß die D. mit dem Mn-Gehalt zu wachsen scheint. — In der Consumes Copper Mine, Amador County, sind Epidot- u. Quarzkrystalle mit kleinen Axiniten bedeckt und verwachsen. Letztere wiesen 8 neue Formen auf und besaßen die unter 2. angegebene Zus. Zu der von FROMME (TSCHERMAKS Min. u. petr. Mitt. 28. 305; C. 1910. I. 295) gegebenen Axinitanalyse bemerkt Vf., daß sich das zweiwertige Eisen und Ca nicht ersetzen dürften, und daß merkwürdigerweise die Formel für einen Magnesiumaxinit abgeleitet werde, obwohl nur 0,34 MgO gefunden worden seien, und bis jetzt niemals MgO in einer Analyse vorgeherrscht habe.

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	H_2O	B_2O_3	Summe
1.	42,61	17,43	0,88	7,53	4,10	0,44	19,74	1,56	6,04	99,83
2.	42,79	16,38	—	4,22	8,76	0,09	19,21	1,85	6,70	100,00.

(Ztschr. f. Krystallogr. 48. 148—57. 30/8. Washington.)

ETZOLD.

C. Hlawatsch, *Bemerkungen zur Krystallform des Chalmersits und des Prehnits*. Am Chalmersit wurde die neue Fläche {133} beobachtet, eine Beziehung zum Chalkosin scheint nicht zu bestehen. Vom Prehnit (Veta Madre, Guanajuato) werden Tafeln nach *c* beschrieben, bei denen die Basis größtenteils durch Domen ersetzt ist. (Ztschr. f. Krystallogr. 48. 205—9. 30/8. Wien.) ETZOLD.

H. E. Boeke, *Über die Borate der Kalisalzlagerstätten. Heintzit (Kaliborit, Hintzeit)*, 1886 von LUEDECKE erwähnt, 1889 von FEIT u. MILCH unabhängig beschrieben und mit den eingeklammerten Namen bezeichnet, fand sich, in Pinnoit eingewachsen, reichlich in Neustaßfurt. Die Unters. ergab von den früheren Beschreibungen abweichende optische Verhältnisse, namentlich war α_D höher. — Beim Pinnoit wurden gleichfalls die optischen Verhältnisse nachgeprüft und D. zu 2,292 bestimmt. — *Ascharit*, wie die vorigen aus dem Kainithus des Neustaßfurter Lagers, wies deutliche Doppelbrechung auf. Mittlerer Brechungsindex 1,54. Das in W. verriebene, aufgeschlämte und wiederholt gewaschene Pulver hatte D. 2,69. — *Boracit* und *Staßfurtit*. Der Boracit ist das einzige bis jetzt bekannt gewordene primäre Borat, was auf den hohen Chlormagnesiumgehalt der Mutterlaugen zurückzuführen ist. Er ist in kleinen Mengen sehr verbreitet; dagegen ist der erdige Staßfurtit nur in den primären Ablagerungen des Magdeburg-Halberstädter Bezirks häufig, fehlt dagegen in Thüringen und Hannover fast vollständig. Die Identität des Staßfurtits u. Boracits wurde begründet. Der Staßfurtit ergab, mit W. und A. ausgewaschen und getrocknet, D. 2,90 wie der eisenfreie Boracit. Die bei 265° liegende Umwandlung des Boracit ließ sich optisch und thermisch auch beim Staßfurtit nachweisen. Für die dilatometrische Methode der Umwandlungsbestimmung sind organische Fll. wegen der hohen Temp. und geringen Volumenänderung nicht brauchbar. Das Dilatometer wurde daher oben mit einer guten Luftpumpe verbunden, evakuiert und die unten zugeschmolzene Spitze unter Quecksilber abgebrochen. Nach dem Wiederschmelzen der Spitze wurde das überflüssige Quecksilber ausgetrieben und auch die Capillare zugeschmolzen, wodurch ein Dampfbad auch bei 300° ausschließender Überdruck in der Capillare entsteht. Als Heizbad wurde ein Kupferzylinder mit der eutektischen Mischung von Kalium- und Natriumnitrat (54,5 Gew.-% KNO_3 , F. 218°) benutzt. Die Schmelze ist dünnflüssig, geruchlos und bis etwa 500° anwendbar. Nach den Versuchsergebnissen sind Boracit und Staßfurtit zwar dieselbe Modifikation der Verb. $\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{16}\text{O}_{30}$, doch gelang es nicht, den Staßfurtit durch Umkrystallisieren aus geschmolzenem Chlormagnesium in Boracit überzuführen. — Als letztes Borat der Kalisalzlager ist der von BÜCKING und THADDÉEFF beschriebene *Sulfoborit*, $\text{Mg}_5\text{B}_4\text{O}_{10}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, zu nennen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 531—39. 1/9. Leipzig.) ETZOLD.

R. J. Strutt, *Die Anhäufung von Helium in geologischer Zeit*. IV. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 83. 298; C. 1910. I. 1806.) Der Vf. hat nach der früher beschriebenen Methode verschiedene meist archaischen Formationen entstammende Mineralien (Titanit, *Thorianit*, Fluorit, Beryll) untersucht. In der im Original einzusehenden Tabelle findet man die Werte für den Gehalt an Helium, U_3O_8 , ThO_2 , sowie für das „Heliumverhältnis“. Die Messungen an Titanit vom Laacher See lassen für die archaischen Gesteine auf ein Alter von mindestens 700 Millionen Jahren schließen. Zur Erklärung des He-Gehaltes von Beryll kann man annehmen, daß bei seinem Auskrystallisieren aus dem Gesteinsmagma eines der langlebigen radioaktiven Prodd., z. B. Radium, Ionium oder Radiothor, in einer relativ konz. Form ausgeschieden worden ist; ein derartiger Bestandteil würde in einigen tausend Jahren seine Aktivität verloren haben, und nur der He-Gehalt

würde zurückbleiben. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 194—96. 28/7. [9/6.*] South Kensington. Imp. Coll. of Science.)
BUGGE.

Kenneth Gerard Mackenzie, *Studien über die Carbene*. RICHARDSON und FORREST haben gezeigt, daß die in CS_2 l., in CCl_4 unl. Menge eines Bitumens den Grad der Verwitterung ermessen läßt, der ein natürlicher Asphalt unterlegen ist, und ebenso zeigt sie nicht sorgfältige Raffinierung solcher Peche an, die, aus kalifornischem oder Texaspetroleum gewonnen, asphaltische Grundlage haben. Diese in CCl_4 unl. Körper hat RICHARDSON *Carbene* genannt, und KIRSCHBRAUN hat später bestätigt, was RICHARDSON bereits fand, daß die Carbene durch Überhitzen des Bitumens entstehen. So hat sich denn CCl_4 als Mittel eingebürgert, um den Charakter mancher Peche zu erkennen; hin und wieder ist es bei derartigen Unterss. jedoch zu Unstimmigkeiten gekommen, und um den Grund für diese aufzufinden, unternahm Vf. die folgenden Verss. Er fand, daß das zur Best. der Carbene zu verwendende CCl_4 nicht mehr als 5% CS_2 enthalten dürfe, daß dagegen Wassergehalt keinen Einfluß auf das Lösungsvermögen des CCl_4 ausübt. Um den Carbengehalt ungeschmälert zu erhalten, muß man die Lsg. zwei Tage lang absetzen lassen, alsdann filtriert man sie durch ein recht dichtes Filter. Weitere Verss. mit Gilsonit, Texaspech und Durango sollten klarstellen, ob der Gehalt an Carbenen durch Belichtung der Lsgg. beeinflußt wird; es ergab sich hauptsächlich, daß er dadurch erhöht wird, und zwar steigt der Carbengehalt proportional der Dauer der Belichtung. Aus dem Verhalten von Lsgg. von gereinigtem Bermuda- und Texasasphalt im Dunkeln, im zerstreuten Tages- und vollem Sonnenlichte schließt Vf., daß die Carbene zwei Arten von KW-stoffen enthalten, nämlich solche, welche in der CCl_4 -Lsg. im Dunkeln, und solche am Lichte ausgefällt werden; die ersten bezeichnet Vf. als „reine Carbene“, die anderen als „Pseudocarbene“, beide zusammen machen den Gesamtcarbengehalt aus. Auch Vf. konnte die Beobachtung KIRSCHBRAUNS bestätigen, daß der Carbengehalt bei mehrstündigem Erhitzen der Bitumina bis schließlich auf 380° , ausgenommen bei reinem Bermudaasphalt, zunimmt; eine Erklärung für das abweichende Verhalten dieses Materials läßt sich vorläufig nicht geben. Ferner zeigte sich bei Belichtung der Lsg. eines Durango, daß das Licht zersetzend auf das Bitumen einwirkt, indem aus dem CCl_4 HCl-Gas entsteht, das sich mit ungesättigten KW-stoffen vereinigt und diese fällt; diese Erscheinung ist aber nur bei solchen Bitumen zu beobachten, die mehr oder weniger stark erhitzt worden sind, Bermudaasphalt verhielt sich auch in diesem Falle praktisch indifferent. Bei Carbenbestst. können demnach übereinstimmende Ergebnisse nur dann erzielt werden, wenn unter gleichen Versuchsbedingungen gearbeitet wird, und wenn man die Lsgg. vor direktem Sonnenlichte schützt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 124—27. April. [20/1.] Maurer, N. Y. New-York Testing Lab.)
HELLE.

Clifford Richardson, *Grahamit, ein festes natürliches Bitumen*. Grahamit ist ein einer großen Anzahl von Fundorten in Nordamerika, Cuba und Trinidad vorkommendes Mineral, das von den Asphalten einerseits und vom Pyrobitumen andererseits verschieden ist. Als Bitumen charakterisiert es sich durch seine Löslichkeit in CS_2 . In der Verwandlungsreihe, die vom Petroleum zum Pyrobitumen führt, steht der Grahamit zwischen den Asphalten und Albertit (vgl. Tabelle I).

Grahamit ist C-reicher als die Asphalte (C = 83,8—86,6%, H = 5,7—8,7%). Ein Teil der Grahamite enthält wenig S (0,93—3,83%), ein anderer erheblichere Mengen (5,4—8,7%). Dieser Gehalt an S ist zu hoch, um sich aus dem S-Gehalt der Erdöle erklären zu lassen, aus denen der Grahamit entstanden ist, da auch eine Verdunstung nicht denkbar ist. Man wird deshalb in den meisten Fällen an

zufällige Beimengungen zu denken haben. Hierauf läßt auch das gleichzeitige Vorkommen von Pyrit schließen. — Auffällig ist die Übereinstimmung in der Zus. des Grahamits mit den in CS_2 l., in Leichtnaphtha unl. Bestandteilen der Asphalte, den „Asphaltenen“ (vgl. Tabelle II).

Tabelle I.

	D.	F.	Verkokungs-rückstand	Löslichkeit in			
				CS_2	Leichtnaphtha	schweren Ölen	
					Paraffinöl	Asphaltöl	
Paraffinpetroleum	0,83	Fl.	0,0	100,0	100,0	—	—
Asphaltpetroleum	0,93	„	1,0	100,0	98,0	—	—
Malta	0,99	Zäh	3,0	98,0	94,0	—	—
Asphalt, mittel	1,03	60°	12,5	96,0	70,0	gleichmäßig	—
„ hart	1,04	80°	14,5	—	63,0	„	—
Gilsonit	1,04	130°	15,0	99,4	53,0	nicht gleichmäßig	gleichmäßig
Erdpech	1,10	130°	15,0	99,7	23,5	„	„
Manjak	1,10	200°	24,7	98,3	22,2	„	„
Grahamit (Trinidad).	1,16	bläht sich	35,0	98,8	14,5	„	„
„ (Westvirginia)	1,14	beim	41,0	97,8	3,3	„	„
„ (Oklahoma)	1,18	Erhitzt.	56,4	95,5	0,8	„	„
Albertit	1,08	auf	29,8	6,0	1,5	unl.	unl.

Tabelle II.

	Asphalten ein. Asphalts v. Trinidad	Grahamit v. Bahia Honda	Asphalten ein. Asphalts v. Bermudez	Grahamit von Westvirginia
D.	1,121	1,157	1,110	1,130
Verkokungsrückstand	32,00	40,00	37,00	36,80
C	82,01	81,94	87,19	86,56
H	7,82	7,45	8,47	8,68
S	10,86	7,65	4,83	1,79
Differenz	—	2,96	—	2,97
	100,69	100,00	100,49	100,00

Die Löslichkeit der Grahamite in h. Terpentinöl schwankt von 53,2—99,9% des Gesamtbitumens. Die niedrigsten Werte zeigen die auch *Impsonit* genannten Proben von Impson Valley, Oklahoma. — Ebenso wie andere Bitumen, enthalten manche Grahamite Vanadin, so enthält die Asche des Grahamits von Impson Valley 11—15% V_2O_5 , die des von Westvirginia 3,38%.

Vf. schlägt eine Einteilung nach verschiedenen Gesichtspunkten vor, die eine genaue Charakterisierung der einzelnen Grahamite ermöglicht: 1. Reine Bitumen (zu 90% oder mehr, l. in CS_2) und solche mit mineralischen Begleitsubstanzen. 2. Nach der Löslichkeit in Naphtha: Bitumen mit wenig in Leichtnaphtha l. Bestandteilen u. solche, von denen sich mindestens 15% lösen. 3. Nach dem S-Gehalt: Bitumen mit mehr und mit weniger als 5% S. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1032—49. Sept. New-York. City.)

PINNER.

Analytische Chemie.

Robert Crosbie Farmer, *Ein graphisches Verfahren zur Korrektur von Gasvolumina*. Das Verf. dient zur Reduktion von Gasvolumina auf 0° u. 760 mm Druck.

Es wird ein Lineal quer über die Skalen (Figur 26) gelegt, derart, daß es die äußeren Skalen an den Stellen schneidet, die dem Druck und der Temp. entsprechen, bei denen das Vol. gemessen wurde. War das Gas mit Feuchtigkeit gesättigt, so ist die für „feuchtes Gas“ vorgesehene Skala zu benutzen. Der Schnittpunkt des Lineals mit der mittleren Skala gibt das korrigierte Volumen für 1 ccm des Gases bei 0° u. 760 mm Druck. Da das Verf. hauptsächlich zur Stickstoffbest. Verwendung findet, so sind der mittleren Skala die Logarithmen des Gewichtes von 1 ccm N angefügt. Die Tafel mit den drei Skalen, einem Celluloidlineal und verschiedenen Tabellen ist zu beziehen von BAIRD and TATLOCK (London) Ltd. 14 Cross Street. Hatton Garden. London. E. C. (The Analyst 35. 308—9. Juli. 396. Sept.)

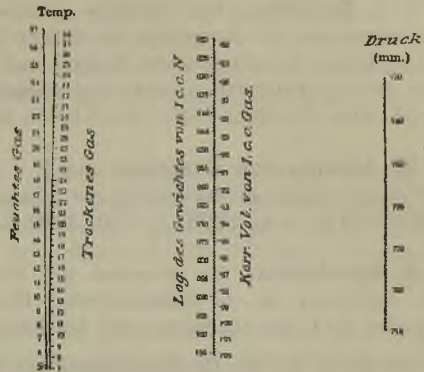


Fig. 26.

Die Tafel mit den drei Skalen, einem Celluloidlineal und verschiedenen Tabellen ist zu beziehen von BAIRD and TATLOCK (London) Ltd. 14 Cross Street. Hatton Garden. London. E. C. (The Analyst 35. 308—9. Juli. 396. Sept.)

RÜHLE.

R. H. Vernon, *Quantitative Bestimmung von SO_2 in Oleumsorten*. Der Vf. hat an dem von FINCH (S. 411) konstruierten *Apparat* zwei Mißstände beobachtet: 1. Nach der Verdünnung ist der App. unbequem auszuspülen, 2. bei hochprozentigen Oleumsorten erfolgt eine so heftige Explosion, daß W. aus dem seitlichen U-Rohr hinausgetrieben wird. Er gibt daher eine veränderte Konstruktion des FINCHSchen App., die darin besteht, daß statt des seitlich angesetzten U-Rohres (vgl. Fig. S. 412) ein Glasrohr den unter dem Hahn befindlichen Teil des Tropftrichters mit dem Hals des Trichters verbindet. Der in den Hals eingeschlifene Glasstopfen hat ein Loch u. ist hohl, so daß durch geeignete Drehung desselben der Überdruck im Kolben durch das Verbindungsrohr ausgeglichen wird. (Chem.-Ztg. 34. 792. 26/7. Techn.-chem. Lab. d. Eidgenössischen Polytechnikums Zürich.)

BLOCH.

Urbain J. Thuau und Pierre de Korsak, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in Leder und in Blößen*. Etwa 0,250 g Substanz werden in einem Glaskolben mit langem Halse mit 5 ccm konz. H_2SO_4 auf dem Sandbade bis zum Auftreten weißer Dämpfe erhitzt und dann unter wiederholtem Zusatz von wenig MnO_2 verbrannt, wozu 2—3 Stdn. erforderlich sind. Das in der klaren farblosen Lsg. enthaltene $(NH_4)_2SO_4$ wird nun mittels 25 ccm einer Lsg. von Na-Hypobromit, die mit 10 ccm NaOH von 36° Bè. versetzt werden, zers. und der entstehende N in dem Ureometer von DESMOULIÈRES, das für den vorliegenden Zweck auch als Nitrometer von THUAU u. DE KORSAK bezeichnet wird, aufgefangen. Der App., dessen Einrichtung und Handhabung beschrieben wird, ist zu beziehen von der Firma FONTAINE, 20 rue Monsieur le Prince, Paris. Das Verf. ist auf weniger als 0,1% Hautsubstanz genau u. schnell u. leicht mit größerer Sicherheit als das

Verf. von KJELDAHL auszuführen. Um Fehler zu vermeiden, die durch einen Carbonatgehalt der Lauge und schlechten Zustand käuflicher Hypobromitlg. verursacht werden können, stellen sich Vf. die zur Zers. des $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ benötigte Lsg. selbst her durch Mischen von: 300 ccm carbonatfreier NaOH von 36° Bé., 200 g destilliertem W. und 60 g Br. (Collegium 1910. 364—70. 10/9. [1/9.]) RÜHLE.

S. P. Mulliken, *Fortschritte in systematischer qualitativer organischer Analyse* (Denkschrift zur 20. Jahresfeier der CLARK-Univ. Worcester, Mass.) Vf. bespricht die Geschichte der organischen Analyse und Systematik und entwickelt die Grundlagen einer qualitativen Analyse der organischen Verb. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1049—57. Sept. 1910. [16/9.* 1909.] Boston. Massachusetts Inst. of Technol.)

PINNER.

W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma, *Über ω -Oxymethylfurfurolo als Ursache einiger Farbreaktionen der Hexosen.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2355 bis 2361. 24/9. — C. 1909. I. 1509; 1910. I. 539. 1961; II. 292.) HENLE.

A. Faitelowitz, *Zur Kenntnis der Entstehung der Katalase in Milch und deren Bedeutung für die Milchkontrolle.* Die Milchkatalse des H_2O_2 ist bei nicht zu großer H_2O_2 -Konzentration und bei Enzymüberschuß eine monomolekulare Rk.

Der Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante $k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a-x} \right)$ hat sich als annähernd konstant während des Reaktionsverlaufes und als unabhängig von der Anfangskonzentration des H_2O_2 erwiesen; es bedeuten: t die Zeit, a die Anzahl ccm O des angewandten und x die Anzahl ccm O des zerlegten H_2O_2 . Zur Best. der Konstante von frischer Milch wurden in der Regel 100 ccm Milch verwendet; die H_2O_2 -Konzentration schwankte zwischen 15 und 50 ccm O. Unter diesen Bedingungen ist der Ausdruck für k annähernd konstant u. einfach proportional der Katalasemenge. Die Bestst. wurden gasometrisch nach dem von WALTON (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 185; C. 1904. I. 982) beschriebenen Verf. ausgeführt. Über die Einzelheiten der Versuchsausführungen muß auf das Original verwiesen werden. Da H_2O_2 zerstörend auf das Enzym, und zwar bei größeren H_2O_2 -Konzentrationen sehr rasch, einwirkt, so kann der freigewordene O nicht als Maß für die Katalase genommen werden.

Zweck der vorliegenden Arbeit war die Feststellung, inwieweit man aus der Katalase über die Frische und Herkunft der Milch Aufschluß erhalten kann. Der Inhalt der Arbeit ist in einem Referat nicht erschöpfend wiederzugeben, weshalb nur einige der hauptsächlichsten Ergebnisse angeführt seien. 1. In frischer, nicht neutralisierter Milch schwankt der Ausdruck für k von 0,0025—0,0055; die Vervielfachung der Katalase von frischer Milch erfolgt in der Regel erst nach 24—30 Stdn. bei Zimmertemp. — 2. Chloroformzusatz (2:100) beeinflusst weder die in frischer Milch bereits vorhandene, noch die in älterer Milch neugebildete, verhindert aber die B. von neuer Katalase. — 3. Formalinzusätze lähmen die Katalase. — 4. Milchsäure lähmt die Katalase auch, und zwar ist die Lähmung der Konzentration des Zusatzes einfach proportional; die Lähmung kann durch Neutralisation, auch noch nach Tagen, rückgängig gemacht werden. Wie die Milchsäure, lähmt auch die Acidität der Milch die Katalase, und zwar ist in frischer Milch in der Regel die Hälfte der Katalase durch die Acidität zeitlich gelähmt. — 5. Alkalizusätze über den Neutralisationspunkt lähmen die Katalase. — 6. Das Maximum der Katalase einer Milch wird gefunden, wenn man sie nach dem Gerinnen neutralisiert. In der geronnenen Milch ist der größte Teil der Katalase mit den festen Bestandteilen derselben vergesellschaftet. — 7. Im Serum ist nur wenig Katalase vorhanden; sie vermehrt sich darin langsamer als in Milch, wächst

aber zu einem sehr hohen Werte an. Im gekochten Serum wächst die Katalase zu einem weit höheren Werte an als im rohen; aus dem Serum läßt sich eine an Katalase sehr reichhaltige Trockensubstanz gewinnen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 299—316. Juli. 361—81. Aug. 420—27. Sept.) RÜHLE.

O. v. Sobbe, *Die Neusalmethode*. (Vgl. WENDLER, S. 176.) Das Verf. gibt um 0,2% höhere Werte für den Gehalt an Fett als die Acidbutyrometrie, die ihrerseits genau mit den nach GOTTLIEB-RÖSE erhaltenen Werten übereinstimmt. Die Arbeitsweise ist, abgesehen von dem zeitraubenden Anwärmen und Schütteln der Prüfer, einfach und praktisch. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 407—9. Sept. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

W. Grimmer, *Die Neusalmethode*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Verss. wurden mit den alten Acidbutyrometern vorgenommen u. gaben mit der Acidbutyrometrie und der Gewichtsanalyse gut übereinstimmende Werte. Es muß genau nach Vorschrift gearbeitet werden. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 409—10. Sept. Greifswald. Milchwirtschaftl. Anst.) RÜHLE.

C. Beger, *Die Neusalmethode in ihrer Verwendbarkeit für Schaf- und Ziegenmilch*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Übereinstimmung des Verf. mit der Acidbutyrometrie ist befriedigend; die Unterschiede betragen im Mittel 0,04%, höchstens 0,1%. Für mit Formalin konservierte Milch ist das neue Verf. nicht geeignet (vgl. BEGER u. WOLFS, Chem.-Ztg. 26. 309; C. 1902. I. 1178). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 410—12. Sept. Hohenheim. Kgl. Württ. landw. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Wittels und Welwart, *Die biologische Eiweißdifferenzierung im Dienste der Fettchemie*. Zur Prüfung auf Pferdefett in einer angeblich nur Rindsfett und Schweinefett enthaltenden Ladung aus einer Abdeckerei zogen Vff. die biologische Eiweißdifferenzierung heran. Nach TCHISTOVITCH ruft das Blutserum von Kaninchen, die mit Pferdeblutserum vorbehandelt waren, in Pferdeblutseren eine Ausfällung der Eiweißstoffe hervor. Zur Prüfung wurden 50 g des zerkleinerten Fettgemenges in einem sterilen Erlenmeyer mit 200 cem 0,85%ig. NaCl-Lsg. übergossen und die Eiweißstoffe durch zweistündiges Stehen in einer Kältemischung unter wiederholtem Schütteln ausgelaugt. Durch Auslaugen weiterer 50 g des Fettgemenges mit der abgegossenen NaCl-haltigen Eiweißlsg. wurde in dieser der Gehalt an Eiweißstoffen auf etwa 0,3% angereichert. Die Eiweißlsg. wurde zweimal über ausgeglühter Kieselgur filtriert, die klare Eiweißlsg. wurde dann mit Blutserum von Kaninchen, die mit Pferdeblutserum entsprechend vorbehandelt wurden, unterschichtet. Nach wenigen Minuten entstand an der Berührungsstelle des Serums und der Eiweißlsg. die spezifische Trübung in Form eines deutlich sichtbaren Ringes, an dessen Stelle allmählich eine gleichmäßige Trübung der ganzen Fl. eintrat. Zur Kontrolle wurde eine etwa 3%ige klare Pferdeblutserumlsg. mit dem klaren Kaninchenblutserum unterschichtet; die durch Ausfällung der Eiweißstoffe bedingte Trübung war in wenigen Minuten sichtbar. Durch die biologische Eiweißdifferenzierung war also der Nachweis von Pferdeeisweißstoffen, bzw. Pferdefett in der Fettprobe gelungen. (Seifensieder-Ztg. 37. 1014. 14/9. Wien. Chem.-mikroskop. Lab. Dr. WITTELS u. WELWART.) ROTH-Cöthen.

Hesse und D. W. Kooper, *Methoden des Nachweises einer stattgehabten Erhitzung von Milch und Molkereiprodukten speziell in der Butter*. Für den Fall, daß der Pasteurisierungszwang für Milch eingeführt wird, ist es nötig, die Verf., die sich auf den Nachweis einer Erhitzung der Milch und Molkereiprod. beziehen,

auf ihre Zuverlässigkeit hin zu prüfen. Die Vff. haben die Verff., die zur Unterscheidung von roher und gekochter Milch dienen, auch auf ihre Verwendbarkeit für den Nachweis, ob eine Butter aus pasteurisierter Milch oder Rahm gewonnen wurde, geprüft. Die Prüfung erstreckte sich nur auf Verff., die auf der Abspaltung von O aus H_2O_2 und Farbstoffbildung beruhen. Zur Ausführung eines Vers. wurden 30—40 g Butter bei höchstens 50° geschmolzen, das Fett von der Buttermilch getrennt, letztere mit dem gleichen Raumteil W. gemischt und davon je 10 cem, wie bei Milch, in einem Reagensglase mit 2—3 Tropfen der H_2O_2 -Lsg. (0,3%ig) und 2—3 Tropfen Reagenslag. versetzt. Die Verss. ergaben, daß die p-Phenylendiaminguajacollösung (ROTHENFUSZER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 63; C. 1908. II. 908) das empfindlichste Reagens war; die Rk. mit p-Phenylendiamin nach STORCH war weniger empfindlich. Ersteres Reagens gab stets ein unzweideutiges Resultat; ein Unterschied zwischen gesalzener und ungesalzener Butter war nicht zu bemerken; auch das Alter der Butter scheint ohne Einfluß zu sein. Die weiße Farbe der gekochten Milch blieb bei diesem Reagens am längsten von allen geprüften Rkk. bestehen, obwohl auch hier allmählich eine Farbänderung stattfand, die wohl auf bakterielle Einww. zurückzuführen ist. An Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit stehen die übrigen geprüften Reagenzien (Jodkaliumstärkelsg., 2%ig. Benzidinlg., 2%ig. Benzidin- α -naphthylaminlg., 2%ig. p-Phenylendiamin- α -naphthylaminlg. [vgl. ROTHENFUSZER, l. c.] der Rk. mit p-Phenylendiaminguajacol bedeutend nach. Hinsichtlich der Haltbarkeit ist natürlich auch für dieses Reagens Vorsicht geboten. Da die Abtötungstemp. vieler pathogener Keime über 80° liegt, die Erkennungsgrenze, ob eine Erhitzung der Milch stattgefunden hat, bei allen hierfür benutzten Rkk. nur bis 80° geht, so kann man durch diese Rkk. nur feststellen, ob eine Milch bis 80° erhitzt worden ist, nicht aber, ob sie keimfrei ist.

Der Nachweis einer Erhitzung von Milch mittels Feststellung eines reduzierenden Fermentes, der Reduktase, wie bei der SCHARDINGERSCHEN Rk. kann bei alter, pasteurisierter Milch nicht geführt werden. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 412—20. September.) RÜHLE.

Bonis, *Über den Nachweis von Hexamethylentetramin im Most und im Wein.* (Vgl. Ann. des Falsifications 3. 106—12; C. 1910. I. 1802.) Das von VOISENET (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 879; C. 1910. I. 1993) angegebene Verf. zur Best. von Formaldehyd eignet sich vollkommen unter den angegebenen Bedingungen zum Nachweis der Urotropine. Durch die große Empfindlichkeit kann es der Rk. von ARNOLD u. MENTZEL an die Seite gestellt werden, aber die Feststellung von Spuren von Formaldehyd hat bei einigen Weinsorten nur ein theoretisches Interesse und kann zu keinem Schluß in bezug auf den Nachweis von Verfälschung führen. Die Empfindlichkeit der Rk. mit schwefelsaurem Rosanilinbisulfid ist praktisch genügend, obgleich sie etwas geringer ist, und entgegen der Annahme von VOISENET ist die Rk. charakteristisch für Formaldehyd. Unter diesen Bedingungen und in Anbetracht der Einfachheit ihrer Anwendung scheint kein erster Grund vorzuliegen, sie zu verlassen, um sie durch eine empfindlichere, aber etwas weniger praktische zu ersetzen. (Ann. des Falsifications 3. 250—53. Juni. Lab. Central Repress. des Fraudes.) BLOCH.

H. B. Procter, *Bericht des Obmannes der internationalen Kommission für Gerbstoffanalyse.* Es wird über Verss. berichtet 1. zur Prüfung des ZEUTHENSCHEN Verf. im Vergleich zum offiziellen unter Verwendung verschiedener Hautpulver (vgl. PAESSLER, S. 177 und Collegium 1909. 201; C. 1909. II. 153). — 2. Zur Ausführung der blinden Verss. zum Zwecke der Best. der auswaschbaren Stoffe

(vgl. Vf., Collegium 1909. 137; C. 1909. I. 1730, und PAESSLER, l. c.). — 3. Zur Extraktion des Gerbstoffs aus Gerbmaterialeien zur Herst. der zu analysierenden Lsgg. — 4. Zur Filtration dieser Lsgg. — 5. Zur Best. der Farbstärke mittels Tintometer (Vf., S. 501) und nach GANSSEK (Collegium 1909. 37; C. 1909. I. 693) durch Ausgerbung. Die Verss. ergaben, daß die Verwendung trockenen, chromierten Hautpulvers, sowie des ZEUTHENSCHEN Verf. Beachtung verdient; die Verss. zu 2., 3. und 4. ergaben nichts wesentlich Neues. (Collegium 1910. 341—43. 3/9. 354 bis 361. 10/9. [22/8.]) RÜHLE.

Technische Chemie.

B. Neumann, *Der Elektrostahlofen System Nathusius*. Beschreibung eines auf dem Stahlwerk der Oberschlesischen Eisenbedarfs-A.-G. in Friedenshütte in Betrieb befindlichen, von den Westdeutschen Thomasphosphatwerken in Berlin erbauten Ofens (kombinierter Lichtbogen- und Widerstandsofen). (Stahl u. Eisen 30. 1410 bis 1417. 17/8. Darmstadt.) GROSCHUFF.

B. Neumann, *Die Tonerdesilicate, Kalksilicate und Kalkaluminat*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der bisherigen Literatur u. bespricht besonders die Methoden der Schmelzpunktsbest., die FF. von Quarz, Tonerde, Kalk, die Schmelzdiagramme von $Al_2O_3 = SiO_2$, $CaO = SiO_2$, $CaO = Al_2O_3$. (Stahl u. Eisen 30. 1505—14. 31/8. Darmstadt.) GROSCHUFF.

Curt Grosse, *Über den heutigen Stand der Gichtgasreinigung in Deutschland*. Zusammenfassender Vortrag auf dem V. Internationalen Kongreß für Bergbau, Hüttenwesen, angewandte Mechanik u. praktische Geologie in Düsseldorf. (Stahl u. Eisen 30. 1397—1410. 17/8. 1437—41. 24/8. [19—23/6.*] Metz.) GROSCHUFF.

C. Offerhaus, *Chlorations- und Cyanidpraxis der „Portland Mill“, Colorado Springs, Colo.* Vf. schildert das von „Portland Gold Mining Co.“ benutzte Verf. der Verwertung goldhaltiger Erze. (Metallurgie 7. 499—510. 22/8.) GROSCHUFF.

Léo Vignon, *Über die Adsorption gewisser Farbstoffe*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 781—89. 5/8. — C. 1910. II. 769.) DÜSTERBEHN.

A. Lumière, **L. Lumière** und **A. Seyewetz**, *Über den Grad der Undurchdringbarkeit von Gelatineschichten, denen verschiedene unlöslich machende Substanzen zugesetzt wurden*. Nachdem man die maximalen Mengen Formol, Na-Chinonsulfonat, Chinon, Chromalaun und Alaun bestimmt hatte, die einer h. 7 $\frac{1}{2}$ ig. Gelatine-lösung zugesetzt werden können, ohne ein Gießen der Lsg. unmöglich zu machen, ermittelte man, wieviel W. unter sonst gleichen Bedingungen innerhalb bestimmter Zeiträume von bestimmten Gewichtsmengen trockner Gelatineplatten absorbiert wurde, die zuvor mit wechselnden Mengen der genannten unl. machenden Substanzen behandelt worden waren. Es zeigte sich, daß die Substanzen, welche Gelatine unl. machen, gleichzeitig ihre Permeabilität herabsetzen; am stärksten wirkt in dieser Beziehung Formol, es folgen Na-Chinonsulfonat, Chinon, Chromalaun, Alaun. Formol veranlaßt eine Kontraktion der Gelatine, die imstande ist, sie von ihrer Unterlage abzulösen, weshalb in vielen Fällen die anderen Substanzen vorzuziehen sein werden. (Revue générale de Chimie pure et appl. 13. 281—84. 18/9. Lyon.) HENLE.

A. Lumière, L. Lumière und A. Seyewetz, *Über die Anwendung von Blitzpulvern als künstliche Lichtquelle bei der Photographie auf Autochromplatten*. Besprechung der auf diesem Gebiete noch bestehenden Schwierigkeiten. — Als zweckmäßiges Pulver wird ein Gemisch von 2 Thn. Mg-Pulver u. 1 Thl. Kaliumperchlorat empfohlen. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* **13**. 284—86. 18/9. Lyon.)

HENLE.

Richard Kissling, *Erdölindustrie*. Bericht über den Stand im Jahre 1909. (*Chem.-Ztg.* **34**. 961—62. 13/9. 969—72. 15/9.)

BLOCH.

Ferd. Schulz, *Zur Theorie der Raffinationsvorgänge*. Der Vf. wendet sich gegen C. CONDREA, welcher in einem Aufsatz über die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der *Raffination des Petroleum*s mit H_2SO_4 (*Revue générale* **1910**. 83) die Erklärung des Vfs. (*Petroleum* **5**. 86; C. **1910**. I. 391) einer Kritik unterzieht und auf der alten Polymerisationstheorie beharrt, d. h. die Entstehung der Färbung einer Polymerisation ungesättigter Körper durch H_2SO_4 zuschreibt. (*Petroleum* **5**. 1242—43. 20/7. Prag.)

BLOCH.

D. Stavorinus, *Die Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus dem Leuchtgase nach System Walther Feld*. (Vgl. FELD, DRP. 192 533; C. **1908**. I. 689.) Bei der Gasreinigung durch Absorption des H_2S nach dem FELD'schen Verf. sind 2 Fälle zu unterscheiden: 1. Das Gas ist nur mit H_2S verunreinigt, 2. das Gas ist mit H_2S und NH_3 verunreinigt. Als Absorptionsmittel für das erste Verf. dient eine Lsg. von Zinkthiosulfat, für das zweite eine solche von Zink- oder Eisensulfat. Die beiden Verf. sind auf dem Gaswerk East-Hull praktisch versucht worden. Bei Anwendung des kombinierten zweiten Verf. hat sich herausgestellt, daß fast die gesamte Ammoniakmenge, jedoch nur die Hälfte des H_2S absorbiert wird. Daraus folgt, daß bei diesem Prozesse noch unbekannte Nebenrkk. auftreten. Ein Vergleich beider Systeme läßt erkennen, daß das erste Verf. den großen Vorteil der Einfachheit hat. (*Journ. f. Gasbeleuchtung* **53**. 705—6. 23/7. Het Gas Amsterdam.)

BLOCH.

Funk, *Versuche zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs aus dem Gase*. Orientierende Verss. über verschiedene Reinigungsverf. Waschverss. mit Ölen haben ergeben, daß die meisten Öle CS_2 aus dem Gase aufnehmen ohne wesentliche Beeinträchtigung der Gasqualität. Am besten eignet sich der Steinkohlenteer des Gases als Waschmittel. Geprüft wurden außerdem Paraffinöl, Rüböl, Teeröle u. a. Ein Heruntersetzen des Schwefels bei stark S-haltigen Gasen unter 40 g pro 100 cbm ist dabei nicht gelungen. Bei dem chemischen Verf., welches auf der Umsetzung von CS_2 mit H_2O unter B. von H_2S beim Erhitzen beruht, wobei H_2S nachher durch Eisenoxyd absorbiert wird, bleiben noch mindestens 20 g S pro 100 cbm zurück, dabei darf die Geschwindigkeit des Gasstroms 15 mm nicht wesentübersteigen. Der Vf. bespricht weiter die von HALL und PORTLAND angestellten Verss. und das PIPPIG-TRACHMANN'sche Verf. Bei letzterem verläuft die Rk. sehr langsam. Verss., sie durch oxydierende Substanzen nach dem Verf. von MAYER und FEHLMANN (S. 928) zu beschleunigen, waren erfolgreich. Mit Eisenoxydhydrat wurde das Gas im Großen bis auf 20 g S pro 100 cbm gereinigt. Eine nach jeder Richtung befriedigende Lösung der Frage der Entfernung von CS_2 aus dem Gase ist noch nicht erfolgt. (*Journ. f. Gasbeleuchtung* **53**. 869—71. 17/9. Gaswerk Charlottenburg. Märk. Verein v. Gas-, Elektr.- u. Wasserfachmännern. Berlin.) BLOCH.

Otto N. Witt, *Moderne Entwicklung in der Sprengstoffindustrie*. In der modernen Sprengstoffindustrie besteht die Tendenz, den Verbrauch der Nitrate so einzuschränken, daß sie nur dort Verwendung finden, wo es sich auch um spezielle

Nitratwrkg. handelt; in ihrer Anwendungsform als bloße Sauerstoffträger sind sie zum Teil schon mit gutem Erfolg, besonders durch Chlorate u. Perchlorate, ersetzt worden. (Chem.-Ztg. 34. 634—36. 18/6. [6/6.*] Berlin. Vortrag im Ver. z. Beförd. des Gewerbfließes.)
HÖHN.

Urbain J. Thuau, *Die Buttersäure in der Gerberei*. Nachdem nach einem Verf. von EFFRONT, auf das näher eingegangen wird, aus den Destillationsrückständen der Weinbrennerei *Buttersäure* zu billigem Gestehungspreise dargestellt werden kann, empfiehlt Vf. ihre Verwendung in der Gerberei an Stelle der Ameisen-, Essig- und Milchsäure, da sie sich sowohl zum Entkalken der Häute eignet, als auch aufblähend auf diese einwirkt, ohne ihnen im geringsten zu schaden. (Le Cuir 1910. Nr. 15. 1/8.; Collegium 1910. 347—48. 3/9. 363—64. 10/9.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 226434 vom 10/5. 1908. [3/10. 1910].

Stephen Mathias Smith, Boise (Ada, Idaho, V. St. A.), *Verfahren zur Behandlung armer Erze, welche Arsen, Antimon und Schwefel enthalten*. Die den Schlich enthaltende Trübe wird nach dem Auswaschen der Gangmasse in einem Behälter erwärmt, ohne daß jedoch ein Kochen oder eine Bewegung stattfindet, worauf nach Ableiten des Arsens, Antimons und des Schwefels an der Oberfläche das klare W. abgeführt und der im Behälter zurückbleibende reiche Erzschlich getrocknet wird.

Kl. 12c. Nr. 226452 vom 13/8. 1909. [3/10. 1910].

Alfred Johanson, Sondershausen, *Verfahren und Vorrichtung zum Auskrystallisieren von Salzlösungen mittels Kühlflächen*. Das Verf. besteht darin, daß die Salzlsg. dadurch mit stets neuen, gekühlten Flächen in Berührung gebracht wird, daß man sie in einem breiten, aber dünnen Strom gegen die Wandung eines (aufrecht stehenden) umlaufenden Kühlzylinders leitet, in dessen obere Öffnung zweckmäßig ein trichterförmiger Verteilungskörper für die Salzlsg. eingesetzt ist. Die sich in kürzester Zeit bildenden Krystalle gelangen samt der Mutterlauge in einen unterhalb des doppelmanteligen Zylinders angeordneten Sammeltrichter. In diesem werden sie in bekannter Weise von einer Fördervorrichtung aufgenommen, während die Mutterlauge durch ein Überlaufrohr abgeführt wird.

Kl. 12g. Nr. 225195 vom 24/7. 1906. [3/10. 1910].

Rud. Pawlikowski, Görlitz, *Verfahren zur Herstellung chemischer Verbindungen aus Gasgemischen*. Bei dem Verf. werden die Gasgemische durch Komprimieren unter Zusatz brennbarer, zur Einleitung der Rk. dienender Stoffe hoch erhitzt und die entstandenen Prodd. vor dem Wiederzerfallen durch Einpressen abkühlender, die Rk. beendigender, bezw. mit den entstandenen Prodd. weitere chemische Verb. bildender Stoffe geschützt. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß die brennbaren und die abkühlend wirkenden Stoffe in einem Vorraum vor dem Einlaßorgan des Reaktionsraumes derart vorgeschichtet gelagert werden, daß sie beim Öffnen des Ventils in der zur Durchführung des Verf. erforderlichen örtlichen und zeitlichen Eintrittsfolge schnell in den Reaktionsraum hineinströmen, wobei sie zweckmäßig bereits vor Beginn des Einpressens unter den zum Einpressen nötigen Druck gebracht werden können. Das Verf. kann z. B. benutzt werden zur Herst. von SO₂.

aus SO_2 und O unter Verwendung von Brennöl als Einleitungs- und von kalter Kohlensäure als Beendigungsstoffe. Bei der Herst. von Stickoxyd durch Compressionserhitzung von Luft kann als Beendigungsstoff z. B. Wasserstoffsuperoxyd dienen, wodurch das Stickoxyd sogleich bei seinem Entstehen weiter umgesetzt und so vor dem Wiederzerfall geschützt wird.

Kl. 12i. Nr. 226219 vom 3/1. 1909. [30/9. 1910].

E. Wilhelm Kauffmann, Cöln, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure durch Oxydation von schwefeliger Säure mittels Stickstoffoxyden*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß schwefligsäurehaltige Gase, Stickstoffoxyde und dampf- oder staubförmiges W. bei einer wesentlich über 100° liegenden Temp. (zweckmäßig bei $150\text{--}200^\circ$) in geschlossenem Raum zur Einw. gebracht werden. Hierbei wird die zum Prozeß erforderliche Wassermenge so bemessen, daß die dargestellte S. wenigstens 78% H_2SO_4 , zweckmäßig bis zu 98% H_2SO_4 enthält.

Kl. 12i. Nr. 226331 vom 7/11. 1909. [30/9. 1910].

Rudolph Messel, London, *Verfahren zum Reinigen von schwefeldioxydhaltigen Gasgemischen von Schwefeltrioxyd, bezw. Schwefelsäure*. Das Verf. besteht darin, die eventuell vorher möglichst entstaubten Röstgase zu reduzieren, derart, daß das Schwefeldioxyd unverändert bleibt, das beigemengte Schwefeltrioxyd aber in Schwefeldioxyd zurückverwandelt wird. Die Reduktion kann durch Erhitzen auf hohe Temp., zweckmäßig bei Ggw. von geeigneten Reduktionsmitteln, wie kohlenstoffhaltigen Materialien, z. B. Koks, ausgeführt werden. Durch diese Rückverwandlung des im Röstprozeß erzeugten Schwefeltrioxyds in Schwefeldioxyd wird die Ausbeute an letzterem erhöht u. damit gleichzeitig im Falle der katalytischen Behandlung das Ausbringen an reiner Schwefelsäure gesteigert. Ein weiterer Vorteil des Verf. besteht darin, daß durch die Entfernung des Schwefeltrioxyds, bezw. der daraus entstehenden Schwefelsäurenebel aus den rohen Röstgasen die weitere Reinigung dieser Gase erheblich erleichtert wird.

Kl. 12i. Nr. 226453 vom 23/6. 1909. [3/10. 1910].

Wilh. Gerhartz, Rheinbach, *Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoff durch Zersetzung von Wasserdampf mittels eines Metalles*. Das Verf. besteht darin, daß man Wasserdampf durch glühendes, fl. Metall, zweckmäßig Eisen, leitet, etwa ähnlich wie beim Bessemerverf. Wind durch das zu reinigende Eisen geblasen wird. Der durch die Schmelze geblasene Dampf zersetzt sich in seine Bestandteile. Der frei werdende Sauerstoff verbindet sich mit der Schmelze, soweit sie oxydationsfähig ist, während der Wasserstoff frei wird und abgefangen werden kann. Der Schmelze können Beimengungen gegeben werden, die den Zweck haben, den F. herunterzusetzen oder auch direkt an der Verbrennung teilzunehmen, wie z. B. Kohlenstoff. Um die Schmelze in Fluß zu halten, hat eine besondere Wärmezufuhr zu erfolgen. Diese kann durch direkte Heizung der Schmelze, durch Überhitzen des Dampfes oder durch Sauerstoffzuführung in die Schmelze erfolgen. In letzterem Falle kann man z. B. abwechselnd Dampf und atmosphärische Luft oder dauernd ein Gemisch von beiden durch die Schmelze blasen. Wählt man Roheisen als Schmelze, so ist zu erkennen, daß die Reinigung des Eisens von seinen oxydationsfähigen Beimengungen ähnlich wie beim Bessemer- und Thomasverf. hier durch den Sauerstoff des Dampfes erfolgt. Wenn nötig, wird der als Nebenprod. der Eisenreinigung gewonnene Wasserstoff noch gereinigt.

Kl. 12i. Nr. 226609 vom 31/3. 1909. [5/10. 1910].

Oskar Nauss, Breslau, *Verfahren zur Herstellung eines zur Füllung der Ballons von Luftfahrzeugen geeigneten, wesentlich aus Wasserstoff bestehenden Gases*.

Das Verf. besteht darin, daß man das *Leuchtgas* über katalytisch wirkende Stoffe leitet und hierdurch das verhältnismäßig spezifisch schwere *Kohlenoxyd* in *Methan* überführt; alsdann wird durch geeignete Anwendung hoher Temp. das nunmehr im wesentlichen aus KW-stoffen und *Wasserstoff* bestehende Gemisch unter Abscheidung von Kohlenstoff in fast reinen Wasserstoff umgewandelt. Die hierbei in Betracht kommenden Rkk. gehen noch schneller und wirksamer vor sich, wenn man das Ausgangsgas auch noch vor der Überleitung über katalytische Stoffe der Einw. hoher Temp. aussetzt und hierdurch die schweren KW-stoffe zersetzt, da diese, wie die Erfahrung gezeigt hat, die Wrkg. der katalytischen Stoffe beeinträchtigen. Ferner wird in dieser Weise durch den höheren Prozentsatz des Gases an Wasserstoff vor Zuführung zu den katalytischen Stoffen auch die Umwandlung des Kohlenoxyds in Methan durch erhöhte Massenwirkung noch weiter begünstigt. Man kann als Ausgangsmaterial auch eine Mischung von Leuchtgas u. Wassergas benutzen. Der von Anfang an höhere Gehalt an Wasserstoffgas und niedrigere an schweren KW-stoffen begünstigt die Umwandlung des Kohlenoxyds in Methan.

Kl. 12i. Nr. 226610 vom 22/9. 1908. [4/10. 1910].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., Verfahren zur Herstellung von Schwefelsäure in Türmen aus schwefliger Säure mittels Salpetersäure. Man kann ohne größeren Verlust an Oxydationsmitteln die Bleikammern durch Türme ersetzen, wenn man als Oxydationsmittel Salpetersäure, u. diese in solchem Überschuß anwendet, daß keine Spur SO_2 mehr aus dem Oxydationsturm aus- und in die Salpetersäureregenerationsapparatur eintritt, wenn man also die Schwefelsäurebildung von der Rückbildung des genannten Oxydationsmittels räumlich und zeitlich quantitativ trennt. Die Ausbeute an S. ist in diesem Falle wesentlich größer als die nach dem Kammerverf., da 1 cbm Reaktionsraum 100—140 kg S. von 50—54° Bë., ja sogar von 57—58° Bë., gegen 5—7 kg von 50—54° Bë. in den Kammern liefert. Es ist erforderlich, daß die schweflige S. sofort mit einem Überschuß an Salpetersäure in Berührung kommt, so daß die Überführung in H_2SO_4 fast momentan erfolgt. Eine derartige momentane Oxydation ist nötig, damit eine glatte räumliche und zeitliche Trennung der beiden hier in Betracht kommenden Rkk., nämlich die Oxydation des SO_2 zu H_2SO_4 und die Überführung des bei der Oxydation entstehenden NO in höhere Oxyde, bezw. HNO_3 , ermöglicht wird. Eine quantitative räumliche und zeitliche Trennung beider Rkk. ist aber unbedingt erforderlich, denn wird sie nicht durchgeführt, so ist die vollständige Überführung des Stickoxyds in höhere Oxyde infolge der beständigen Anwesenheit von SO_2 unmöglich, u. es entstehen große Verluste an Oxydationsmittel. Es wurde gefunden, daß zur technisch vollkommenen Oxydation zu *Salpetersäure* mindestens 4 Minuten nötig sind. Ein so langes Verweilen, bezw. ein entsprechend großer Raum ist erforderlich, weil die Rkk. in sehr stark verd. stickoxydhaltigen Gasen, mit denen hier gearbeitet werden muß, außerordentlich langsam vor sich gehen. Ein Kieselofen von 10000 kg Füllung liefert pro Minute etwa 40 cbm Gase. Es muß für die Regeneration der Salpetersäure ein Raum von mindestens $4 \times 40 = 160$ cbm vorhanden sein. Ferner darf die Temp. der Fl. nicht wesentlich über 30° hinausgehen. Besonders ist in den letzten 40—50% des Absorptionsraumes für eine möglichst niedrige Temp. Sorge zu tragen. Ein sehr wesentlicher Faktor, um eine technisch vollkommene Überführung der Stickoxyde in Salpetersäure zu ermöglichen, ist noch der HNO_3 -Gehalt der Absorptionsflüssigkeit in den letzten Teilen der Apparatur. Er darf nämlich in den letzten 40—50% des Raumes nicht mehr als 12—13% betragen. Andernfalls gehen beträchtliche Mengen von Stickoxyden verloren.



Kl. 12k. Nr. 226108 vom 1/1. 1910. [1/10. 1910].

Francis Arthur Freeth, Great Crosby, und **Herbert Edwin Cocksedge**, London, *Verfahren zur Herstellung von reinem Ammoniumchlorid aus Ammoniumsulfat und Kochsalz*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temp. von etwa 103° ein Gemisch äquivalenter Mengen Ammoniumsulfat und Natriumchlorid mit einer solchen Menge W., die genügt, um nach vollständiger Überführung des Natriumchlorids in Ammoniumchlorid eine bei der genannten Temp. in bezug auf Ammoniumchlorid und Natriumsulfat gesättigte Lsg. zu erhalten, so lange rührt, bis das gesamte Natriumchlorid in Ammoniumchlorid übergeführt ist, worauf man das ausgeschiedene Natriumsulfat bei dieser Temp. abscheidet u. zu der zurückbleibenden Lsg. eine geringe Menge W. oder Ammoniumchloridslg. hinzufügt, sodann auf etwa 30° abkühlt, das hierbei ausfallende Ammoniumchlorid von der Lsg. trennt und es endlich mit W. oder Ammoniumchloridslg. wäscht.

Kl. 12k. Nr. 226109 vom 28/7. 1908. [30/9. 1910].

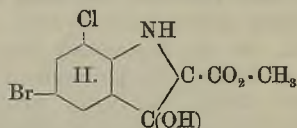
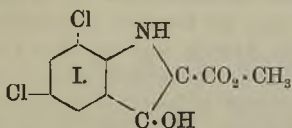
Hubert Kreß, Recklinghausen, *Einrichtung zur selbsttätigen, regelbaren Einführung von gelöschtem Kalk in Ammoniakdestillationsapparate*. Die Einrichtung besteht aus einem Gefäß zur Aufnahme für gelöschten Kalk, das durch sein mit einer Transportschnecke ausgestattetes Austrittsrohr unmittelbar in Verbindung steht. Die Menge des Abwassers, sowie des Dampfes kann dem zugeführten Kalk entsprechend durch angemessene Veränderung der Durchflußquerschnitte der Leitungsrohre verändert werden. Hierdurch hat man es in der Hand, dem Ammoniakdestillationsapp. jederzeit in gewissen Grenzen beliebige, aber bestimmte und regulierbare Mengen Kalk, im richtigen Verhältnis mit W. gemischt, gleichmäßig und beständig zuzuführen.

Kl. 12o. Nr. 226454 vom 27/8. 1908. [4/10. 1910].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Schlafmitteln*. Während der Glycerintriäthyläther keine hypnotische Wrkg. auf den menschlichen Organismus ausübt, kommen schlafmachende Eigenschaften denjenigen Glycerintrialkyläthern zu, welche zwei oder drei voneinander verschiedene Alkylgruppen enthalten. Man erhält diese Verbb., indem die Glycerinmonoalkyläther oder die Glycerindialkyläther weiter alkyliert werden, derart, daß wenigstens eines der neu eingeführten Alkyle von den schon vorhandenen Alkylgruppen verschieden ist. — *Glycerin- α , α -dimethyl- β -äthyläther*, $C_8H_{18}O_3$ (aus Glycerin- α , α -dimethyläther), ist eine farblose, leicht bewegliche Fl.; Kp.₂₀ 65°; D.²⁰ 0,917. — *Glycerin- α , α -dimethyl- β -propyläther*, $C_8H_{18}O_3$ (aus Glycerin- α , α -dimethyläther), eine Fl., Kp.₁₇ 76—77°, D.²⁰ 0,908. — *Glycerin- α , α -diäthyl- β -methyläther*, $C_8H_{18}O_3$ (aus α , α -Diäthylglycerinäther), Kp.₁₇ 75°, D.²⁰ 0,902. — *Glycerin- α -äthyl- α , β -dimethyläther*, $C_7H_{16}O_3$ (aus Äthylglycerin), Kp.₇₋₈ 49°, D.²⁰ 0,919. — *Glycerin- α , α -diäthyl- β -propyläther*, $C_{10}H_{22}O_3$, Kp.₉₋₁₀ 77—78°, D.²⁰ 0,882. — *Glycerin- α -propyl- α , β -dimethyläther*, $C_8H_{18}O_3$, Kp.₉₋₁₀ 66—67°, D.²⁰ 0,910. Das zur Darst. dieses Äthers verwendete *Propylglycerin* wird durch Umsetzung von Monochlorhydrin mit Natriumpropylat als Fl., Kp.₁₂ 122°, D.²² 1,024. — *Glycerin- α -methyl- α , β -diäthyläther*, $C_8H_{18}O_3$, Kp.₇₋₈ 57°, D.²⁰ 0,901. Das zu seiner Darst. dienende Methylglycerin (Kp.₈₋₁₀ 108—109°, D.²⁰ 1,115) wird durch Umsetzung von Monochlorhydrin mit methylalkoh. Atznatron erhalten. — *Glycerin- α , α -dimethyl- β -benzyläther*, $C_{12}H_{18}O_3$, Kp.₁₇₋₁₈ 149—150°, D.²⁰ 1,023. — *Glycerin- α -äthyl- α -propyl- β -methyläther*, $C_8H_{20}O_3$ (aus Glycerin- α -äthyl- α -propyläther, Kp.₁₀ 86,5°, D.²⁰ 0,935), ist eine farblose, leicht bewegliche Fl., Kp.₇₋₈ 71,5—72°, D.²⁰ 0,893.

Kl. 12 p. Nr. 226689 vom 13/12. 1908. [6/10. 1910].

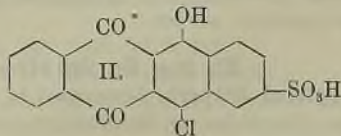
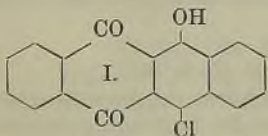
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., Verfahren zur Darstellung von Halogenindoxylysäuren und deren Estern. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß sich die mehrfach (di-, tri- und tetra-)halogensubstituierten *Phenylglycin-o-carbonsäureester* trotz der Anhäufung der Halogenatome im Molekül glatt in die entsprechenden halogenierten *Indoxyzylcarbonsäureester* überführen lassen, wenn man die genannten Ester mit Natrium, Natriumalkoholaten oder ähnlichen, eine Abspaltung von Alkohol bewirkenden Kondensationsmitteln, wie z. B. Natriumamid, behandelt. Man kann auf diese Weise sämtliche theoretisch denkbaren Di-, Tri- u. Tetrahalogenindoxylysäuren oder deren Ester darstellen, und zwar, insofern man von einheitlichen Halogenphenylglycin-o-carbonsäuren ausgeht, in einheitlicher Form. — *5,7-Dichlorindoxyzylcarbonsäureester* (I.) wird aus *4,6-Dichlorphenylglycin-2-carbonsäuredimethylester* (aus der S. durch Kochen mit methylalkoh. Salzsäure dar-



gestellt, F. 77—78°) dargestellt u. kristallisiert aus A. in farblosen Nadeln, F. 195°, unl. in W. — Der *4-Brom-6-chlorphenylglycin-2-carbonsäuredimethylester*, F. 81—83° (hergestellt durch Veresterung der aus Phenylglycin-o-carbonsäure durch Bromieren und darauffolgendes Chlorieren nach dem Verf. der Patentschrift 148 615; C. 1904. I. 1045, entstehenden *4-Brom-6-chlorphenylglycin-2-carbonsäure* vom F. 238° mit Methylalkohol) liefert *7-Chlor-5-bromindoxyzylcarbonsäuredimethylester* (II.), lange Nadeln (aus Eg.), F. 203—205°; in W. unl. — *4,6-Dichlorphenylglycin-2-carbonsäuremonomethylester* (aus *4,6-Dichlorphenylglycin-2-carbonsäuredimethylester*; schm. bei 133 bis 134°) gibt mit Natriumäthylat die Natriumverb. der *5,7-Dichlorindoxyzylsäure*, ockergelbes Pulver, das unter dem Einfluß von W. und Luft in *5,7,5',7'-Tetrachlorindigo* übergeht.

Kl. 12 q. Nr. 226230 vom 7/8. 1909. [27/9. 1910].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung von 6-Chlor-1-oxynaphthacenchinon und 6-Chlor-1-oxynaphthacenchinon-4-sulfosäure. Das Verf. besteht darin, daß man *4-Chlor-1-oxynaphthoyl-o-benzoesäure*, bezw. *4-Chlor-1-oxo-6-sulfonaphthoyl-o-benzoesäure* in rauchender Schwefelsäure unter Zusatz von Borsäure auf Temp. von 70—100° erhitzt. Die Sulfosäure der *1-Oxy-4-chlornaphthoyl-o-benzoesäure* entsteht beim Eintragen dieser S. in rauchende Schwefelsäure; es läßt sich der Ringschluß zum Naphthacenchinon-derivat mit der vorhergehenden Sulfurierung zweckmäßig zu einer Operation verbinden. — Die als Ausgangsstoff zur Verwendung gelangende *4-Chlor-1-oxynaphthoyl-o-benzoesäure* wird durch Chlorieren von *1-Oxynaphthoyl-o-benzoesäure* mittels Sulfurylchlorid nach den Angaben des Patents 224 538 (C. 1910. II. 610) dargestellt und bildet hellgelbe kurze Prismen, F. 211°, sl. in Aceton, etwas weniger gut in A., Ä. und Chlf. und ziemlich wl. in sd. Bzl. *6-Chlor-1-oxynaphthacenchinon* (I.) kristallisiert aus Bzl. in gelbroten Nadeln, F. 307°; wl. in h. Aceton u. Chlf.,



l. in h. Bzl. oder Toluol; Lsg. in konz. Schwefelsäure kirschrot, auf Zusatz von Borsäure leuchtend blaurot mit zinnoberroter Fluorescenz. Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht eine dunkelbraune Natriumverb. in W. fast unl.; Lsg. in Sprit bläulich rot. — 6-Chlor-1-oxynaphthacenchinon-4-sulfosäure (II.) wird durch Kochsalz als ziegelrotes, in W. mit gelber Farbe l. Pulver ausgeschieden. Zusatz von Soda zur Lsg. bewirkt sofort eine völlige Ausscheidung des Dinatriumsalzes in Form eines gelatineartigen, dunkelroten Niederschlages, der in kochendem W. sich mit blauroter Farbe löst. Die Farbe seiner schwefelsauren Lsg. ist etwas gelber als die des unsulfurierten Chloroxynaphthacenchinons und wird durch Beifügung von Borsäure gelborange mit starker Fluorescenz.

Kl. 16. Nr. 226340 vom 22/7. 1909. [3/10. 1910].

Albert Stutzer, Königsberg i. Pr., *Verfahren, um Kalkstickstoff in eine beim Düngen nicht stäubende und wenig ätzende Masse zu verwandeln*. Es werden dem Kalkstickstoff gelöste Kohlenhydrate aus der Gruppe der Hexosen oder der Pentosen zugesetzt, die die Eigenschaft haben, mit dem Ätzkalk und mit dem Cyanamid Verb. zu bilden. Beispielsweise kommt die Zucker enthaltende *Melasse* oder die eine große Menge von Xylan oder andere Pentosen enthaltende eingedickte Ablauge von Cellulosefabriken als Zusatzprod. in Betracht. Dies sind klebrige Massen, die den feinen Staub des Kalkstickstoffs zu Krümeln vereinigen. Auch nach dem Trocknen verlieren die Krümel (infolge der B. von Saccharaten, bezw. Xylanaten) ihren Zusammenhang nicht. Das Stauben des Kalkstickstoffs beim Ausstreuen wird somit gehindert. Gleichzeitig wird durch das entstandene Saccharat (oder Xylanat) die ätzende Wrkg. des Kalkstickstoffs auf Pflanzen und Samen (je nach der Menge des Zusatzes) entweder ganz aufgehoben oder doch wesentlich gemildert.

Kl. 21b. Nr. 226235 vom 13/3. 1907. [30/9. 1910].

Hendrik Douve Pieter Huizer, s'Gravenhage, Holl., *Lösungselektrode mit verkleinerter wirksamer Oberfläche für galvanische Elemente*. Das auf einem Tragekörper stückweise verteilte Lösungsmaterial ist derart angeordnet, daß jedes Stück für sich beliebige Dicke haben kann, und doch die wirksame Oberfläche dauernd gleich groß bleibt.

Kl. 21c. Nr. 226700 vom 21/11. 1908. [7/10. 1910].

H. Körber, Linz, Österr., *Elektrischer Widerstand aus einem Metallpulver, insbesondere Silber, und einem natürlichen oder künstlichen Silicat*. Der Widerstand ist gekennzeichnet durch den Zusatz einer Sauerstoffverb. des Mangans und von Aluminium, wobei je nach der Menge der angewandten Mangansauerstoffverb. ein Widerstandskörper mit positivem oder negativem Temperaturkoeffizienten erzielt wird.

Kl. 21f. Nr. 226701 vom 25/4. 1909. [7/10. 1910].

Georg Senftner, Berlin-Friedenau, *Verfahren zur Erhöhung der Leuchtkraft des elektrischen Bogenlichtes von Kohleelektroden*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Calcium u. Chromoxyd, allein oder in chemischer oder mechanischer Verb. mit anderen Zusätzen, getrennt voneinander im Lichtbogen zur Verdampfung gebracht werden, indem Calcium der einen und Chromoxyd der anderen Kohleelektrode einverleibt wird, oder ein oder auch beide Bestandteile, von den Kohleelektroden gesondert, von geeigneter Seite aus dem Lichtbogen auf getrennten Wegen zugeführt werden.

Kl. 21g. Nr. 226347 vom 7/1. 1909. [29/9. 1910].

Siegfried Hilpert, Grunewald b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung magnetisierbarer Materialien von gleichzeitiger geringer elektrischer Leitfähigkeit für elektrische*

und magnetische Apparate. Es werden aus Verbindungen, welche aus Oxydgemischen von der allgemeinen Formel $x\text{Fe}_2\text{O}_3 + y\text{MeO}$ gewonnen sind, massive Stücke durch Pressen unter Druck oder durch Gießen in Formen hergestellt.

Kl. 22a. Nr. 226239 vom 18/5. 1909. [28/9. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von gelben Wollfarbstoffen. Es wurde gefunden, daß man bei der Einw. der Diazoverbb. von Aminoarylsulfonamiden, bei denen der Schwefel des Sulfonamidrestes mit einem Kohlenstoffatom des die Aminogruppe enthaltenden Benzol- oder Naphthalinrings verbunden ist, und deren in der Sulfonamidgruppe substituierten Derivaten auf Pyrazolone und deren Abkömmlinge Farbstoffe erhält, die neben Lichtechtheit und Egalisierungsvermögen auch große Wasch- und Walk-echtheit der direkten Färbungen besitzen. Man kann auch in der Weise verfahren, daß man die genannten Diazoverbb. mit nicht sulfurierten Pyrazolonen kuppelt und dann sulfiert.

Kl. 22a. Nr. 226240 vom 23/6. 1909. [28/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 226239 vom 18/5. 1909; vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von gelben Wollfarbstoffen. Es werden die in dem Verf. des Hauptpatents verwendeten Pyrazolonderivate durch *Methylketol* (Pr_2 -Methylindol) oder seine Derivate, Substitutionsprodd. oder Sulfosäuren ersetzt.

Kl. 22a. Nr. 226242 vom 2/10. 1909. [27/9. 1910].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, Verfahren zur Darstellung beizenfärbender Monoazofarbstoffe. Das Verf. besteht darin, daß man die Diazoverb. der p-Nitranilin-o-sulfosäure mit Salicylsäure, bzw. deren Homologen kombiniert. Im Gegensatz zur Salicylsäure und o-Kresotinsäure geht die Kupplung der diazotierten p-Nitranilinsulfosäure mit m-Kresotinsäure so rasch von statten, daß hier die Kombination ohne Schädigung der Ausbeute von Anfang an bei Ggw. überschüssiger Sodalslg. ausgeführt werden kann.

Kl. 22a. Nr. 226348 vom 23/7. 1909. [30/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 223879 vom 10/6. 1909; C. 1910. II. 552.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Azotriphenylmethanfarbstoffe. Es wurde gefunden, daß man behufs Darst. dieser Farbstoffe auch so verfahren kann, daß man zunächst 1 Molekül eines Aminobenzaldehyds, z. B. *o*-Chlor-m-aminobenzaldehyd, oder seiner Kernsubstitutionsprodd. diazotiert und mit 1 Molekül einer Azofarbstoffkomponente kuppelt, hierauf den Azofarbstoff mit 2 Molekülen einer aromatischen Oxycarbonsäure kondensiert u. das Kondensationsprod. durch Oxydation in den Azotriphenylmethanfarbstoff überführt. Das Verf. gestaltet sich gegenüber dem im Hauptpat. beschriebenen insofern einfacher, als es nicht erst nötig ist, die Triphenylmethanleukoverb. zu isolieren, sondern es können Kondensation u. Oxydation in derselben Lsg. hintereinander ausgeführt werden. Ferner braucht man bei diesem Verf. die Aminobenzaldehyde nicht zu isolieren, sondern man kann die Reduktionsbrühen der entsprechenden Nitroaldehyde unmittelbar zur Diazotierung und Kupplung verwenden, wodurch Verluste an Aminoaldehyd vermieden werden.

Kl. 22a. Nr. 226772 vom 1/9. 1908. [6/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 223016 vom 3/3. 1908; C. 1910. II. 351.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Darstellung eines wasser- und öllunlöslichen Monoazofarbstoffs. Es hat sich gezeigt, daß

ein Isomeres des 2-Chlor-5-nitro-4-toluidins, nämlich das bisher nicht beschriebene *2-Chlor-4-nitro-5-toluidin*, beim Diazotieren und Kuppeln mit β -Naphthol einen Farbstoff liefert, der die gleichen hervorragenden Echtheitseigenschaften, insbesondere auch eine ebenso vollkommene Unlöslichkeit aufweist wie die Farbstoffe des Hauptpatents. Vor letzteren hat er außerdem den Vorteil einer bläulicheren Nuance. Das zur Verwendung gelangende 2-Chlor-4-nitro-5-toluidin entsteht als Hauptprod. bei der Nitrierung des *2-Chlor-5-acetoluids* und nachfolgender Verseifung. Von dem als Nebenprod. gleichzeitig gebildeten 6-Nitro-2-chlor-5-toluidin kann es, auf Grund seiner viel geringeren Löslichkeit in Spiritus, leicht getrennt werden. Es bildet gelbbraune Prismen, F. 158—159°. Das als Ausgangsmaterial dienende 2-Chlor-5-toluidin kann z. B. aus der 2-Chlor-5-toluidin-4-sulfosäure der Patentschrift 145908 (C. 1903. II. 1099) durch Erhitzen mit 75%ig. Schwefelsäure gewonnen werden.

Kl. 22 c. Nr. 226243 vom 19/10. 1909. [27/9. 1910].

Farbwerke vorm. L. Durand, Huguenin & Cie., Basel, Verfahren zur Darstellung nicht reduzierter Oxygallocoyaninfarbstoffe aus den durch Kondensation von Gallocoyaninen mit aromatischen Monaminen oder Diaminen erhältlichen Farbstoffen. Man kann mit nahezu theoretischen Ausbeuten nicht reduzierte Hydroxylgallocoyanine darstellen, indem die Arylaminogallocoyanine mit SS. erwärmt werden unter Anwendung von zwei Vorsichtsmaßregeln, nämlich nicht höher zu erwärmen, als es eben für die Abspaltung des Amins gerade notwendig ist, und dieses Erwärmen sofort nach beendeter Abspaltung zu unterbrechen. Die Temperatur, bei welcher die Abspaltung vor sich geht, hängt vor allem von dem behandelten Arylaminogallocoyanin, aber auch von der Natur der verwendeten SS. und deren Konzentration, die innerhalb weiter Grenzen variieren kann, ab. Es ist leicht, diese Temperatur sehr genau zu bestimmen, indem Proben der Reaktionsmischung in konz. Schwefelsäure aufgelöst werden; die Proben vor dem Erwärmen geben rote bis violette Lsgg. (charakteristische Färbung der Lsgg. der Arylaminogallocoyanine in konz. Schwefelsäure); sobald die Abspaltung anfängt, vor sich zu gehen, sind die Lsgg. braun u. am Ende der Rk. grün gefärbt. Da aber die hydroxylierten Gallocoyanine und ihre Reduktionsprodd. (Leukoderivate) sich beide mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure auflösen, kann die Farbenrk. den Zeitpunkt nicht anzeigen, wo die zweite Rk., die Reduktion anfängt, vor sich zu gehen, u. wo man also aufhören muß, zu erwärmen. Zu diesem Zwecke verwendet man für die Farbenrk. eine Schwefelsäure von passender Verdünnung, in welcher das hydroxylierte, nicht reduzierte Prod. sich mit brauner Farbe auflöst, das reduzierte aber mit grüner Farbe.

Kl. 22 e. Nr. 226611 vom 25/1. 1908. [5/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 223544 vom 5/10. 1907; C. 1910. II. 353.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Tri- und Tetrahalogenindigo. Behufs Erzielung gemischter Tri- oder Tetrahalogenderivate des Indigos werden Mono- oder Dichlorindigo in Ggw. von konz. Schwefelsäure mit Brom behandelt. In der Patentschrift ist die Überführung von *Dichlorindigo* in Mono- und Dibromdichlorindigo erläutert. Bei Ersatz des Dichlorindigos durch den *Monochlorindigo* erhält man in analoger Weise Tri-, bezw. Dibromchlorindigo.

Kl. 22 f. Nr. 226245 vom 1/1. 1910. [30/9. 1910].

Hans Hof und Bruno Rinck, Wansleben am See, Bez. Halle a. S., Verfahren zur Herstellung von basischem Bleicarbonat. Das Verf. zur Herst. von basischem Bleicarbonat ist dadurch gekennzeichnet, daß man unreine, bleisulfathaltige Prodd.

mit konz. Erdalkalichloridlauge, besonders Chlormagnesiumendlauge, in der Siedehitze unter Röhren extrahiert, das aus der Löselauge sich abscheidende Erdalkalibleidoppelchlorid in W. suspendiert und unter Zugabe äquivalenter Mengen von gelöschtem Kalk Kohlensäure bis zum Verschwinden der alkal. Rk. einleitet, worauf man nach Abziehen der überstehenden Erdalkalichloridlauge den Rückstand von neuem in W. suspendiert und 4 Stdn. bei etwa 80° unter Röhren erhitzt. Man erhält so ein basisches *Bleicarbonat* von hoher Deckkraft.

Kl. 22g. Nr. 226630 vom 1/2. 1910. [4/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 203957 vom 11/5. 1907; C. 1908. II. 1794.)

Erik Liebreich, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von gegen Rost schützenden Farben und Verfahren zu ihrer Anwendung*. Es werden gleichzeitig mit den stickstoffhaltigen Körpern des Hauptpatents solche Verbb. verwendet, welche etwa frei werdendes Ammoniak binden können, bezw. durch Umsetzung mit diesem ein Ammoniumsalz und eine nicht oder minder flüchtige Base entstehen lassen.

Kl. 23a. Nr. 226631 vom 26/1. 1909. [5/10. 1910].

Gottfried Napp, Rölsdorf, Rhld., *Verfahren zur Gewinnung von reinem, fettsaurem Kalk oder Baryt aus den bei der Leimfabrikation in den Siedekesseln zurückbleibenden Rückständen*. Es wird die M. erst so lange mit Ätzkalk oder Ätzbaryt gekocht, bis alle Gewebe-, bezw. Hautteile und etwaigen sonstigen fäulnisfähigen Stoffe gel. sind; hierauf werden die einzelnen Bestandteile nach dem spez. Gew. durch Schlämmen voneinander getrennt. Das W. schwimmt den spezifisch leichten, fettsauren Kalk oder fettsauren Baryt weiter, während die spezifisch schweren Teile, wie Eisen, Steine, Sand, Knochen, Hörner etc., auf den Sieben zurückbleiben.

Kl. 23b. Nr. 226135 vom 9/12. 1908. [28/9. 1910].

Patent Hydrocarbon limited, London, *Verfahren zur Umwandlung von höher siedenden Petroleumkohlenwasserstoffen in leicht flüchtige, die insbesondere als Treibmittel für Explosionsmotoren verwendbar sind*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das zu behandelnde Öl zusammen mit W. über hochoerhitzte Eisenspäne oder dergleichen unter Luftabschluß geleitet wird, und die dabei entstehenden Dämpfe kondensiert und fraktioniert destilliert werden.

Kl. 29b. Nr. 226351 vom 1/1. 1910. [30/9. 1910].

Gebrüder Schmid, Basel (Schweiz), *Verfahren zum Entfetten von Wolle*. Das Verf. besteht darin, daß an Stelle der bisher üblichen flüssigen Entfettungsbäder für Wolle mittels event. noch andere Entfettungsmittel enthaltender Seifensgg. erzeugte Schaumbäder zur Verwendung gelangen. Es kann die Behandlung der Ware bei viel höheren Temp. als bisher ausgeführt u. dadurch die Behandlungsdauer abgekürzt werden, ohne daß eine nachteilige Verfilzung eintritt. Während die fl. Entfettungsbäder bei Temp. von 60 bis höchstens 80° angewandt wurden, können die Schaumbäder ohne Schädigung der Wolle Temp. von 98—99° aufweisen.

Kl. 30h. Nr. 226250 vom 8/1. 1910. [29/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 224850 vom 11/6. 1909.)

L. Elkan Erben, G. m. b. H., Berlin-Westend, *Verfahren zur Entwicklung von Sauerstoff aus Superoxyden, Perboraten oder dergleichen für Bäder und ähnliche Zwecke*. Es werden an Stelle von Moorbrei Moorwasser, Moorextrakt, Moorpulver,

Schlamm, Schlick oder dergleichen als *Katalysatoren* zur Entw. von *Sauerstoff* aus Superoxyden, Perborat oder dergleichen für Bäder und ähnliche Zwecke benutzt.

Kl. 30h. Nr. 226354 vom 10/12. 1908. [1/10. 1910].

Ewald Schreiber, Cöln, *Verfahren zur Herstellung wirksamer, von reizend wirkenden Stoffen befreiter Lösungen von harzhaltigen Pflanzensäften (Resinosa)*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man alkoh. oder ähnliche Lsgg. dieser harzhaltigen Pflanzensäfte mit W. versetzt und die abgeschiedenen Stoffe durch Filtration oder auf andere bekannte Weise entfernt. In der Patentschrift ist die Verarbeitung von Perubalsam, Copaivabalsam, Gurjunbalsam, empyreumatischem Terpentinöl, empyreumatischem Wacholderöl oder empyreumatischem Birkenöl erläutert.

Kl. 30h. Nr. 226468 vom 24/12. 1907. [1/10. 1910].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines haltbaren, die therapeutisch wichtigen Bestandteile der Droge in ihren ursprünglichen Mengenverhältnissen enthaltenden, von unwirksamen und schädlichen Stoffen befreiten Präparates aus Mutterkorn*. Man kann ein haltbares Produkt von der vollen Wirkung der frischen Droge erhalten, wenn der wss. Auszug des entfetteten *Mutterkorns* nach dem Neutralisieren und Einengen mit hochprozentigem A. und Ä. erschöpfend behandelt wird. Bei dieser Behandlung scheiden sich unwirksame Ballaststoffe mit sehr geringen Mengen wirksamer Substanz aus, während der Hauptteil der wirksamen Stoffe in die alkoh.-ätherische Lsg. übergeht. Aus dieser Lsg. kann durch Einengen und Trocknen vorteilhaft bei Luftleere u. nach Zumischen von Milchzucker oder anderen geeigneten Stoffen ein handliches, in W. l. Präparat gewonnen werden, das auf eine bestimmte Wirkungsstärke eingestellt werden kann.

Kl. 30h. Nr. 226469 vom 12/3. 1909. [1/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 226468 vom 24/12. 1909; vorstehend.)

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung eines Präparates aus Mutterkorn*. Es wurde gefunden, daß es vorteilhaft ist, die Droge unmittelbar mit A. zu extrahieren und diesen Auszug sofort oder nach dem Einengen im Vakuum mit Ä. zu behandeln; denn durch die Verwendung von A. als Lösungsmittel werden ebenfalls sämtliche wirksamen Stoffe, aber geringere Mengen an unwirksamen oder schädlichen Stoffen ausgezogen, die durch die Behandlung mit Ä. noch weitgehender entfernt werden können. Außerdem kann sowohl die Extraktion als namentlich das spätere Einengen bei so niedriger Temp. vorgenommen werden, daß eine Zers. der wirksamen Bestandteile ausgeschlossen ist. Aus der alkoh.-äth. Lsg. wird durch Einengen und Trocknen, vorteilhaft bei Luftleere und nach Einmischen von Milchzucker oder anderen geeigneten Stoffen, ein handliches Präparat gewonnen, das auf eine bestimmte Wirkungsstärke eingestellt werden kann. Geringe Mengen Fett können durch Ausziehen mit geeigneten Lösungsmitteln wie Petroläther entfernt werden.

Kl. 31a. Nr. 226544 vom 4/12. 1909. [5/10. 1910].

Hugo Helberger, München, *Schmelztiegel*. Ein innerer Schmelzraum hat mit einem ihm umgebenden, zur Aufnahme von Isoliermasse dienenden äußeren Ringraum eine gemeinsame Grundplatte.

Kl. 39b. Nr. 225259 vom 28/4. 1904. [26/9. 1910].

Hans Schwarzberg, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer hornartigen Masse*.

Die M. wird durch Mischen entsprechender Mengen von Casein, Stärke, Gelatine, Glycerin, Paraffin und α -Naphtholsulfosäure unter Zusatz von geeignetem Füllmaterial hergestellt.

Kl. 39 b. Nr. 225277 vom 14/10. 1908. [26/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 214399 vom 1/2. 1908; C. 1909. II. 1516.)

Elastische Radbereifung Pneum Elasticum, G. m. b. H., Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung einer elastischen Füllmasse für Kraftfahrzeugbereifungen, Fahrradschläuche, Kissen u. dgl.* In dem Verf. des früheren Zusatzpatents 216107 (C. 1909. II. 2056) werden die Kolloidstoffe vegetabilischer Herkunft teilweise durch solche tierischer Herkunft ersetzt.

Kl. 40 a. Nr. 226257 vom 23/2. 1908. [1/10. 1910].

Albert Zavelberg, Hohenlohehütte, O.-S., *Verfahren zur Gewinnung von leicht oxydablen Metallen*. Es wird ein Reaktionsraum auf Weißglut erhitzt, worauf nach Abstellung der Heizung und Einbringung des Reaktionsgemisches die Rk. durch die Eigenwärme des Reaktionsraumes eingeleitet und durchgeführt wird.

Kl. 42 e. Nr. 226641 vom 26/1. 1910. [7/10. 1910].

Chemische Fabrik Rhenania, Aachen, *Vorrichtung zur Bestimmung des Gewichtes von Gasen oder Dämpfen, bestehend aus einem Zylinder mit veränderlichen Durchgangsöffnungen*. Es wird die Grundlinie der Durchgangsöffnungen unter dem Einfluß des schwankenden Druckes der Gase oder Dämpfe stets derart verändert, daß das Gewicht des durchtretenden Dampfes oder Gases in linearem Verhältnis zu der Höhe der Durchgangsöffnungen steht.

Kl. 42 i. Nr. 226163 vom 25/4. 1909. [30/9. 1910].

Walther Burstyn, Berlin, *Quecksilberstrahlluftpumpe*. Das Quecksilber tritt nach dem Verlassen der Strahlpumpe in eine Zentrifuge ein, von der es auf der Außenseite in bekannter Weise abgenommen wird, um durch die Zirkulationspumpe neuerdings dem Injektor zugeführt zu werden. Die mitgerissene Luft und sonstige Verunreinigungen sammeln sich dabei an der Innenseite der Zentrifuge, wo die Luft entweicht, u. die Verunreinigungen von Zeit zu Zeit entfernt werden können. Zweckmäßig wird die Zentrifuge gleichzeitig als Zirkulationspumpe ausgebildet.

Kl. 57 b. Nr. 226293 vom 11/4. 1908. [27/9. 1910].

Geka-Werke Offenbach Dr. Gottlieb Krebs, G. m. b. H., Offenbach a. M., *Tönungsmittel für photographische Papierbilder*. Das Tönungsmittel ist gekennzeichnet durch einen Gehalt an Salzen der *Pallado-* oder *Iridooxalsäure* oder solcher SS. mit anderen Säurekomponenten in Ggw. von Alkalichloriden.

Kl. 57 b. Nr. 226294 vom 1/1. 1910. [27/9. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 226293 vom 11/4. 1908; vgl. vorstehend.)

Geka-Werke Offenbach Dr. Gottlieb Krebs, G. m. b. H., Offenbach a. M., *Verfahren zum Schwarzen von photographischen Positiven*. Es hat sich gezeigt, daß die Chloride aus den Tonbädern mit Palladiumchlorür fortgelassen werden können, wenn das darauffolgende Fixieren mit einer hochkonzentrierten Lsg. von Chlorammonium oder einem anderen Chlorid geschieht.

Kl. 78 b. Nr. 226312 vom 8/12. 1909. [26/9. 1910].

Alfred Stock, Breslau, *Verfahren zur Darstellung von reinem Tetraphosphor-trisulfid*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 150—57; C. 1910. I. 897.) Nachzutragen

ist, daß das mit W. gereinigte *Tetraphosphortrisulfid* wegen seiner Beständigkeit bei der Verwendung von Zündmassen Vorteile bietet.

Kl. 78 c. Nr. 226422 vom 27/4. 1906. [1/10. 1910.]

Vezio Vender, Mailand, *Verfahren zur Herstellung von rauchlosem Pulver aus Nitrocellulose unter Anwendung der leicht wasserlöslichen Acetine als Gelatinierungsmittel*. Es wurde gefunden, daß die acetinhaltige *Nitrocellulose*, nachdem sie zu dem gewünschten Körper geformt ist, sich durch Auswaschen sehr gut und vollkommen vom Acetin befreien läßt, daß dabei außerdem die betreffenden Körper ihre Gestalt und Größe durchaus nicht verlieren, daß man bei Anwendung von Acetinen, im Gegensatz zu Aceton und anderen Lösungsmitteln, durch die Wahl der Menge des Acetins auch das Volumengewicht (die Dichte) des Endprod. je nach Wunsch regeln kann. Es werden auf solchem Wege homogene Nitrocellulosekörper in der gewünschten Gestalt und Größe erhalten.

Kl. 85 c. Nr. 226430 vom 28/6. 1908. [1/10. 1910.]

Fritz Wellensiek, Hannover, *Verfahren zur Klärung von Abwässern*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß den Abwässern die zuvor durch Alkalien aus Braunkohle oder Torf gewonnenen l. Humusverbb. im festen oder fl. Zustande zugesetzt werden, worauf in bekannter Weise die gel. Substanzen mittels eines Fällmittels, z. B. Kalk, ausgefällt werden. Es bildet sich dabei ein sehr voluminöser Nd. unter völliger Klärung der Fl.

Kl. 89 c. Nr. 225456 vom 30/12. 1909. [27/9. 1910.]

Zus.-Pat. zu Nr. 210543 vom 22/10. 1908; C. 1909. II. 323.)

Felix Langen, Köln a. Rh., *Apparat zur Überwachung des Verkochens von Zuckersäften und Sirupen auf Grund der Siedepunkterhöhung*. In den Behälter, der die eine Lötstelle des Thermoelements enthält, wird statt Dampf h. W. von höherer Temperatur, als dem in dem Behälter herrschenden Druck entspricht, eingeleitet.

Bibliographie.

- Catalogue**, International, of Scientific Literature, published by the Royal Society of London. Chemistry. 7. annual issue (1907—1908). London 1910. roy. 8. 1145 pg. Mark 37,50.
- Delbrück, M.**, *Illustriertes Brauerei-Lexikon*. Herausgegeben unter Mitwirkung von G. BODE, P. LINDNER, W. WINDISCH u. a. Berlin 1910. gr. 8 mit 73 Bildnissen u. 600 Figuren. Halblederband. Mark 30.
- Dilling, W. J.**, *Atlas der Krystallformen und der Absorptionsbänder der Hämochromogene*. Deutsch u. Englisch. Stuttgart 1910. gr. 4. 86 u. 80 SS. mit 34 Tafeln. Halbleinenband. Mark 28.
- Einheitsmethoden** zur Untersuchung von Fetten, Ölen, Seifen u. Glycerinen, sowie sonstigen Materialien der Seifenindustrie. Herausgegeben vom Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands. Berlin 1910. 8. 100 SS. mit Figuren. Gebunden. Mark 2,40.
- Exner, F.**, *Über Radiumforschung*. Wien 1910. 8. 24 SS. Mark 0,70.