

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 18.

2. November.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Joseph Samuel Hepburn, *Die Atomgewichte, eine historische Skizze*. Vf. bespricht die grundlegenden Gesetze, auf denen die Best. der At.-Geww. beruht, die Arbeit von DALTON, BERZELIUS u. STAS u. die Schule von SMITH u. RICHARDS. (Journ. Franklin Inst. 170. 217—23. Sept.) GROSCHUFF.

P. von Weimarn, *Interessante Beispiele zusammengesetzter disperser Systeme*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 157—58. — C. 1910. I. 1910.) v. ZAWIDZKI.

L. Gay, *Osmotisches Gleichgewicht zweier flüssiger Phasen*. Der Vf. zeigt, daß zwischen den Gesetzen für normale *Flüssigkeitsgemische*, wie sie von BAUD und BOSE einerseits, von LINEBARGER u. ZAWIDZKI andererseits ausgesprochen worden sind, eine nahe Beziehung besteht. Die mathematischen Ableitungen entziehen sich auszugsweiser Wiedergabe. Vgl. auch BOSE, Ztschr. f. physik. Ch. 58. 585; C. 1907. I. 1564; BAUD u. GAY, S. 534; LINEBARGER, Journ. Americ. Chem. Soc. 17. 615; C. 95. II. 585; v. ZAWIDZKI, Ztschr. f. physik. Ch. 35. 129; C. 1900. II. 1005. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 612—16. [3/10.*]) BUGGE.

M. M. Garver, *Über die Beziehungen des osmotischen Druckes zum Binnendruck von Flüssigkeiten*. (Vgl. Journ. of Physical Chem. 14. 260; C. 1910. I. 1947.) Die Aktivität des Lösungsmittels u. der Lsg. werden durch ihren Binnendruck P gemessen. Definiert man diesen als den Dampfdruck, multipliziert mit dem Dichteverhältnis von Fl. und Dampf, so gilt für den Binnendruck einer Fl. das einfache Gesetz $P \cdot V = RT$, wenn V das Molekularvolumen der Fl. bedeutet. Der osmotische Druck einer Lsg. ist die Differenz der Binnendrucke zwischen Lsg. und Lösungsmittel. Aus dieser Beziehung lassen sich dann auf einfache Weise die Gleichungen für die Beziehungen zwischen osmotischem Druck u. Dampfdruck etc. ableiten. Bei Lsgg. ist für V das vom Lösungsmittel eingenommene Volumen einzusetzen, die Gasgesetze gelten also nicht, wie man gewöhnlich annimmt, für den gel. Stoff, sondern für das Lösungsmittel.

Auf Grund dieser Vorstellungen bedarf die Theorie der *elektrolytischen Dissoziation* einer Korrektur. (Journ. of Physical Chem. 14. 651—64. Okt. [6/4.] State Coll. Pa.) SACKUR.

I. Kossonogow, *Die Untersuchung der Elektrolyse mit dem Ultramikroskop*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 129—32. — C. 1910. I. 789.) v. ZAWIDZKI.

S. Sserkow, *Die elektrische Leitfähigkeit von Lösungen und der Zustand des gelösten Stoffes*. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 557—77. 30/7. — C. 1910. I. 1094.) v. ZAWIDZKI.

E. P. Schoch, *Das Potential der Sauerstoffelektrode. Ein Bericht*. Der Vf. bespricht die Fortschritte, die in der Erkenntnis der Sauerstoffelektrode in den XIV. 2.

letzten Jahren gemacht wurden, und schließt sich der Ansicht an, daß das direkt gemessene Potential einer Sauerstoffelektrode nicht das reversible Potential des Sauerstoffs, sondern eines Platinoxids ist. (Journ. of Physical Chem. 14. 665 bis 677. Okt.) SACKUR.

A. Kailan, *Über die Funkenerscheinungen an den Elektroden bei der Elektrolyse geschmolzener Salze*. Die anodische Störung bei der Elektrolyse von geschmolzenem Lithiumchlorid läßt sich nicht durch B. eines Subchlorids nach GUNTZ (C. r. d. l'Acad. des sciences 117. 732; C. 94. I. 138) erklären, da das Verhältnis des Spannungsabfalls an der Kathode zu dem an der Anode mit der Zeit eher ab- als zunimmt. Auf B. einer Kieselsäurehaut (vgl. ARNDT u. WILLNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3025; C. 1907. II. 944) kann die Erscheinung ebensowenig zurückgeführt werden, da sie auch bei Abwesenheit von SiO_2 stattfindet. — Die Funkenerscheinung tritt sowohl an Kohlen-, wie an Pt-Anoden auf. Durch Erhöhung der Temp. läßt sie sich beseitigen (die Temp. des Verschwindens dieser Erscheinung liegt bei reinem LiCl ca. 100° höher als bei einem Gemenge gleicher Gewichte LiCl u. KCl). Dieses Verhalten steht vermutlich mit der Änderung der Viscosität im Zusammenhang. Vf. beobachtete Funkenbildung auch an der Kathode bei der Elektrolyse von Akkumulatorenschwefelsäure (namentlich nach Glycerinzusatz und an Kohlenkathode) und von Ätzkali, solange der F. infolge eines Gehaltes an W. noch niedrig genug war.

Solange die Funkenerscheinung an der Anode vorhanden ist, sinkt der scheinbare Widerstand der Zelle mit wachsender Spannung. Bei Wechselstrom findet sie nicht statt. Durch Zusatz von Lithiumbromid wird das Auftreten der Feuererscheinung erschwert. Nach oszillographischen Aufnahmen von Stromstärkekurven zeigt die Stromstärke während des Auftretens der anodischen Störung bei 110 Volt und genügender Eintauchtiefe der Anode nur geringe Schwankungen. Vf. führt die Störung auf Gasschichten an der Anode zurück; im Gegensatz zu den elektrolytischen Stromunterbrechern findet nur eine Stromverminderung und keine Stromunterbrechung statt. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 141—59. 9/9. [20/7.] Charlottenburg. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

H. Dember, *Über lichtelektrische Sonden und ihre Anwendung im künstlichen und atmosphärischen Feld*. Blanke Metalldrähte nehmen unter dem Einfluß des Sonnenlichtes im elektrischen Feld der Atmosphäre ein Potential an, dessen Wert annähernd dem gleich ist, welchen ein Flammenkollektor in der gleichen Höhe über dem Erdboden annimmt. Der Vf. hat die Wirkungsweise und die Zuverlässigkeit dieser aktino- oder lichtelektrischen Potentialausgleicher untersucht. Der Potentialausgleich findet dadurch statt, daß die das Metall unter der Einw. des Lichtes verlassenden Elektronen sich in unmittelbarer Nähe der Metalloberfläche an Gasmoleküle anlegen, u. die äquivalenten positiven Ladungen zurückbleiben und das Potential der Sonde erhöhen. In der Umgebung der Sonde sind nur Ionen negativen Vorzeichens vorhanden, die durch Diffusion und durch die Wrkg. des Feldes sich zerstreuen. Der den lichtelektrischen Sonden gemachte Vorwurf, daß sie, wie die radioaktiven Ausgleicher, die Luft in ihrer Umgebung sehr stark mit Ionen anreichern, ist nicht berechtigt. Nach Erreichung des Endpotentials hört bei den lichtelektrischen Sonden jede außerhalb der Oberfläche bemerkbare Wirksamkeit auf, weil alle ausgelösten Elektronen zur Platte zurückkehren oder diese nicht verlassen. Die lichtelektrischen Sonden eignen sich im Gegensatz zu anderen Sonden zu genauen Messungen des Ionengehaltes der Luft im Ballon. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 62. 218—50. [2/5.] Dresden. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) BUGGE.

Wilder D. Bancroft, *Die photographische Platte. IV. Die Emulsion.* (Journ. of Physical Chem. 14. 201; C. 1910. I. 1947.) Die Diskussion der bisher vorliegenden Erfahrungen führt den Vf. zu einer Reihe neuer Schlüsse, deren wichtigste folgendermaßen zusammengefaßt werden: Das Silberbromidkorn ist ein Komplex von Silberbromid, Gelatine und W., das Reifen besteht in einer Änderung der Zus. bis zu einer bisher unbekanntem optimalen Konzentration. Chemische und optische Sensibilisatoren wirken als Depolarisatoren, Gelatine wirkt als Emulsionsmittel und als Sensibilisator, Kollodium dagegen nur als Emulsionsmittel. Die drei Silberhalogenide bilden kontinuierliche Reihen von festen Lsgg.; hierdurch werden die besonderen Eigenschaften der Mischungen dieser Stoffe ausreichend erklärt. (Journ. of Physical Chem. 14. 620—50. Oktober. [März.] CORNELL Univ.)

SACKUR.

Frank E. Wheelock, *Über die Natur der von α -Strahlen erzeugten Ionisation.* Wird ein Gas von α -Strahlen ionisiert, so bilden sich die Ionen nicht in gleichförmiger Verteilung, sondern in „Kolonnen“ längs des Weges eines α -Teilchens. Läßt man in der Richtung der Achsen dieser Kolonnen ein Feld wirken, so tritt keine Trennung der Kolonnen in positive und negative Ionen ein. Wohl aber ist dies der Fall, wenn das Feld senkrecht zur oben erwähnten Richtung wirksam ist. Bei Anwendung des parallelen Feldes ist die Ionisation der Intensität der Quelle proportional, auch wenn Sättigung noch nicht erreicht ist. Die Gleichung, die man unter der Annahme erhält, daß Ionisation in Kolonnen mit gleichförmiger Verteilung der Ionen innerhalb der Kolonnen auftritt, entspricht nicht genau der Kurve, die bei parallelem Feld sich experimentell ergibt. Diese letztere Kurve liegt, wenn die gewöhnliche BRAGG'sche Ionisationskammer benutzt wird, mit Ausnahme für kleine Potentialgradienten unterhalb der theoretischen Kurve. Die Abweichung kann darauf beruhen, daß die Verteilung der Ionen innerhalb der Kolonnen in Wirklichkeit nicht gleichförmig ist. Die mit einem Feld senkrecht zur α -Teilchenbahn erhaltenen Resultate lassen sich ebenfalls nicht vollständig durch die Theorie der Ionisation in Kolonnen erklären.

Der Sättigungswert der Stromintensität wird leichter erhalten, wenn der Druck des Gases vermindert wird. Dies wäre sowohl im Fall anfänglicher Wiedervereinigung der Ionen als auch bei Annahme einer kolonnenartigen Ionisation zu erwarten. Doch liegen Andeutungen vor, daß die erstere Hypothese nicht in Betracht kommt. Würde man die Verteilung der Ionen innerhalb der Kolonnen kennen, so wäre es möglich, alle bei der Ionisation durch α -Strahlen beobachteten Anomalien durch die Hypothese der kolonnenförmigen Anordnung zu erklären. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 233—55. Okt. Yale Univ. Sloane. Phys. Lab.) BUGGE.

H. Merczyng, *Studien über das elektrische Spektrum im Gebiete sehr kurzer Wellen.* (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 101—15. [5/4*]. — C. 1910. II. 857.) BUSCH.

Paul Joye, *Einfluß der maximalen Stromintensität auf das Spektrum der oszillierenden Entladung.* Schaltet man in den Stromkreis einer Kondensatorentladung eine Selbstinduktion ein, so ändert sich der Anblick des erhaltenen Funkenspektrums. Da die spektroskopischen Resultate verschiedener Forscher (SCHUSTER und HEMSALECH, BERNDT, HUFF, SCHENCK, NÉCULCÉA) untereinander differieren, hat der Vf. genauer die Verhältnisse des elektrischen Funkens fixiert und den Einfluß derselben auf die Spektren verschiedener Metalle untersucht. Es gelang, durch Einführung des Begriffes „maximale Stromintensität“ an Stelle von Selbstinduktion alle beobachteten Differenzen aufzuklären. Die Linien des Cadmiums, Zinks, Zinns und Bleis im Spektrum des oszillierenden Funkens konnten eingeteilt



werden in solche, die sich im Bogen und im Funken vorfinden, und in solche, die nur dem Funken angehören. Die Linien des Bogens (einerlei in welchem Gas) werden durch die Verminderung der Stromintensität relativ wenig beeinflusst, die Funkenlinien dagegen sehr. Die Serien von KAYSER und RUNGE und die harmonischen Beziehungen können im Spektrum eines Metalles einer Klassifizierung der Linien zugrunde gelegt werden. Die Bezeichnungen Bogen- u. Funkenlinien genügen nicht immer, um eine Unterscheidung der Linien nach der Wirk. einer Verminderung der Stromintensität im Funken durchzuführen. — Das Sauerstoffspektrum ist für die maximale Stromintensität sehr intensiv. Nimmt dieser Wert ab, so verschwindet es rasch. Es gibt aber Metalllinien, die schon verschwunden sind, wenn die Sauerstofflinien noch sichtbar sind. Bei den Entladungen in Sauerstoff war die Stromintensität 2,3-mal größer als bei den Entladungen in Wasserstoff. Das umgebende Gas hat einen spezifischen Einfluß auf die Intensität der Metalllinien. Einige Linien sind in Wasserstoff stärker als in Sauerstoff. Metalle mit hohem F. (Silber, Kupfer, Platin, Nickel) haben in Wasserstoff viel weniger Linien, die bei schwacher Stromintensität resistent sind. Die Metalle mit niedrigerem F. (Zink, Cadmium, Blei, Zinn) geben Spektren (Bogenlinien), die in Wasserstoff selbst bei den schwächsten Stromintensitäten auftreten. Der Vf. betont die Wichtigkeit elektrischer Messungen bei hoher Frequenz für die Spektroskopie. (Ann. Chim. et Phys. [8] 21. 148—97. Oktober. Freiburg i. d. Schweiz. Phys. Inst. d. Univ.)

BUGGE.

W. Steubing, Fluorescenz und Bandenspektren des Sauerstoffs. Es gibt noch keine scharfe Definition des Bandenspektrums. Der Intensitätsverlauf ist als einziges Merkmal für die Abschattungsrichtung einer Bande anzusehen; eine nach Rot scharfe, nach Violett abgeschattete Bande heißt eine „langwellige“. Den Zusammenhang zwischen Fluorescenz und Bandenspektrum hat STARK gegeben (Physikal. Ztschr. 9. 85; C. 1908. I. 919). Beim einatomigen Quecksilberdampf ergeben sich einfache Verhältnisse, wie der Vf. gezeigt hat (Physikal. Ztschr. 10. 787; C. 1910. I. 140); beim Sauerstoff liegen sie sehr kompliziert, und sind die experimentellen Schwierigkeiten groß.

Da Gitteraufnahmen der *negativen Banden* mißlingen, benutzt der Vf. zwei sehr lichtstarke und stark dispergierende Prismen, sensibilisierte Platten und exponiert 6—7 Stdn. (weites Rohr mit Bombensauerstoff, 3000 Volt, 25—30 Milliamp., häufige Erneuerung des Gases). Es ergibt sich ein von Rot nach Violett abgeschattetes Bandenspektrum von ziemlich kompliziertem Bau. Die Linien der vier Banden werden ausgemessen und tabelliert. (Köpfe bei 6425, 6032, 5646 und 5296 A.-E.)

Noch schwerer ist das zweite, ultraviolette Bandenspektrum zu erhalten. Der Vf. hat früher (l. c.) im „Quecksilberspektrum“ solche Banden gefunden, die wahrscheinlich dem Sauerstoff zugehören. Mit gelatinearmen Platten, einem stark dispergierenden Quarzspektographen, reinem elektrolytischen Sauerstoff und Röhren eigener Form, die mit Gas von 0,1—1 mm Druck gefüllt werden, kann der Vf. einige Aufnahmen bei 185 μ machen. Dieses Sauerstoffspektrum ist mit den Fluorescenzbanden identisch. Fluorescenzaufnahmen ermöglichen allein, die Struktur der Banden messend zu verfolgen: Das erregende Licht (Quecksilberbogen) wird dabei zusammen mit dem Fluorescenzlicht aufgenommen, ein Verf., das nur unter bestimmten Bedingungen brauchbare Resultate liefert. Aluminiumfunken sind als Erreger weniger brauchbar, zeigen aber, daß die Banden tatsächlich die *Fluorescenzbanden des Sauerstoffs* sind. Die Banden zeigen eine starke Steigerung der Intensität und Abnahme in der Breite mit abnehmender Wellenlänge. Die Kanten der fünf Banden liegen bei 1831, 1848, 1864, 1882 und 1900 A.-E. Auszumessen

waren nur die zweite und dritte Bande. Der Träger scheint das zweiatomige Molekül zu sein.

Das dritte Bandenspektrum des Sauerstoffs wurde bisher als „ultraviolettes Wasserdampfbandenspektrum“ angesprochen. Es tritt aber selbst bei intensivster Trocknung auf, auch wenn keine Wasserstofflinie sichtbar ist, und fällt fort, wenn man mit Natrium oder Kalium „trocknet“. Die Banden gehören daher wahrscheinlich dem Sauerstoff, und zwar dem einatomigen Molekül an; es sind 4 nach Rot abgeschattete Banden mit recht komplizierter Struktur.

Die Resultate werden im Sinne der STARKSchen Theorie interpretiert. Die Einzelheiten entziehen sich einer kurzen Wiedergabe. Auch das Ozon wird in den Kreis der Betrachtungen einbezogen. Die Lage seines Absorptionsspektrums muß zwischen dem Bandenspektrum des einatomigen und des zweiatomigen Sauerstoffs sein, wie auch der Vers. ergibt. Die mit den ultravioletten gekoppelten langwelligen Banden liegen wahrscheinlich im Ultrarot und sind schwer zu fassen. Es scheint für den Sauerstoff wie für den Quecksilberdampf festzustehen, daß die Absorption vom Licht in den kurzwelligen Banden mit Fluorescenz und Ionisation verknüpft ist.

Die Resultate werden in einer Tabelle übersichtlich zusammengestellt. Auf diese Schlußtafel seien Interessenten hingewiesen. (Ann. der Physik. [4] 33. 553—84. 22/9. [1/3.] Aachen. Techn. Hochschule. Physik. Inst.) W. A. ROTH-Greifsw.

E. Goldstein, *Über dreifache Emissionsspektren fester, aromatischer Verbindungen*. Inhalt deckt sich zum Teil mit Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 12. 376; C. 1910. I. 2057. — Die untersuchten Verbb. werden bei der Behandlung mit Kathodenstrahlen, um Verdampfung und Zers. zu verhindern, mit fl. Luft gekühlt. Das Vorspektrum verschwindet nie vollständig. Die Hauptspektren sind außerordentlich charakteristisch für jede Substanz und für die verschiedenen Isomeren ungleich. Sie beginnen im Ultrarot, gehen aber nie über $460 \mu\mu$ hinaus, enden sogar oft schon im Gelb; sie bestehen aus eng kanellierten Banden; die Hauptfarbe ist Rot, Grün, Gelb oder Zwischentöne. Die Vorspektren von Isomeren sind weniger voneinander verschieden als die Hauptspektren. Die Lösungsspektren hängen von dem Lösungsmittel und dem gelösten Stoff ab; selbst wenn die Lösungsmittel so ähnlich sind wie die 3 Xylole, sind doch deutliche Unterschiede im Lösungsspektrum derselben Substanz erkennbar. Selbstverständlich hängen die Lösungsspektren noch mehr von der gelösten Substanz ab; z. B. geben β - und α -Bromnaphthalin, in Monochlorbenzol gel., ganz verschiedene Lösungsspektren; das der α -Verb. ähnelt dem des Naphthalins selbst. Man kann weniger als $\frac{1}{100.000}$ Naphthalin in Monochlorbenzol oder Methylbenzoat erkennen! Ebenso hängt das Spektrum natürlich außerordentlich vom Reinheitsgrade ab. Manche aromatische Verbb. lassen sich überhaupt nicht ganz rein darstellen. (Philos. Magazine [6] 20. 619—22. Okt. 1910. [Aug. 1909*].) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Aalderink, *Bestimmung des Thomsons Effektes im Eisen bei verschiedenen Temperaturen*. Wenn ein elektrischer Strom durch einen Leiter geht, der ein Temperaturgefälle besitzt, so entwickelt dieser Strom in dem Leiter außer der JOULEschen Wärme noch eine andere Wärmemenge, die aus der Temperaturdifferenz an den verschiedenen Stellen des Leiters resultiert (Thomson Effekt). Der Vf. findet, daß dieser Thomson Effekt im Eisen bei niederen Temp. positiv ist, in dem Maße zunimmt, wie die Temp. steigt, bei einer bestimmten Temp. (95°) Null u. bei höheren Temp. negativ wird. Die Konstante σ wird durch die Gleichung $\sigma = (95 - t) 4,9 \times 10^{-8}$ ausgedrückt. (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 15. 321—52. Groningen. Phys. Lab. d. Univ.) BUGGE.

P. Pawlow, *Über den Einfluß der Oberfläche einer festen Phase auf die latente Wärme und die Temperatur des Schmelzens.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1779; C. 1910. I. 894.) Mit Hilfe der CLAPEYRON-CLAUSIUS'schen Formel leitet Vf. folgende Beziehung zwischen der Schmelztemp. und der Schmelzwärme fester Phasen verschiedener Dispersitätsgrade:

$$T \frac{dp}{dT} = \frac{Q^h + Q^s}{\Delta r} \dots \dots \dots [2]$$

in der Q^h die Schmelzwärme der homogenen festen Phase u. Q^s die Umwandlungswärme der Oberflächenschicht der festen Phase in fl. bedeutet. Für Körner verschiedener Radien r_1, r_2 , die verschiedene Schmelztemp. T_1 und T_2 und auch verschiedene Schmelzwärmen $Q_1^h + Q_1^s$ und $Q_2^h + Q_2^s$ aufweisen, gilt dann Gleichung:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1^h + Q_1^s}{Q_2^h + Q_2^s} = \frac{Q_1}{Q_2} \dots \dots \dots [3]$$

die besagt, daß die Schmelztemp. der Körner verschiedener Größe sich wie die Schmelzwärmen der Masseneinheiten dieser Körner verhalten. Aus Formel [3] folgt noch, daß wenn die kleineren Körner eine niedrigere Schmelzwärme aufweisen, so steht auch deren Schmelztemp. unter derjenigen der großen Körner und umgekehrt. Weiter folgt aus der Gleichung, daß:

$$\frac{Q}{T} \cdot \frac{dp}{dr} = \frac{dp}{dr} \quad \text{und:} \quad \frac{Q}{T} \cdot \frac{dp}{ds} = \frac{dp}{ds} \dots \dots \dots [4]$$

ist, d. h., daß der Verschiebung der absol. Schmelztemp. das Zeichen der Veränderung der Schmelzwärme zukommt. — Schließlich leitet noch Vf. ab, daß, wenn die freie Oberflächenenergie einer festen Phase größer wie diejenige der entsprechenden fl. Phase ist, dann nimmt die Schmelzwärme der Masseneinheit jener Phase mit der Zunahme ihrer Oberfläche ab. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 37—39. 30 7.; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 677—80. 13 8. Odessa.)

V. ZAWIDZKI

P. Pawlow, *Über die Schmelztemperatur kleiner Körner von Salol.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1022; C. 1908. II. 1976.) Bei Wiederholung seiner früheren diesbezüglichen Verss. hatte Vf. die maximale Größe geschmolzener Salol-tropfen gemessen, die während der Abkühlung spontan zu Krystallen erstarrt waren. Dabei beobachtete er für die niedriger schmelzende Salolfraktion folgende maximale Krystalloberflächen, ausgedrückt in μ^2 :

| | | | | |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Krystallfläche in μ^2 | 228 | 432 | 625 | 1296 |
| Schmelztemp. | 34,8° | 35,8° | 36,8° | 37,8° |

und für die höher schmelzende Salolfraktion:

| | | | |
|-------------------------------------|-----|-----|------|
| Krystallfläche in μ^2 | 200 | 432 | 1440 |
| Schmelztemp. | 39° | 40° | 41° |

Unter Berücksichtigung der Krystallhöhe folgt hieraus, daß eine 100-fache Vergrößerung der spezifischen Oberfläche der Salolkrystalle den F. derselben um ca. 2,8° erniedrigt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 879—85. 24 9.; Ztschr. f. physik. Ch. 74. 562—66. 11 10. Odessa. PAULS Realschule.) V. ZAWIDZKI.

Anorganische Chemie.

Karol Adwentowski, *Über das Verhalten des Stickoxyds bei niederen Temperaturen.* (Ion 2. 1—17; Kosmos 35. RADZISZEWSKI-Festband. 602—20. — C. 1910. I. 1106.)
v. ZAWIDZKI.

C. A. Crommelin, *Isothermen von einatomigen Gasen und ihren binären Mischungen. VI. Koexistierende Flüssigkeits- und Dampfdichten von Argon; Berechnung der kritischen Dichte von Argon.* (Forts. von S. 67.) Vf. berechnet aus seinen früheren Versuchen und noch unveröffentlichten Verss. von KAMERLINGH ONNES und dem Vf. die D.D. von koexistierendem fl. und gasförmigem Argon, und stellt die Resultate unter Heranziehung der Bestst. von BALY u. DONNAN (Journ. Chem. Soc. London 81. 911; C. 1902. II. 420) graphisch dar. Kritische D. 0,509. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 390—96. 6/10. [24/9.*] Leiden. Naturwiss. Lab.)
GROSCHUFF.

D. Gernez, *Untersuchungen über die Natur der als weißer und schwarzer Phosphor bezeichneten Produkte.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 716.) Nachzutragen ist folgendes. Wird gewöhnlicher fester P unter W. im Dunkeln aufbewahrt, so überzieht er sich im Laufe der Zeit mit einer weißen Schicht, die um so reiner weiß ist, je sorgfältiger das Licht ferngehalten wird. Andernfalls färbt sich diese Schicht nacheinander gelb, orangegelb und rot. In Übereinstimmung mit der Ansicht von BAUDRIMONT (C. r. d. l'Acad. des sciences 61. 857) hat Vf. festgestellt, daß diese Schicht aus gewöhnlichem P besteht; der im W. gel. O oxydiert den P oberflächlich, welcher, in dem er sich in dem W. mit saurer Rk. löst, die übrig bleibenden Teilchen voneinander trennt, die, farblos und durchscheinend wie zerstoßenes Eis, wenn sie sehr klein sind, eine weiße M. bilden. (Ann. Chim. et Phys. [8] 21. 5—36. Sept.)
DÜSTERBEHN.

Harrison E. Patten, *Über die Einwirkung von Quarzpulver auf Nitratlösungen.* Filtriert man eine Natriumnitratlsg. durch Quarzpulver, so tritt eine Verminderung des Nitratgehaltes der Lsg. ein, obwohl der Quarz weder Nitrat, noch kaustische Soda absorbiert. Dadurch wird die Vermutung nahegelegt, daß es sich bei diesem Vers. um die Wrkg. denitrifizierender Bakterien handelt. Die zur Klärung dieser Frage unternommenen Verss. zeigten, daß die Erscheinung nicht eintritt, wenn Quarz und Lsg. vorher sterilisiert werden. Dagegen tritt, wie durch Titration der Lsg. nach dem Filtrieren mittels Permanganat nachgewiesen wurde, beim Filtrieren von Silbernitratlsgg. eine Reduktion und außerdem eine Konzentrationsverminderung an Ag ein. Das vom Quarz adsorbierte Silber läßt sich nicht mit W., wohl aber mit Ammoniak auswaschen. Die filtrierte Lsg. entfärbt mehr Permanganat, wenn sie vorher nicht sterilisiert wird. (Journ. of Physical Chem. 14. 612—19. Oktober. [15/4.] Bureau of Soils. U. S. Department of Agriculture.)
SACKUR.

W. W. Coblentz, *Das Reflexionsvermögen verschiedener Metalle.* (Vgl. Bull. Bureau of Standards 2. 470; 5. 339.) Vf. untersuchte das Reflexionsvermögen von Wolfram, Molybdän, Graphit, Tantal, Antimon, Rhodium, Iridium, Eisen, Magnesium, Chrom, Vanadin, Tellur, Silicium für Licht der Wellenlängen 0,4—12,0 μ . Im sichtbaren Spektrum wächst im allgemeinen das Reflexionsvermögen rasch zu hohen Werten im Ultrarot. Die Reflexionskurven von W u. Mo sind so ähnlich, daß bezüglich ihres Verhaltens in Glühlampen praktisch kein Unterschied zu er-

warten ist. Die hohe Wirksamkeit der Metallfadenlampen ist durch ihr niedriges Reflexionsvermögen (wahre Absorption, nicht diffuse Reflexion) im sichtbaren Spektrum und ein hohes Reflexionsvermögen im Ultrarot bedingt. W besitzt im sichtbaren Spektrum ein Emissionsvermögen von fast 50%, im Ultrarot von weniger als 10% eines idealen Radiators. Der ideale Leuchtkörper muß eine hohe Temp., ein hohes Reflexions- (also niedriges Emissions-)vermögen im Ultrarot und ein niedriges Reflexions- (hohes Emissions-)vermögen im sichtbaren Spektrum besitzen. Die reinen Metalle, W u. Mo, erfüllen diese Bedingungen besser als jedes andere bekannte Metall außer Ta. — Anhangsweise diskutiert Vf. das *Strahlungsgesetz der Metalle*. (Journ. Franklin Inst. 170. 169—93. Sept. [28/5.] Washington. D. C.)

GROSCHUFF.

P. von Weimarn, *Kochsalzgallerte*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 92—93. — C. 1910. I. 1910.)

V. ZAWIDZKI.

F. Bourion, *Über eine allgemeine Methode zur Darstellung der wasserfreien Chloride und ihre Verwendung in der chemischen Analyse*. (Forts. von C. MATIGNON und F. BOURION, Ann. Chim. et Phys. [8] 4. 127; C. 1905. I. 1581.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. II. 880; 1908. II. 201; 1909. I. 821.) Nachzutragen ist folgendes. I. Einwirkung von Chlor und Chlorschwefel auf gewisse Oxyde. Scandiumerde, Sc_2O_3 , wird durch das $\text{Cl-S}_2\text{Cl}_2$ -Gemisch bei 680° leicht in *Scandiumchlorid*, ScCl_3 , weiße Krystallmasse, l. in W. unter starker Wärmeentw., verwandelt. — Das bei der Einw. des Chlorierungsgemisches auf Titansäure, TiO_2 , entstehende leichtflüchtige, gelbe Prod. ist eine Verb. von der Zus. $(\text{TiCl}_4)_2\text{SCl}_4$, die an der Luft stark raucht und sich in W. unter starker Wärmeentw. und Abscheidung von S löst. — Columbiumsäure, Cb_2O_5 , verwandelt sich oberhalb 300° unter dem Einfluß des $\text{Cl-S}_2\text{Cl}_2$ -Gemisches in Oxychlorid, CbOCl_3 , und Pentachlorid, CbCl_5 . Das *Nioboxychlorid* setzt sich bei etwa 200° als weiße, strahlig krystallinische M., das *Niobpentachlorid* bei $80-100^\circ$ in gelben Krystallen ab. — Tantalsäure, Ta_2O_5 , liefert unter den gleichen Bedingungen oxychloridfreies *Tantalchlorid*, TaCl_5 , als gelbe, leicht flüchtige Krystallmasse.

II. Verwendung von Chlorschwefel, S_2Cl_2 , zur Überführung der Oxyde oder Sauerstoffsalze in wasserfreie Chloride. Dieses Vf. ist dem älteren ($\text{Cl} + \text{S}_2\text{Cl}_2$) zur Darst. von Thoriumchlorid, ThCl_4 , Chromchlorid, CrCl_3 , Uranchlorid, UCl_4 , Wolframoxychlorid, WOCl_4 u. $\text{W}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$, vorzuziehen, während das ältere Verf. zur Darst. von Siliciumchlorid, SiCl_4 , Zirkonchlorid, ZrCl_4 , und Berylliumchlorid, BeCl_2 , geeigneter ist. — Chloride der seltenen Erden. (Vgl. C. MATIGNON, Ann. Chim. et Phys. [8] 8. 243; C. 1906. II. 1168.) — *Lanthanchlorid*, LaCl_3 , große, farblose Stäbchen, F. 890° , D_4° 3,79. — *Ceriumchlorid*, CeCl_3 , große, farblose Stäbchen, F. 848° , D_4° 3,92. — *Praseodymchlorid*, PrCl_3 , grüne Nadeln, im geschmolzenen Zustande nahezu schwarz, F. 810° , D_4° 4,07. — *Neodymchlorid*, NdCl_3 , große, violette, stäbchenförmige Prismen, im geschmolzenen Zustande dunkelgrün bis schwarz, F. 784° , D_4° 4,14. — *Samariumchlorid*, SmCl_3 , große, gelbe Stäbchen, F. 686° , D_4° 4,27. — *Europiumchlorid*, EuCl_3 , mkr., grünlichgelbe Nadeln. — *Gadoliniumchlorid*, GdCl_3 , weiße, prismatische Nadeln, F. 628° , D_4° 4,52. — *Terbiumchlorid*, TbCl_3 , weiße Nadeln, F. 588° , D_4° 4,35. — *Dysprosiumchlorid*, DyCl_3 , gelblichweiße, glänzende Blättchen, die zu einer farblosen, klaren Fl. schm., F. 680° , D_4° 3,87. — *Neoytterbium-* und *Luteciumchlorid*, farblose Blättchen, F. eines etwa 70% Lu enthaltenden Gemisches 916° , eines Lu-freien, aber etwas Thulium enthaltenden Neoytterbiums 880° , D_4° eines an Neoytterbium reichen Gemisches $3,98$.

III. Über die Bestimmung der Wolframsäure und ihre Trennung von anderen Körpern. Wolframsäure ist in einem $\text{Cl-S}_2\text{Cl}_2$ -Strom zwischen 150 u. 280° völlig flüchtig, während gefällte SiO_2 bis 525° so gut wie nicht angegriffen

wird. Beschrieben wird die Trennung von SiO_2 u. WO_3 , die Analyse von $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Wolframminerale und Scheelit. Bei der Analyse des Scheelits muß die Temp. bis auf den F. des CaCl_2 gesteigert werden, wodurch die Best. des Quarzgehaltes unmöglich gemacht wird. Am besten verwendet man hier an Stelle der Glasröhre eine solche aus undurchsichtiger SiO_2 . Der hierbei benutzte App. ist im Original durch eine Fig. wiedergegeben. — IV. Quantitative Trennung von Th und Ce. Quantitative Trennung des Ce, Th und Be. Da CeCl_3 in dem $\text{Cl-S}_2\text{Cl}_2$ -Strom bei $700-780^\circ$ noch völlig beständig ist, während ThCl_4 sich bei dieser Temp. vollkommen verflüchtigt, läßt sich die verschiedene Flüchtigkeit dieser beiden Chloride zur Trennung der beiden Erden benutzen. Man ersetzt hier die Glasröhre durch eine solche aus undurchsichtiger SiO_2 von etwa 70 cm Länge und 1,5 cm innerer Weite und das Porzellanschiffchen durch ein etwa 6 cm langes Quarzschiffchen. Die Röhre wird in einer Länge von 25 cm erhitzt; sie überragt auf der Seite der Absorptionsgefäße den Brenner um etwa 30 cm. Die SiO_2 -Röhre ist bei den ersten 4—5 Analysen für die äußere Luft etwas durchlässig, wird dann aber völlig dicht. — ThCl_4 u. BeCl_2 , die in dem $\text{Cl-S}_2\text{Cl}_2$ -Strom miteinander überdestillieren, lassen sich dadurch trennen, daß man die h. Lsg. der beiden Erden unter Rühren in h. Natronlauge eintropfen läßt, wobei das Be gel. bleibt, während das Th ausfällt. Man verd. die Fl. nach dem Erkalten nur mit so viel W., daß sie sich gerade durch ein doppeltes Filter filtrieren läßt, filtriert und wäscht die Thorerde dreimal durch Dekantieren mit Natronlauge von gleicher Konzentration nach. Nach erfolgter Trennung sind Th u. Be zur Entfernung des eingeschlossenen NaOH wiederholt aus ihren Lsgg. durch NH_3 zu fällen. Durch eine Kombination der beiden Verff. lassen sich Ce, Th u. Be voneinander trennen. (Ann. Chim. et Phys. [8] 20. 547—73. Aug. 21. 49—131. Sept.) DÜSTERBEHN.

S. Tanatar und I. Woljanski, *Über organische Yttriumsalze*. Vf. suchten nach einem löslichen, organischen Yttriumsalz, das zur Reinigung benutzt werden könnte. Geeignet erwies sich das Salz mit *Propionsäure*, aus dem Oxyd mit Propionsäure hergestellt. — $\text{Y}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_3$, Prismen, ll. in h. A.; nicht l. in Ä., Bzl., Aceton. — Von folgenden Säuren wurden gleichfalls Salze hergestellt, die jedoch alle wl. waren: Isobuttersäure, $\text{Y}(\text{C}_4\text{H}_7\text{CO}_2)_3$; Milchsäure, $\text{Y}(\text{C}_3\text{H}_7\text{CHOH}\cdot\text{CO}_2)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aus Natriumlactat und Yttriumchlorid; Benzoesäure, $\text{Y}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)_3$; Fumarsäure, $\text{Y}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Phthalsäure, $\text{Y}_2(\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CO}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$; Crotonsäure, $\text{Y}(\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; Äpfelsäure, $\text{Y}_2(\text{CO}_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2)_3$; Citraconsäure, $\text{Y}_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Von anorganischen Salzen ist das Nitrat, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ll. in Ä. Nach ebullioskopischer Methode in äth. Lsg. ist das Molekulargewicht für Yttrium = 311,03. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 586—90. 10/6. [12/2.] Odessa.)

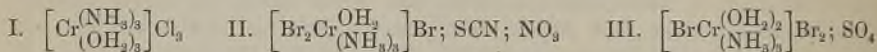
FRÖHLICH.

L. Issakow, *Über anomale Dispersion des Lichtes in wässriger Lösung des Neodymnitrats*. Die vom Vf. nach der PUCCIANTEschen Methode (Nuovo Cimentö 2. 257) bestimmten Werte der *anormalen Dispersion der wss. Neodymnitratlsgg.* ließen sich ziemlich genau durch die VOIGT'sche (Magneto- u. Elektrooptik, Leipzig 1908,

S. 112) Dispersionsformel: $n_1 - n_2 = (n_0 - n_2) - \frac{\rho \mu}{n_0 \nu_0 (\frac{1}{\mu^2} + \nu'^2)}$ wiedergeben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. Phys. Teil. 236—43. 10/8. Petersburg. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

A. Werner, *Zur Kenntnis der Verbindungen des Chroms*. VIII. *Über Triaminchromsalze*. Teilweise mitbearbeitet von Sch. Guralski; vgl. auch RIESENFELD, SEEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4222; C. 1910. I. 11) u. die V. Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2656; C. 1906. II. 1384). Für die schnelle Darst.

größerer Mengen *Triamminchromtetroxyd*, das als Ausgangsmaterial bei der Gewinnung der Triamminchromsalze dient, wurde ein einfaches Verf. ausgearbeitet; die Verb. bildet sich nämlich in guter Ausbeute bei der Einw. von konz. NH_3 auf *Pyridinperchromat* (aus H_2CrO_4 , Pyridin und H_2O_2). — *Trichlorotriamminchrom*, $(\text{NH}_3)_3\text{CrCl}_3$, aus Triamminchromtetroxyd und k., konz. HCl ; ist im kristallinen Zustand intensiv blau mit schwach grünlichem Stich, fein verteilt, grünlichblau; unl. in k. W., l. in w. W. (blau). Aus letzterer Lsg. erhält man durch geeignete Fällungsmittel Dichloro- und Triamminchromsalze. — *Triaquatriamminchromchlorid* (I); man behandelt Dichloro- und Triamminchromchlorid mit W. und Pyridin, dann mit festem KJ und verreibt das Hydroxojodid mit konz. HCl ; braunrot, kristallinisch aus wenig W. durch konz. HCl ; sehr hygroskopisch. Dasselbe Chlorid wird erhalten, wenn man die k. Lsg. von Triamminchromtetroxyd in verd. HCl (1 : 4) mit HCl -Gas sättigt. — Chloridnitrat, $(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{NH}_3)_3[\text{Cl}_2\text{NO}_3]$, aus der konz. Lsg. des Chlorids durch konz. HNO_3 . — Läßt man das Triaquatriamminchromchlorid längere Zeit über P_2O_5 stehen, so verwandelt es sich unter Wasserverlust in ein dunkelgrünes, in W. unl. Salz. — *Triaquatriamminchromperchlorat*, $(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cr}(\text{NH}_3)_3[\text{ClO}_4]_3$, blaßrote, blättrige Krystalle; ll. in A.; sehr hygroskopisch.



Dibromo- und Triaquatriamminchromsalze. Bromid (II); man löst Triamminchromtetroxyd in k. HBr u. behandelt mit k., konz. H_2SO_4 ; intensiv grün, kleinkristallinisch aus wenig W. durch konz. HBr ; löst sich in W. mit grüner Farbe, die ziemlich rasch in Blaurot übergeht. — Jodid, grünes, kleinkristallinisches Pulver; wl. in W. — Rhodanat, grüner, kleinkristallinischer Nd. — Nitrat, grüne Kryställchen; zwl. in W. — Sulfat, dunkelgrüne Kryställchen. — Wird eine konz. Lsg. des Dibromo- und Triaquatriamminchrombromids mit der berechneten Menge einer konz. AgNO_3 -Lsg. versetzt, filtriert und dann mit HCl gesättigt, so scheidet sich ein Salz aus, dessen wss. Lsg., mit HNO_3 versetzt, das graublau Nitrat der *Dichloro- und Triaquatriamminchromreihe* abscheidet.

Bromodi- und Triaquatriamminchromsalze; man löst Triamminchromtetroxyd in k. HBr (1,49), erhitzt auf freier Flamme, bis keine Br -Dämpfe mehr entweichen, kühlt ab und setzt unter Kühlung konz. H_2SO_4 zu. — Bromid (III.); rotviolette Krystalle; ll. in W. mit bläulichroter Farbe. — Chlorid, rotviolettes Krystallpulver aus W. durch konz. HCl . — Sulfat, violett. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2286—95. 24/9. [1/7.] Zürich. Univ.-Lab.) Jost.

Hans Geiger und **E. Rutherford**, *Die Zahl der α -Teilchen, welche Uran, Thorium und Uranminerale aussenden*. Wenn Uran nur ein α -Teilchen bei der Umwandlung abstößt, muß 1 g Uran 11600 α -Teilchen pro Sekunde aussenden ($= 3,4 \times 10^{10} \times 3,4 \times 10^{-7}$), da 1 g Ra u. jedes seiner Zerfallsprodd. $3,4 \times 10^{10}$ Teilchen aussendet und in radioaktiven Mineralien auf 1 g U $3,4 \times 10^{-7}$ g Ra kommen. Es scheint aber, daß die Aktivität des U in Mineralien etwa doppelt so groß ist, so daß entweder noch ein unbekanntes α -Strahlenprod. existiert oder beim Zerfall von einem U-Atom mehr als ein α -Teilchen ausgestoßen wird. Ist das letztere der Fall, so muß, wenn man die Aktivität des Aktiniums mit in Rechnung zieht, ein Mineral, das 1 g U enthält, $8,34 \times 11600$ α -Teilchen pro Sekunde entsenden und 1 g reines U 2×11600 α -Teilchen; denn in dem Mineral addieren sich zu den 2×11600 Teilchen des U die (im ganzen 6×11600) Teilchen des Ioniums, der Ra-Emanation, des Ra A, des Ra C und des Ra F und die $0,34 \times 11600$ Teilchen des Aktiniums. Die Zahlen sind also pro g reines U $2,32 \times 10^4$, pro g U im Mineral $9,67 \times 10^4$ α -Teilchen.

Diese Zahlen werden nach der Szintillationsmethode nachgeprüft, wobei gewogene Mengen von reinem U_3O_8 , von reiner Pechblende, sowie von reinem ThO_2 in ganz dünner Schicht aufgetragen und die Szintillationen auf einem Zinksulfidschirm u. Mk. gezählt werden. Der Schirm wird mit Ra C geeicht, wobei sich ergibt, daß er 8% der Szintillationen ausläßt. Beim Uraninit von Joachimsthal wird für den beim Pulvern und Aufbewahren eingetretenen Verlust an Emanation, beim ThO_2 für die Abklingung des Radiothors korrigiert. Die durch Uran hervorgerufenen Szintillationen sind schwach, wenig zahlreich und schwer zu zählen. Die α -Strahlenaktivität wird stets im Elektroskop kontrolliert.

Die Vf. finden, daß 1 g reines Uran pro Sekunde $2,37 \times 10^4$ α -Teilchen ausendet (ber. 2,32), 1 g Uran im Mineral $9,6 \times 10^4$ (ber. 9,67) und 1 g reines Thor $2,7 \times 10^4$. Uran scheint also zwei α -Teilchen auszustoßen, jedes seiner Zerfallsprodd. nur eins. Die Genauigkeit der Verss. reicht nicht aus, um zu prüfen, ob die dem Aktinium beigelegte Aktivität den Tatsachen genau entspricht.

Reines Uranium entwickelt, wie aus obigen Zahlen durch Umrechnung vom Ra aus folgt, pro g und Jahr $2,75 \times 10^{-5}$ cmm Helium; im Mineral, das sich im Gleichgewicht befindet, steigt die Zahl pro g U auf $11,0 \times 10^{-5}$ cmm; für Thorium ist sie $3,1 \times 10^{-5}$.

Die Reichweite der α -Strahlen des Urans ist kleiner, als bisher angenommen: ca. 2,7 cm in Luft, während sie für die α -Strahlen des Ioniums 2,8—2,9 cm ist. (Philos. Magazine [6] 20. 691—98. Okt. [Juli] Manchester. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

E. Rutherford und H. Geiger, Die wahrscheinlichen Schwankungen in der Verteilung der α -Teilchen; mit einer Bemerkung von **H. Bateman**. Wenn die Zahl der α -Teilchen klein ist, sind die Schwankungen sehr auffallend. Die Berechnung der durchschnittlichen Abweichungen vom Mittel rührt von v. SCHWEIDLER her; alle Verss. stehen mit ihr im Einklang. Die Szintillationsmethode ist einfacher und ebenso genau wie die elektrische mit Registriervorrichtung.

Ein mit einem Poloniumpräparat bedecktes Scheibchen befindet sich in einem luftleeren Rohr einem Zinksulfidschirm gegenüber, von dem ca. 1 qmm u. Mk. betrachtet wird; die Zahl der Szintillationen wird mit einem Taster markiert; auf dem gleichen Streifen markieren sich Zeitsignale ($\frac{1}{2}$ Minute).

Da der Vers. (mit Unterbrechungen) über 5 Tage geht, wird das Präparat allmählich immer näher an den Zinksulfidschirm gebracht, in der Weise, daß dadurch für den Zerfall korrigiert wird. Im ganzen werden ca. 10 000 Szintillationen gezählt. Nimmt man Zeitintervalle von $\frac{1}{8}$ Minute, so schwankt in einem ausführlich mitgeteilten Beispiel die Zahl der Funken zwischen 0 und 10; die Zahl pro Minute zwischen 25 und 42; das Mittel von 5 Minuten (30,4) ist mit dem Generalmittel (31,0) schon fast identisch!

Den mathematischen Teil der Arbeit unternimmt **Bateman**, der die Formeln in einer Schlußnotiz herleitet. Wenn x das wahre Mittel ist, ist die Wahrscheinlichkeit, daß im gleichen Zeitintervall n Teilchen beobachtet werden, $\frac{x^n}{n!} e^{-x}$. Für $n = 0$ bis $n = 14$ stimmt die Formel gut, zum Teil überraschend gut, wenn die Zeiteinheit gleich $\frac{1}{8}$ Minute gewählt wird; für $\frac{1}{4}$ Minute ist die Übereinstimmung nicht ganz so gut. Die Vf. schließen, daß das Wahrscheinlichkeitsgesetz gilt und die Teilchen in der Tat regellos entsendet werden. (Philos. Magazine [6] 20. 698 bis 707. Okt. [22. 7.] Manchester. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Jakob Salpeter, Über eine Methode zur Bestimmung der Ionenkonstanten des Ra-A. (Ion 2. 138—47. 7/9. — C. 1910. I. 1956.) v. ZAWIDZKI.

D. Gernez, *Über die Farbe, welche farblose Lösungen gefärbter Körper plötzlich im Augenblicke des Erstarrens des farblosen Lösungsmittels annehmen.* (Ann. Chim. et Phys. [8] 21. 283—88. Okt. — C. 1910. II. 1031.) GÜSTERBEHN.

J. H. Dellinger, *Der Temperaturkoeffizient des Widerstandes von Kupfer.* Die Unters. der elektrischen Leitfähigkeit verschiedener Kupfersorten ergab dem Vf. folgende praktische Regel: Der auf die Temp. von 20° bezogene Temperaturkoeffizient des Widerstandes einer Kupferprobe ist gegeben durch Multiplikation der Leitfähigkeit der Probe bei 20°, bezogen auf die Leitfähigkeit, welche dem Widerstand von 0,153022 Ω für 1 Metergramm [1,72128 Mikrohm für 1 cem (D. 8,89)] bei 20° entspricht, mit 0,00394. Die Änderung des Widerstandes für 1° einer Kupferprobe ist 0,000508 Ω auf 1 Metergramm oder 0,00681 Mikrohm auf 1 cem. Die beiden letzten Konstanten sind unabhängig von der Bezugs- und der Beobachtungstemp. u. auch von der Kupfersorte. Die Best. des Temperaturkoeffizienten ist vielfach (bei ungleichmäßigen, zu kurzen, verdrehten oder gebogenen Proben, für die Schätzung der chemischen Reinheit) der Best. der Leitfähigkeit vorzuziehen. (Journ. Franklin Inst. 170. 213—16. September.) GROSCHUFF.

W. Guertler, *Ist der Eisen-Nickelmeteorit eine stabile oder eine metastabile Erscheinungsform?* Eine Diskussion der in der Literatur niedergelegten Beobachtungen über *Meteoriten* und künstlichen *Nickel-Eisenlegierungen* (vgl. besonders FRANKEL und TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 416; C. 1909. I. 345; RINNE u. BOECKE, N. Jahrb. f. Mineral. Festband 1907. 227; C. 1908. I. 984; TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 27. 393; C. 1909. I. 1347) führt den Vf. zu dem Resultat, daß die Struktur des Meteorits sich auf allgemeine mikrographische Gesetze zurückführen läßt, wenn man eine äußerst langsame B. dieser Struktur annimmt, und daß die Meteorstruktur bisher künstlich nur wegen der niedrigen Lage der dystektischen Temp. und der relativ kurzen Zeitdauer der Verss. nicht erhalten wurde. Es liegt daher keine Notwendigkeit vor, metastabile Zustände für das meteoritische Nickel-eisen anzunehmen. — In einer Nachschrift wird darauf hingewiesen, daß BENEDICKS (Vortrag auf dem internat. Kongreß, Düsseldorf 1910) kürzlich die künstliche Darst. des Plessits gelungen ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 428—42. 9/9. [27/6.] Berlin. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

G. Bruni, C. Sandonini und E. Quercigh, *Über die ternären Legierungen von Magnesium, Zink und Cadmium.* I. Mitteilung. *Die binären Legierungen von Zn + Cd.* (Vgl. HINDRICHs, Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 415; C. 1907. II. 1733.) F. Zn 420°, Cd 321°, Eutektikum (Zn + Cd) 262° bei 73,5 At.-% Cd. Cd bildet mit Zn Mischkrystalle von 0 bis ca. 2,5% Zn. — *Die binären Legierungen von Zn + Mg.* (Vgl. GRUBE, Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 77; C. 1906. I. 1406.) F. MgZn₂ 589°, Eutektikum (Zn + MgZn₂) 363° bei 7,5 At.-% Mg. — *Die Legierungen Cd + MgZn₂* verhalten sich wie ein binäres System. Es bildet sich keine ternäre Verb.; Eutektikum (Cd + MgZn₂) 280° bei 5,0% Zn und 2,5% Mg. In der Nähe von reinem Cd scheinen ternäre Mischkrystalle zu existieren. — *Die ternären Legierungen Zn + Cd + MgZn₂.* Ternäres Eutektikum (Zn + Cd + MgZn₂) 256° bei 25% Zn und 2% Mg. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß auf das Original mit seinen Tabellen u. Diagrammen verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 73—90. 9/9. [26/6.] Padua. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

W. Gössling, *Organische Chemie*. Bericht über Fortschritte im Jahre 1909. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1855—56. 30/9. 1879—87. 7/10. 1925—34. 14/10. [11/7.] Leipzig.) BLOCH.

J. B. Senderens, *Katalytische Reaktionen auf nassem Wege unter Anwendung von Aluminiumsulfat*. I. Darst. von Äthylen. Der Vf. hat festgestellt, daß die Ggw. von Sand die Rk. zwischen A. und H_2SO_4 begünstigt und die Reaktionstemp. erniedrigt. Wendet man statt Sand wasserfreies Aluminiumsulfat an, so erhält man noch viel bessere Resultate. Das Aluminiumsulfat wirkt dabei als Katalysator, indem intermediär ein Doppelsalz der Äthylschwefelsäure, $(SO_4)_2Al_2 \cdot SO_4HC_2H_5$, entsteht, welches unter B. von Äthylen und H_2SO_4 wieder zers. wird. II. Ätherbildung. Bei einem Überschuß von A. erhält man aus dem obigen Doppelsalz H_2SO_4 und Äther. Da die Ätherbildung aus A. und H_2SO_4 erst bei 140° eintritt, bei Zusatz von Aluminiumsulfat aber schon bei 110° , erscheint der Zusatz von Aluminiumsulfat sehr vorteilhaft bei der Ätherfabrikation zu sein. Über 140° bildet sich neben Äther auch Äthylen. Verss. durch Zusatz von Aluminiumsulfat zu Mischungen von anderen Alkoholen und H_2EO_4 die entsprechenden Äther zu erhalten, waren erfolglos. Es bilden sich bei jeder Temp. KW-stoffe. III. Äthylenkohlenwasserstoffe. Neben den KW-stoffen entstehen Kondensationsprodd., aber in geringerer Menge, als wenn die Mischung allein erhitzt wird, weil Aluminiumsulfat die Reaktionstemp. erniedrigt. Man erhält auf diese Weise bei 100 — 110° aus 4 Vol. Propylalkohol und 3 Vol. H_2SO_4 ein Reaktionsprod. mit 95% Propylen. Ebenso verläuft die Rk. mit Isobutylalkohol. Amylen konnte so nicht erhalten werden. Der Vf. weist auf die gleiche Art der Katalyse bei der Darst. von Oximen, Hydrazonen und Acrolein hin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 392—94. [1/8*.] BLOCH.

Ernest Fourneau, *Aminoalkohole und Derivate mit therapeutischen Eigenschaften*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 55; C. 1910. I. 1134.) Vf. schildert die Beweggründe, welche ihn zum Studium der Aminoalkohole veranlaßt, und die Gesichtspunkte, welche ihn hierbei geleitet haben. Er bespricht sodann die Darst. der tertiären Aminoalkohole u. ihrer Derivate, sowie die allgemeinen Eigenschaften der ersteren, über die bereits kurz (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 766; C. 1904. I. 1195) berichtet worden ist. Erwähnt sei noch, daß die Aminoalkohole eine gewisse Menge W. lösen, die schwer zu entfernen ist, daß sie in saurer Lsg. fast augenblicklich $KMnO_4$ u. Bromwasser entfärben, mit den meisten Alkaloidreagenzien in der Regel ölige Ndd. geben, gut krystallisierende, nicht hygroskopische Arseniate und Jodmethylate bilden und einen stark anhaftenden Fischgeruch und einen scharfen, stechenden, weiterhin kühlenden Geschmack besitzen.

Experimenteller Teil. *Dimethylaminodimethyläthylcarbinol*, $(C_2H_5)(CH_3)COH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, aus Dimethylamin und Chlordimethyläthylcarbinol im Rohr bei 130° , aus gleichen Mol. Dimethylamin und 2-Äthyl-2-methyläthylenoxyd im Rohr, oder aus C_2H_5MgBr und Dimethylaminoaceton, farblose Fl. von schwachem Geruch, Kp. 149° , ll. in k. W., Ä. und Bzl. *Jodmethylat*, Prismen aus sd. Aceton, F. 126° , ll. in A., zl. in Aceton. — *Dimethylaminotrimethylcarbinol*, $C_6H_{15}ON = (CH_3)_3COH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, Kp.₇₅₃ 130° , leichter l. in W., als das vorübergehende Carbinol. *Jodmethylat*, Prismen aus Aceton, F. 130° . — *Dimethylaminodimethylpropylcarbinol*, $(C_2H_5)(CH_3)COH \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, Fl., Kp.₂₅ 78° , Kp. 170° . *Jodmethylat*, rechtwinklige Blättchen aus Aceton, F. 151° , wl. in k., ll. in h. Aceton u. A. — *Dimethylamino-*

dimethylisoamylcarbinol, sirupöse Fl., Kp.₇₅₃ 199,5° (korr.), Kp.₂₄ 98°. Chlorhydrat, Blättchen aus A. + Ä., F. 145°. — *Dimethylaminodimethylphenylcarbinol*, aus Dimethylamin und Methoäthylbenzoljodhydrin, aus CH₃MgJ und Dimethylaminoacetophenon, oder aus Dimethylamin und dem Prod. der Einw. von CH₃MgJ auf Bromacetophenon. — *Dimethylaminodimethylbenzylcarbinol*, (C₆H₅CH₂)(CH₃)COH·CH₂·N(CH₃)₂, Fl., Kp.₂₄ 144°. Das korrespondierende *Chlorhydrin* besitzt den Kp.₄₀ 160°. — *Dimethylaminodiäthylmethylcarbinol*, (C₂H₅)₂COH·CH₂·N(CH₃)₂, Kp. 170°. *Jodmethylat*, Prismen aus Aceton, F. 134°.

Aminodimethyläthylcarbinol, aus Chlordimethyläthylcarbinol und wss., 25%ig. NH₃ in Rohr bei 125°, sirupöse Fl. von starkem, nicotinartigem Geruch, Kp. 170°, ll. in W. und Ä., gibt mit den gewöhnlichen Alkaloidreagenzien keine Ndd., bildet ein sehr hygroskopisches Chlorhydrat, Blättchen aus Aceton, F. 90°. Neben der primären Base entsteht etwa die gleiche Menge *Aminobisdimethyläthylcarbinol*, sirupöse Fl. von starkem Geruch, Kp.₂₃ 165—166°, zl. in W.; Chlorhydrat, nicht hygroskopische Blättchen aus Aceton, ll. in W. und A., zl. in k. Aceton. In dem Maße wie das Mol.-Gew. der aliphatischen Chlorhydrine steigt, oder sobald man in die aromatische Reihe gelangt, nimmt in dem Reaktionsprod. die Menge an sekundärer Base zu, und es bedarf zur B. von primärer Base einer großen Menge von k. gesättigtem, alkoholischem NH₃. — *Aminodimethylisoamylcarbinol*, Kp.₃₀ 125°. *Aminobisdimethylisoamylcarbinol*, Kp.₄₅ 206°; Chlorhydrat, F. 183°, l. in 30 Th. sd. W., schwerer in k. W. — *Aminodimethylphenylcarbinol*, Kp.₄₀ 174—175°. *Aminobisdimethylphenylcarbinol*, Kp.₄₀ 258°; Chlorhydrat, Blättchen aus absol. A., F. 228 bis 229°. — *Methylaminodimethyläthylcarbinol*, Fl. von starkem Geruch, Kp. 160°. (Forts. folgt.) (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 56—64. 16/7. 109—17. 1/8. Untersuchungslab. von POULENC frères.)

DÜSTERBEHN.

E. Kurowski, *Thalloacetylacetonat*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 636 bis 638. — C. 1910. I. 1827.)

FRÖHLICH.

J. U. Nef, *Dissoziationsvorgänge in der Zuckerguppe*. (Zweite Abhandlung.) Über das Verhalten der Zuckerarten gegen Ätzalkalien. (Fortsetzung von LIEBIGS Ann. 357. 294; C. 1908. I. 236.) Nach der früher entwickelten Theorie des Vf. müssen 24 isomere C₆-Saccharinsäuren, C₆H₁₂O₆, existieren, u. zwar 8 raumisomere *Metasaccharinsäuren* (1,3,4,5-Tetraoxycapronsäuren), COOH·CHOH·CH₂·CHOH·CHOH·CH₂OH, 4 raumisomere *Isosaccharinsäuren* (α -Oxymethyl-1,3,4-trioxyvaleriansäuren), COOH·C(CH₂OH)(OH)·CH₂·CHOH·CH₂OH, 8 *Saccharinsäuren* (α -Methyltetraoxyvaleriansäuren), COOH·C(CH₃)(OH)·CHOH·CHOH·CH₂OH, und 4 *Parasaccharinsäuren* (α,ω -Oxyäthyltrioxybuttersäuren), COOH·C(CH₂·CH₂OH)(OH)·CHOH·CH₂OH. Die weitere Unters. hat nun festgestellt, daß aus den 3 Kethexosen mit Ätzalkalien nur die Saccharinsäuren, nicht aber die Parasaccharinsäuren entstehen (die sogenannte *Parasaccharinsäure* von KILIANI und SANDA ist eine β,δ -Galaktometasaccharinsäure). Die Anzahl der möglichen C₆-Saccharinsäuren aus den 32 verschiedenen Hexosen reduziert sich deshalb auf 20 Isomere, worunter nur drei Strukturisomere. Die Existenz der Mehrzahl dieser Isomeren ist jetzt durch den Versuch wahrscheinlich gemacht.

Vf. hat bei seiner Theorie der Saccharinsäurebildung früher angenommen, daß die Salzbildung mit Alkali und die darauffolgende Methylendissoziation an dem zweiten von der Carbonylgruppe entfernten C-Atom eintritt. Jetzt ist bewiesen, daß die Salzbildung bei allen Zuckerarten immer ausschließlich an dem der Carbonylgruppe anliegenden C-Atom eintritt (I). Das hierdurch entstehende Methylenderivat II. geht bei Abwesenheit eines Oxydationsmittels durch Umlagerung in das Glycidderivat III. und dann in das Oson IV. über, aus dem sich

dann durch Benzilsäureumlagerung Saccharinsäuren bilden. Bei Gegenwart eines Oxydationsmittels gibt das Methylenderivat II. direkt durch Sauerstoffaufnahme das Oson V. In ganz ähnlicher Weise werden vermutlich die *Enzyme* bei Ggw. oder Abwesenheit von Luft auf die Zuckerarten wirken, nur wird wegen ihrer geringen Basizität die weitere Benzilsäureumlagerung in Saccharinsäuren unterbleiben. Nach dieser Theorie müssen sich aus den 6 isomeren Tetrosen 4 C₄-Saccharinsäuren, nämlich d- u. l-1,3-Dioxybuttersäure u. d- u. l- α -Methylglycerinsäure bilden. Entsprechend müssen die 15 Pentosen 10 C₅-Saccharinsäuren, nämlich 4 Metasaccharinsäuren (1,3,4-Trioxvaleriansäuren), 2 Isosaccharinsäuren (α -Oxymethyl-1,3-dioxybuttersäuren) und 4 Saccharinsäuren (α -Methyltrioxybuttersäuren) liefern. Die vorliegende Abhandlung zeigt, daß sich in Wirklichkeit nur die Metasaccharinsäuren bilden. Ferner wurden die Raumformeln der C₅-Saccharinsäuren festgestellt und die Existenz einer ganzen Reihe neuer Meta-, Iso- u. gewöhnlichen Saccharinsäuren der l-Glucose-, bezw. Galaktosereihe wahrscheinlich gemacht.

Die Hexosen zerfallen mit Ätzalkalien in je 1 Mol. Diose und Aldotetrose oder in 2 Mol. Glycerinaldehyd, aber nie in Formaldehyd u. Aldopentose. Vf. gewinnt daraus die Überzeugung, daß die Pentosen in der Natur nie durch Abbau von Hexosen, sondern nur durch Aufbau entstehen. Ebenso entstehen die Hexosen nie aus den Pentosen mit Formaldehyd, sondern aus 2 Mol. Glycerinaldehyd, oder aus 3 Mol. Diose oder aus Diose und Aldotetrose. Die Pentosen zerfallen mit Alkalien vorwiegend in Aldotetrosen u. Oxymethylen, zum kleineren Teil in Diose und Glycerinaldehyd, die Tetrosen ausschließlich in 2 Mol. Diose. Die früher gemachte Annahme, daß die Umwandlung der Aldo- u. 2-Ketohexosen in die 3-Ketohexosen nicht umkehrbar sei, hat sich als unrichtig erwiesen.

Experimenteller Teil. I. *l-Arabinose* liefert mit 8-fach n. NaOH bei 7- bis 8-stünd. Kochen neben gewissen Mengen Harz im Destillat Spuren dl-Milchsäure und dl-1-Oxybutyrolacton und wenig Ameisensäure und als Hauptprod. die zwei C₅-Metasaccharinsäuren d-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure (VI.) u. l-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäure (VII.) in Form ihrer Lactone (Saccharine), deren Trennung sehr umständlich ist, sowie dl-1-Oxybutyrolacton, dl-Milchsäure und die beiden linksdrehenden 1,4-Dioxyvalerolactone. — *d-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure* (VI.). Na-Salz. Gummiartig. $[\alpha]_D^{20} = +23,76^\circ$ (W. 0,9028 g zu 21,570 g gelöst). Chininsalz. Nadeln aus absol. A., F. 172°. $[\alpha]_D^{20} = -103,3^\circ$ (W., p = 4,002). Brucinsalz. Derbe, krystallinische Krusten oder Prismen aus A., F. 160°. $[\alpha]_D^{20} = -18,77$ (W., p = 4). — *Lacton* (VIII.). Farbloses, bewegliches Öl. $[\alpha]_D^{20} = -36,5^\circ$. — *Phenylhydrazid*, C₁₁H₁₆O₄N₂. Aus dem Lacton in A. mit Phenylhydrazin. Weiße Nadeln aus Essigester, F. 110°. $[\alpha]_D^{20} = +26,36^\circ$ (W., p = 4). Bei der Oxydation des Lactons mit Salpetersäure (D. 1,21) entsteht *d-1,3-Dioxyglutarsäure*, C₅H₈O₆ (IX.). Weiße Krystalle aus Ä., F. 135° unter Wasserverlust und B. der Lactonsäure, die bei dieser Temp. fl. bleibt. $[\alpha]_D^{20} = -2,614^\circ$ (W., p = 4). — Na-Salz. $[\alpha]_D^{20} = +22,25^\circ$ (W., p = 4). — *l-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäure* (VII.). Na-Salz. $[\alpha]_D^{20} = \text{ca. } -20^\circ$. — *Lacton*. Schwierig zu reinigen. $[\alpha]_D^{20} = -45^\circ$ bis -55° . — *Phenylhydrazid*, C₁₁H₁₆O₄N₂. Aus dem Lacton mit Phenylhydrazin. Weiße Nadeln aus A., F. 150°. $[\alpha]_D^{20} = -8,93^\circ$ (W., p = 4). — *dl-1,3-Oxybuttersäure*. Brucinsalz. Vierseitige Prismen aus absolutem A., F. ca. 188° unter Zers. $[\alpha]_D^{20} = -27,23$ (W., p = 4). — *dl-Milchsäure*. Brucinsalz. Würfelartige Krystalle aus absol. A., F. 210°. $[\alpha]_D^{20} = -29,05^\circ$ (W., p = 4). — *dl-1,3-Dioxybuttersäurephenylhydrazid*, C₁₀H₁₄O₃N₂. Weiße Nadeln aus Essigester, F. 130—131°. — *dl-1-Oxybutyrolacton* bewegliches, süß riechendes Öl. Liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D. 1,21) dl-Äpfelsäure.

dl-2-Oxybutyrolacton (von HANRIOT, Ann. Chim. et Phys. [5] 17. 104, irrtümlich als freie 2,3-Dioxybuttersäure angesehen). Aus α -Chlorhydrin u. Cyankalium.

dl-1,3-Dioxybuttersäure läßt sich mit Hilfe des Chinin- oder, noch besser, des Brucinsalzes in die optischen Komponenten spalten. — *d-1,3-Dioxybuttersäure* (X.). Chininsalz. F. 150°. $[\alpha]_D^{20} = -110^\circ$ (W., p = 4). Brucinsalz, $C_{23}H_{26}O_4N_2, C_4H_8O_4, 4H_2O$. Quadratische Tafeln aus W., F. (wasserfrei) 188° unter Zers. $[\alpha]_D^{20} = -20,58^\circ$ (1,1720 g wasserfreies Salz u. 28,2293 g W.). — *d-1-Oxybutyrolacton* liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure (D. 1,21) *d-Äpfelsäure*, F. 98—100°. $[\alpha]_D^{20} = +3,07^\circ$ (W., p = 4). — $C_4H_4O_2Na_2$. $[\alpha]_D^{20} = +8,29^\circ$ (W., p = 3,613). — *l-1,3-Dioxybuttersäure* (XI.). Brucinsalz. Prismen aus A., F. 188°. $[\alpha]_D^{20} = -34,13^\circ$ (W., 1,0535 g Salz und 25,2821 g W.). — *d-1-Oxybutyrolacton* liefert nur ein öliges Phenylhydrazid.

II. *Glykolylaldehyd* liefert mit 8-facher Natronlauge außer bedeutender Harz- bildung und spurenweiser B. von Ameisensäure hauptsächlich *dl-1-Oxybutyrolacton*, aber keine dl-Milchsäure. Dies beweist, 1. daß Glycerialdehyd, bezw. Dioxyaceton kein Zwischenprod. bei der Zuckerbildung aus Formaldehyd, bezw. Glykolylaldehyd sein kann, 2. daß bei gleichzeitiger Ggw. von Formaldehyd und Diose in alkal. Lsg. zunächst nur Tetrose aus 2 Mol. Glykolylaldehyd entsteht, 3. daß die Tetrose- moleküle nur in 2 Mol. Diose, nicht in Formaldehyd u. Glycerinaldehyd zerfallen, 4. daß die gebildete Aldotetrose aus der alkal. Lsg. fortwährend durch Übergang in dl-1,3-Dioxybuttersäure entfernt wird.

III. *l-Xylose* liefert mit 8-fach n. Natronlauge neben dl-Milchsäure u. dl-1,3-Di- oxybuttersäure *l-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure* u. *d-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäure*. Die Trennung dieser beiden SS. gelingt nur sehr schwierig, weil ihre Chinin- und Brucinsalze Mischkristalle liefern. Die Eigenschaften der reinen Salze u. Lactone sind daher noch nicht bestimmt worden. — *d-Erythro-1,3,4-trioxyvaleriansäure- phenylhydrazid*, $C_{11}H_{16}O_4N_2$. Nadeln aus A. + Essigester, F. 150°. $[\alpha]_D^{20} = +9,38^\circ$ (W., p = 4). Das rohe *d-Erythro-1,4-dioxyvalerolacton* lieferte bei der Oxydation *Meso-1,3-dioxyglutarsäure* (XII.). Tafeln, F. 120—130° unter Wasser- verlust. Erstarrt dann wieder und schm. bei 170° zum zweiten Mal. — *l-Threo- 1,3,4-trioxyvaleriansäurephenylhydrazid*, $C_{11}H_{16}O_4N_2$. Weiße Nadeln aus Essigester, F. 110—112°. $[\alpha]_D^{20} = -25,43^\circ$ (W., p = 4). — *dl-Threo-1,3,4-trioxyvaleriansäure- phenylhydrazid*. Aus d- u. l-Modifikation. Nadeln aus A. + Essigester, F. 128—130°.

IV. *d-Galaktose* liefert mit 8-fach-n. Natronlauge sehr viel dl-Milchsäure und dl-1,3-Dioxybuttersäure und vier optisch-aktive C_6 -Saccharinsäuren, nämlich α - und β -d-Isosaccharin, β -d-Galaktometasaccharin und α -d-Galaktometasaccharin (aber kein l-Threo- u. d-Erythro-1,4-dioxyvalerolacton, woraus zu schließen ist, daß keine Spaltung in Formaldehyd und d-Lyxose stattfindet). Es stellte sich heraus, daß das schon früher als β -d-Galaktosemetasaccharin bezeichnete Lacton identisch ist mit dem Parasaccharin von KILLIANI. Metasaccharin und Parasaccharin sind hier- nach Raumisomere und nicht Strukturisomere; sie verhalten sich zueinander wie d-Mannon- und d-Gluconsäure. Hierdurch verschwinden die *Parasaccharine*, d. h. die vier α, ω -Oxyäthyltrioxybuttersäuren aus der Literatur, und die 3-Ketohexosen geben mit Alkalien nur Saccharinsäuren, d. h. α -Methyltetraoxyvaleriansäuren. Das α -d-Isosaccharin von KILLIANI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 631. 2514) hat an- scheinend die Raumformel des α -Oxymethyl-l-threo-1,4-dioxyvalerolactons. β -d-*Iso- saccharin* ist wahrscheinlich α -Oxymethyl- δ -erythro-1,4-dioxyvalerolacton. Es konnte noch nicht rein dargestellt werden. — α -d-Isosaccharin (XIII.). Krystalle aus Essigester. F. 96°. $[\alpha]_D^{20} = +61,9^\circ$ (W., p = 4). α -d-Isosaccharinsäure (analog XIII.). Chininsalz; swl. in sd. A. F. 202—204°. — Brucinsalz. Nadeln mit Krystallwasser aus 96%ig. A. F. 164° (wasserfrei). $[\alpha]_D^{20} = -26,1^\circ$ (W., p = 4). — *Phenylhydrazid*. Aus dem Lacton mit Phenylhydrazin. Weiße Nadeln aus A. F. 120—122°. $[\alpha]_D^{20} = +19,6^\circ$ (W., p = 4). — α -d-Galaktometasaccharin (XIV.). Tafeln aus A. F. 144°. $[\alpha]_D^{20} = -45,3^\circ$ (W., p = 4). — α -d-Galaktometasaccharin-

säure (analog XIV.). — Ba-Salz. $[\alpha]_D^{20} = +27,4^\circ$ (W., p = 3,458). — Brucinsalz. Sechsseitige Tafeln aus 98%ig. A. F. 140°. Bei 150° Zers. $[\alpha]_D^{20} = -12,74^\circ$ (W., p = 4). — Chininsalz. Nadeln aus 97%ig. A. F. 144°. $[\alpha]_D^{20} = -90,46^\circ$ (W., p = 4). — Strychninsalz. Nadeln aus W. + A.; wl. in h. absol. A. Zers. unter teilweisem Schm. bei 185—195°. $[\alpha]_D^{20} = -8,41^\circ$ (W., p = 4). — *Phenylhydrazid*. Aus dem Lacton und Phenylhydrazin. Nadeln aus A. oder Essigester. F. 113—115°. $[\alpha]_D^{20} = +34,38^\circ$ (W., p = 4). — β -d-Galaktometasaccharin (XV.) (von KILIANI irrthümlich als *Parasaccharin* bezeichnet). Krystalle vom F. 55—60°. $[\alpha]_D^{20} = -62,96^\circ$ (W., p = 4). — β -d-Galaktometasaccharinsäure (analog XV.) (von KILIANI als *Parasaccharinsäure* bezeichnet). — Na-Salz, $C_6H_{11}O_6Na$. $[\alpha]_D^{20} = -3,83^\circ$ (W., p = 4). — Ba-Salz, $(C_6H_{11}O_6)_2Ba + 4H_2O$. $[\alpha]_D^{20} = -1,27^\circ$ (wasserfreies Salz in W., p = 4). — Brucinsalz. Ist wahrscheinlich wasserfrei. — Strychninsalz. Nadeln aus 90%ig. A. F. 125—130°. $[\alpha]_D^{20} = -23,48^\circ$ (W., p = 4). — Chininsalz. Nadeln aus absol. A. F. 142°. $[\alpha]_D^{20} = -104,1^\circ$ (W., p = 4). — *Phenylhydrazid*. Sehr zersetzlich. Nadeln $[\alpha]_D^{20} = -1,92^\circ$ (W., p = 4). — α -d-Galaktometasaccharin lagert sich beim Erhitzen teilweise in β -d-Galaktometasaccharin um.

α -d-Galaktometasaccharonsäure (XVI.). Aus α -d-Galaktometasaccharin durch Oxydation mit Salpetersäure (D. 1,21). Tafeln aus W. F. 155°. $[\alpha]_D^{20} = +22,25^\circ$ (W., p = 4). — $Na_2C_6H_8O_7$. $[\alpha]_D^{20} = +19,11^\circ$ (W., 1,083 g zu 27,1525 g gelöst). β -d-Galaktometasaccharonsäure (von KILIANI als *Parasaccharonsäure* beschrieben) (XVII.). Existiert nicht in freiem Zustand, sondern nur als Monolacton. Entsteht durch Oxydation aus β -d-Galaktometasaccharin mit HNO_3 (D. 1,21). — $Na_2C_6H_8O_7$. $[\alpha]_D^{20} = -18,23^\circ$ (W., p = 4). — *Monolacton*, $C_6H_8O_6$. Blättchen aus Essigester. F. 159—160°. $[\alpha]_D^{20} = -98,05^\circ$ (W., p = 4). α - und β -d-Galaktometasaccharonsäure liefern mit Kochsalz und Essigsäureanhydrid β -Oxymuconsäuremonolacton, $C_6H_4O_4$ (XVIII.). Gelbliche Tafeln aus W. F. 228—230°.

V. d-Glucose liefert mit 8-fach-n. Natronlauge neben dl-Milchsäure und dl-1-Oxybutyrolacton hauptsächlich α - und β -d-Dextrometasaccharin und verhältnismäßig wenig α - und β -d-Dextroisosaccharin. — β -d-Dextrometasaccharin (XIX.). Tafeln aus Essigester. F. 92°; ll. in W. und A. $[\alpha]_D^{20} = +8,2^\circ$ (W., p = 4). — β -d-Dextrometasaccharinsäure (analog XIX.). — Ca-Salz, $Ca(C_6H_{11}O_6)_2$. Nadeln aus W. $[\alpha]_D^{20} = -23,25^\circ$ (W., p = 4). — Brucinsalz. Rechtwinklige Tafeln oder Nadeln aus 97%ig. A. F. gegen 130°. $[\alpha]_D^{20} = -33,14^\circ$ (W., p = 4). — Strychninsalz. Krusten aus 92%ig. A. Zers. sich gegen 180—190°; swl. in h. A. $[\alpha]_D^{20} = -30,79^\circ$ (W., p = 4). — Chininsalz. Nadeln aus A. F. 150—155°. $[\alpha]_D^{20} = -113,6^\circ$ (W., p = 4). — *Phenylhydrazid*, $C_{12}H_{18}O_5N_2$. Blättrige Krystalle aus A. F. 124—126°. $[\alpha]_D^{20} = -30,7^\circ$ (W., p = 4). — α -d-Dextrometasaccharin (XX.). Tafeln aus Essigester. F. 104°; ll. in A. und W. $[\alpha]_D^{20} = +25,28^\circ$ (W., p = 4). α -d-Dextrometasaccharinsäure. — Brucinsalz. Nadeln aus 95%ig. A. F. 145—150°. $[\alpha]_D^{20} = -23,14^\circ$ (W., p = 4). Liefert mit dem β -Salz sehr beständige Mischkrystalle. — Strychninsalz. Weißes, krystallinisches Pulver aus W. + A. F. 145 bis 147°. $[\alpha]_D^{20} = -19,5^\circ$ (W., p = 4). — Chininsalz. Weiße Nadeln aus A. F. 135—140°. $[\alpha]_D^{20} = -100,9^\circ$ (W., p = 4). — *Phenylhydrazid*, $C_{12}H_{18}O_5N_2$. Aus dem Lacton, Phenylhydrazin und A. Weißes Pulver aus Essigester. Tafeln aus A. F. 100—103°. Zeigt keine Drehung. — α -d-Dextrosaccharin (XXI.). Krystalle aus Aceton. F. 160°. $[\alpha]_D^{20} = +93,28^\circ$ (W., p = 4). — α -d-Dextrosaccharinsäure (analog XXI.). — Brucinsalz. Weiße Nadeln aus 90%ig. A. F. 152°. $[\alpha]_D^{20} = -26,07^\circ$ (W., p = 4).

Bei der Oxydation von β -d-Dextrometasaccharin mit Salpetersäure (D. 1,21) entsteht β -d-Dextrometasaccharonsäurelacton (XXII.). Gelbliche Prismen aus Essigester. F. 165°. $[\alpha]_D^{20} = -4,73^\circ$ (W., p = 4). — β -d-Dextrometasaccharonsäure

(analog XXII). — Na-Salz, $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -35,22^\circ$ (W., p = 4). Das Lacton liefert mit Kochsalz und Essigsäureanhydrid das schon oben beschriebene *3-Oxymuconsäurelacton*. Bei der Oxydation von α -d-Dextrometasaccharin mit Salpetersäure entsteht α -d-Dextrometasaccharonsäure (XXIII). — Ca-Salz, $\text{CaC}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Tafeln aus W. — Na-Salz, $\text{Na}_2\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -3,97$ (W., p = 3,623). Das Lacton konnte noch nicht fest erhalten werden. Es liefert mit Kochsalz und Essigsäureanhydrid ebenfalls *3-Oxymuconsäurelacton*.

VI. *Formose* liefert mit 8-fach-n. NaOH ungefähr gleich viel C_5 -Saccharine und C_6 -Saccharine, besteht also zur Hälfte aus Pentosen, zur Hälfte aus Hexosen.

VII. *Schlußbemerkungen*. Die bisherigen Verss. stellen fest, daß sich in einer schwach alkalischen Lsg. irgend einer gewöhnlichen Zuckerart schließlich ein Gleichgewichtsverhältnis einstellt, an dem die folgenden 116 Substanzen teilnehmen, nämlich alle 32 möglichen normalen C_1 - bis C_6 -Aldosen, die 32 hieraus entstehenden Methylenole, alle 26 normalen C_3 - bis C_6 -Ketosen und die 26 möglichen Olefinole. Weder im Laboratorium, noch in der Natur bilden sich durch Vereinigung der verschiedenen Methylenole Heptosen, Octosen, Nonosen etc., sondern die Synthese erreicht ihre Grenze mit der B. der Hexosen. Sowohl die *Zucker-*, bezw. *Benzoinkondensation* als auch die Umwandlung der Malein- und Fumarsäuren, der raumisomeren Oxime etc. sind nach Ansicht des Vf. auf *Methylenedissoziation* zurückzuführen.

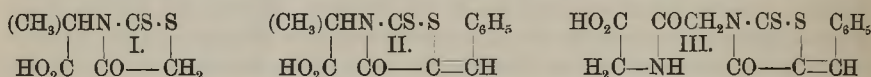
Insbesondere hält der Vf. die jetzt allgemein angenommene *Tautomeriehypothese* für unhaltbar. Er nimmt an, daß die Ketone und Aldehyde zwar nicht im freien Zustand, wohl aber bei Ggw. von Basen und starken SS. *Olefinenolmoleküle* enthalten; ebenso enthalten die Aldehyde in wss. Lsg. *Alkylienenolmoleküle*. Hierfür bringt Vf. eine Reihe von Gründen vor. Namentlich läßt es sich zeigen, daß einige substituierte Aldosen, bezw. Ketosen und die entsprechenden Dienole in wss. Lsg. eine ganz unabhängige Existenz mit durchaus verschiedenen Eigenschaften führen. Dies geht namentlich aus der Kohlensäureabspaltung der *Dioxymaleinsäure* hervor, die Glykolyaldehyd liefert. Hierbei muß als Zwischenprod. das Dienol $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH}) = \text{CHOH}$ entstehen, das mit größter Leichtigkeit CO_2 verliert, während die schon längere Zeit bekannte Glycerinaldehydsäure $\text{COOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHO}$ unter keiner Bedingung CO_2 verliert.

Der Übergang der Aldopentosen mit verd. SS. in Furfurol ist ebenfalls durch intermediäre Methylenedissoziation zu erklären. Die Umwandlung der Aldohexosen in Lävulinensäure und Ameisensäure läßt sich, wie aus den Angaben der Literatur festzustellen ist, nur durch intermediäre B. von 4-Oxymethylfurfurol (XXIV.) erklären, welch letzteres nur aus 2-Ketohexosen entstehen kann. Es muß also bei den Aldohexosen 1,2-Enolisierung u. darauffolgende Umwandlung in 2-Ketohexosen stattgefunden haben. Die Zuckerarten zeigen also in ihrem Verhalten gegen SS. und Alkalien ein durchaus verschiedenes Verhalten. (LIEBIGS Ann. 376. 1—119. 4/10. [31/7.] Chicago. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

Rudolf Andreasch, *Über substituierte Rhodamine und deren Aldehydkondensationsprodukte*. X. Mitteilung. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 29. 399; C. 1908. II. 1039.) Der Vf. beschreibt Kondensationsprodd. von *Rhodaninpropionsäure* mit aromatischen Aldehyden. Statt „Rhodaninsäuren“ gebraucht er nunmehr den Ausdruck „Rhodanine“. Wird zur Darst. der *Dithiocarbaminsäure* statt Baryhydrat oder Kalihydrat eine alkoh. Lsg. von Ammoniak verwendet, so erhält man das *Ammoniumsalz* mit 1 Mol. H_2O , $\text{C}_2\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}_2 = \text{NH}_4 \cdot \text{SSCNH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COONH}_4$; feine Nadelchen oder Büschel von langen Prismen, unl. in A. u. Ä.; F. 110° unter Gasentw.; die Zers. beginnt schon bei 50 — 60° . Bei Einw. von Chlorkohlensäureester auf in A. suspendiertes Carbamat tritt beim Erwärmen Kohlenoxysulfidentw. ein, es

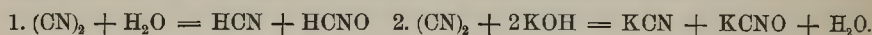
scheidet sich ein amorpher Nd. ab (polymere Verb.?). — α -Dithiocarbaminpropion-saures Ammonium, $C_4H_{15}O_3N_3S_2 = NH_4 \cdot S \cdot CS \cdot NH \cdot CH(CH_3)CO_2NH_4 + H_2O$; aus Alanin, NH_3 und CS_2 in A. und W. Lange Nadeln; F. 128—129° unter Zers. und starker Gasentw.; gibt mit Chloressigsäureester in alkoh. Lsg. α -Rhodaninpropion-säure, $C_6H_7O_3NS_2$ (I.); warzige Krystalle, F. 147°; wl. in W. mit saurer Rk., ll. in organischen Lösungsmitteln, swl. in PAe. — β -Benzal- α -rhodaninpropionsäure, $C_{13}H_{11}O_3NS_2$ (II.); entsteht durch Erhitzen der Komponenten in Eg.; hellgelbe Warzen oder Nadelchen; F. 191°; etwas l. in Wasser. — β -Dimethylaminobenzal- α -rhodaninpropionsäure, $C_{15}H_{16}O_3N_2S_2$; Nadelchen oder dunkelrotbraune Krusten; zll. in A. und Ä.; F. 210—220°; färbt Haut, Wolle und Seide orangerot, nicht besonders lichtecht. — β -p-Oxybenzal- α -rhodaninpropionsäure, $C_{15}H_{11}O_4NS_2$; feine Nadeln oder Krusten; wl. in W.; sintert bei 190°; F. 205—210° unter B. eines rötlichen Sublimats; zll. in organischen Lösungsmitteln, außer in PAe. — β -Methylen-dioxybenzal- α -rhodaninpropionsäure, $C_{14}H_{11}O_6NS_2$; mit Piperonal in Eg.-Lsg.; orange-gelbe Warzen oder gelbes, krystallinisches Pulver; F. 197—199°. — β -Benzal-rhodanin-glycylglycin, $C_{14}H_{12}O_4N_2S_2$ (III.); aus Glycylglycin, NH_3 und CS_2 ; das ge-



bildete Dithiocarbamat behandelt man mit Chloressigester und kondensiert mit Benzaldehyd in Eg.; grünlichgelbe Schuppen oder Nadeln; ll. in A.; F. 190°, sintert bei 180°. — Verss. mit Asparagin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, synthetischem, inaktivem und optisch-aktivem Leucin blieben ergebnislos. In allen Fällen wurden unkrystallisierbare Rhodanine erhalten, ebenso waren die Aldehydkondensationsprodukte gelbe, dicke Sirupe. (Monatshefte f. Chemie 31. 785—95. 7/9. [30/6.*])

BLOCH.

R. Naumann, *Über die Hydrolyse des Cyans*. Nimmt man an, daß die Einw. des Cyans auf W. und verd. Kalilauge die gleiche ist, wie die entsprechende Hydrolyse des Chlors, so müssen die Umsetzungen nach den Gleichungen:

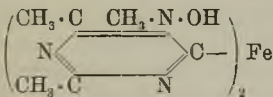


eintreten. Die Einw. auf KOH wurde durch die Messung der Leitfähigkeitsabnahme, die beim Einleiten von Cyan in KOH-Lsg. eintritt, studiert. Die Endleitfähigkeit ist aus den betr. Ionenbeweglichkeiten zu berechnen, und das Experiment ergab Übereinstimmung mit der Berechnung, also einen Beweis für das Eintreten der Rk. 2. Vorher mußte aber die *Beweglichkeit des CNO'-Ions* durch Leitfähigkeitsmessungen an Lsgg. von Kaliumcyanat zu 56,5 bestimmt werden. — Die Einw. von Cyan auf reines W. ist nicht so einfach festzustellen, weil die entstehende *Cyansäure* bei Zimmertemp. von selbst in NH_3 und CO_2 zerfällt. Dem entsprechend durchläuft auch die Leitfähigkeit von W., in das man Cyan einleitet, ein Maximum, das auf die primäre B. von Cyansäure schließen läßt. Die Löslichkeit von Cyan in W. ist daher nicht festzustellen, weil infolge fortschreitender Hydrolyse stets wachsende Mengen von Cyan aufgenommen werden. Bei 0° erfolgt die Zers. der Cyansäure relativ langsam, es gelang daher durch Leitfähigkeitsmessungen von Gemischen von Kaliumcyanat und Salzsäure, die *Dissoziationskonstante der Cyansäure* zu 0,00012 festzustellen. Cyansäure ist daher eine viel stärkere S. als Blausäure, sie steht in der Mitte zwischen Essigsäure und Glykolsäure.

Infolge der Beständigkeit der Cyansäure bei 0° konnte durch Einleiten von Cyan in W. von 0° u. Leitfähigkeitsmessungen der Hydrolysengrad des Cyans in W. gemäß Gleichung 1 angenähert bestimmt werden. Er ergab sich bei einem Gehalt von 0,221 Mol. $(CN)_2$ pro l zu 0,023%. Die entsprechende Zahl für die

Hydrolyse des Chlors beträgt 0,16%; Chlor und Cyan zeigen daher in ihrem Verhalten gegen W. große Ähnlichkeit. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 772—77. 15/9. Berlin. Inst. f. Physik. Chem. d. Univ.) SACKUR.

Ernald George Justinian Hartley, *Tetramethylferrocyanid und einige Derivate*. Vermeidet man bei der Rk. zwischen Kaliumferrocyanid und Methylsulfat (S. 292) jeden Zutritt von Feuchtigkeit, so scheidet sich beim Abkühlen des Prod. *Hexamethylferrocyanidmethylsulfat*, $C_{14}H_{24}O_6N_6S_2Fe = (CH_3)_6FeC_6N_6(CH_3 \cdot SO_4)_2$, Krystalle aus A., sehr hygroskopisch, ab; gibt mit $BaCl_2$ keinen Nd. Beim Eindampfen des Filtrats bleibt neben dem in A. unl. Hexamethylferrocyanid (l. c.), gelbe, monokline ($a:b:c = 1,9101:1:2,0472$; $\beta = 93^\circ 1'$; W. H. BARRETT) Krystalle von Methylalkohol, ein Gemisch des Methylsulfats mit dem Äthylsulfat (?) des Hexamethylferrocyanids zurück, wobei die Äthylgruppe wohl bei einer Zers. von Methylsulfat entstanden ist. Aus diesen Alkylsulfaten erhält man das Sulfat, wenn man ihre alkoh. Lsgg. mit H_2SO_4 versetzt; sie geben auch dasselbe Chloroplatinat (l. c.). Neutraliert man die sauer reagierende wss. Lsg. des Sulfats mit $Ba(OH)_2$ u. dampft das Filtrat ein, so erhält man das neutrale Salz $C_{12}H_{18}N_6Fe \cdot SO_4$, sehr hygroskopisch, ll. in A., aus dem es in Würfeln mit Krystallalkohol krystallisiert; es ist sehr unbeständig. Seine wss. Lsg. setzt sich mit $BaCl_2$ zum Hexamethylferrocyanchlorid,



$C_{12}H_{18}N_6Fe \cdot Cl_2$, krystallinischer Nd. aus A. und Ä. um. Diese Salze können als Abkömmlinge der hypothetischen Base (siehe nebenstehend) angesehen werden. Das Chlorid zerfällt bei ca. 140° allmählich in CH_3Cl und *Tetramethylferrocyanid*, $C_{10}H_{12}N_6Fe$, gelblichweiße, mkr. Nadeln aus W. oder rechtwinklige Tafeln aus Chlf. mit Krystallechloroform. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1725—32. Sept. Foxcombe Lab. bei Oxford.) FRANZ.

W. Świętosławski, *Diazo- und Azoverbindungen. Thermochemische Untersuchung*. I., H. u. III. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 806—37. — C. 1910. II. 205—7.) V. ZAWIDZKI.

A. Arbusow, *Über Isomerisationsvorgänge bei einigen Phosphorverbindungen*. 2. Mitteilung. (Vgl. S. 453.) Durch Verss. wurde festgestellt, daß analog den früher beobachteten Isomerisationen an Phosphorverb. auch solche bei Verb. vom Typus $(C_6H_5)_2P(SR)$ auftreten, die dabei in Verb. vom Typus $(C_6H_5)_2R \cdot PS$ übergehen.

Ester $(C_6H_5)_2P(SC_2H_5)$ aus Natriummercaptopid (8 g Na und 11 g Mercaptan) und 29 g $(C_6H_5)_2PCl$ in äth. Lsg. Öl vom Kp_{13} $196,5—197^\circ$, D_4^{20} 1,1330. Ausbeute 18 g. Gibt mit Haloidsalzen krystallinische Verb. Als Nebenprod. entstand in geringer Menge *Diphenyl*. — Beim Erwärmen des Esters mit Äthyljodid $1\frac{1}{2}$ Stdn. lang auf 100° entsteht *Diphenyläthylphosphinsulfid*, $(C_6H_5)_2(C_2H_5)PS$. Rhombische Tafeln, F. $65,5—66^\circ$; ll. in Ä. Ausbeute 3,5 g. Als Nebenprod. entstanden *Diäthylidiphenylphosphoniumjodid*, F. $207—208^\circ$ (Chloroplatinat, F. $202—203^\circ$), $(C_6H_5)_2PO(SC_2H_5)$ vom F. $72—73^\circ$ und *Diphenylphosphinsäure*, $(C_6H_5)_2PO(OH)$, F. $194—195^\circ$.

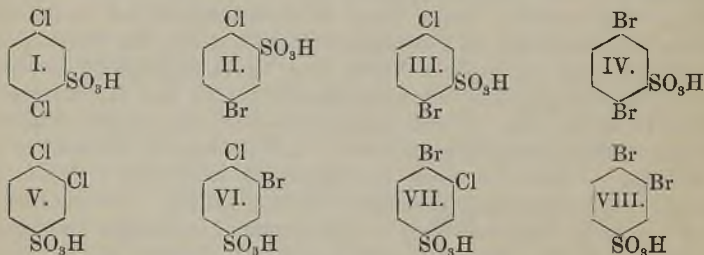
Ester $(C_6H_5)_2P(SC_4H_9)$ aus 15 g Isobutylmercaptopid, Natrium u. 37,2 g $(C_6H_5)_2PCl$ in äth. Lsg. Öl vom $Kp.$ $200,5—201^\circ$, D_4^{20} 1,0892. Ausbeute 17 g. Gibt krystallinische Verb. mit CuJ . — In geringer Menge entstand als Nebenprod. *Diphenyl*. — Beim Erwärmen von 3 g des Esters mit 3 g Isobutyljodid 3 Stdn. lang auf 110° entsteht *Diphenylisobutylphosphinsulfid*, $(C_6H_5)_2(C_4H_9)PS$ vom F. $80—81^\circ$. Rhomben. Ausbeute 2,5 g. — Als Nebenprod. entstand in geringer Menge *Diisobutylidiphenylphosphoniumjodid*, F. $183—184^\circ$.

Ester $(C_6H_5)_2P(SC_5H_{11})$, aus 15 g Isoamylmercaptopid u. der entsprechenden Menge

$(C_6H_5)_2PCl$ in äth. Lsg. Öl. Kp. 219—220°. D.¹⁷₀ 1,0645. Ausbeute 10 g. Gibt Verb. mit Haloidsalzen. — Beim Erwärmen von 4 g des Esters mit 2 g Isoamyljodid 4 Stdn. lang auf 120° entsteht *Isoamyl-diphenylphosphinsulfid*, $(C_6H_5)_2P \cdot S(C_5H_{11})$. Kp.₉ 230—240°. Rhomben. F. 63,5°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., Äthylenbromid. Ausbeute 2 g.

Ester $(C_6H_5)_2P(SC_3H_7)$, aus 12 Propylmercaptid und 37,6 g $(C_6H_5)_2PCl$ in äth. Lsg., konnte nicht rein erhalten werden. Das Rohprod. vom Kp.₂₈ 229—230° wurde zwecks Isomerisation mit Propyljodid 1½ Stdn. lang auf 90° erwärmt, wobei *Propyl-diphenylphosphinsulfid*, $(C_6H_5)_2(C_3H_7)PS$, entstand; F. 97—98°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 549—61. 10/6. [18/2.] Neu-Alexandrien.) FRÖHLICH.

Henry E. Armstrong, *Morphologische Studien über Benzolderivate*. Teil I. *Einleitung*. Die Tatsache, daß beim Erhitzen von *p*-Bromanilinsulfat mit einem großen Überschuß an rauchender Schwefelsäure die *m*-Säure entsteht, während sich bei Anwendung molekularer Mengen die *o*-Säure bildet, veranlaßten den Vf., folgende Unters. aufzustellen. Zwei isomere *p*-Chlorbrombenzolsulfosäuren wurden aus den zwei isomeren *p*-Chloranilin- und *p*-Bromanilin-*o*- und -*m*-sulfosäuren erhalten, so daß korrespondierende Paare der Aminsäuren beim Ersatz der NH_2 -Gruppen durch Halogen isomere Säuren bildeten. Das Sulfochlorid der einen *Chlorbrombenzolsulfosäure* schmilzt bei 66°, das der anderen bei 46°. Die Eigenschaften beider Substanzen sind in jeder Beziehung die isomorpher Körper. Das Prod., welches beim Sulfurieren von *p*-Chlorbrombenzol entsteht, gibt ein Sulfochlorid, das etwa beim Mischschmelzpunkt der beiden Sulfochloride schmilzt. Vers., die beiden vermutlich vorliegenden SS. chemisch zu trennen, waren erfolglos. Der Vf. hat daher mit W. T. GIDDEN kristallographische Unters. über die *p*-Dichlor-, *p*-Dibrom- und *p*-Chlorbrombenzolsulfosäuren (I—IV.) ausführen lassen. Fünf Körper wurden gewonnen und erwiesen sich als isomorph. Die Chloride und Bromide krystallisieren monosymmetrisch, der Äthylester der 1-Chlor-4-brom-2-sulfosäure orthorhombisch. Die 1,3,4-Serie ist eine isotrimorphe Gruppe, besitzt anorthische, orthorhombische u. monosymmetrische Formen. Umwandlung einer Form in die andere ist in vier Fällen beobachtet worden, eine labile anorthische Form von Dibrombenzolsulfobromid ist aus der Lsg. auskrystallisiert. Die 1,3,5-Serie bildet eine isotetramorphe Gruppe. Chloride und Bromide der 1,2,4-Serie (vgl. V—VIII.) gelangten auch zur



Messung, solche der 1,2,3-Serie konnten nicht in geeigneten Krystallen dargestellt werden. Die Schlüsse, die der Vf. aus den Messungen auf die Beziehungen zwischen der äußeren Form und der inneren molekularen Struktur zieht, sind Inhalt des folgenden Referats. Der Wert der Krystallographie für den Chemiker sollte mehr anerkannt werden. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1578—84. August. Chem. Dep. City and Guilds of London Inst. Centr. Techn. Coll. S. Kensington. London.) BLOCH.

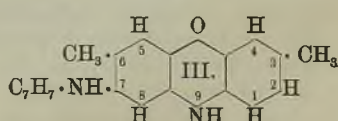
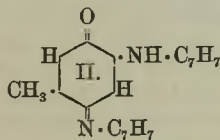
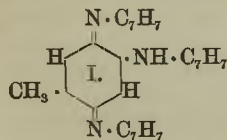
Reginald Thomas Colgate und **Ernest Harry Rodd**, *Morphologische Studien über Benzolderivate*. Teil II. *Sulfoderivate der 1,4-Derivate des Benzols mit*

Halogensubstituenten. Die nachfolgend beschriebenen Verb. gehören dem hexagonalen oder dem kubischen System an. Man muß annehmen, daß die C-Atome in jedem Molekularkomplex in fast derselben Weise angeordnet sind wie im kristallisierten Benzol, und daß die substituierenden Atome oder Gruppen den Platz der Wasserstoffatome, die sie ersetzen, einnehmen, indem sie die Benzolbindungen in zwei der drei möglichen Richtungen ausbreiten. Die Halogenatome scheinen sich gegenseitig zu ersetzen, ohne mehr als eine geringe Veränderung in den relativen Dimensionen der Struktur hervorzubringen.

p-Dichlorbenzolsulfochlorid, F. 38°, monosymmetrische Krystalle (aus Bzl.). — *p-Dichlorbenzolsulfobromid*, F. 74°. — *1,4-Bromchlorbenzol-2-sulfochlorid*, $C_6H_3O_2Cl_2Br$; aus Bzl. + PAe. dünne, hexagonale Platten, F. 46°, monosymmetrisch. — *1,4-Bromchlorbenzol-2-sulfobromid*, F. 83°, monosymmetrisch. — *1,4-Bromchlorbenzol-2-sulfanilid*, aus Aceton, F. 164°, monosymmetrisch. — *1,4-Bromchlorbenzol-3-sulfochlorid*, aus Bzl. in Rhomben oder rhombischen Platten, F. 66°, monosymmetrisch. — *1,4-Chlorbrombenzol-2-sulfobromid*, aus Bzl. in Rhomben, F. 110°, monosymmetrisch. — *1,4-Chlorbrombenzol-2-sulfanilid*, aus Aceton, F. 138°, monosymmetrisch. — *1,4-Chlorbrombenzol-2-sulfo-o-toluidid*, aus Aceton, schmilzt teilweise bei 143–144°, wird wieder fest bei höherer Temp. und schmilzt scharf bei 151°, monosymmetrisch. — *1,4-Chlorbrombenzol-2-sulfo-m-toluidid*, aus Aceton sechseckige Rhomben, F. 159,5°, monosymmetrisch. — *1,4-Chlorbrombenzol-2-sulfo-p-toluidid*, aus Aceton in Prismen, F. 157°, monosymmetrisch. — *1,4-Dibrombenzolsulfochlorid*, aus Bzl. + PAe., F. 71°, monosymmetrisch. — *1,4-Dibrombenzolsulfobromid*, aus Bzl. + PAe., F. 114°, monosymmetrisch. — *1,4-Dibrombenzolsulfanilid*, wurde in labiler und stabiler Form erhalten; beide kristallisieren aus Aceton, monosymmetrisch, F. 143°. — *1,4-Dibrombenzolsulfo-p-toluidid*, aus Aceton, F. 151°. — *Methyl-p-dibrombenzolsulfonat*, aus Aceton, monosymmetrisch, F. 63°. — *Äthyl-p-dibrombenzolsulfonat*, aus Aceton, F. 106°, orthorhombisch. — *1,4-Jodchlorbenzol-2-sulfochlorid*, aus Bzl. + PAe., F. 69°, monosymmetrische, prismatische Krystalle. — *1,4-Jodchlorbenzol-2-sulfobromid*, aus Bzl. + PAe. in vierseitigen Prismen mit pyramidalen Enden; F. 102°, monosymmetrisch. — *1,4-Jodchlorbenzol-2-sulfanilid*, aus Aceton, F. 168°, monosymmetrisch. — *Äthyl-1,4-jodchlorbenzol-2-sulfonat*, aus Äther in dünnen, hexagonalen Platten, F. 87°, orthorhombisch. — *1,4-Jodbrombenzol-2-sulfochlorid*, aus Bzl. und PAe., F. 97°, monosymmetrisch. — *1,4-Jodbrombenzol-2-sulfanilid*, aus Aceton, F. 150°, monosymmetrisch. — *1,4-Chlorjodbenzol-2-sulfochlorid*, aus Bzl. + PAe., F. 88°, monosymmetrisch. — *1,4-Bromjodbenzol-2-sulfochlorid*, aus Bzl. + PAe., F. 91°, monosymmetrisch. — *1,4-Chlorjodbenzol-2-sulfobromid*, aus Bzl. F. 143°, monosymmetrisch. — *1,4-Dichlorbenzol-2-sulfamid*, aus Aceton + Äthylacetat, F. 182°, monosymmetrisch. Die Achsen-, Parameterverhältnisse und Formen der einzelnen Krystalle sind im Original nachzusehen. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1585–1605. August.)

BLOCH.

E. Börnstein, *Eine Umlagerung in der Chinongruppe.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1283; C. 1901. I. 1292.) Das *p-Tolylaminoditolyl-p-toluchinonindimid* (4-Toluidinotoluchinondi-p-tollil) (I) liefert durch Einw. verd., alkoh. H_2SO_4 *p-Tolylaminotolyl-p-toluchinonmonimid* (4-Toluidinotoluchinonmono-p-tollil) (II). Verdünnt



man die Lsg. der letzteren Verb. in konz. H_2SO_4 mit W., so resultiert das Sulfat einer

Base, welche die gleiche Zus. wie das Ausgangsmaterial besitzt, und welcher der Vf. die Formel (III.) eines *3,6-Dimethyl-7-p-toluidinophenoxazins* zuweist. Das Verhalten der Substanz steht mit der angenommenen Formel nicht im Widerspruch.

Bezüglich der Darst. von I. teilt Vf. eine Ergänzung mit. Zur Gewinnung von III. löst man II. in konz. H_2SO_4 ; sobald die erst grüne Farbe der Lsg. intensiv orange gelb geworden ist, gießt man in überschüssiges, k. W.; durch Übersättigen mit NH_3 wird die Base frei gemacht. Zur Reinigung fällt man nochmals aus schwefelsaurer Lsg., löst wiederholt aus A. um und krystallisiert aus h. Aceton + w. W.; glitzernde Nadelchen oder Blättchen von bräunlichorange gelber Farbe; F. 173° ; ll. in den üblichen organischen Mitteln. — $C_{21}H_{20}ON_2 \cdot HCl$, kleine, rhomboedrische Krystalle mit grünlich-metallischem Oberflächenschimmer; im durchfallenden Licht tiefrot. — $(C_{21}H_{20}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$, gelbrote, flimmernde, rhombenförmige Blättchen von gelbem Flächenschimmer aus A. + Aceton (2:1). — $C_{21}H_{20}ON_2$, H_2SO_4 ; rote Wäzchen aus A. bei rascher, hochrote, würfel- bis prismenähnliche Krystalle bei langsamer Ausscheidung. — Pikrat, $C_{21}H_{20}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbrote, mkr. Prismen aus A., hochrote Nadeln aus sd. Toluol; F. 227° ; kaum l. in kaltem Toluol. — Verb. mit Phenylisocyanat, $C_{21}H_{20}ON_2$, C_6H_5ON ; Rosetten u. Krusten aus Methylalkohol; F. 188° unter Zers. — Die gelbe Farbe der alkoh. Lsg. der Phenoxazinbase verschwindet erst nach längerem Kochen mit Zn oder Sn und S. u. ist dann durch Oxydation nicht wieder herstellbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2380 bis 2384. 24/9. [4/8.] Charlottenburg. Lab. f. org. Chem. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

Hans Stobbe und Forsyth James Wilson, *Einwirkung des Lichtes auf die stereoisomeren Piperonalacetone und andere ungesättigte Ketone*. (Vgl. S. 646.) Die beiden *Piperonalacetone* von HABER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 618) werden in jodhaltigen Lsgg. unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes ineinander umgewandelt; hierbei, wie auch beim Schmelzen, erweist sich die gelbe Form, F. 107° , gegenüber der weißen, F. 111° , als die stabilere. Anisalaceton, Piperonalacetophenon, Anisalacetophenon, und *o-Methoxybenzalacetophenon*, $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus *o*-Methoxybenzaldehyd u. Acetophenon in A. in Ggw. von 10%ig. wss. NaOH, gelbliche Nadeln aus PAe., F. $58-59^\circ$, deren stereoisomere Formen noch unbekannt sind, scheinen gegen Sonnenlicht beständig zu sein. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1722-25. Sept. Leipzig. Univ. Glasgow. Glasgow and West of Scotland Technical College.)

FRANZ.

S. Nametkin, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Grenzkohlenwasserstoffe*. 4. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 145; C. 1909. I. 1760.) Die Ausbeute an Nitroprod. steigt bei der Anwendung von Aluminiumnitrat. Aus 78 g *Hexamethylen* und 240 g Aluminiumnitrat wurden 27 g *Mononitroprod.* (56,7%) erhalten. Als Nebenprod. entstand *Hexamethylenketon* (?) nach folgenden Gleichungen:

1. $C_6H_{12} + ONOOH = C_6H_{10} : NOOH + H_2O$,
2. $2C_6H_{10} : NOOH = 2C_6H_{10}O + N_2O + H_2O$.

Das auftretende Hexamethylenketon hält Vf. für ein Zwischenprod. der Oxydation des Hexamethylens zu Adipinsäure. In den höher siedenden Fraktionen war eine *Verbindung* $C_{12}H_{20}(NO_2)_2$ enthalten, F. $216,5-217^\circ$, die als eine Dinitroverb. des Dicyclohexyls aufzufassen ist. Diese Verb. konnte synthetisch erhalten werden. Bei der Einw. von Brom auf eine alkal. Lsg. von Nitrohexamethylen entstand *1,1-Bromnitrohexamethylen*, $C_6H_{10}BrNO_2$, Kp.₂₀ 116° , D.₁₉ $1,5148$. — Beim Schütteln dieser Bromverb. mit molekularem Silber entstand *Dinitrodicyclohexyl*, $C_{12}H_{20}N_2O_4$, das völlig identisch mit obiger Verb. war. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 581-85. 10/6.)

FRÖHLICH.

S. Nametkin, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Methylcyclohexan*. Methylcyclohexan wird am besten nitriert mit HNO_3 (D. 1,2) — Ausbeute 58% — oder mit Aluminiumnitrat — Ausbeute 72%. Durch Behandeln des Rohprod. mit konz. KOH-Lsg. konnte die primäre und sekundäre Nitroverb. als darin löslich abgeschieden werden. — *1,1-Nitromethylcyclohexan*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$, $K_{p.40}$ 109—110°, D_4^{20} 1,0547, D_4^{20} 1,0384, $n_{20} = 1,4580$. Dieses Nitromethylcyclohexan gibt bei der Oxydation mit HNO_3 *Bernsteinsäure*, daneben etwas Oxalsäure. — *1,1-Aminomethylcyclohexan*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NH}_2$, aus obiger Nitroverb. mit Zinn und Salzsäure. Öl vom $K_{p.744}$ 143°. D_4^{20} 0,8729, D_4^{19} 0,8568, $n_{19} = 1,4536$. — *Benzoylverb.*, F. 100,5—101°. Nadeln aus wss. A.

Das sekundäre *1,3-Nitromethylcyclohexan*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$, konnte vom primären durch geringere Löslichkeit in kalter, verd. NaOH-Lsg. getrennt werden. $K_{p.40}$ 119—120°. D_4^{20} 1,0547, D_4^{19} 1,0382, $n_{19} = 1,4618$. — *1,3-Aminomethylcyclohexan*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NH}_2$, $K_{p.733}$ 152—153, D_4^{19} 0,8562, $n_{19} = 1,4558$. — *Benzoylverb.*, F. 95—97°. Für die Struktur des Amins spricht folgendes: bei der Oxydation desselben entsteht β -*Methylcyclohexanon*, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}$, $K_{p.}$ 168—169°, D_4^{17} 0,9179, $n_{17} = 1,4453$. — *Semicarbazon*, F. 179—180°. Als Nebenprod. wurde ein Gemisch von α - u. β -*Methyladipinsäuren* isoliert. Die primäre Nitroverb. *Hexahydrophenylnitromethan* vom $K_{p.40}$ 123—124°, D_4^{18} 1,0459, $n_{18} = 1,4684$ konnte auch isoliert werden.

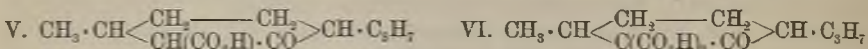
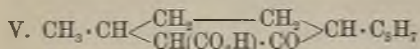
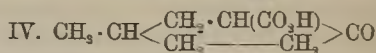
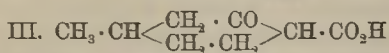
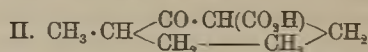
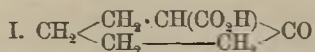
Bei der Unters. der Oxydationsprodd. des Methylcyclohexans mit Salpetersäure wurden folgende Verbb. isoliert: Adipinsäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure, Glutarsäure und Pyroweinsäure.

Die Nitrierungsverss. der Naphthafraktion, $K_{p.}$ 100—102°, gab im ganzen ähnliche Prodd., deren Abweichungen nur auf das nicht ganz einheitliche Ausgangsmaterials zurückzuführen waren. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 691—701. 10/6. [9/4.] Moskau.)
FRÖHLICH.

S. Nametkin, *Über das Cyclohexylpseudonitrol*. Gibt man zur Lsg. von Nitrohexamethylen in KOH mit NaNO_2 einige Stückchen Eis und darauf verd. Schwefelsäure, so fällt ein blaugefärbtes Öl aus, das bald zu farblosen Krystallen erstarrt. Das flüssige, blaue Prod. hält Vf. für monomolekular, das feste, farblose für bimolekular. Das *Cyclohexylpseudonitrol*, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$, ist l. in Chlf., wl. in A., Ä., Lg., F. 70—71°. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Essigsäurelsg. entsteht *1,1-Dinitrohexamethylen*, $\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{NO}_2)_2$, ein gelblich gefärbtes Öl vom $K_{p.35}$ 142 bis 143°. D_4^{21} 1,2452, $n_{21} = 1,4732$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 585 bis 586. 10/6. Moskau.)
FRÖHLICH.

Henry Dent Gardner, William Henry Perkin jun. und Hubert Watson, *Carbonsäuren des Cyclohexanons und einiger seiner Derivate*. Cyclohexanon u. seine Methyl-derivate werden durch Natriumamid und Kohlendioxyd in Cyclohexanon-carbonsäuren verwandelt, die bei der Reduktion die entsprechenden Oxy Säuren liefern. Letztere dürften hierbei in ausreichender Menge erhalten werden, um als Ausgangsmaterial für Terpensynthesen zu dienen. Die Übertragung der Rk. auf *l-Menthon* und *d-Isomenthon* führt in jedem Falle zu rechtsdrehenden Isomenthon-mono- und -dicarbonsäuren, die bei der Abspaltung von CO_2 *d-Isomenthon* geben. Zur Erklärung dieser Erscheinung kann man annehmen, daß bei der B. von Menthon-natrium eins der beiden in der Molekel vorhandenen a. C durch Enolisierung symm. wird; wird dann das Na-Derivat wieder zers., so wird das C wieder a., aber unter dem Einfluß des zweiten a. C in aktiver Form, so daß man von einer a. *Synthese* sprechen kann. So entstandenes *d-Isomenthon* dürfte daher ein Gemisch von — — und — + Verb. sein, und es scheint zweifelhaft zu sein, ob bisher schon ein von *d-Isomenthon* freies *l-Menthon* dargestellt worden ist. Bei der B. der Dicarbon-

säure setzt sich monocarbonsaures Na mit Menthonatrium zum Na-Derivat des Salzes um, das dann mit CO₂ das Na-Salz der Dicarbonsäure liefert.



Experimentelles. *Cyclohexanon-2-carbonsäure*, C₆H₁₀O₃ (I.), entsteht bei 2—3-stdg. Einleiten von trockenem CO₂ in die 35° w., äth. Suspension des Na-Derivats aus 5 g Cyclohexanon in trockenem Ä. und 2 g Natriumamid; man zers. das Prod. mit Eis und verd. HCl; Nadeln aus Ä., erweicht bei 79° und zerfällt bei 81—82° in Cyclohexanon und CO₂, ll. in W., Ä., A., Bzl.; sehr unbeständig; FeCl₃ färbt die wss. Lsg. tief violett. — *Cyclohexanol-2-carbonsäure (Hexahydrosalicylsäure)*, aus 5 g Cyclohexanon-2-carbonsäure, in verd. Na₂CO₃ gel., u. 300 g 3^o/₁₀ig. Na-Amalgam unter langsamem Einleiten von SO₂, Prismen aus Ä., F. 111°. — *1-Methylcyclohexan-2-on-3-carbonsäure*, C₈H₁₂O₃ (II.), aus 1-Methylcyclohexan-2-on, Kp. 164—165°, in PAe. in schlechter Ausbeute, Sirup. — *Äthylester*, aus der Ketosäure u. 5^o/₁₀ig. alkoh. H₂SO₄, Kp.₂₀ ca. 125—130° (KÖTZ, MICHELS, LIEBIGS Ann. 348. 94; C. 1906. II. 782). — *1-Methylcyclohexan-2-ol-3-carbonsäure*, C₈H₁₄O₃, Sirup. — *d,l-1-Methylcyclohexan-3-on-4-carbonsäure*, C₈H₁₂O₃ (III.), aus d,l-1-Methylcyclohexan-3-on, Prismen aus Ä., F. 100—103° (Zers.), ll. in Ä., A., zl. in Bzl., PAe., zwl. in k. W.; FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. intensiv violett. — *Äthylester*, C₁₀H₁₆O₃, Öl, Kp.₂₄ 132 bis 135°; FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. violett. — *d,l-1-Methylcyclohexan-3-ol-4-carbonsäure*, C₈H₁₄O₃, Prismen aus Ä., F. 130—131°, ll. in A., zl. in W., Bzl., Chlf. — *d-1-Methylcyclohexan-3-on-4-carbonsäure*, C₈H₁₂O₃, aus d-1-Methylcyclohexan-3-on, Prismen aus PAe., F. ca. 102—103°, [α]_D = +97,2° (0,4795 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.); FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. purpurn; liefert bei der Zers. 1-Methylcyclohexan-3-on von demselben Drehungswert wie das Ausgangsmaterial. — *Äthylester*, C₁₀H₁₆O₃, Öl, Kp.₂₆ 134—137°, [α]_D = +84,16° (0,5423 g in 25 ccm der alkoh. Lsg.). — *d-1-Methylcyclohexan-3-ol-4-carbonsäure*, C₈H₁₄O₃, F. 129—130°, [α]_D = −31,8° (0,1023 g in 25 ccm der alkoh. Lsg.). — *1-Methylcyclohexan-4-on-3-carbonsäure*, C₈H₁₂O₃ (IV.), aus 1-Methylcyclohexan-4-on, Prismen aus Ä., F. 101°, ll. in A., Ä., Chlf., zwl. in k. W.; FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. purpurn. — *Äthylester*, Kp.₂₆ 128—130°. — *1-Methylcyclohexan-4-ol-3-carbonsäure*, C₈H₁₄O₃, Krystallkrusten aus Ä., F. 114°, ll. in W., A., wl. in k. Ä.; wird am besten über ihren Äthylester, C₁₀H₁₆O₃, Kp.₁₇ 132—137°, gereinigt.

d-Isomenthoncarbonsäure, C₁₁H₁₈O₃ (V.), aus l-Menthon oder d-Isomenthon, farblos Sirup, [α]_D = +22,6° (0,6287 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.); zerfällt leicht in d-Isomenthon und CO₂; FeCl₃ färbt die alkoh. Lsg. purpurn. — *d-Isomentholcarbonsäure*, C₁₁H₂₀O₃, Sirup, [α]_D = +12,0° (0,4990 g in 25 ccm der alkoh. Lsg.). — *d-Isomenthonicarbonsäure*, C₁₂H₁₈O₃ (VI.), Krystalle aus Ä., F. 144°; ll. in A., Essigester, wl. in W., Aceton, Chlf.; [α]_D = +124,4° (0,3456 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.); verliert sehr leicht CO₂; die Konstitution folgt daraus, daß mit FeCl₃ keine Färbung entsteht; eine allmählich auftretende violette Farbe ist auf langsam entstehende Monocarbonsäure zurückzuführen. Ein bei der Dest. der Dicarbonsäure erhaltenes *d-Isomenthon* zeigte [α]_D = +33,3° (0,3662 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.); die Drehungswerte der Mono- u. Dicarbonsäure, sowie des aus ihnen regenerierten d-Isomenthons schwanken stark; der für d-Isomenthon angeführte dürfte einem annähernd reinem Material entsprechen. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1756—72. Sept. Manchester. Univ.)

FRANZ.

Julius Berend Cohen und Harold Ward Dudley, *Die Beziehung von Stellungsisomerie zur optischen Aktivität*. Teil VIII. *Die Drehung der Alkyloxy- und Alkylaminobenzoensäurementhylester*. (Teil VII.: Journ. Chem. Soc. London 89. 1479; C. 1906. II. 1643.) Die Rotationen der Menthylester positiv substituierter Benzoensäuren lassen die früher festgestellte Regelmäßigkeit in dem Einfluß der o-, m-, p-Stellung auf den Drehungswert bei 20° nicht erkennen. Diese tritt aber ein, wenn man bei 100° arbeitet, indem die Rotationen der m- und p-Verbb. sich bei steigender Temp. der des Benzoensäurementhylesters annähern, während die o-Verbb. dann die größte Differenz mit dieser aufweisen. Die Messungen bei der höheren Temp. dürften für Vergleiche bezgl. des Einflusses der Konstitution besser geeignet sein, weil die Wrkg. der Assoziation auf diese viel geringer ist.

Experimentelles. Bei der Darst. der Alkyloxybenzoensäurementhylester geht man von den Oxybenzoensäuren aus, deren Methylester mittels Alkoholat u. Alkyljodid in die Ester der alkylierten S. umgewandelt werden. Die freien Alkyloxybenzoensäuren, die in einigen Fällen auch direkt aus den Oxy Säuren und Alkylsulfaten erhalten werden, geben mit PCl_5 oder SOCl_2 die Chloride, die dann mit Menthol erhitzt werden; letztere Rk. tritt bei o-ständigem Alkoxy am leichtesten ein. Der Schmelzpunkt der freien SS. steigt allgemein von der o- zur p-Verb.; die Menthylester zeigen diese Regelmäßigkeit nicht.

o-Methoxybenzoensäurementhylester, Kp_{15} 140—144°. — *o*-Methoxybenzoensäure, F. 99 bis 101°. — *o*-Methoxybenzoensäurementhylester, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}$, Krystalle aus A., F. 42°, Kp_{12} 226°, D_{20}^2 1,045, D_{100}^{100} 0,9823, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -51,08^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{100} = -53,37^\circ$. — *m*-Methoxybenzoensäure, Krystalle aus W., F. 104,5°. — *m*-Methoxybenzoensäurementhylester, farblose, zähe Fl., Kp_{30} 236—237°, D_{20}^2 1,034, D_{100}^{100} 0,9766, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -85,39^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{100} = -83,69^\circ$. — *p*-Methoxybenzoensäure, F. 180—182°. — *p*-Methoxybenzoensäurementhylester, farblose Fl., Kp_{15} 229—230°, D_{20}^2 1,036, D_{100}^{100} 0,9766, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -86,47^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{100} = -82,30^\circ$. — *o*-Äthoxybenzoensäurementhylester, Kp_{113} 180—185°. — *o*-Äthoxybenzoensäure, F. 19—20°. — *o*-Äthoxybenzoensäurementhylester, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}$, farblose Prismen aus A., F. 52—53°, D_{100}^{100} 0,9641, $[\alpha]_{\text{D}}^{100} = -51,75^\circ$. — *m*-Äthoxybenzoensäure, F. 137°. — *m*-Äthoxybenzoylchlorid, Prismen aus PAe., F. 27—28°, Kp_{10} 135—140°. — *m*-Äthoxybenzoensäurementhylester, Öl, Kp_{18} 230°, D_{20}^2 1,017, D_{100}^{100} 0,9582, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -80,26^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{100} = -78,10^\circ$. — *p*-Äthoxybenzoensäure, F. 195—196°. — *p*-Äthoxybenzoylchlorid, farbl. Fl., Kp_{20} 160°. — *p*-Äthoxybenzoensäurementhylester, Krystalle aus A., F. 76—77°, Kp_{16} 230—235°, D_{100}^{100} 0,9622, $[\alpha]_{\text{D}}^{100} = -78,39^\circ$.

o-Propoxybenzoensäurementhylester, Kp_{45} 157—163°. — *o*-Propoxybenzoylchlorid, Kp_{12-15} 147—155°. — *o*-Propoxybenzoensäurementhylester, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OC}_3\text{H}_7)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_{10}\text{H}_{19}$, Blättchen aus Methylalkohol, F. 40—41°, D_{20}^2 1,019, D_{100}^{100} 0,9589, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -53,5^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{100} = -56,63^\circ$. — *m*-Oxybenzoensäurementhylester, F. 68—70°. — *m*-Propoxybenzoensäurementhylester, Kp_{15} 159—161°. — *m*-Propoxybenzoensäure, Prismen, F. 71—72°. — *m*-Propoxybenzoylchlorid, F. 26—28°, Kp_{18} 155—160°. — *m*-Propoxybenzoensäurementhylester, Kp_{18} 235°, D_{20}^2 1,010, D_{100}^{100} 0,9511, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -75,65^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{100} = -73,93^\circ$. — *p*-Propoxybenzoensäurementhylester, F. 15°, Kp_{40} 165—170°. — *p*-Propoxybenzoensäure, farblose Tafeln aus A., F. 145—147°. — *p*-Propoxybenzoylchlorid, Kp_{12} 145—150°. — *p*-Propoxybenzoensäurementhylester, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 34—35°, D_{20}^2 1,016, D_{100}^{100} 0,9569, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -78,66^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{100} = -73,60^\circ$. — *o*-Isopropoxybenzoensäurementhylester, Öl, Kp_{16} 140—145°. — Menthylester, Kp_9 205 bis 212°, D_{20}^2 1,034, D_{100}^{100} 0,9766, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -53,08^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{100} = -56,54^\circ$, war nicht ganz rein. — *p*-Isopropoxybenzoensäure, Nadeln aus A., F. 160—163°. — Menthylester, Öl, Kp_{15} 159—162°. — Menthylester, Krystalle aus A., F. 57—58°, D_{20}^2 1,011, D_{100}^{100} 0,9514, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -77,42^\circ$, $[\alpha]_{\text{D}}^{100} = -73,37^\circ$.

o-Isoamyloxybenzoensäurementhylester, fast farbloses Öl, Kp_{14} 160—164°. — Men-

thylester, $C_6H_4(OC_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, bräunliche, zähe Fl., D_{20}^{20} 1,003, D_{100}^{100} 0,9442, $[\alpha]_D^{20} = -54,01^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -56,69^\circ$. — *m*-Isoamyloxybenzoesäure, Krystalle aus A., F. 74–75°. — *Methylester*, Öl, Kp_{16} 185°. — *Menthylester*, bräunliche, zähe Fl., D_{20}^{20} 0,9947, D_{100}^{100} 0,9363, $[\alpha]_D^{20} = -69,53^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -68,66^\circ$. — *p*-Isoamyloxybenzoesäure, farblose Nadeln, F. 141–142°. — *Methylester*, Öl, Kp_{13} 175–177°. — *Chlorid*, farblose Fl., Kp_{12} 180–182°. — *Menthylester*, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 54–55°, D_{20}^{20} 0,9954, D_{100}^{100} 0,9400, $[\alpha]_D^{20} = -71,57^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -67,57^\circ$. — *o*-Allyloxybenzoesäure, Blättchen aus verd. A., F. 60–62°. — *Methylester*, Kp_{20} 163°. — *Menthylester*, $C_6H_4(OC_2H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, farbl. Blättchen aus A., F. 61–62°, D_{100}^{100} 0,9689, $[\alpha]_D^{100} = -55,35^\circ$. — *p*-Allyloxybenzoesäure, Blättchen, F. 160–162°. — *Methylester*, Kp_{15} 163°. — *Menthylester*, farbl., zähe Fl., D_{20}^{20} 1,027, D_{100}^{100} 0,9689, $[\alpha]_D^{20} = -79,69^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -74,95^\circ$. — *o*-Benzylloxybenzoesäure, Krystalle aus Methylalkohol, F. 76–77°. — *Methylester*, Prismen, F. 46–47°, Kp_{15} 215–217°. — *Menthylester*, $C_6H_4(OC_2H_7)_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, D_{20}^{20} 1,142, D_{100}^{100} 1,083, $[\alpha]_D^{20} = -47,07^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -44,49^\circ$. — *p*-Benzylloxybenzoesäure, farbl. Nadeln aus W., F. 188–190°. — *Methylester*, F. 99°. — *Chlorid*, farbl. Nadeln aus Bzl., F. 104–106°. — *Menthylester*, D_{20}^{20} 1,064, D_{100}^{100} 1,0015, $[\alpha]_D^{20} = -69,68^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -65,29^\circ$.

o-Dimethylaminobenzoesäure, Krystalle aus Ä., F. 72° (WILLSTÄTTER, KAHN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 408; C. 1904. I. 941). — *Methylester*, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, D_{100}^{100} 1,019, $[\alpha]_D^{100} = -33,29^\circ$. — *p*-Dimethylaminobenzoesäurementhylester, D_{100}^{100} 0,9852, $[\alpha]_D^{100} = -85,13^\circ$. — α -Oxyaphthoesäurementhylester, aus dem Ag-Salz und CH_3J , farblose Krystalle aus A., F. 74–76°. — α -Methoxyaphthoesäure, farblose Nadeln aus A., F. 120–123°. — *Methylester*, gelbliches Öl, Kp_{17} 193–195°. — *Chlorid*, farblose Nadeln aus Bzl. — *Menthylester*, $C_{10}H_6(OCH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, zähe, gelbliche M., D_{20}^{20} 1,076, D_{100}^{100} 1,022, $[\alpha]_D^{20} = -78,27^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -70,32^\circ$. — β -Oxyaphthoesäurementhylester, gelbliche Nadeln aus A., F. 73–74°. — β -Methoxyaphthoesäure, Krystalle aus A., F. 126–130°. — *Methylester*, Kp_{20} 217°. — *Menthylester*, Krystalle, F. 88,5–90°, D_{20}^{20} 1,083, D_{100}^{100} 1,025, $[\alpha]_D^{20} = -48,94^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -46,84^\circ$. — β -Benzylloxyaphthoesäure, farblose Nadeln aus A., F. 130 bis 132°. — *Methylester*, $C_{10}H_6(OC_2H_7) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, braune, durchscheinende, feste M., D_{20}^{20} 1,118, D_{100}^{100} 1,058, $[\alpha]_D^{20} = -87,27^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -77,82^\circ$.

o-Toluylsäurechlorid, farblose Fl., Kp_{11} 99–103°. — *Methylester*, $C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, farblose, zähe Fl., Kp_{25} 213–215°, D_{20}^{20} 0,9982, D_{100}^{100} 0,9383, $[\alpha]_D^{20} = -84,35^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -81,41^\circ$. — *m*-Toluylsäurechlorid, farblose Fl., Kp_{31} 136–138°. — *Methylester*, farblose, zähe Fl., Kp_{38} 228–229°, D_{20}^{20} 0,9946, D_{100}^{100} 0,9352, $[\alpha]_D^{20} = -87,59^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -85,63^\circ$. — *p*-Toluylsäurementhylester, farblose Krystalle, F. 40–41°, Kp_{11} 196–198°, D_{20}^{20} 0,9937, D_{100}^{100} 0,9336, $[\alpha]_D^{20} = -89,93^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -86,56^\circ$ (TSCHUGAEFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1775; C. 98. II. 1160). — *Phenyllessigsäurementhylester*, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, farblose, bewegliche Fl., Kp_{10} 192–197°, D_{20}^{20} 1,002, D_{100}^{100} 0,9400, $[\alpha]_D^{20} = -68,70^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -65,56^\circ$ (RUPF, LIEBIGS Ann. 369. 311; C. 1909. II. 2152). — *Benzoesäurementhylester*, $C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, farblose Krystalle, F. 54°, D_{20}^{20} 1,002, D_{100}^{100} 0,9417, $[\alpha]_D^{20} = -91,95^\circ$, $[\alpha]_D^{100} = -89,47^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1732–51. Sept. Leeds. Univ.)

FRANZ.

Arthur W. Knapp, *Der Einfluß des Alters auf die Zusammensetzung des Anisöles*. Die vergleichende Unters. verschieden alter *Anis*- (und *Sternanis*-)öle hat ergeben, daß die *D.* dieser Öle mit dem Alter zunimmt; das ursprünglich linksdrehende Öl wird dabei allmählich rechtsdrehend (Rechtsdrehung wird allerdings häufig als Zeichen stattgehabter Verfälschung angesehen). Erstarrungs- u. Schmelzpunkt gehen herunter, während die Löslichkeit in A. und Alkohol-Wassergemischen sich erhöht. Die Menge des Öles, die bei 100° im Wasserbade (4 Stdn.) u. Trocken-

schränk (17 Stdn.) verflüchtigt werden kann, nimmt ab; der halb feste, klebrige Rückstand hat $n_{D16} = 1,544$. Brechungsindex und Jodzahl der Öle werden geringer, während der oberhalb 230° sd. Anteil zunimmt; beim ältesten Öl gingen 20% (die die Augen reizten) unterhalb 220° , 40% zwischen 220 und 230° und 40% oberhalb 230° über. Da sich in dem ältesten (23 Jahre alten) anetholhaltigen Öle weder Anisaldehyd, noch Anissäure in praktisch bedeutsamer Menge fanden, so glaubt Vf., die Veränderung eher auf Umwandlung des Anethols in Isoanethol, d. h. flüssiges Dianethol ($C_{10}H_{12}O_2$), als auf solche in die genannten Oxydationsprodd. zurückführen zu müssen. (The Chemist and Druggist 77. 197—98; Pharmaceutical Journ. [4] 31. 144—45. 30/7. Cambridge. British Pharmaceutical Conference.)

HELLE.

John C. Umney und C. T. Bennett, *Zimtrindenöl*. Vf. haben letzthin beträchtliche Quantitäten *Zimtrindenöl* destilliert, um die Ausbeute ($0,84-0,56\%$) sowie die physikalischen Eigenschaften der aus unversehrter Zimtrinde sowie aus Abfällen verschiedener Qualität gewonnenen äth. Öle zu bestimmen; dabei erhielten sie kein Öl, dessen D. höher gewesen wäre als 1,016. Aus ihren eigenen Beobachtungen, sowie solchen, die in einem größeren Fabrikbetriebe (STAFFORD ALLEN AND SONS) gemacht wurden, glauben Vf. schließen zu dürfen, daß die bisher für *Zimtrindenöl* angegebenen Eigenschaften wohl kaum an normalen Destillaten aus Zimtrinde ermittelt worden sind. Sie bestätigen die Angabe von HILL (S. 845), daß der Brechungsindex ein gutes Kriterium bei Beurteilung der Reinheit eines Öles abgibt, u. erörtern schließlich die Frage, ob man lediglich aus Unachtsamkeit bisher nur die schwereren Fraktionen des Öles aufgesammelt, oder ob man absichtlich die leichten Fraktionen verworfen hat, um Öle zu erhalten, die der britischen Pharmakopöe entsprechen, und schließlich ob Öle mit D. 1,073 und $n_D = 1,6160$ Cassiaöl oder künstlich dargestellten Zimtaldehyd enthalten. Faßt man *Zimtrindenöl* nur als wohlriechendes und -schmeckendes Öl auf, so genügt das leichte normale Destillat; soll es aber einen bestimmten Gehalt an Zimtaldehyd haben, so kann man an seine Stelle vielleicht reinen Zimtaldehyd oder Cassiaöl mit $80-85\%$ Zimtaldehyd setzen. (The Chemist and Druggist 77. 198—200; Pharmaceutical Journ. [4] 31. 145—47. 30/7. Cambridge. British Pharmaceutical Conference.) HELLE.

George M. Beringer, *Notiz über Gaultheriaöl*. Aus den Blättern von *Gaultheria procumbens* L. gewonnenes Öl hatte eine D. 1,1785 und eine optische Drehung $= -0,26^{\circ}$; Öl aus der ganzen Pflanze hatte eine D. 1,177 und eine Drehung $= -1,335^{\circ}$. (Amer. Journ. Pharm. 82. 437—38. Sept. [15/6.*].) KEMPE.

Alfred Archibald Boon und Forsyth James Wilson, *Eine Untersuchung einiger ungesättigter Verbindungen, die die tert.-Butyrylgruppe enthalten*. Teil I. (vergl. S. 469). *Piperonalpinakolin*, $C_{14}H_{16}O_3 = CH_2<(O)_2>C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, aus 90 g Piperonal u. 60 g Pinakolin in 450 ccm A. in Ggw. von 100 ccm 10% ig. NaOH; gelbliche Nadeln aus A., F. $94-95^{\circ}$, sil. in Bzl., Chlf., l. in PAe. — *Oxim*, $C_{14}H_{17}O_3N$, Krystalle aus A., F. $144-145^{\circ}$. — *Piperonalpinakolindibromid*, $C_{14}H_{16}O_3Br_2 = CH_2<(O)_2>C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, aus Piperonalpinakolin und Brom in trockenem Chlf., farblose Nadeln aus PAe., F. $138-139^{\circ}$, ll. in Bzl., l. in Eg., wl. in PAe. Als Nebenprod. der Rk. entsteht ein α - oder β -*Monobrompiperonalpinakolin*, $C_{14}H_{15}O_3Br = CH_2<(O)_2>C_6H_5 \cdot CH : CBr \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ oder $CH_2<(O)_2>C_6H_5 \cdot CBr : CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, farblose Prismen aus PAe., F. $110-111^{\circ}$; ist ungesättigt. — Das Dibromid liefert beim Kochen mit A. oder bei Einw. von 1 Mol. alkoh. KOH α - oder β -*Bromäthoxypiperonalpinakolin*, $C_{16}H_{21}O_4Br = CH_2<(O)_2>C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$ oder $CH_2<(O)_2>C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5) \cdot CHBr \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, farblose Nadeln aus A., F. $82-83^{\circ}$. — Bei einstünd. Erhitzen

des Dibromids mit 2 Mol. alkoh. KOH entsteht als Hauptprod. β (?)-Äthoxy-piperonalpinakolin, $C_{16}H_{20}O_4 = CH_2 < (O)_2 > C_6H_5 \cdot C(OC_2H_5) : CH \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, Krystalle aus Bzl. + PAe., F. 112–113°; daneben entstehen etwas Bromäthoxyderivat, F. 82–83°, und α (?)-Äthoxy-piperonalpinakolin, $C_{16}H_{20}O_4 = CH_2 < (O)_2 > C_6H_5 \cdot CH : C(OC_2H_5) \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, Krystalle aus A., F. 86–87°. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1751–56. Sept. Edinburgh. Heriot Watt College. Chem. Lab. Glasgow. Glasgow and West of Scotland Technical College.) FRANZ.

Gilbert T. Morgan und Walter B. Moore, *Dicamphorylphosphinsäure* (vergl. Journ. Chem. Soc. London 97. 34; C. 1910. I. 915). *Dicamphorylphosphinsäure*, $C_{20}H_{31}O_4P = (C_{10}H_{15}O)_2PO \cdot OH$, aus Natriumcampher (75 g Campher, 7,5 g Na) in 200 g Toluol suspendiert, und 29 g PCl_3 , mit 2 Vol. Toluol verd.; nach einstünd. Schütteln erwärmt man $\frac{1}{2}$ Stde., läßt über Nacht stehen, fügt 30 ccm W. hinzu und zieht die Toluolschicht mit 2-n. NaOH aus; farblose Krystallwarzen aus absol. A., zers. sich bei 283°, wl. in W., Ä., PAe., ll. in w. Bzl., Chlf., A., $[\alpha]_D^{20} = +151,1^{\circ}$ (0,5963 g in 25 ccm Chlf.); einbasische S.; zerfällt beim Schm. mit NaOH in Campher u. $H_3PO_4 \cdot NH_4$. — $C_{20}H_{30}O_4P + xH_2O$, krystallinisch, sill. in W., A. — $Li \cdot C_{20}H_{30}O_4P + 2H_2O$, farblose Nadeln, wl. in W., u. zwar in h. W. weniger l. als in k. — $Na \cdot C_{20}H_{30}O_4P + xH_2O$, krystallinisch, sill. in W., A. — $Cu(C_{20}H_{30}O_4P)_2$, blauer, amorpher Nd., unl. in W. — $Ag \cdot C_{20}H_{30}O_4P$, weiße Nadeln. — $Cd(C_{20}H_{30}O_4P)_2$, weißer Nd., unl. in W. — $Pb(C_{20}H_{30}O_4P)_2$, weißer Nd. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1697–1702. Sept. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

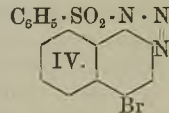
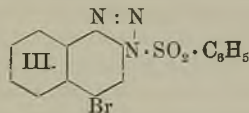
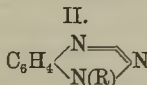
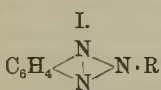
Gilbert T. Morgan und Edward Gordon Couzens, *Die Farbe und Konstitution von Diazoniumsalzen*. Teil II. *Diazoderivate des α -Benzoyläthyl-1,4-naphthylendiamins*. Die Benzoyläthyl-4-aminonaphthalin-1-diazoniumsalze sind in Farbe und Beständigkeit den nichtäthylierten Verb. (Journ. Chem. Soc. London 91. 1311; C. 1907. II. 1075) sehr ähnlich, so daß die in Teil I. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1319; C. 1909. II. 977) gegebene Erklärung der großen Beständigkeit auch für die Naphthalinreihe gilt. Als Ursache der Farbe in der Naphthalin- und Diphenylreihe (Journ. Chem. Soc. London 93. 614; C. 1903. I. 1769) ist die Verknüpfung der Diazogruppe mit komplexen aromatischen Radikalen anzusehen.

Experimentelles. 4-Chlor- α -nitronaphthalin liefert beim Erhitzen mit alkoh. Äthylamin 4-Nitroäthyl- α -naphthylamin, das beim Erhitzen mit Benzoylchlorid in Toluol Benzoyl-4-nitroäthyl- α -naphthylamin, $C_{19}H_{16}O_3N_2 = O_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, gelbliche Prismen aus A., F. 121°, liefert. — α -Benzoyläthyl-1,4-naphthylendiamin, $C_{16}H_{18}ON_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus der Nitroverb. in A. beim Kochen mit Sn und konz. HCl und Zers. des entstehenden Nd. mit wss. NaOH, gelblichweiße Nadeln aus Bzl., F. 205°. — Benzoyläthyl-4-aminonaphthalin-1-diazoniumchlorid, aus Benzoyläthyl-1,4-naphthylendiamin, in HCl in Eg. gel., u. Amylnitrit, grünlichgelber, krystallinischer Nd. aus Eg. + Ä. Perchlorat, $C_{19}H_{16}ON_3 \cdot ClO_4$, hellgelbe Krystalle, explodiert bei ca. 154°. Sulfat, $C_{19}H_{16}ON_3 \cdot HSO_4 \cdot C_2H_5OH$, aus der Base in Eg. und Nitrosylsulfat, gelbes Öl aus Eg. + Ä., das nach Behandlung mit A. gelbe Blättchen bildet, die bei 87° erweichen und sich bei 96° zers. Chlorostannat, $C_{19}H_{16}ON_3 \cdot HSnCl_6$, gelber Nd., zers. sich bei 154°. Diese Salze kuppeln direkt mit alkal. β -Naphthol, was das als roter Nd. erhaltene Diazocyanid nicht vermag. Durch k. W. werden sie in Verb. $C_{19}H_{17}O_2N_3 = ON \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, gelbliche Blättchen mit $1H_2O$, F. 140°, übergeführt, die ihr W. über P_2O_5 verliert, und es dann an der Luft wieder aufnimmt, wobei NO in $N(OH)_2$ übergeht; die Lsg. der Substanz in konz. HCl gibt mit alkal. β -Naphthol keinen Azokörper. Wässriges NH_3 verwandelt die Salze in das Diazoamin, $C_{38}H_{33}O_2N_5 = C_2H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, braunes

Prod., zers. sich bei 108°; kuppelt mit alkal. β -Naphthol erst nach dem Aufösen in konz. HCl. — Das in der Kälte durch doppelte Umsetzung dargestellte *Benzoyl-1-aminonaphthalin-4-diazoniumazid*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N_2 \cdot N_3$, gelbe Krystalle, unl. in eiskaltem W., kuppelt, frisch dargestellt, mit alkal. β -Naphthol; es verliert aber schnell N und geht in *Benzoyl-1-aminonaphthyl-4-azoimid*, $C_{17}H_{12}ON_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot N_3$, farblose Nadeln aus A., F. 167—170° (Zers.), sehr lichtempfindlich, über. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1691—97. Sept. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Gilbert T. Morgan und William Godden, Die Konstitution der o-Diazoimine.

Teil I. *Die Naphthylendiazoimine und ihre Benzolsulfoderivate.* Den aus o-Diaminen und HNO_2 entstehenden cyclischen Diazoverbb. hat GRIESS die Formel I, KEKULÉ die Formel II. gegeben, wobei R ein H, Alkyl, Aryl oder Acyl sein kann. Gegen I. spricht die zu ihrer Ableitung notwendige Verschiebung des R; aber auch gegen II. könnten Einwendungen gemacht werden. Denn hiernach wären diese Körper Diazoamine, von denen sie durch die oft fehlende Farbe und ihre große Beständigkeit unterschieden sind; sie unterscheiden sich aber auch von analog konstituierten p-Diazoimiden (Journ. Chem. Soc. London 87. 924; C. 1905. II. 320), die stets gefärbt und durch SS. hydrolysierbar sind. In der Naphthalinreihe konnte nun ein Beweis zugunsten der KEKULÉschen Auffassung erbracht werden, da immer dann, wenn der Naphthalinkern eine asymm. Lage zum Acyldiazoimidring einnimmt, zwei Stellungsisomere möglich und auch vorhanden sind, die nach der GRIESSschen Formel identisch sein müßten.



Experimentelles. Zwei isomere Benzolsulfo-4-brom-1,2-naphthylendiazoimide wurden aus 1- und 2-Benzolsulfo-4-brom-1,2-naphthylendiamin gewonnen. — 2-Benzolsulfo-4-brom-1,2-naphthylendiamin, $C_{10}H_{13}O_2N_2BrS$, aus 2-Benzolsulfo-1,2-naphthylendiamin und Br in Chlf. oder aus 4-Brom-1,2-naphthylendiamin und Benzolsulfochlorid in Bzl. in Gegenwart von Triäthylamin, farblose Nadeln aus A., F. 171° (Zers.) — 4-Brom-1,2-naphthylendiamin, $C_{10}H_9N_2Br$, aus 4-Brom-2-nitro- α -naphthylamin bei der Reduktion mit Zinkstaub und NH_4Cl in b. verd. A.; man gießt die entfärbte Lsg. auf Eis; gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 104 bis 106°. — 4-Brom-2-nitro- α -naphthylamin, F. 200°, entsteht bei der Hydrolyse von 4-Brom-2-nitroaceto- α -naphthalid, F. 230°, das beim Nitrieren von 4-Bromaceto- α -naphthalid und Bromieren von 2-Nitroaceto- α -naphthalid, F. 199°, erhalten wird. — 2-Benzolsulfo-4-bromnaphthyl-1-diazo-2-imid, $C_{16}H_{10}O_2N_3BrS$ (III), aus 0,5 g 2-Benzolsulfo-4-brom-1,2-naphthylendiamin in k. A., 0,5 cem konz. HCl und 0,15 g Amylnitrit, farblose Nadeln aus A., F. 209°. — Benzolsulfo-4-brom- α -naphthylamin, $C_{16}H_{12}O_2NBrS = C_{10}H_6Br \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, aus 4-Brom- α -naphthylamin bei 3-stdg. Kochen mit Benzolsulfochlorid in wasserfreiem Pyridin oder aus Benzolsulfo- α -naphthylamin und Br in Eg., farblose Nadeln aus A., F. 148—149°. — Benzolsulfo-2-nitro-4-brom- α -naphthylamin, $C_{16}H_{11}O_4N_3BrS$, aus 2 Tln. Benzolsulfo-4-brom- α -naphthylamin bei 2-stdg. Schütteln mit 1 Tl. HNO_3 (D. 1,42) und 8—9 Tln. Eg., Nadeln, aus A., F. 198° nach dem Erweichen bei 195°. — 1-Benzolsulfo-4-brom-1,2-naphthylendiamin, $C_{16}H_{13}O_2N_2BrS$, aus Benzolsulfo-2-nitro-4-brom- α -naphthylamin, in sd., 2%ig. Essigsäure suspendiert u. Fe, farblose Nadeln aus Eg., F. 220° (Zers.). — 1-Benzolsulfo-4-bromnaphthyl-2-diazo-1-imid, $C_{16}H_{10}O_2N_3BrS$ (IV), aus 1-Benzolsulfo-4-brom-1,2-naphthylendiamin in A., konz. HCl und Amylnitrit, Krystalle aus Bzl., F. 159

bis 160°; verliert, im Gegensatz zu seinem Isomeren, sehr leicht, z. B. in Ggw. einer Spur A., sein Acyl, wobei 4-Bromnaphthylen-1-diazo-2-imin, $C_{10}H_6N_3Br$, farblose Blättchen aus A., F. ca. 296°, entsteht, das auch aus 4-Brom-1,2-naphthylendiamin beim Diazotieren u. aus 2-Benzolsulfo-4-bromnaphthylen-1-diazo-2-imid beim Kochen mit alkoh. KOH entsteht; in letzteres geht es beim Benzolsulfonieren wieder über. — 4-Brom-2-acetylnaphthylen-1-diazo-2-imid, $C_{12}H_8ON_3Br$, aus 1-Benzolsulfo-4-bromnaphthylen-2-diazo-1-imid oder 4-Bromnaphthylen-1-diazo-2-imin beim Kochen mit Acetanhydrid in Eg., farblose Nadeln aus Eg., F. 158°. Eine partielle Umlagerung der nach diesen Verss. weniger stabilen 1-Benzolsulfoverb. in die stabilere 2-Benzolsulfoverb. gelingt beim Kochen mit Triäthylamin und Benzolsulfochlorid in Bzl.; zur Erklärung dieser Rk. wie auch der Wrkg. des A. u. des Acetanhydrids auf die 1-Benzolsulfoverb. kann die B. instabiler Additionsprodd. angenommen werden.

Isomere Benzolsulfo-1,2-naphthylendiazoimide. Benzolsulfo- β -naphthylamin, aus β -Naphthylamin und Benzolsulfochlorid in Ggw. von wasserfreiem Natriumacetat, Krystalle aus A., F. 104—105°, liefert beim Schütteln mit HNO_3 in warmem Eg. Benzolsulfo-1-nitro- β -naphthylamin, $C_{16}H_{12}O_4N_2S$, Krystalle aus Eg., F. 155,5°, das mit h. 2%ig. HCl und Fe zu 2-Benzolsulfo-1,2-naphthylendiamin, $C_{16}H_{14}O_2N_2S$, weiße Nadeln aus A., F. 215° (Zers.), sehr luftempfindlich, reduziert wird, dessen Formylderivat farblose Blättchen aus W., F. 176—177°, bildet. — 2-Benzolsulfonylnaphthylen-1-diazo-2-imid, $C_{16}H_{11}O_2N_2S$, aus 2-Benzolsulfo-1,2-naphthylendiamin in Eg., konz. HCl und 20%ig. wss. $NaNO_2$, Krystalle aus A., F. 175—176°, sl. in Essigester, wl. in Bzl.; weniger beständig als sein 4-Bromderivat. — Benzolsulfo-2,4-dinitro- α -naphthylamin, $C_{16}H_{11}O_6N_3S$, aus Benzolsulfo- α -naphthylamin oder Benzolsulfo-4-nitro- α -naphthylamin, F. 173° (nicht 158°, wie l. c. angegeben), und HNO_3 in Eg., gelbliche Nadeln aus A., F. 185—186°; gibt beim Kochen mit alkoh. H_2SO_4 2,4-Dinitro- α -naphthylamin, gelbe Nadeln, F. 235—238°, bei der Hydrolyse mit alkoh. NaOH 2,4-Dinitro- α -naphthol. — 1-Benzolsulfo-1,2,4-triaminonaphthalin, $C_{16}H_{15}O_2N_3S$, aus Benzolsulfo-2,4-dinitro- α -naphthylamin in A. beim Kochen mit Zn-Staub und NH_4Cl , farblose Nadeln aus Toluol + PAe., F. 195—197°, ll. in SS. und wss. Alkali, sehr unbeständig in wss. Lsg. — 1-Benzolsulfonylnaphthylen-2-diazo-1-imid, $C_{16}H_{11}O_2N_2S$, aus 0,4 g 1-Benzolsulfo-1,2,4-triaminonaphthalin in 30 ccm A., 0,3 ccm konz. HCl und 3 ccm 33%ig. Äthylnitrit in einer Kältemischung; nach 15—20 Min. verd. man mit W.; orange Nadeln aus Lg., F. 159—161°; beim Erwärmen mit A. entsteht ein Gemisch von Diazoiminen, ähnlich dem aus 1,2-Naphthylendiamin.

4-Jod- α -naphthylamin, $C_{10}H_8NJ$, aus 4-Jod-1-nitronaphthalin in Eg. u. Zn-Staub, farblose Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 82—84° (Zers.), sehr unbeständig. — 2,3-Naphthylendiamin aus 2,3-Dioxynaphthalin u. 10 Tln. konz. NH_3 bei 240° in 12 Stdn. im Glasrohr, F. 195°, liefert ein einheitliches Diazoimin (FRIEDLÄNDER, ZAKRZEWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 764), aus dem Benzolsulfonylnaphthylen-2,3-diazoimid, $C_{16}H_{11}O_2N_3S$, farblose Nadeln aus PAe., F. 156—158°, nach SCHOTTEN-BAUMANN erhalten wurde.

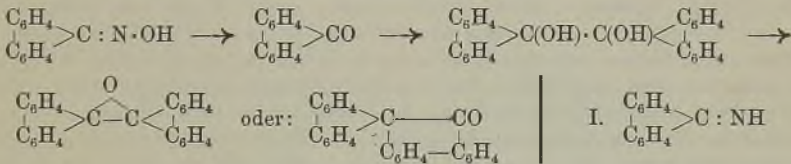
Isomere 1,2-Naphthylendiazoimine. Beim Diazotieren von 1,2-Naphthylendiamin entsteht ein Prod. der Zus. $C_{10}H_7N_3$, das zweifellos ein Gemisch ist. Nach dem Benzolsulfonieren läßt sich aus demselben das 2-Benzolsulfo-1-diazo-2-imid, F. 177°, isolieren, doch konnte das Isomere nicht in reiner Form erhalten werden. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1702—22. Sept. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

A. Kliegl, Über Fluorenäther. J. SCHMIDT, STÜTZEL beschreiben (LIEBIGS Ann. 370. 2; C. 1910. I. 277) Fluorenäther als roten Körper, was im Widerspruch steht zu allen bisherigen Erfahrungen über die Beziehungen zwischen Körperfarbe

und Konstitution und der daraus abgeleiteten Theorie von WITT. Vf. stellt fest, daß auch der 9-Äthylfluorenalkohol nicht rote Krystalle bildet (DAUFRESNE, Bull. Soc. Chim. de France [4] 1. 1233; C. 1908. I. 850), sondern farblos ist. Bei Nachprüfung der Arbeit von SCHMIDT, STÜTZEL ergab sich, daß in der beschriebenen Verb. kein Fluorenäther vorliegt; abgesehen von einem zu hohen C-Gehalt, wird die Substanz beim Erhitzen mit Eg.-HBr nicht wesentlich verändert; als Mol.-Gew. ergab sich das $1\frac{1}{2}$ -fache des für Fluorenäther berechneten. Letzterer konnte, und zwar als farblose Verb., rein erhalten werden durch Einw. von trockenem Ag₂O auf 9-Chlorfluoren in Toluol durch Schütteln bei 90—100°; glänzende Schüppchen aus Acetanhydrid; F. 228°; in den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Bzl., Toluol, die verhältnismäßig viel aufnehmen, auch in der Siedehitze wl., besonders in A. Wird durch Eg.-HBr leicht gespalten, wobei als einziges Reaktionsprod. 9-Bromfluoren entsteht; Krystalle aus Bzn.; F. 104°.

Auf Grund dieser Feststellungen sind die bisher als *Dimethyl-* und *Diphenylfluorenäther* beschriebenen Verb. aus der Literatur zu streichen. — Das nach SCHMIDT, STÜTZEL gewonnene rote Prod. konnte durch Umlösen aus A. nicht von der färbenden Beimengung getrennt werden, wohl aber gelang dies beim Krystallisieren aus Eg. unter Zuhilfenahme von Tierkohle. Die rote Begleitsubstanz wurde als *Dibiphenylenäthen* identifiziert; lange Nadeln aus Eg.; F. 187°. Gereinigt wurde über das Pikrat; braunrote Krystalle; wird durch NH₃ zers. — Das farblose Hauptprod. der Rk., derbe Prismen vom F. 257° (SCHMIDT, STÜTZEL: 254—255°), zeigt die Zus. C₂₈H₁₆O, ist also um 2 Wasserstoffatome ärmer als Fluorenäther. Über die Konstitution des Körpers gibt die Betrachtung seiner Entstehung Aufschluß.

Durch Erhitzen von Fluorenalkohol u. konz. HCl entsteht 9-Chlorfluoren, lange Nadeln aus Bzn. Im Gegensatz zu SCHMIDT, STÜTZEL ist anzunehmen, daß Fluorenol zunächst zu Dibiphenylenpinakon reduziert wird, das dann unter dem Einfluß der konz. S. W. abgespalten und in ein Pinakolin übergeht:



Dieses Pinakolin hat die gefundene Zus. In der Tat konnte festgestellt werden, daß in dem vermeintlichen Fluorenäther ein *Diphenylenphenanthron* vorliegt, welches durch das beigemengte Dibiphenylenäthen rot gefärbt ist.

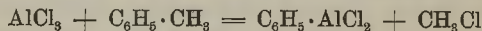
Als erstes Einwirkungsprod. von Sn und HCl (besser SnCl₂) beobachtet man eine leuchtend rote, krystallinische Verb., die von SCHMIDT, STÜTZEL als *Chlorhydrat des Fluorenoxims* angesprochen wurde. Es liegt indessen ein Chlorostannat des 9-Iminofluorens (I.) vor. Durch Verreiben mit k. NaOH entsteht die freie Base. Zu ihrer Isolierung ist die Überführung in das swl. Pikrat erforderlich. C₁₃H₉N, C₆H₅O₇N₃ + $\frac{1}{2}$ CH₃·CO·CH₃, aus den Komponenten in Aceton; stark glänzende, schuppige Nadelchen; verliert bei 100° an Gewicht, bei längerem Erhitzen erfolgt geringe Zers. — Die Base selbst, aus dem Pikrat durch NH₃ erhalten, bildet blaßstrohgelbe, feine Nadeln aus Lg. (Kp. 100—140°) oder 2 A. + 3 Bzn. (Kp. 50—80°); F. 124°. Zerfällt leicht in NH₃ und Keton beim Erwärmen mit W., besonders leicht in schwach saurer Lsg.; gegen konz. S. ist die Verb. verhältnismäßig beständig. — Bezüglich der Farbintensität bestätigt sich der Satz, daß die Gruppe C : NH ein schwächeres Chromophor ist als C : O. In SS. löst sich Iminofluoren unter intensiver Farbvertiefung auf; außer Pikrat und Chlorostannat wurden gewonnen ein eigelbes und ein oranges Oxalat, sowie ein ähnlich gefärbtes, in W. wl. Sulfat. —

Beim Kochen mit Acetanhydrid bildet sich eine *Acetylverb.*, $C_{15}H_{11}ON$, citronengelbe, nadelige Krystalle aus 2 Bzl. + 3 Bzn.; F. 104°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2488—96. 24/9. [15/8.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) Jost.

J. Lavaux, *Über eine natürliche Vereinigung von zwei Dimethylanthracenen.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris s. C. 1905. I. 256. 535; II. 763. 826; 1907. I. 167; 1908. I. 1184. 1395; 1910. II. 641.) Nachzutragen ist folgendes. I. Untersuchung der Reaktionen, bei welchen sich die Dimethylanthracene A und B bilden. Das β -Methylanthracen, F. 204,5°, entsteht zum Teil durch Einw. von Bzl. auf 1 Mol. Toluol und 2 Mol. Methylenchlorid, zum Teil durch Abspaltung einer Methylgruppe aus Dimethylanthracen unter dem Einfluß von $AlCl_3$. — Zur Darst. des *Ditolylmethans* geht man am besten von 90 g Methylenchlorid, 15 g $AlCl_3$ und 1500 g Toluol aus, wobei man unter Schütteln von Anfang an erwärmt und langsam auf 100° steigt; Ausbeute 120 g = 60% neben 6—8 g Dimethylanthracen. — Läßt man je 15 g CH_2Cl_2 und $AlCl_3$ auf 10 g Ditolylmethan ohne Lösungs- oder Verdünnungsmittel einwirken, so erhält man 4 g Dimethylanthracen; diese Rk. dürfte sich zur Synthese einheitlicher Dimethylanthracene aus Ditolylmethanen von bekannter Konstitution eignen. Da bei der Einw. von Methylenchlorid auf Toluol in Ggw. von $AlCl_3$ ein Drittel des CH_2Cl_2 Ditolylmethan bildet, während das zweite Drittel mit dem entstandenen Ditolylmethan Dimethyldihydroanthracen bildet, und das letzte Drittel das Dimethyldihydroanthracen in Dimethylanthracen verwandelt, wobei es selbst zu CH_3Cl reduziert wird, so kann man ein Drittel des CH_2Cl_2 durch Ditolylmethan ersetzen, ohne daß sich dadurch in dem Endprod. und dessen Gehalt an Dimethylanthracen etwas ändert.

Die Anthracen-KW-stoffe vereinigen sich mit $AlCl_3$ zu ziemlich beständigen Additionsverb., wahrscheinlich von nebenstehender Formel. Diese Verb. werden durch W. in ihre Komponenten zerlegt. Eine derartige Formel erklärt auch ohne Schwierigkeiten, daß bei der Einw. von CH_2Cl_2 , bzw. $CHCl_3$ (s. u.) auf Toluol in Ggw. von $AlCl_3$ anstatt Dimethyldihydro-, bzw. -dichloranthracen Dimethylanthracen gebildet wird. Das Dimethyldihydro-, bzw. -dichloranthracen wird nämlich durch das $AlCl_3$ unter B. einer derartigen $AlCl_3$ -Verb. und Entw. von nascerendem H, bzw. Cl zers., wobei das CH_2Cl_2 zu CH_3Cl reduziert, bzw. die von ELBS und WITTICH beobachtete chlorierende Wrkg. hervorgerufen wird. — $AlCl_3$ reagiert auf reinen, in Toluol gel. CS_2 in geringem Maße unter Entw. von H_2S .

Die B. einer geringen Menge von Dimethylanthracen bei der Einw. von $AlCl_3$ auf Toluol nach ANSCHÜTZ und IMMENDORFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 2816) erklärt Vf. wie folgt. Das $AlCl_3$ wirkt auf das Toluol zunächst unter Abspaltung einer Methylgruppe im Sinne der Gleichung:



ein, worauf ein Teil des gebildeten CH_3Cl vom $AlCl_3$ weiter unter B. von CH_2Cl_2 im Sinne der Gleichung: $(n + 1) CH_3Cl = C_n H_{2n+2} + (n - 1) HCl + CH_2Cl_2$ angegriffen wird. Die gleichzeitige B. einer geringen Menge von gesättigten KW-stoffen, die sich in ihrer Gesamtmenge im Eudiometer wie Propan verhielten, konnte Vf. auf experimentellem Wege nachweisen. — Das von WACHENDORFF und ZINCKE beschriebene Dimethylanthracen des Steinkohlenteers ist nach Ansicht des Vfs. nicht im Steinkohlenteer enthalten, sondern erst beim Erhitzen aus gewissen Bestandteilen des Anilinnachlaufes entstanden und identisch mit dem obigen Gemisch der beiden Dimethylanthracene A und B vom F. 225°.

II. Untersuchungen über die Konstitution der KW-stoffe. Das aus

CH_2Cl_2 und Toluol in Ggw. von AlCl_3 erhaltene Ditolylmethan ließ sich direkt nicht zerlegen. Um es zum korrespondierenden Keton zu oxydieren, wurden in die sd. Lsg. von 10 g des KW-stoffs in 100 ccm Eg. allmählich 7,2 g CrO_3 eingetragen. Beim Fraktionieren des Reaktionsprod. ließ sich eine geringe Menge von *m,p-Ditolylketon*, Nadeln aus A., F. 70,5°, liefert bei der Kalischmelze Toluol und ein Gemisch von *m*- und *p*-Toluylsäure, ebenso bei der Einw. von Na-Amid Toluol, *m*- und *p*-Toluylsäureamid, isolieren. Das obige Ditolylmethan scheint ein Gemisch von *m,m*- und *p,p*- mit etwas *m,p*-Ditolylmethan zu sein, in dem das *m,m*-Derivat vorherrscht.

III. Untersuchung einiger Derivate der Dimethylanthracene A und B. KW-stoff C. *m,p*-Ditolylketon. *Dimethylanthracen A*, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$, Konstitution wahrscheinlich 1,6 (möglicherweise auch 1,7), grünliche Blättchen, F. 240° (nicht korr.), zl. in den meisten k. Lösungsmitteln, am besten in sd. Toluol, Bzl. und Xylol, weniger l. in Eg., noch weniger in A. und CS_2 . Die alkoh. oder Benzollsg. gibt mit Pikrinsäure in der Kälte keine beständige Verb., in der Hitze eine rote Färbung. — γ -*Bromderivat*, $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{Br}$, aus dem Dimethylanthracen und 2 At. Br in Ggw. von CS_2 bei 0°, hellgelbe Nadeln, F. 200°, ll. in k. CS_2 und CCl_4 , l. in A., wird durch CrO_3 in Eg.-Lsg. zu Dimethylanthrachinon A oxydiert. — *Dimethylanthrachinon A*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$, aus dem Dimethylanthracen A und CrO_3 in Eg.-Lsg. bei Wasserbadtemp., gelbe, sublimierbare Nadeln, F. 169°, l. in A., Eg., Bzl., Ä., CS_2 , l. in konz. H_2SO_4 mit goldgelber Farbe. Wird durch CrO_3 in Mono- und Dicarbonsäuren verwandelt, durch Zinkstaub und NH_3 zu Dimethylanthracen reduziert, durch konz. H_2SO_4 und KNO_3 in der Kälte in ein gelbes, in sd. Eg. wl. Dinitroderivat vom F. 323° übergeführt, welches bei der Reduktion mittels $\text{SnCl}_2 + \text{KOH}$ ein granatrotcs Diamin vom F. 208—209° liefert. — *Methylanthrachinoncarbonsäure A* = *Methyl-6-anthrachinonmethylsäure-1*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 < (\text{CO})_2 > \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH}$ (CH_3 vielleicht auch in 7-Stellung), aus 15 g Dimethylanthrachinon A, 250 g Eg. und 5 g CrO_3 bei Wasserbadtemp. während 40 Stdn., neben etwas Dicarbonsäure; hellgelbe Nadeln aus A. oder Eg., F. 276° (nicht korr.), 283° (korr.), l. in 98%ig. A. in der Siedehitze zu 1,95%, bei 22° zu 0,28%. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk β -Methylanthrachinon, bei der Einw. von Zinkstaub und NH_3 Methylanthracencarbonsäure A. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (bei 100°), gelber Körper. $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_4\text{Ag} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (bei 100°), gelber Körper. — *Anthrachinondicarbonsäure A*, durch längeres Kochen der Eg.-Lsg. des Dimethylanthrachinons A oder der Methylanthrachinoncarbonsäure A mit überschüssiger CrO_3 , Krystalle aus Eg., F. 400° (nicht korr.), 416° (korr.), l. in sd. Eg. zu 0,19%, noch weniger in A., unl. in Bzl. und Chlf., wird bei 13-tägigem Erhitzen mit KOH auf 260° in *o*-, *m*- und *p*-Phthalsäure zerlegt. Bildet saure hellgelbe und neutrale gelbliche Alkalisalze. $\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_6\text{Ba} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (im Vakuum), blaßgelbes, in der Kälte wl. Krystallpulver. $2\text{C}_{16}\text{H}_6\text{O}_6\text{Sr} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (im Vakuum), hellgelbe, in der Kälte wl. Krystalle. — *Methylanthracencarbonsäure A*, aus 4 g Methylanthrachinoncarbonsäure A, 30 g Zinkstaub, 400 g W., 300 ccm NH_3 bei Wasserbadtemp. während 15 Stdn., prächtig goldgelbe Blättchen aus A. oder Eg., F. 333° (MAQUENNEScher Block), 344° (korr.), wl. in A. und Eg.; die Lsgg. der S. und ihrer Alkalisalze fluorescieren blau. Liefert beim Erhitzen mit Natronkalk auf 400° β -Methylanthracen. $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (bei 100°), hellgelbes, wl. Krystallpulver.

Dimethylanthracen B, Konstitution ziemlich sicher 2,7, durch Reduktion von 5 g Dimethylanthrachinon B mittels 30 g Zinkstaub, 250 g W. und 250 ccm NH_3 , schwach rötlichgelb gefärbte Blättchen aus Toluol, F. 244,5°; Ausbeute 50—60%. — *Dimethylanthrachinon B*, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_2$, gelbe, sublimierbare Nadeln, F. 236,5°, zwl. in sd. A., mäßig l. in Eg., leichter in Toluol, liefert bei der Oxydation Mono- und Dicarbonsäuren. — *Methylanthrachinoncarbonsäure B*, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4$, durch 10-stgdg.

Kochen von 20 g Dimethylantrachinon B, 7 + 4 + 4 g CrO₃ und 500 g Eg., neben der Dicarbonsäure; gelbe Nadeln aus Eg., F. 329° (MAQUENNEScher Block), 340° (korr.), unl. in W., wl. in A. Nur die Alkalisalze sind in W. l. Liefert bei der Oxydation Anthrachinondicarbonsäure B, bei der Reduktion mittels Zn und NH₃ Methylantracencarbonsäure B. C₁₆H₈O₄Na·H₂O (bei 110°), gelbes Pulver, l. in W. — Anthrachinondicarbonsäure B, C₁₆H₈O₆, durch Oxydation des Dimethylantrachinons B oder der Methylantrachinoncarbonsäure B mittels überschüssiger CrO₃ in Eg.Lsg., F. oberhalb 460°, swl. in Eg., noch schwerer in anderen Lösungsmitteln. Liefert bei 5—6-tägigem Erhitzen mit KOH auf 255° m- und p-Phthalsäure. Nur die Alkalisalze sind in W. l.; die sauren Salze sind hellgelb, die neutralen rötlichgelb. — Methylantracencarbonsäure B, erhalten wie das A-Isomere, prächtig goldgelbe Blättchen aus Eg., F. 336° (MAQUENNEScher Block), 347° (korr.), unl. in W., l. in A., leichter in Eg. Die Lsgg. der S. und ihrer in W. zwl. Alkalisalze fluorescieren blau. Beim Erhitzen mit Natronkalk auf 400° liefert die S. β-Methylantracen.

Dimethylantracen C (?), gereinigt durch abwechselnde Sublimation im Vakuum und Krystallisation aus A., grünlichweiße, sich am Licht ziemlich rasch gelb färbende Krystalle, F. 86°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln, wird durch CrO₃ rasch zum korrespondierenden Chinon, gelbe, sublimierbare Nadeln aus A., F. 130°, weiterhin langsam zu einer oder mehreren SS. oxydiert.

m,p-Ditolyketon, Nadeln aus A., F. 70,5°, l. in PAe. und Eg., ll. in Ä., Bzl. und CS₂, all. in Chlf. *Oxim*, F. 128—129°. *Semicarbazon*, F. 180°. — *m,p-Benzophenondicarbonsäure*, Nadeln aus A., F. 326—327° (MAQUENNEScher Block), 337° (korr.), unl. in W. (Ann. Chim. et Phys. [8] 20. 433—518. August; 21. 131—44. September.)

DÜSTERBEHN.

Arthur George Perkin, *Die Identität von Osyritrin, Myrticolorin, Violaquercitrin und Rutin*. Die den drei identischen Glucosiden *Osyritrin*, *Myrticolorin* und *Violaquercitrin* früher (Journ. Chem. Soc. London 81. 477; C. 1902. I. 1356) gegebene Formel C₂₇H₂₈O₁₆ muß durch C₂₇H₃₀O₁₆ ersetzt werden. Denn nachdem SCHMIDT und ebenso WUNDERLICH (Arch. der Pharm. 246. 224; C. 1908. I. 1841) die Identität von Violaquercitrin u. *Rutin* nachgewiesen und gleichzeitig gefunden hatten, daß beide Glucoside bei der Hydrolyse Quercetin, Dextrose und Rhamnose liefern, wurde nun Rhamnose auch als Spaltungsprod. von Myrticolorin u. *Osyritrin* gefunden. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1776—77. Sept. Leeds. Univ. CLOTHWORKERS Research Lab.)

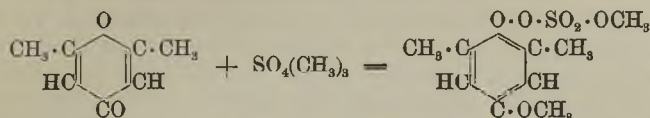
FRANZ.

George Clarke jun. und Shrish Chandra Banerjee, *Ein Glucosid von Tephrosia purpurea*. In den Blättern von *Tephrosia purpurea* findet sich zu 2½% des Trockengewichtes ein Glucosid, C₂₇H₃₀O₁₆ + 3H₂O, das bei der Hydrolyse Quercetin, Dextrose und Rhamnose liefert und mit *Rutin* (vgl. vorsteh. Ref.) identisch ist. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1833—37. Sept. London. Royal Institution. DAVY-FARADAY Lab. India. United Provinces. Agrikulturdepartment. Research Labb.)

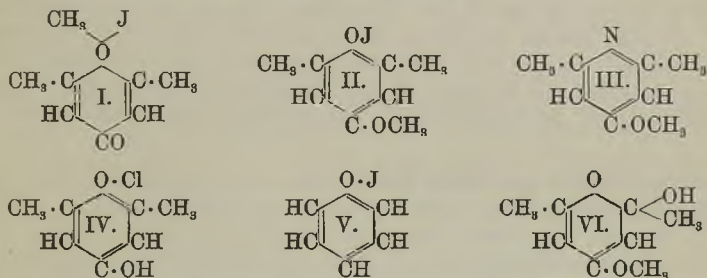
FRANZ.

Adolf Baeyer, *Über die Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethylpyron*. KEHRMANN isolierte (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 1299; C. 1906. I. 1661) aus dem Rk.-Prod. eine Verb., für deren Konstitution er die Formel I. als wahrscheinlich, II. als möglich hinstellte. In Wiederaufnahme früherer Arbeiten auf diesem Gebiet hat Vf. festgestellt, daß nicht I., sondern II. oder eine äquivalente Formel richtig ist. Erleichtert wurde die Unters. durch die Anwendung der Überchlorsäure (K. A. HOFMANN); die Perchlorate der meisten hier in Betracht kommenden Verb. krystalli-

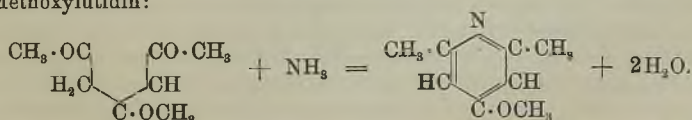
sieren gut und sind wl. Übergießt man das Rk.-Prod. von Dimethylsulfat und Dimethylpyron mit Überchlorsäure, so entsteht sofort ein dicker Krystallbrei des Perchlorats, welches dem Jodmethylat entspricht. Perchlorat und Jodid liefern mit Ammoniumcarbonat Methoxylutidin (III.). Die Addition von Dimethylsulfat erfolgt daher nach:



Vielleicht sind die Salze des Dimethylpyrons entsprechend nach IV. zu formulieren. — Vf. schlägt für die den Salzen entsprechende Grundsubstanz (V.) die Bezeichnung *Pyroxoniumjodid* vor. Das Jodid des Trimethylpyroniums von KEHRMANN wäre dann Dimethylmethoxypyroxoniumjodid.



Perchlorat des Dimethyl-p-methoxyproxoniums; man erhitzt Dimethylpyron und Dimethylsulfat über freier Flamme, bis es sich orange färbt, und fügt nach dem Abkühlen 20%ig. HClO_4 hinzu. Beim Arbeiten in größerem Maßstabe empfiehlt es sich, nicht über 50° zu erwärmen. Salmiakähnliche Krystalle aus h. Holzgeist; wl. in A. und Aceton; zwl. in k. W., ll. in h. W.; krystallisiert aus der h., wss. Lsg. bei schnellem Abkühlen. Wird durch längeres Erhitzen mit W. in Dimethylpyron zurückverwandelt. Die k., wss. Lsg. schmeckt bittersalzig und reagiert zunächst neutral, nach kurzem Stehen sauer; nach 2-stdg. Stehen läßt sich reichlich Dimethylpyron ausäthern. Beim Lösen in W. wird nur ein geringer Bruchteil hydrolytisch gespalten; da dieser Prozeß wegen der Zers. der Base nicht umkehrbar ist, schreitet er bis zur vollständigen Spaltung fort. Sorgt man aber dafür, daß die frei werdende HClO_4 neutralisiert wird, so bildet sich nicht Dimethylpyron, sondern ein Derivat, das die Methoxylgruppe noch enthält. — Einw. von NH_4 -Carbonat auf das Perchlorat führt zu *p-Methoxylutidin* (III.), das als Pikrat isoliert wurde. Dieses bildet zentimetergroße, rautenförmige Tafeln aus h. W.; F. 154° . — Wird die wss. Lsg. des Perchlorats mit Mg-Carbonat oder Na-Acetat versetzt und so die B. freier HClO_4 verhindert, so erhält man den *Methyläther* des in der Mitte des Mol. *enoliserten Diacetylacetons*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{OCH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$. Die wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 keine Färbung. Ebenso entsteht mit Cu-Acetat nicht die Cu-Verb. des Diacetylacetons; kocht man aber mit verd. H_2SO_4 , so bildet sich Diacetylaceton. Ammoniumcarbonat liefert in der Kälte allmählich, in der Wärme sofort Methoxylutidin:



Für den Methyläther kommt auch Formel VI. in Betracht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2337—43. 24/9. [1/8.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

W. T. Wenzell, *Ergoxanthein, ein neuer wirksamer Bestandteil des Mutterkorns, nebst einer kurzen historischen Zusammenfassung über die Entdeckung von Alkaloiden im Mutterkorn*. Nach Angabe historischer Daten bespricht Vf. die Darst. des Ergoxantheins: 25 cem von SQUIBBS Fluidextrakt werden mit 75 cem 95^o/_{ig}. A. 12 Stdn. stehen gelassen u. filtriert, der A. aus dem Filtrat bei 30° verdampft, der Rückstand mit 50 cem W. aufgenommen und ein Nd. abfiltriert und mit W. gewaschen, bis das Filtrat 100 cem beträgt. Dieses wird erst mit Chlf., dann mit Ä. ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der äth. Lsg. bleibt das Ergoxanthein in einer Ausbeute von ca. 0,25% zurück. Orangegelber, amorpher Körper, l. in A. und Ä., unl. in W. u. Chlf. Mit konz. HNO₃ dunkelorange Färbung; mit H₂SO₄ blutrote Lsg. Zur Prüfung des Absorptionsspektrums wurde eine alkoh. Lsg. benutzt, die in 25 cem die aus 25 cem Fluidextrakt hergestellte Menge Ergoxanthein enthielt. In einer Schicht von 10 mm Dicke beginnt in dieser Lsg. die Absorption bei der F-Linie. Die mit NH₃ stark alkal. gemachte Lsg. ist blutrot. Die Absorption beginnt bei der D-Linie. Ergoxanthein erhöht den Blutdruck und setzt die Geschwindigkeit des Pulses herab. (Amer. Journ. Pharm. 82. 410—16. Sept.) KEMPE.

Hermann Leuchs und **Paul Boll**, *Derivate der Strychninsulfosäure I und Oxydation des Bromstrychnins. IX. Mitteilung über Strychnosalkaloide*. (VIII. vgl. H. und F. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1042; C. 1910. I. 1977.) Die Vff. haben von der Strychninsulfosäure I (vgl. LEUCHS und SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2681; C. 1909. II. 916) das Mono- und Dichlorderivat und das Monobromderivat dargestellt. Verd. HNO₃ liefert eine Nitrosulfosäure, aus welcher Brom in Bromwasserstoffsäure die NO₂-Gruppe verdrängt, während daneben eine Bromnitrosulfosäure entsteht. Aus Strychnin selbst bildet sich unter ähnlichen Bedingungen das Hydrat eines Dinitrokörpers. Die Vff. wollten die Nitrosulfosäure für die Einführung zweier Hydroxyl-, bezw. Methoxylgruppen verwenden, um so die Umwandlung eines Strychninderivats in ein Brucinderivat zu erzielen. Die Nitrosulfosäure läßt sich leicht reduzieren zur Aminosulfosäure, als Nebenprod. wurde bei alkal. Reduktion die Azostrychninsulfosäure isoliert, die auch bei der Oxydation des Amins entsteht. Die Aminosulfosäure gibt mit salpetriger S. weder Diazo-, noch Oxyverb. Abspaltung der Sulfogruppe tritt mit konz. HCl bei 135° nicht ein, sondern es entsteht ein chlorhaltiges Prod. C₂₁H₂₁O₄ClS, welches beim Kochen mit W. HCl verliert und sich in eine dem Ausgangsmaterial isomere Sulfosäure, die *Isostrychninsulfosäure I*, verwandelt. Dieser Übergang in die Isoreihe erfolgt sicher schon vor der Anhydridbildung. Ähnlich wie die Strychninsulfosäure liefert auch die Nitrosulfosäure das Chlorid eines Isonitrostrychninsulfosäureanhydrids. Mit H₂O₂ wurden aus der Sulfosäure kristallisierte Prodd., Aminoxyde C₂₁H₂₂O₆NS{=N=O, erhalten.

Die untersuchten Substitutionsrkk. zeigen, daß der Eintritt der Nitrogruppe, des Broms und Chlors offenbar in einem aromatischen Kern erfolgt.

Nitrostrychninsulfosäure I, C₂₁H₂₁O₇N₃S; entsteht durch sehr kurzes Kochen der Strychninsulfosäure mit 5-n. HNO₃ oder längere Einw. von konz. S. bei 0°; kurze, strohgelbe Prismen, die bisweilen zu schwalbenschwanzähnlichen Zwillingen verwachsen sind; verkohlt von 300° an; kaum l. in verd. SS. wie in organischen Lösungsmitteln, swl. in W., ll. in konz. HCl, HNO₃, Soda und Laugen; gibt die OTTOSCHE Rk., aber viel schwächer als Strychnin; [α]_D²⁰ in 1/10-n. NaOH (0,2 g gel. zu 8,97 g) = -364°; gibt bei der Reduktion mit Zinn und HCl *Aminostrychnin-*

sulfosäure I, $C_{21}H_{23}O_5N_3S$; farblose Nadeln oder dünne Prismen (aus kochendem W.); verkohlt über 270° ; ll. in konz. HCl, Soda, Laugen, wl. in W., verd. HCl, kaum l. in organischen Mitteln. Mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure gibt es blaue Farbenreaktion; $[\alpha]_D^{20}$ in $1/10$ -n. Lauge (0,0836 g gel. zu 4,02 g) = $-244,8^\circ$. Das Sulfat ist zll., das Nitrat swl. — $C_{21}H_{23}O_5N_3S \cdot HCl$; farblose Nadeln (aus 20 Tln. angesäuertem W.). — Bei der Reduktion mit Na_2Hg entsteht *Azostrychninsulfosäure I*, $C_{43}H_{43}O_{10}N_6S_2$ (Mol.-Gew. 854); entsteht auch aus Aminostrychninsulfosäure und Ferricyankalium; ist getrocknet grünlichgelb, geht an der Luft in das orangegelbe Hydrat mit $8H_2O$ über; winzige, wetzsteinähnliche Blättchen; unl. in W. und organischen Mitteln; ll. in Soda, NH_3 , verd. Laugen, swl. in konz. Laugen; gibt mit $5/1$ -n. HCl einen dunkelgrünen Körper, der sich in der Hitze rotviolett löst. — *Bromstrychninsulfosäure I*, $C_{21}H_{21}O_5N_2SBr$ (Mol.-Gew. 493); entsteht mit Br in HBr; farblose, rechtwinklige oder domatische Prismen oder Tafeln (aus h. Sodalsg. durch Essigsäure); kaum l. in W., Eg., verd. HCl, swl. in konz. HCl, ll. in starker HNO_3 , l. in Alkalien; $[\alpha]_D^{20}$ in $1/10$ -n. Lauge (0,0906 g gel. zu 3,79 g) = $-233,6^\circ$. — *Bromnitrostrychninsulfosäure*, $C_{21}H_{21}O_5N_2SBr$, entsteht durch Einführung von Br in die Nitrostrychninsulfosäure (1 g Nitroverb. und 0,2 g Br); es entsteht sofort ein Perbromid, rotgelbe, massive, quadratische Tafeln, welches beim Waschen mit W. Br abspaltet; verwandelt sich unter ihrer Mutterlauge nach mehreren Stunden in feine, gelbe Prismen, ebenfalls ein Perbromid, welches nach 3-tägigem Stehen in A. + Ä. sich löst; aus dieser Lsg. fallen bald strohgelbe Prismen, $C_{21}H_{21}O_5N_2SBr$, aus, die wahrscheinlich identisch sind mit der Bromstrychninsulfosäure I; $[\alpha]_D^{20}$ = $-229,9^\circ$. Bei einem zweiten Vers. (1 g Nitroverb. und 0,4 g Br) entstanden nach 8 Tagen breite, gelbe Nadeln *der Zus.* $C_{21}H_{20}O_7N_2SBr$.

Monochlorstrychninsulfosäure I, $C_{21}H_{21}O_5N_2SCl + H_2O$; aus der Sulfosäure in konz. HCl mit Chlorwasser; sechsseitige, domatische Prismen (aus Sodalsg. mit Essigsäure); $[\alpha]_D^{20}$ in $1/10$ -n. Lauge = $-239,9^\circ$; ll. in Soda und Laugen, swl. in konz. HCl und HNO_3 , kaum l. in verd. SS. und W.; hat keinen F.; gibt mit Chromsäure schwachviolette Färbung. — *Dichlorstrychninsulfosäure I*, $C_{21}H_{20}O_5N_2S_2Cl_2$; aus der Sulfosäure in konz. HCl und Cl-Gas; dicke, sechsseitige Tafeln (aus h. Sodalsg. mit Essigsäure) mit 1 Mol. H_2O ; $[\alpha]_D^{20}$ in $1/10$ -n. Lauge = $-155,9^\circ$; swl. in verd. und konz. HCl und HNO_3 , kaum l. in W.; gibt mit Chromsäure hellrosa Färbung. — *Chlorid des Iso(?)strychninsulfosäureanhydrids*, $C_{21}H_{21}O_4N_2ClS$; aus der Sulfosäure durch 5 Stdn. langes Erhitzen auf $130-135^\circ$ mit konz. HCl; Prismen mit $2H_2O$; ll. in Alkalien und Soda, l. in h. konz. HCl, wl. in k. W.; gibt die OTTOSche Strychninreaktion; färbt sich bei hoher Temp. braun u. verkohlt; gibt beim Kochen mit viel Wasser. *Iso(?)strychninsulfosäure I*, $C_{21}H_{22}O_5N_2S$; schmale, schwere, rechtwinklige Prismen (aus h. W.) mit $2H_2O$; $[\alpha]_D^{20}$ in $1/20$ -n. Lauge = $-241,9^\circ$; ist in h. W. schwerer l. (1:1000) als die Strychninsulfosäure I.; gibt die OTTOSche Rk. — *Chlorid des Isonitrostrychninsulfosäureanhydrids I*, $C_{21}H_{20}O_5N_3ClS$; aus Nitrosulfosäure in HCl beim 5 Stdn. langen Erhitzen auf 120° ; fast farblose Zwillingprismen oder unregelmäßige Blättchen (aus konz. HCl gefällt durch W.); ll. in konz. HCl, swl. in verd. HCl, unl. in W.; gibt beim Kochen in sehr viel Wasser. *Isonitrostrychninsulfosäure I*, $C_{21}H_{21}O_7N_3S$; abgerundete, dunkelgelbe Prismen (aus h. W.); $[\alpha]_D^{20}$ in $1/10$ -n. Lauge = $-285,9^\circ$.

Aminoxyd der Strychninsulfosäure I, $C_{21}H_{22}O_6N_2S + 2H_2O$; aus der Sulfosäure in $1/1$ -n. Lauge und H_2O_2 ; farblose Nadeln (aus Sodalsg. durch HCl gefällt); $[\alpha]_D^{20}$ in $1/10$ -n. Lauge = $-101,8^\circ$; swl. in W., wl. in konz. HCl; wird leicht durch SO_2 reduziert. Ebenso wird das *Aminoxyd der Nitrostrychninsulfosäure*, $C_{21}H_{21}O_8N_3S$, dargestellt; gelbe Nadeln (aus h. W.); hat keinen F.; wl. in k. W. und verd. SS., ll. in konz. SS.; $[\alpha]_D^{20}$ = -240° . — *Monobromstrychnin*; farblose, rhombische Tafeln (aus h. Aceton); gibt mit Permanganat in Acetonlsg. *Monobromstrychninon-*

säure, $C_{21}H_{19}O_6N_2Br$; Prismen (aus 2-n. Essigsäure); F. 268—270° (korr. 274—276°) nach vorheriger Braunfärbung; $[\alpha]_D^{20}$ in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (0,0944 g gel. zu 2,07 g) = -54,8°; wl. in W., ll. in A., aus dem sie in Tafeln wieder ausfällt, ll. in Eg., ziemlich ll. in h. Aceton, unter späterer Abscheidung von weniger l. Prismen, Essigester, Chlf., wl. in Bzl., unl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2362—74. 24/9. [25/7.] Chem. Inst. Univ. Berlin.)

BLOCH.

T. Brailsford Robertson, *Untersuchungen über die Elektrochemie der Proteine. II. Die Dissoziation der Lösungen der basischen Caseinate der alkalischen Erden.* (Vgl. S. 814.) Wenn die Hypothese, daß die Alkalisalze des Caseins keine Metallionen abspalten, richtig ist, so dürfen die Salze der alkalischen Erden nicht mehr Ionen bilden als die der einwertigen Alkalien. Andernfalls müßten die Alkalicaseinate 2, die Erdalkalicaseinate 3 Ionen bilden. Eine Entscheidung läßt sich durch den Nachweis herbeiführen, daß die Lsgg. der Erdalkalicaseinate ebenso dem OSTWALDSchen Verdünnungsgesetz folgen, wie die der Alkalisalze. Dies ist, wie durch Verss. über Leitfähigkeiten nachgewiesen wird, tatsächlich der Fall. Das Äquivalentleitvermögen der Erdalkalisalze ist jedoch nur nahe halb so groß wie das der Alkalisalze. Daraus scheint hervorzugehen, daß die Wertigkeit der Ionen im ersteren Falle halb so groß ist wie im letzteren, daß also die Wertigkeit der Caseinionen stets doppelt so groß ist wie die Anzahl der Metallmolekeln, die von einer Molekel des Caseins gebunden wird. Unter dieser Annahme werden die Dissoziationskonstanten der einzelnen Caseinsalze folgendermaßen berechnet (25°):

| Salze | K | Salze | K |
|-----------------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| <i>Ammoniumcaseinat</i> | 0,100 | <i>Strontiumcaseinat</i> | 0,0220 |
| <i>Natriumcaseinat</i> | 0,0810 | <i>Bariumcaseinat</i> | 0,0024 |
| <i>Calciumcaseinat</i> | 0,0029 | | |

Aus den Gefrierpunktmessungen von ROBERTSON und BURNETT (Journ. Biol. Chem. 6. 105; C. 1909. II. 39) geht dann hervor, daß 2 Mol. Base in 1 Mol. Caseinat gebunden sind, und daß die Ionen der Caseinate daher vierwertig sind. (Journ. of Physical Chem. 14. 601—11. RUDOLPH SPRECKELS Physiol. Lab. Univ. of California.)

SACKUR.

Physiologische Chemie.

E. Schulze und U. Pfenninger, *Über das Vorkommen von Hemicellulosen in den Samenhülsen von Pisum sativum und Phaseolus vulgaris.* Die Samenhülsen von Pisum sativum u. Phaseolus vulgaris sind reich an Hemicellulosen. Approximative Bestst. geben für 100 unreife Hülsen von Pisum 16,8 g = 18,4% des Trockengewichtes, für 100 reife Hülsen 17,6 g = 33,8%. Der Hemicellulosegehalt der Phaseolushülsen wurde in 3 Stadien der Entw. bestimmt. Er betrug für 100 Stück im Stadium I 9,9 g = 19,35%, im Stadium II 15,7 g = 15,65%, im Stadium III (reif) 31,5 g = 48,65%. Während des Reifens erfolgt demnach auf keinen Fall eine Abnahme des Gehaltes an Hemicellulosen, welche weniger als Reservestoffe, denn als Aufbaumaterial funktionieren. Für eine eventuelle Funktion als Reservematerial spricht ein Vergleich der die Hemicellulosen konstituierenden Zuckerarten bei den unreifen und reifen Pisumhülsen. Erstere enthielten Fructose, Galaktose u. Arabinose, letzteren fehlte die Arabinose, die anscheinend während der Reife verbraucht wurde. Die Hemicellulosen der Phaseolushülsen geben bei der

Hydrolyse vorzugsweise Galaktose und Arabinose und wenig Fructose. (Ztschr. f. physiol. Ch. **68**. 93—108. 12/9. [28/7.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polytechn.)

GUGGENHEIM.

Gertrud und Friedrich Tobler, *Untersuchungen über Natur und Auftreten von Carotin*. Nach Angaben über Verteilung und mkr. Aussehen der Farbstoffkörper in den Geweben geben Vf. eine genauere Beschreibung der Isolierung und Eigenschaften der einzelnen Farbstoffe. Der Farbstoff des Exo- und Mesocarps wurde durch Extraktion mit absol. A. gewonnen. Dunkelgelbe Körnchen, l. in A., Ä., Bzl. und Ricinusöl. Die äth. Lsg. zeigt im Spektrum 2 Absorptionsbänder bei $\lambda = 47,1$ (465—478) und $\lambda = 42,5$ (415—436). — Der Farbstoff des Endocarps wurde mit h. A. extrahiert. Dunkelrote Nadeln oder Prismen aus A. oder Ä., l. in A., Ä., Chlf., Bzl. und Ricinusöl. Die Lsg. in Bzl. zeigt 4 Absorptionsbänder: 1. bei $\lambda = 51,3$ (494—513), 2. bei $\lambda = 47,7$ (446—487), 3. bei $\lambda = 44,9$ (443—455), 4. bei $\lambda = 43,1$ (425—437). — Der Farbstoff der Blüten zeigte in äth. Lsg. 2 Absorptionsbänder, bei $\lambda = 46,3$ u. $\lambda = 43,6$. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **28**. 365—76. 12/9. [27/7.] Münster. Botan. Inst. d. Univ.)

KEMPE.

W. Zaleski, *Über die Rolle der Reduktionsprozesse bei der Atmung der Pflanzen* ergaben die von ANUFRIEFF und RABINOWITSCH ausgeführten Verss., bei denen verschiedene Samen, Zymin und autolytierte Hefe auf ihr Entfärbungsvermögen gegen Methylenblauslg. geprüft wurden, daß von den untersuchten Samen die stärkste Reduktionskraft Erbsensamen u. Weizenembryonen besitzen. Dann folgt der Samen von *Lupinus angustifolius*. Keine Reduktionskraft besitzen Getreide- und Ölsamen. Es scheint ein Parallelismus zwischen *Anaerobiose und Reduktionsvermögen der Samen* zu bestehen. Günstig auf das Reduktionsvermögen von Erbsensamen u. Zymin wirken alkal. Salze, besonders zweibasische Phosphate, ungünstig Salze von saurer Rk. Zwischen der Gärung u. dem Reduktionsvermögen besteht ebenfalls ein Parallelismus, da beide durch dieselben Reagenzien in gleicher Weise beeinflußt werden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **28**. 319—29. 12/9. [12/7.] Charkow. Pflanzenphysiol. Lab.)

KEMPE.

Anna Rosenberg, *Über die Rolle der Katalase in den Pflanzen*, besonders deren Zusammenhang mit den Atmungsprozessen, stellt Verfasserin Unterss. mit Samen und Embryonen verschiedener Pflanzenarten an. Die Verss. ergaben, daß kein direkter Zusammenhang zwischen Anaerobiose und Katalase besteht, da die zur Anaerobiose wenig geeigneten Getreide- u. Ölsamen reicher an Katalase sind als Leguminosensamen. Auch die streng aeroben Blätter zeigen starke Katalasewirkung. Über die *Wirkung von Salzen auf Katalase* ergaben die Verss., daß SS., saure und Neutralsalze und besonders auch Calciumsalze schädlich wirken, alkal. Salze, besonders die zweibasischen Phosphate, dagegen die Rk. beschleunigen. Dabei wirken die Phosphate am stärksten auf katalasenarme Samen. Eine paralyisierende Wrkg. des K_2HPO_4 im Gegensatz zu Na_2HPO_4 auf die Katalase der Weizenkeime (vgl. PREOBRASCHENSKI, Arbeiten Naturforsch. Ges. Petersburg 1909) konnte nicht gefunden werden. Dagegen scheint für Weizensamen K_2HPO_4 die Wrkg. des Ferments mehr zu fördern als das Natriumsalz. Die Phosphate schützen die Katalase auch vor Zerstörung, wie Autolyseverss. zeigten. Über die B. der Katalase während der Keimung von Weizensamen wurde gefunden, daß Nährsalze die B. herabsetzen. Verss. mit Hefe ergaben, daß der Katalasegehalt nach der Gärung geringer ist als vorher. Die zum Vergleich der Katalasenwrkg. nötigen Daten wurden durch Messung des Druckes des durch das betreffende Samenpulver aus H_2O_2 -Lsg. entwickelten Sauerstoffs gefunden. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **28**. 280—88. 12/9. [29/6.] Charkow. Pflanzenphysiol. Lab.)

KEMPE.

Olof Hammarsten, *Untersuchungen über die Gallen einiger Polartiere*. IV. Mitteilung. *Über die Gallen einiger Seehunde*. (III. vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 454; C. 1909. II. 1262.) Die Unters. der 4 Arten von *Seehundgallen* (*A* = *Phoca barbata*, *B* = *Ph. groenlandica*, *C* = *Ph. foetida* und *D* = *Cystophora cristata*), die im wesentlichen analog der Verarbeitung der Walroßgalle (l. c.) erfolgte, gab folgende Zus. der in absol. A. l. Stoffe:

| | Mit Ä. fällbar % | Mit Ä nicht fällbar % | Tauro- cholate % | Glyko- cholate und Seifen % | Phosphatide als Lecithin berechnet % | Cholesterin Fett, Farbstoff % |
|----------|------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------------------------|---|-------------------------------------|
| <i>A</i> | 96,5 | 3,5 | 90,84 | 5,66 | Spuren | 3,50 |
| <i>B</i> | 98,07 | 1,93 | 89,67 | 4,0 | 4,30 | 1,93 |
| <i>C</i> | 96,79 | 3,21 | 88,64 | 6,51 | 1,64 | 3,21 |
| <i>D</i> | 88,69 | 11,31 | 72,40 | 7,16 | 14,08 | 6,36 |

Alle 4 Arten enthielten wie die Walroßgalle *Glykocholeinsäure*, α - u. β -*Phocae-taurocholsäure* und *gewöhnliche Taurocholsäure*. Das relative Mengenverhältnis war nur bei der Galle des Grönlandseehundes annähernd dasselbe wie bei der Walroßgalle, in den anderen Gallen dagegen ein abweichendes, am meisten bei der Galle von *Cystophora*, die sehr arm an α -*Phocae-taurocholsäure*, aber reicher an gewöhnlicher *Taurocholsäure* u. an Phosphatiden war. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 109—18. [3/8.]

GUGGENHEIM.

L. O. Dubitzki, *Experimentelle Studien über den Einfluß technisch und hygienisch wichtiger Gase und Dämpfe auf den Organismus*. XV. Studien über *Arsenwasserstoff*. Zur Analyse des AsH_3 bei einem Gehalt von 10—30% erwies sich die volumetrische Methode mit Chlorkalklsg., AgNO_3 u. KJO_3 gleich brauchbar. — Für Katzen sind 0,05‰ in 1—1½ Stdn., 0,04‰ in 3 Stdn. sicher tödlich. 0,01‰ sind 3 und 5 Stdn. hindurch nie schädlich gewesen, auch selbst oft mehrere Tage hintereinander 3 Stdn. lang ertragen worden; die Dosis von 0,02‰ rief keine schweren Erkrankungen hervor bei einmaliger, 3 Stdn. während Einatmung; sie war aber tödlich bei mehrmaliger 3-stdg. Einatmung an aufeinander folgenden Tagen. Die Auflsg. der roten Blutkörperchen ist das auffallendste Symptom bei der Katze, das viele andere Symptome erklärt. Die Tiere absorbieren aus einer H_2As -Atmosphäre das Gas; die absol. Mengen des bei tödlichen Vergiftungen als absorbiert berechneten Giftes betragen 8,7—13,7 mg. Mengen von 6,2—8,1 mg lösten mittel-schwere Erkrankungen aus. Von diesen als absorbiert berechneten Mengen sind 1—2 mg abzuziehen, die noch das tote Tier aufnimmt. Die Dosis für den Menschen, die man ihm noch vorübergehend zumuten darf (für 1—2 Stdn.), dürfte keinesfalls höher als 0,01‰ angenommen werden. (Arch. f. Hyg. 73. 1—38. Oktober 1910. [Februar bis Dezember 1909] Kiew. Hyg. Inst. d. Univ. Würzburg.)

PROSKAUER.

B. Engeland und Fr. Kutscher, *Über eine zweite wirksame Secalebase*. Neben der (S. 327) beschriebenen wirksamen Secalebase mit Imidazolkern isolierten die Vff. eine zweite Base, die ebenfalls den überlebenden Katzenuterus stark erregt, u. die nach den Analysen der Aurate und Pikrate und nach dem Verhalten des Carbonats und Sulfats mit dem von KOSSEL (S. 1041) dargestellten *Guanidobutylamin-Agmatin* identisch ist. Die Darst. erfolgte nach Entfernung der mit $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$ fällbaren Basen, durch Ausfällung mit $\text{AgNO}_3 + \text{Ba(OH)}_2$. Diese Ag-Verbb. wurden in die Pikronate, diese in die Sulfate und Carbonate übergeführt. — Vom alkal. gemachten Dichlorid genügte 0,001 g, um das in 70 ccm Ringerlsg. suspendierte Uterushorn des Katzenuterus in tetanische Kontraktion zu bringen, die lange Zeit

anhielt und nur wenig durch Zugabe der gleichen Menge Imidazolyläthylamin gesteigert werden konnte. Bei direkter Injektion wirkte das Dichlorid beim Kaninchen auf Blutdruck und Atmung, aber die Erscheinungen gleichen sich bald wieder aus, und zuletzt wurden 0,014 g ohne stärkere Schädigung ertragen. (Zentralblatt f. Physiol. 24. 479—80. 20/8. [27/7.] Marburg. Physiol. Inst. d. Univ. Physiol.-Chem. Abteilung.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

C. T. Kingzett und R. C. Woodcock, *Bakteriologische Prüfungen von gewissen Desinfektionsmitteln und die Resultate bei verschiedenen Bedingungen.* Es wurden bakteriologische Prüfungen von dem Handel entnommenen Desinfektionsmitteln des Steinkohlenteers unter verschiedenen Bedingungen und im Vergleich mit anderen bekannten Desinfektionsmitteln vorgenommen und die Resultate tabellarisch zusammengestellt. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 157—59. 30/7.) HEIDUSCHKA.

Jacobitz, *Desinfektionsversuche von Räumen mit Formalin und Kaliumpermanganat.* Das Paraform-Kaliumpermanganat-Verf. von KALÄHNE und STRUNK (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 63. 375; C. 1910. I. 293) liefert befriedigende Desinfektionsergebnisse. Die Entwicklungsgefäße können zwar kleiner sein, als bei Verwendung von Formalin und KMnO_4 , oder Autoform und Manganoforn, da das Aufschäumen der Mischung erheblich schwächer ist, als bei den anderen Verff., doch ist das von KALÄHNE u. STRUNK angegebene Gefäßmaß zu gering. Man soll auf 1,5 cbm Raum 1 l rechnen. Die Entw. von NH_3 nach der Desinfektion ist auch beim Paraform-Permanganat-Verf. wünschenswert. Über die Feuersgefahr bei diesem Verf. sind weitere Prüfungen anzustellen und Erfahrungen zu sammeln. (Hygien. Rdsch. 20. 705—26. 1/7. Karlsruhe i. B. Hyg. chem. Unters.-Stelle beim Sanitätsamt des XIV. Armeekorps.) PROSKAUER.

Walther Schrauth und Walter Schoeller, *Über die Desinfektionskraft komplexer organischer Quecksilberverbindungen. I. Aromatische Quecksilbercarbonsäuren.* An einer Reihe in W. l. Hg-Verbb. prüften Vff., ob die von KRÖNIG und PAUL (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 25. 1; C. 97. II. 369) gefundenen Sätze über die Abhängigkeit der Desinfektionskraft von dem Grade ihrer elektrolytischen Dissoziation auch für die komplexen Hg-Verbb. Geltung haben. Indessen haben schon Vorvers. ergeben, daß hier dem Anschein nach doch wohl andere Beziehungen maßgebend sind. Denn während man im Sinne der geltenden Anschauungen erwarten sollte, daß diese komplexen Hg-Verbb., deren wss. Lsgg. Hg-Ionen überhaupt nicht enthalten, von nur geringer Desinfektionskraft sind und, falls ihren organischen Komponenten an sich keine beachtenswerte baktericide Wrkg. zukam, in dieser Beziehung auch unterschiedslos sein würden, zeigten die von Vff. untersuchten Verbb. einmal zum Teil außerordentlich hohe und untereinander stark differenzierte Desinfektionswerte, und ferner übertrafen bestimmte Individua dieser Klasse die besten Vertreter der stark ionisierten Salze, die nach KRÖNIG u. PAUL das Optimum der Quecksilberdesinfektionskraft darstellen sollten. Bei den von Vff. gewählten Hg-Verbb. ließ sich prüfen, in welcher Weise der Eintritt indifferenten neuer Gruppen in das Mol. die Desinfektionskraft verändert, indem man einmal die am Hg haftende Oxygruppe unter Wahrung des Restmol. variieren oder aber unter Beibehaltung der HgOH-Gruppe untersuchen kann, welche Wrkg. in den Benzolkern eingeführte Substituenten auslösen. Vff. haben den Einfluß der mit dem *quecksilberbenzoesauren Natrium* verbundenen, an Stelle der am OH-Queck-

silber haftenden Hydroxylgruppe eingetretenen Halogen-, Cyan-, N-, Schwefel- und C-Reste untersucht.

Während ein allzugroßer Einfluß des Ersatzes der Oxygruppe durch Cl, Br, J, den Cy- oder Veronalrest, oder durch die Doppelsalzbildung mit Aminoxyisobuttersäure (Analogon zu dem als Antilueticum im Handel befindlichen Asurol: oxyquecksilbersalicylsaures Natrium + Aminoxyisobuttersäure) auf die Desinfektionskraft der Verb. nicht bemerkenswert ist, tritt bei gleicher Hg-Konzentration ein solcher deutlich zutage, wenn die Oxygruppe durch Schwefel- oder C-Reste ersetzt wird, und bleibt auch bei der doppelten Konzentration des Hg ($1/40$ -n.) noch scharf erkennbar. Die von den Vf. für den Desinfektionswert der gewählten Verb. aufgestellte Reihe beweist, daß sich hier mit dem Wechsel des am Hg haftenden anorganischen Radikals eine analoge Abstufung der Desinfektionswerte ergibt, wie sie KRÖNIG und PAUL für die rein anorganischen Salze zeigen konnten. Eine Ausnahme macht scheinbar das Bromderivat, welches das Chlorderivat (chlorquecksilberbenzoesaures Natrium) an Wrkg. um ein wenig übertrifft. Vf. sind der Ansicht, daß der obwaltende Unterschied in der Desinfektionskraft der einzelnen Präparate veranlaßt wird durch die verschiedene chemische Verwandtschaft, mit der die einzelnen Reste an der 2. Valenz des Hg haften. Aus dieser Annahme heraus kann den Bakterien gegenüber als Desinfektionswrkg. naturgemäß stets nur ein Restbetrag an chemischer Energie zum Ausdruck kommen, der dem Hg in dem betreffenden Präparate verblieben ist, ein Faktor, den Vf. als „Restaffinität“ bezeichnen. Im oxyquecksilberbenzoesauren Natrium ist diese Restaffinität sehr groß, da sich die Oxygruppe leicht durch saure Reste ersetzen läßt, und daher besitzt diese Verb. auch einen hohen Wirkungswert. Mit dem Ersatz der Oxygruppe durch das stärker affinitive Jod, den Cy- oder Veronalrest sinkt die Desinfektionskraft im selben Verhältnis, wie die Affinität des Hg durch diese Reste beansprucht wird, mit einem Ersatz der Oxygruppe durch den stark affinitiven Schwefel und seine Derivate tritt diese Erscheinung noch deutlicher zutage und schließlich schwindet die Desinfektionskraft fast vollständig bei den mit beiden Valenzen an den Benzolkern gebundenem Hg, da die C-Verb. des Hg die stabilste und somit eine Restaffinität nicht mehr vorhanden ist. Entsprechend der von BECHHOLD u. EHRLICH veröffentlichten Auffassung (Ztschr. f. physiol. Ch. 47. 173; C. 1906. I. 1444) bestätigen Vf., daß die chemische Nebengruppierung für die Desinfektionskraft organischer komplexer Hg-Verb. von entscheidendem Einfluß ist, vorausgesetzt, daß dem mit dem organischen Rest verbundenen Hg ein Restbetrag an chemischer Energie verblieben ist. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 66. 497 bis 504. 23/9. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

PROSKAUER.

E. Küster, Bemerkungen zu A. Hailers Arbeit: Die Erhöhung der Desinfektionskraft der Phenole durch Zusatz von Säuren. Die Auffassung HAILERS über die Konstitution des Phenostals (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 33. 500; C. 1910. I. 1039) als eine Molekularverb. der Oxalsäure mit Phenol [$C_2H_2O_4 + 2C_6H_5(OH)$] stimmt mit derjenigen von STAUB und SMITH (Journ. Chem. Soc. London 43. 359) über die Konstitution des Diphenylorthooxalesters überein, welche den Körper nicht als ein wirkliches Oxalat, sondern als eine molekulare Verb. ansehen. Vf. hat, ebenso wie CRONER und SCHNIDLER (Desinfektion 1. 50; C. 1908. II. 969), dem Phenostal die Zus. eines Diphenylesters der Orthooxalsäure zugesprochen. Die Unbeständigkeit des Phenostals in W. hat in praxi keine besondere Bedeutung, sobald das Präparat vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt wird, und die Verpackungsart eine Verflüchtigung des Phenols verhindert. Zu verlangen ist, daß die Fabrik das Phenostal von konstanter Zus. herstellt. Durch die Best. des F. (126—127°) kann das Präparat leicht auf seine Reinheit kontrolliert werden, und damit ist zugleich ein Schluß auf

seine antibakterielle Wrkg. möglich. (Desinfektion 3. 505—7. Oktober. [27/7.] Freiburg i. B. Medizinalunters.-Amt d. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

E. Bierotte und **H. Haserodt**, *Untersuchungen über Kresosteril (m-Kresol-o-oxalsäureester)*. Das Präparat wird in Tablettenform von der Rütgerswerke-Aktiengesellschaft in Berlin in den Handel gebracht. Jede Tablette enthält der Theorie nach 70% reines m-Kresol und 30% Oxalsäure. Der Ester schm. bei 54°, zerfällt bei Berührung mit W. leicht in seine Komponenten und löst sich in k. W. glatt zu reichlich 3% auf. 0,25%ig. Lsgg. des Kresosterils töten *B. coli* in 15 Minuten, Typhus in 10 Minuten, Staphylokokken in 7 Minuten, *Pyocyaneus* in 5 Minuten und Cholera in 1 Minute. Die Wrkg. 1/2%ig. Lsgg. ist eine viel stärkere, 1%ig. Lsgg. vermögen die genannten Keime in weniger als 1 Minute zu vernichten. 3%ig. Lsgg. töten sporenhaltige Milzbrandbacillen innerhalb 6 Stdn.; m-Kresollsgg. von gleicher Konzentration waren wesentlich schwächer. Die Giftigkeit des Kresosterils scheint keine sehr erhebliche zu sein. Zur Aufbewahrung von Metallinstrumenten eignen sich seine Lsgg. nicht. (Hygien. Rdsch. 20. 1042—48. 1/10. Halle a. S. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Paul H. Römer und **Th. Sames**, *Notizen zur Frage der Milchsterilisierung durch ultraviolettes Licht*. Als Lichtquelle diente eine HERAEUSsche Quecksilberquarzlampe von 6 Amp. Stärke. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß durch Belichtung von Milch in Quarzkölbchen in dicker Schicht überhaupt gar kein nennenswerter Einfluß auf die Keimzahl eintrat, wurde die Milch in 1 1/2 cm hoher Schicht im Quarzkölbchen, 15 cm von der Lichtquelle entfernt, unter Verwendung eines Reflektors geprüft. Die nach 20 Minuten langer Belichtung gewachsenen Organismen erwiesen sich als Schimmelpilze, Kokken, Stäbchenbakterien mit und ohne Sporen, darunter auch peptonisierende. Die Keimverminderung durch die Belichtung war eine beträchtliche; es wurde wieder festgestellt, daß ultraviolettes Licht das MilCHFETT verändert. Die durch Licht bewirkte Zers. des MilCHFETTES, das mit JENSEN als Talgigwerden zu bezeichnen ist, macht sich durch Abnahme der Jodzahl nachweisbar, wie Verss. an Butterfett zeigten. Bei ausbutterter Sahne war diese Abnahme nach der Belichtung geringer als bei Butterfett selbst; es beruht dies auf der geringeren Wrkg., die ultraviolettes Licht in Fll. mit reichlich kolloidal gel. Stoffen, wie Sahne und Milch, entfaltet. Ultraviolettes Licht zerstört ferner die Oxydase der Milch; die Formalin-Methylenblaureduktase wird erst durch sehr intensive und langdauernde Belichtung geschädigt. In letzterem Falle erscheint auf der Milchoberfläche ein gelblichweißes Häutchen. (Hygien. Rdsch. 20. 873 bis 877. 15/8. Marburg. Inst. f. Hyg. u. experim. Therap.) PROSKAUER.

W. Rullmann, *Über den Enzym- u. Streptokokkengehalt aseptisch entnommener Milch*. Von 84 aseptisch entnommenen Milchproben sind 20 vollkommen keimfrei befunden worden; bei einer großen Anzahl von Proben ist der ermittelte Keimgehalt ein so geringer gewesen (2—5 Keime im cem), daß es sich hier wohl nur um unvermeidbare Verunreinigungen durch die Umgebung handeln kann. *Katalase*, *direkte Oxydase*, *Peroxydase*, das *Schardinger-Enzym* und *Diastase* sind originäre Bestandteile keimfreier Milch, dagegen sind *Reduktase*, *Hydrogenase* und *Salolase* in der Kuhmilch bakteriellen Ursprungs. Mehrfach wurden Mikrokokkenstämme isoliert, welche in sterilisierter und keimfrei befundener Milch bei 37° gleichzeitig Katalase und Reduktase bilden. Bei der Milch von euterkranken Kühen war der Gehalt an Katalase, SCHARDINGER-Enzym und Reduktase erhöht. Das SCHARDINGERSche Reagens (Methylenblauformalin) wird auch durch künstlich sterilisierte,

keimfreie Milch in einer allerdings wesentlich längeren Zeit als durch keimhaltige Milch entfärbt.

Der anatomisch festgestellte Zusammenhang der seitlichen Zitzen ist zugleich durch die Beschaffenheit der Milchbefunde nachzuweisen. Der Säuregrad wird durch die Ggw. großer Leukocytenmengen beeinflusst; mehrfach fand eine Verminderung der Keimzahl beim längeren Stehen der Milch statt.

Die *Trommsdorffsche Leukocytenprobe* erwies sich als brauchbares diagnostisches Hilfsmittel zur Erkennung der Streptokokkenmastitis; der „Euterentzündungsprüfer“ von ERNST eignet sich zur leicht ausführbaren Kontrolle eines Stalles. Hat sich bei der Leukocytenprobe durch Zentrifugieren ein überhaupt meßbares Sediment gezeigt, dann muß dessen mkr. Unters. auf Streptokokken erfolgen. Die Anlage von Bouillonkulturen aus dem Zentrifugat ist zu empfehlen. Wenn auch der positive Ausfall noch keineswegs das Bestehen einer Mastitis beweist, so liegt doch in dieser Probe, wie es scheint, ein Kriterium, welches zur sorgfältigen Durchführung der Stallhygiene veranlaßt. (Arch. f. Hyg. **73**. 81—144. Okt. [11/5.] München. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Fr. Zetzsche, *Nochmals die in Dresden zum Ausschank kommenden bayrischen Biere*. Nach den Ergebnissen neuerer Unterss. sieht sich Vf. veranlaßt, sämtliche früheren (S. 403) von ihm angegebenen Werte wegen ihrer Unsicherheit als nicht maßgeblich zu bezeichnen und zu bitten, sie nicht weiter zur Grundlage von irgend welchen Schlüssen zu machen. Selbstverständlich fallen damit auch die vom Vf. daraus gezogenen Schlüsse. (Pharm. Zentralhalle **51**. 765—68. 25/8.) HEIDUSCHKA.

Kühl, *Bakteriologische Untersuchung einer Brauselimonade*. Aus diesen Unterss. resultiert, daß die CO₂ nur eine Schwächung des Wachstums aerober Bakterien herbeiführt, dasselbe aber keineswegs völlig hemmt. (Pharm. Zentralhalle **51**. 769—70. 25/8.) HEIDUSCHKA.

P. Buttenberg, *Weiteres über Krabbenkonservierung und -untersuchung*. (Vortrag auf der 9. Hauptversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Kiel am 17. u. 18/6. 1910.) Das früher (Ztschr. f. Unters. Nahrungsmittel **16**. 92; C. **1908**. II. 898) zur Konservierung von Krabben ohne Borsäure angegebene Verf. ist inzwischen in verschiedenen Betrieben im Großen angewendet worden und hat sich bewährt. Außerdem werden noch immer *borsäurehaltige* Krabben angetroffen, auch *Benzoessäure* wird an Stelle der Borsäure verwendet.

Die Beurteilung von normalen und verdorbenen Krabbenkonserven. Bei Krabben in Schale und bei Dosenkrabben erfolgt das Verderben meist durch bakterielle Zers. Schwierig ist es, die Übergangsformen und den Grad der Verderbenheit festzustellen. Bei Krabben in Schale wird das Fleisch mürbe und zerfällt leicht; zuweilen nimmt es nur eine violettrotliche Farbe an. Verdorbene Krabben in Schale riechen eigenartig ammoniakalisch-fischig. Bei Büchsenkonserven sind Merkmale der verdorbenen Beschaffenheit: Entw. gasförmiger Zersetzungsprodd. (Auftriebung, Bombage dünnwandiger Dosen; pfeifendes Geräusch infolge Ausströmens von Gasen beim Anstechen starkwandiger Dosen), ferner Farbe, Geruch und Konsistenz der Krabben, Verflüssigung der Gallertmasse bei Krabben in Gallerte. Außerdem kann die Verderbenheit nachgewiesen werden durch bakteriologische Prüfung und Bestimmung des Gehaltes an Ammoniak. Dazu werden 50 g Krabbenfleisch mit 250 g W. verrieben (Krabben in Schale sind vorher fein zu zerschneiden), u. nach 1-stdg. Stehenlassen unter Umschütteln durch Watte filtriert. Vom Filtrate werden 50—100 ccm mit 200 ccm W. verd. u. nach

Zusatz von 5 g gebrannter MgO destilliert; vorgelegt werden 25 cem $\frac{1}{10}$ -n. H₂SO₄. Der n. Gehalt an NH₃ ist verschieden nach der Art der Krabben; von den untersuchten Krabben geben die Ostsee- und Nordseekrabben den niedrigsten Wert. Ostsee-, Nordsee- und norwegische Krabben in Schale mit über 100 mg NH₃ in 100 g sind meist von zweifelhafter Beschaffenheit, bei 200 mg werden sie durchweg verdorben sein (vgl. LOOCK, Ztschr. f. öffentl. Ch. 6. 417). Neben Feststellung der Beschaffenheit der Ware ist es auch erwünscht, gegebenenfalls die Ursache des Verderbens zu kennen. Sind Krabbenkonserven infolge bakterieller Zers. verdorben, so muß entweder die Sterilisation ungenügend gewesen sein, oder die Dose schloß nicht dicht. Es gelingt vielfach, letztere Möglichkeit unter Zuhilfenahme einer Lupe festzustellen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 20. 311—23. 15/9. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

Arthur Lowenstein und W. P. Danne, *Spanischer Pfeffer (Paprika)*. Vff. benutzten zu ihrer Unters. direkt von den Produzenten in Spanien (Provinz Murcia) bezogenen *spanischen Pfeffer*; nur ganze Schoten wurden verwendet, die Samen (im Mittel etwa 40% vom Gesamtgewicht) wurden von den Hülsen getrennt, und jeder Teil wurde für sich analysiert. Die Analysenergebnisse finden sich, ebenso wie diejenigen von spanischem Pfeffer mit Zusatz bestimmter Mengen von Olivenöl, sowie gemahlener Handelsware in Tabellen angegeben. Die Verfälschungen, auf die man bei dem gemahlenden Handelsprod. stößt, sind Zusätze von Öl (gewöhnlich Olivenöl), Samen, Stielen, Abfällen und Farbstoff; letzterer ist leicht zu entdecken, und daher ist diese Art der Verfälschung jetzt auch nicht mehr so häufig wie früher. Da Paprika im Handel nach seiner Farbenintensität geschätzt wird, die Samen aber die Farbenintensität herabsetzen, während Zusatz von Olivenöl sie erhöht, so sollte Zusatz von Öl stets angegeben werden; nichts destoweniger wird der wirkliche Farbenton des spanischen Pfeffers durch Olivenöl herabgestimmt, was man leicht durch Prüfung des alkoh. Auszuges im Tintometer feststellen kann.

Verfälschung mit Samen läßt sich ziemlich angenähert durch Best. der Menge des nichtflüchtigen Ätherextraktes, des Aschengehaltes und der Jodzahl nachweisen; bei Samenzusatz nimmt nämlich die Menge des Ätherextraktes zu, während Aschengehalt, Jodzahl, Brechungsindex u. Farbe abnehmen. Bei Ggw. von Stielen werden Aschen- und Rohfasergehalt größer, während die Menge des äth. Auszuges abnimmt, ebenso wie Jodzahl und Farbe. Olivenölzusatz bewirkt Anwachsen der Menge des äth. Auszuges, erniedrigt aber die Jodzahl, den Aschengehalt, Brechungsindex, Rohfasergehalt u. die Farbe. Die Best. der Farbe in alkoh. Lsg. im Tintometer von LOVBOND oder DUBOSC ist nach Ansicht der Vff. ein gutes Hilfsmittel bei der Beurteilung der Qualität eines spanischen Pfeffers. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 139—42. April. [7/1.] Chicago. Ill. Chem. Lab. von MORRIS & Co.) HELLE.

Loock, *Konservierungsmittel in Fruchtsäften unter besonderer Berücksichtigung des Nachweises der Ameisensäure*. Nachdem in den weitaus meisten Fällen Verwendung von Salicylsäure als ein Vergehen gegen das Nahrungsmittelgesetz vom 14/5. 1879 angesehen wird, werden in der Fruchtsaftindustrie fast ausschließlich Alkohol, HF und Ameisensäure verwendet. Ersterer ist, trotz verschiedener Nachteile, zu empfehlen, solange gesetzliche Bestst. über die Verwendung konservierender Zusätze zu Fruchtsäften fehlen; vor der Verwendung von HF ist zu warnen. Die Freigabe der Ameisensäure zum Konservieren wird von der Fruchtsaftindustrie verlangt, da sie ein Bestandteil mancher Nahrungs- und Genußmittel sei und in den Mengen, in denen sie zur Verwendung käme, nicht gesundheitschädlich wirke. Der qualitative Nachweis der Ameisensäure auf Grund der reduzierenden Eigenschaften des wss. Destillates ist unzuverlässig, da auch aus ameisensäurefreien Frucht-

rohsäften nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure reduzierende Destillate erhalten werden. Eine exakte Feststellung der Ggw. von Ameisensäure kann nur durch das bei der Einw. von konz. H_2SO_4 auf die mit Bleioxyd behandelten Destillatrückstände entstehende CO erfolgen, das zweckmäßig durch defibriertes Blut geleitet wird. Voraussetzung ist Abwesenheit solcher Stoffe, die hierbei auch CO entwickeln, wie Milchsäure in gärenden Fruchtsäften. (Vgl. RÖHRIG, Ztschr. f. Unters. Nahrung- u. Genußmittel 19. 1; C. 1910. I. 853.) (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 350—54. 30/9. [7/9.] Düsseldorf.) RÜHLE.

F. J. Owen, *Catha Edulis*. Die Blätter dieser in Südturkestan u. in gewissen, östlich von Kabul liegenden Teilen Afghanistans wachsenden Pflanze werden dort zur Herst. eines teeartigen Getränkes verarbeitet, das wegen seiner kräftigenden Wrkg. sehr geschätzt ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 1091. 30/9.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

Erw. Richter, *Possart-Plätzchen*. Dieses von den „Kolberger Anstalten für Exterikultur, Ostseebad Kolberg“ hergestellte Mittel bildet 0,4—0,5 g schwere, weiße, komprimierte Tabletten, die aus Menthol und Natriumperborat bestehen dürften. (Apoth.-Ztg. 25. 630—31. 24/8. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

Erw. Richter, *Gonotoxin*. Dieses als „Heilserum für Gonorrhoe“ bezeichnete Präparat, eine dunkelbraune Fl. von saurer Rk. und fleischbrühartigem Geruch, erwies sich als frei von Salzen u. Metallverbb., reduzierte FEHLINGSche Lsg. nicht und gab die für Albumosen charakteristischen Rkk. Es liegt demnach wahrscheinlich ein Serumpräparat vor. (Apoth.-Ztg. 25. 631. 24/8. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Erw. Richter, *Horns Tuberkelliquor*. Das zur Bekämpfung der Tuberkulose bestimmte, von den „Chemischen Werken M. C. HORN, Biesenthal-Berlin“ in den Handel gebrachte Mittel wird als giftfreier Cantharidinliquor bezeichnet u. bildet eine braune, harzartig riechende Fl. Die Unters. ergab 36,58% A., 54,15% W. und 9,27% Extraktivstoffe, in denen mangels geeigneter Methoden Cantharidin in irgend welcher Form nicht festgestellt werden konnte, aber immerhin enthalten sein kann. (Apoth.-Ztg. 25. 640—41. 27/8. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERB.

Erw. Richter, *Drescompa-Peru*. Das von Dr. med. EWALD SCHREIBER, Köln a. Rh., dargestellte Mittel soll die wirksamen Bestandteile des Perubalsams enthalten und zu Inhalationen dienen. Es stellt eine wasserhelle, leicht getrübbte Fl. von schwach aromatischem Geschmack u. schwachem, zimtartigem Geruch dar, die pro 100 ccm 0,0236 g in Ä. l. und 0,1764 g in W. l., in Ä. unl. Stoffe enthält. (Apoth.-Ztg. 25. 641. 27/8. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. O. Taylor, *Gummigutt*. Bei der Unters. von 15 Proben Gutti, die teils in Stücken, teils in Pulverform vorlagen, nach den Angaben der U. S. Pharm. — wobei Aschengehalt, Alkohollöslichkeit, SZ. und Stärkegehalt berücksichtigt wurden — fand Vf. nur 6 Proben, die zweifellos gut waren, während eine 7. für gewöhnlichen Gebrauch eben noch genügte. Stärke in großer Menge fand sich 7-mal; der durch diesen Zusatz verursachte Ausfall im Gewicht war in mehreren Fällen durch Zusatz von Sand auszugleichen versucht worden; zum Auffrischen der durch den Stärke-zusatz etwas heller gewordenen Farbe hatte man in einem Falle sogar zu Bleichromat gegriffen. Die meisten der untersuchten Proben hatten einen weit ge-

ringeren Aschengehalt, als er von der U. S. Pharm. zugelassen wird; gegen eine Herabsetzung der Forderung, daß Gutti anstatt nicht mehr als 3% Asche einen Aschengehalt von nicht über 1% haben solle, dürfte demnach nichts einzuwenden sein. Die SZ. ist nicht wesentlich bei der Feststellung, ob Verfälschung stattgefunden hat oder nicht; immerhin mag sie angegeben werden. Für den Nachweis von Stärke wäre eine Vorschrift wünschenswert; Vf. hält dafür, daß jedes Muster zu beanstanden ist, welches nach Zusatz von etwas gepulvertem Jod beim Kochen mit W. ein beim Abkühlen sich schön grün färbendes Filtrat gibt. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 208—10. Mai. [10/3.] Lab. von PARKE, DAVIS and Co.)

HELLE.

John C. Umney und Sidney W. Bunker, *Asa foetida*. Im europäischen Handel sind mindestens zwei verschiedene Sorten von Stinkasant zu finden: eine in Form von Massen von rötlicher oder purpurroter Farbe, die schließlich in ein stumpfes Dunkelbraun übergeht, die andere in Gestalt weißer Tränen, die manchmal miteinander verklebt sind und häufig Steinpartikel enthalten, die mit dem getrockneten Milchsafft überzogen sind; diese weißen Tränen nehmen bei längerem Lagern hell bräunlichgelbe Färbung an, die aber niemals in Purpurrot übergeht. Beide Sorten Asant sollen von derselben Stammpflanze, Ferula Narthex, stammen, jedoch fehlt es, nach HOLMES, noch an bündigen Beweisen dafür. Unters. an typischen Handelsmustern beider Sorten ergaben, daß der Gehalt an äth. Öl im Tränenasant manchmal demjenigen in den purpurroten Massen gleichkommt oder ihn sogar übertrifft, im allgemeinen ist er jedoch ein wenig niedriger; in beiden Sorten schwankt der Gehalt an äth. Öl zwischen 12 und 16%. Der Tränenasant und die aus ihm bereitete Tinktur besitzen weit schärferen Geruch als der Asant in Massen und die daraus dargestellte Tinktur, und vergleichende Unters. an den aus beiden Sorten gewonnenen Tinkturen (mit 70%ig. A.) haben ergeben, daß das äth. Öl aus dem Tränenasant weit reicher ist an Schwefelverb. (S-Gehalt = 10,44%) als dasjenige des Asants in Massen (S-Gehalt = 2,06%). (The Chemist and Druggist 77. 205—6; Pharmaceutical Journ. [4] 31. 147—49. 30/7. Cambridge. British Pharmaceutical Conference.)

HELLE.

E. F. Harrison, *Die Bestimmung der diastatischen Kraft von Malzextrakt*. (Vgl. Pharmaceutical Journ. [4] 28. 388; 29. 148; C. 1909. I. 1611; II. 1688.) Vf. bespricht eingehend die Einwendungen A. R. LINGS gegen die Bestimmungsmethode für die diastatische Kraft von Malzextrakt von HARRISON und GAIR und sucht sie zu widerlegen. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 121—23. 30/7.) HEIDUSCHKA.

Arthur R. Ling, *Bestimmung der diastatischen Kraft von Malz und Malzextrakt* (vgl. vorst. Ref.). Vf. hält seine Einwände gegen das Verf. HARRISONS aufrecht und betont, daß er nur deshalb diese Methode kritisiert, weil sie in den Kodex aufgenommen worden ist und so einen halb offiziellen Charakter bekommen hat. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 267. 13/8. [8/8.] 312. 27/8. [23/8.] London.)

HEIDUSCHKA.

O. Tunmann, *Bemerkungen über einige Kryptogamendrogen. Kefir*. Bei Saccharomyces Kefir und Bacillus caucasica wurde in erster Linie die Membran studiert. *Fungus Laricis*. Frühere Studien (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 157; C. 1909. I. 1491) werden ergänzt. *Laminaria*. Es wird hauptsächlich Näheres über den Chemismus der Zellmembran und über den Zellinhalt mitgeteilt. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 537—42. 27/8.)

HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

W. F. Sutherst, *Die Wirkung von Gips auf das Alkali in Böden*. Eines der Mittel, die vorgeschlagen worden sind, um Alkali aus dem Boden zu entfernen, ist Zusatz von Gips. Vf. hat das Verf. geprüft und auf eine Lsg. von reinem Na_2CO_3 , sowie von „Alkali“ (das „Alkali“ enthielt 24,45% Na_2CO_3 , 22,6% NaCl und 40,05% Na_2SO_4 ; der Alkaligehalt der Lsg. entsprach einem Teil Na_2CO_3) Gips in steigenden Mengen einwirken gelassen; es zeigte sich Alkaliabnahme nur bis zu gewissem Punkte, die Grenze schien bei Na_2CO_3 mit 5% Gips, beim „Alkali“ mit 10% Gips erreicht zu sein. Jedenfalls verläuft die Umsetzung nicht quantitativ. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 329—30. Juli. [14/4.]) HELLE.

C. E. Bradley, *Stickstoff und Kohlenstoff in jungfräulichem Boden und Brachland des östlichen Oregon*. Bestst. des Gesamtstickstoffgehaltes in verschiedenen Weizenböden des östlichen Oregon haben ergeben, daß nur ganz geringe Unterschiede im Stickstoffgehalte jungfräulichen Bodens und solchen Landes existieren, das ein Vierteljahrhundert lang unter Kultur gestanden hat und dauernd mit Weizen, bei eingeschobener Brache, bebaut worden ist. Dahingegen hat eine bemerkenswerte Abnahme an Kohlenstoff oder organischen Bestandteilen festgestellt werden können. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 138—39. April. [19/1.] Corvallis, Oregon. Agricultural Experiment Station.) HELLE.

H. J. Wheeler, *Nachwirkung verschiedener Phosphate auf gekalktem und ungekalktem Boden*. Vf. fand bei seinen Feldverss. mit Kohlrüben, Goldhirse und Mangelwurzel, daß Kalken des Bodens bei gleichzeitiger Anwendung von Phosphaten fast durchgehends — eine Ausnahme machte Hirse, die mit saurem Phosphat allein ein besseres Ertragnis lieferte — ein wesentlich besseres Ernteergebnis zur Folge hat als alleinige Düngung mit Phosphaten. Die Nachwirkung ist natürlich nicht bei allen Phosphaten eine gleich günstige, wie namentlich aus den vom Vf. erzielten Ernten, die ihrem Betrage nach angegeben werden, zu ersehen ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 133—35. April. [17/2.]) HELLE.

Jacob G. Lipman, *Bakteriologische Methoden zur Bestimmung des nutzbaren Stickstoffs in Düngemitteln*. Die Nitratbildung aus N-haltigen organischen Substanzen steht in direkter Beziehung zum N-Gehalte in ihnen und gibt auch einen Anhalt für die Leichtigkeit, mit der sich diese Körper zersetzen. Der B. von Nitraten geht diejenige von NH_3 voraus, die Nitrifikation wird also mehr oder weniger von der Umwandlung des Düngerstickstoffs in NH_3 beeinflusst insofern, als Substanzen, die rasch NH_3 bilden, auch rasch Nitrate bilden sollten. Auf Grund dieser Überlegungen stellte Vf. eine Reihe von vergleichenden Verss. an mit je 100 g Boden mit günstigstem Feuchtigkeitsgehalt (18%), denen 1 g CaCO_3 und so viel des zu untersuchenden Düngemittels zugegeben worden war, daß in allen Fällen Gleichheit im N-Gehalte bestand. Nach 6 Tagen wurde das gebildete NH_3 , nach Ablauf von 4 Wochen die gebildete HNO_3 bestimmt; die Ergebnisse der Verss. sind vom Vf. in Tabellen zusammengestellt, aus ihnen ist zu folgern, daß im allgemeinen die leichte Umwandlung organisch gebundenen Stickstoffs in NH_3 einen ebenso leichten Übergang in HNO_3 zur Folge hat. Es sind aber auch Ausnahmen zu verzeichnen, so besonders beim Baumwollsaatmehl, das eine der leichtest nitrifizierbaren organischen Substanzen zu sein scheint, und das dennoch nur langsam NH_3 bildete; andere von den Vf. ausgeführte Verss. haben ergeben, daß die 1. Kohlenhydrate eine verzögernde Wrkg. auf die Ammoniakbildung zu haben

scheinen, so daß das Verhalten des Baumwollsaatmehls somit nicht ohne Interesse ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 146—48. April. [17/2.]) HELLE.

E. Pantanelli und G. Severini, *Einige Versuche über die Stickstoffernährung der grünen Pflanzen mit verschiedenen Ammoniumsalsen*. Auf Grund seiner vielen und weitgehenden Verss. kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Der oft beobachtete geringere Erfolg mit Ammoniumsulfat gegenüber Natriumnitrat kann von einer unzureichenden Anwendung auf ungeeigneten Bodenarten oder Kulturen herrühren. 2. Der Ammoniakstickstoff hat einen größeren Ausnutzungskoeffizienten wie der Salpeterstickstoff in bezug auf die B. N-haltigen, organischen Substanzen. 3. Die Ausnutzung eines Ammoniumsalses hängt davon ab, mit welcher Geschwindigkeit die beiden Ionen absorbiert werden. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 449—544. [Dezember 1909.] Rom.) HEIDUSCHKA.

G. Ellrodt, *Fütterungsversuche mit Mastschlempe*. Bei vergleichenden Verss. an 3jährigen Stieren wurde eine wesentlich bessere Verwertung der Mastschlempe (s. S. 906) beobachtet als bei der Schlempe des Dünnmaisverf., auch wenn die verringerte Alkoholausbeute berücksichtigt wird. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 33. 444—45. 15/9.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

W. Biltz und E. Marcus, *Über die chemische Zusammensetzung der Staßfurter Salztone*. Die früheren Arbeiten (Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 183; 64. 215. 236; C. 1909. II. 470. 1689. 2192) haben erkennen lassen, daß sich zahlreiche spärlich vorkommende Stoffe vorwiegend in den Salztönen anreichern. Dies veranlaßte die Vf. verschiedene Salztöne, besonders aus dem Berlepschschachte zu Staßfurt, möglichst vollständig zu analysieren unter weitgehender Berücksichtigung der Erfahrungen von HILLEBRAND (Analyse der Silicat- und Carbonatgesteine, übersetzt von WILKE, Leipzig 1910). Die Analysen (vergl. die Tabellen des Originals) ergaben bezüglich der Hauptbestandteile eine Bestätigung der Analysen von PRECHT (Chem.-Ztg. 6. 197). Die liegende Schicht ist stark anhydrithaltig, die hangende sehr reich an Magnesit; die eigentliche Tonschicht ist reich an Aluminium- und Magnesiumoxyd und enthält einen beträchtlichen Prozentgehalt $MgCl_2$. — Der in W. I. Teil der liegenden Schicht enthält K_2SO_4 und $MgSO_4$ in gleichmolekularen, $CaSO_4$ und H_2O in mehr als doppelmolekularen Mengen. Da außerdem ein reichlicher Überschuß von ungel. $CaSO_4$ vorhanden ist, so liegt in der liegenden Schicht wahrscheinlich *Polyhalit*, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (berechnet 58,6%), neben Anhydrit und etwas überschüssigem W., vor. Nach der ERDMANNschen Zusammenstellung (vgl. Deutschlands Kalibergbau, Festschrift 1907. 19) gibt es (im Widerspruch zu den synthetischen Unterss. von VAN'T HOFF) natürliche Vorkommnisse von Polyhalit neben Karnallit, resp. Anhydrit, u. in den Salztönen hat man sogar die Paragenese aller drei Mineralien. — In dem eigentlichen Salztön wurde ferner Zn, Ti, Vd, Li (spektroskopisch nachgewiesen), welche sich hier ebenso wie Cu anreichern, ferner Borsäure gefunden, dagegen kein Ba, Zr, seltene Erden, F. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 91—101. 9/9. [8/7.] Clausthal i. H. Kgl. Betriebslab.) GROSCHUFF.

C. J. Frankfurter, *Studien über Asphalt. I.* Vf. teilt die bei der Unters. zweier verschiedener Asphaltarten, Obispo und Trinidad, in bezug auf ihre Dehnbarkeit und ihre Durchdringbarkeit bei verschiedenen Temp. sowie diejenige der

aus ihnen durch Mischen mit 90% Sand und Petroleumrückständen dargestellten Asphaltzemente gewonnenen Ergebnisse mit. Zähigkeit u. Durchdringbarkeit sind nämlich ganz charakteristische Eigenschaften des Asphalts, die ihn als Pflastermaterial so schätzenswert machen; sie bewahren ein gutes Asphaltpflaster davor, im Winter aufzureißen und im Sommer zu weich zu werden, sie herabzusetzen, wie das z. B. durch allzu hohes Erhitzen beim Mischen der Materialien vorkommen kann, bedeutet also Beeinträchtigung der Haltbarkeit des Asphaltpflasters. Schließlich macht Vf. noch Angaben über die Best. der löslichen organischen Stoffe (in Aceton, Bzl., CS_2 , Chlf., Ä. und Lg.), durch deren Menge sich die beiden Asphaltarten wesentlich voneinander unterscheiden; die Best. wird in eigens zu diesem Zwecke hergerichteten, im Original beschriebenen Röhrchen vorgenommen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 239—42. Juni. [23/3.] University of Nebraska. Chem. Lab.)

HELLE.

Klut, Bemerkungen zu dem Aufsatz von H. NOLL: „Über die Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwassern“. NOLL (S. 909) hat bei seinen neueren Verss. stets NH_3 gefunden. Auffallend ist, daß NOLL selbst bei Verwendung von ammoniakfreiem, heißem, destilliertem W. nach dem Auswaschen der Mineralien in diesem W. hat NH_3 feststellen können.

Dazu bemerkt H. NOLL, daß durch die von ihm gefundenen Zahlen in unzweideutiger Weise die Haltlosigkeit der KLUTSCHEN Theorie dargetan ist. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1934—35. 14/10. [19/7.—13/8.]

BLOCH.

Analytische Chemie.

R. Lepetit, Vorschriften für das Musterziehen bei flüssigen Extrakten. Vf. will die Aufmerksamkeit auf die Wichtigkeit lenken, die eine gute Probenahme für die Wertbest. eines fl. Extraktes hat, und gibt Anweisung über die Art der Probenahme und über die Zahl der zu entnehmenden Proben in Beziehung auf die jeweilige Menge des zu untersuchenden Extraktes. (Collegium 1910. 382—84. 24/9. [11/9.]

RÜHLE.

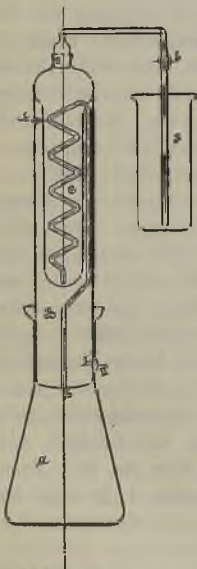


Fig. 27.

G. Preuß, Neuer Schwefelbestimmungsapparat. (Vgl. Stahl u. Eisen 29. 1444; C. 1909. II. 2196.) In den Kolben A (Fig. 27), der zur Aufnahme des Materials u. der Salzsäure dient, ist ein Kühler B eingeschliffen. Im Kühler befindet sich das mit W. gefüllte Kondensationsgefäß C für HCl-Dämpfe und oben ein hohler, eingeschliffener Glasstopfen, der in ein rechtwinklig umgebogenes Rohr ausgezogen ist. Im Inneren dieses Rohres befindet sich ein Rückschlagventil E, welches in dem mit Cadmiumlg. gefüllten Absorptionsgefäß F endet. Die Öffnung I im Kühler dient zum Einfüllen des Kühlwassers, welchem Natriumbicarbonat zugefügt wird. Nach vollendeter Operation entleert sich durch Drehung des Kühlers mit der unteren Öffnung II auf die Nute des Kolbens das Kühlwasser in den Kolben, in welchem durch die Bicarbonatlg. eine CO_2 -Entw. stattfindet, und so die letzten Reste von H_2S zum Absorptionsgefäß geführt werden. (Chem.-Ztg. 34. 840. 9/8.) BLOCH.

A. Dané, *Mittel zur schnellen Untersuchung des Wassers*. Vf. bezweckt, eine Vereinfachung der Trinkwasseranalyse durch Benutzung maßanalytischer Verff. zu erreichen. Sehr wichtig ist der Grad der Alkalität, auf dem Vf. nicht nur eine Best. der MgO durch Rechnung, sondern auch eine Best. der gebundenen, der als Bicarbonat vorhandenen und der freien CO₂ begründet. CaO wird als Oxalat gefällt und die Oxalsäure des Nd. titriert, MgO als NH₄·MgPO₄ u. die P₂O₅ des Nd. mit Uran titriert. Ist MgO als Carbonat vorhanden, so läßt sie sich auch nach der Kalk-Magnesiaregel des Vf. aus der Gesamtalkalität berechnen wie folgt: Es sei diese (berechnet als CaCO₃) für 1 l W. = *A*, die Mengen HNO₃ u. H₂SO₄, je als CaCO₃ berechnet, = *n* und *n'*, der CaO, als CaCO₃ berechnet, = *C*, so ist der Wert *E* für MgO in 1 l W.:

$$E = A + n + n' - C \text{ und } E \times 1,17 = \text{MgCO}_3 \text{ in 1 l W.}$$

Die Sulfate werden mittels $\frac{1}{10}$ -n. BaCl₂-Lsg. gefällt und das überschüssige BaCl₂ durch $\frac{1}{10}$ -n. Na₂CO₃-Lsg. in der Siedehitze mit Phenolphthalein als Indicator titriert. Die *Best. der Gesamt-CO₂* geschieht mit wss. Ba-Saccharatlsg. von bekanntem alkalimetrischen Werte. Zum *Nachweise der Nitrite im Wasser* wird das zu prüfende W. mit einer wss., 0,01%ig. Lsg. von Indol und 5–10 cem H₂SO₄ (1:1) versetzt. Bei Ggw. von Nitriten, noch in einer Verdünnung von 1:2500000, tritt sofort eine Rosafärbung auf. Die organischen Stoffe können mit KMnO₄ oder mit AgOH nach FLECK oxydiert werden. Zum *Nachweis von Bacterium coli* wird das zu prüfende W. auf Pankreas-Peptonlsg. ausgesät; nach 1–2 Tagen wird die Fl. mit Ä. ausgezogen u. das nach dem Verdunsten des Ä. bei Ggw. von Colibacillen verbleibende Indol mit alkoh. *p*-Dimethylaminobenzaldehydlsg. nach PORCHET und PARRISSET nachgewiesen. (Chem.-Ztg. 34. 1057–58. 6/10. Toulouse.) RÜHLE.

Siegfried Hilpert und Edward Colver-Glauert, *Schweflige Säure als Ätzmittel für metallographische Zwecke*. Die Vff. beschreiben eine neue Ätzmethode zur Entw. der metallographischen Strukturen von Eisen und seinen Legierungen. Das Ätzmittel sollte auf rein chemischem Wege die Bestandteile anfärben, ohne daß dabei eine lösende Wrkg. stark auftritt. Das Anlassen, das sich hierfür eignet, hat den Nachteil, daß es ohne Erhitzen des Metallstückes nicht durchgeführt werden kann. Sie suchten also eine Methode, welche bei gewöhnlicher Temp. angewendet werden kann. Verss., das Ziel durch Oxydation mit H₂O₂ bei Ggw. von Beizenfarbstoffen zu erreichen, waren erfolglos. Es stellte sich aber heraus, daß sich Eisenoxyd als Färbemittel durch Sulfid ersetzen läßt, wenn man dieses auf indirektem Wege auf dem Schliiff erzeugt. Die Vff. verwendeten hierzu eine wss. oder alkoh. Lsg. von schwefliger S. Jedenfalls bildet sich neben geringen Mengen Ferrothiosulfat u. Ferrosulfid in der Lsg. auf dem Schliiff selbst eine dünne Schicht von Sulfid, wodurch die Struktur des Metalls sehr deutlich entwickelt wird. Verwendet wird die käufliche, wss. schweflige S. mit etwa der 25-fachen Menge W. Der Schliiff wird mit A. benetzt, dann 5–10 Sek. in der S. hin und her bewegt, bis die Fläche matt geworden ist; man bespült ihn rasch mit W. und trocknet mit A. Für den Strukturtypus Ferrit neben Perlit ist die Methode nicht zu empfehlen, hier leisten HNO₃ oder Pikrinsäure ausgezeichnete Dienste. Dagegen beschreiben die Vff. die ausgezeichneten Resultate, die sie bei körnigem Perlit neben Zementit, Martensit mit etwas ungelöstem Zementit und bei Thomasroheisen erhalten haben. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 63–68. 25/8. [14/7.] Eisenhüttenmännisch. Lab. der Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

B. C. Niederstadt, *Nachweis des Phosphors in forensischer Analyse*. Das auf dem Leuchten des P beruhende Verf. versagt bei Ggw. von KW-stoffen, Bzl.,

Phenol, Terpentinöl u. a. Dann kann man das mit W. verd. und erwärmte Untersuchungsobjekt in CO_2 -Strome unter Einschaltung einer Ag-Lsg. behandeln. Das bei Ggw. von P entstehende Phosphorsilber bildet im H-Strome Phosphorwasserstoff. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 16. 359. 30/9. [10/9.] Hamburg.)
RÜHLE.

Alexander E. Outerbridge, *Die Vollständigkeit der Metallprüfungen*. Die zur Prüfung der Metalle verwendeten Probestücke weichen infolge Segregation sehr häufig von dem Hauptmaterial ab. Infolgedessen sind die Prüfungsresultate vielfach irreführend. Vf. hält es darum für wünschenswert, daß bezüglich der Behandlung, der Größe und Form und der Abkühlung der zur Prüfung gelangenden Gußproben Normalien aufgestellt werden. (Journ. Franklin Inst. 170. 206—12. September. Franklininstitut.)
GROSCHUFF.

S. A. Tucker und E. Schramm, *Ein Vergleich der Methoden, Eisen electrolytisch niederzuschlagen*. Die von den meisten Forschern verwendeten Bäder sind solche, welche das Eisen als Sulfat oder Chlorid enthalten; andere Lsgg. sind meist ohne viel Erfolg benutzt worden, und Vf. hat sich daher darauf beschränkt, bei seinen Verss. nur Badflüssigkeiten der ersten Art unter bestimmten Bedingungen zu vergleichen, um zu entscheiden, welche am brauchbarsten zum Niederschlagen metallischen Eisens sind. Die besten Ergebnisse sowohl bezüglich der Beschaffenheit des Niederschlages als auch der Haltbarkeit der Badflüssigkeit und der Stromausbeute erzielte er mit folgenden beiden Lsgg., von denen die erste 200 g kryst. Ferroammoniumsulfat (MOHESches Salz) im Liter (in W. gel.), die andere 285 g $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ nebst 102 g NaCl im Liter (ebenfalls in W. gel.) enthält; im ersten Falle wurde bei gewöhnlicher Temp., im anderen bei 50—70° electrolysiert. In beiden Fällen dienten als Anoden Stäbe von Schmiedeeisen, als Kathoden blanke Eisenbleche. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 237—39. Juni. [1/4.] Columbia University. Elektrochem. Lab.)
HELLE.

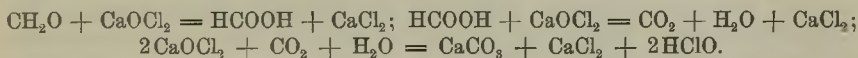
E. K. Marshall jun. und S. F. Acree, *Über die quantitative Bestimmung von Diazoalkylen*. Durch eine große Zahl von Verss., deren Ergebnisse im Original tabellarisch zusammengestellt sind, haben Vf. festgestellt, daß die Titration von äth. Diazomethanlsg. mit Jodlsg. (v. PECHMANN) zu niedrige Werte ergibt. Die Unterschiede zwischen dem so gefundenen und dem wirklichen Gehalt der Diazomethanlsgg. betragen in der Regel 15—40%, bisweilen selbst bis 80%. Durch diese Beobachtungen veranlaßt, haben Vf. ein Verf. ausgearbeitet, dessen Fehlergrenzen innerhalb 2—3% liegen, und welches in der Ausführung ebenso einfach ist, wie die Titration mit Jod. Es besteht darin, daß man die betreffende Diazomethanlsg. auf einen gemessenen Überschuß einer äth. Säurelsg. von bekanntem Gehalt einwirken läßt, nach beendeter Umsetzung mit w. W. verd. und, unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator, die unverbrauchte S. mit $\frac{1}{10}$ -n. Barytwasser zurücktitriert.

Als S. verwendete man *Benzoessäure*, sowie deren p- und m-Nitroderivat. Als besonders geeignet erwies sich die *p-Nitrobenzoessäure*, da sie einen beständigen, festen Methylester liefert. — Bei der Titration des Diazomethans mit äth. Jodlsg. stimmen selbst die Einzeltitrationen derselben Lsg. nur unvollkommen miteinander überein. Überdies zers. sich die Diazomethanlsgg. mit großer Geschwindigkeit von selbst; 10 cem einer Lsg. verbrauchten zuerst 11—12 cem Jodlsg., nach 2 Stdn. nur noch 6,35 cem. Vielleicht ist dies darauf zurückzuführen, daß sich aus dem gleichzeitig vorhandenen Ä. ein Peroxyd oder ein Aldehyd bildet, da der Ä. aus neutralen Lsgg. von Na J u. KJ langsam Jod frei macht. Wahrscheinlich sind die Fehler bei der Titration mit Jod durch eine Verb. dieser Art bedingt, eventuell auch durch

eine Verunreinigung, die bei der Darst. des Diazomethans sich bildet. Wurde der verwendete Ä. nacheinander mit Disulfit, angesäuerter NaJ-Lsg., verd. KOH und mit W. behandelt u. dann getrocknet u. dest., so ergaben sich niedrigere Zahlen, als bei den mit gewöhnlichem Ä. bereiteten Diazolsgg.

Der Vers., die Analyse der Diazolsg. mit einer Lsg. von HCl in absol. A. auszuführen, lieferte zu niedrigere Werte. — A. wirkt auf Diazomethan; z. B. fand man den Gehalt von 10 ccm einer Diazolsg. mit äth. p-Nitrobenzoesäure zu 0,0467 g, mit alkoh. p-Nitrobenzoesäure zu 0,0329 g, mit äth. Jodlsg. zu 0,0370 g Diazomethan. — Ähnliche Ergebnisse erhielt man bei Anwendung von *Diazoäthan*; der Gehalt der Lsgg. wurde mittels m-Nitrobenzoesäure in der gleichen Weise bestimmt. Auch hier liefert die Titration mit äth. Jodlsg. zu niedrige Zahlen. — Die hier beschriebene Methode ist in allen Einzelheiten, wie auch in der Ausführung außerordentlich einfach. Mit Rücksicht auf die Zersetzlichkeit der Diazoverbb. ist die Genauigkeit von 2–3% als sehr befriedigend zu bezeichnen. Das Verf. dürfte auch auf Diazopropan, Diazobutan, Diazopropylen etc. übertragbar sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2323–30. 24/9. [31/5.] Baltimore. JOHN-HOPKINS-Univ.) JOST.

W. Braeutigam, *Ein Beitrag zur Gehaltsbestimmung des Formaldehyds*. Vf. hat beobachtet, daß sich *Formaldehyd* mit *Chlorkalk* zu CaCO_3 umsetzt nach folgender Gleichung:



Diese Rk. eignet sich zur Best. von Formaldehyd. Hierzu werden 300 g einer frisch bereiteten konz. Lsg. von Chlorkalk mit ca. 1 g Formaldehyd in 10 g W. durchgeschüttelt. Beim Stehen der Lsg. scheidet sich die Hauptmenge CaCO_3 ab. Das Filtrat wird bis fast zum Kochen erhitzt, wobei sich noch geringe Mengen CaCO_3 ausscheiden können. Durch Einw. von Licht wird die Rk. beschleunigt, es kann sich aber hierbei chloresaures Ca bilden, das den Formaldehyd erst in der Wärme zers. (Pharm. Zentralhalle 51. 915–16. 6/10.) ALEFELD.

W. Lenz, *Ein neues Untersuchungsverfahren für Stärkekörner*. Das bereits früher (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 224; C. 1909. II. 476) beschriebene Verf. wird an Hand verschiedener Photogramme nochmals erläutert. (Apoth.-Ztg. 25. 777–79. 5/10. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ. Abt. z. Unters. von Nahrungs- u. Genußm.) RÜHLE.

B. Kohnstein, *Zur Bestimmung des Traubenzuckers*. (Vortrag in der Jahres-sitzung des Vereines der österr.-ung. Sektion der Lederindustriechemiker am 18/6. 1910.) Es wird die HOPPE-SEYLERsche Rk. zum Nachweise von *Glucose* im Harn mit einer kleinen Abweichung auch zu deren *Nachweise in Gerbereimaterialien* (Extrakten, Laugefl. aus Leder) benutzt. Dazu wird die zu prüfende Fl. bei starker Färbung nach Verdünnung mit W., mit NaOH bis zur alkal. Rk. u. danach mit etwa 0,05 g *o-Nitrophenylpropionsäure* versetzt und $\frac{1}{4}$ Min. erwärmt. Bei Ggw. von *Glucose* färbt sich die Fl. blau infolge B. von Indigoblau, das sich nach 2–3 Stdn. als dichter blauer Nd. absetzt. Durch Waschen des Nd. mit verd. S. und A., Lösen in Chlf., Wiederverdunsten des Chlf. und Wägen des Rückstandes läßt sich eine quantitative Best. erreichen, die noch Gegenstand von Verss. ist. Es empfiehlt sich, gerbstoffreiche Fl. zunächst mit frisch geglühtem MgO zu schütteln, von dem Gerb- und Farbstoffe adsorbiert werden, und dann die Lsg., die sämtliche *Glucose* enthält, wie angegeben zu behandeln. Stärke, Saccharose, Eiweiß haben keinen Einfluß auf das Reagens. Ist die Blaufärbung durch andere gleichzeitig eintretende Färbungen verdeckt oder undeutlich geworden, so läßt sich die B. von

Indigoblau auch an dem nach beendeter Rk. an den Wandungen des Reagensglases oberhalb der Fl. auftretenden blauvioletten, metallisch glänzenden Spiegel von sublimiertem Indigoblau erkennen. Die Darst. des Reagenses geschieht nach BAYER aus *o-Nitrophenylbrompropionsäure* (Zusatz von NaOH im Überschusse zur Lsg. u. Fällen mit HCl). Indigoblau löst sich in Chlf. mit purpurroter, in Paraffin mit blauvioletter Farbe. (Collegium 1910. 301—4. 6/8.) RÜHLE.

Anweisung für einheitliche Betriebsuntersuchungen in Rohzuckerfabriken. Herausgegeben vom Direktorium des Ver. der Dtsch. Zuckerind.) Die Anweisung ist geteilt in Vorschriften zur Probenahme u. zur Unters. u. behandelt die folgenden Materialien: Rübenschnitzel, Preßlinge; Trockenzuckerschnitzel; Diffusions-, Preß- und Brühsaft; Diffusionswässer; Dünnsaft; Dicksaft, Preßschlamm; Füllm. I. Prod.; Nachprod.-Füllm.; Rohzucker; Muttersirupe, Abläufe und Melasse, Fallkondens-, Speise- und Kesselwässer, Saturationsgas. Beigegeben sind Tabellen zur Best. der wahren D. von Zuckerlsgg. aus dem Prozentgehalt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1910. 1004—28. Okt.) PINNER.

Russische Anleitung für Zuckerfabrikchemiker zur Entnahme von Durchschnittsproben und Durchführung von Analysen, sowie zu Berechnungen in der Rübenzuckerfabrik. Die Anleitung ist in die folgenden Kapitel eingeteilt: Allgemeine Weisungen; Diffusion; Scheidung, Saturation und Filtration; Verdampfstation; Verkothen, Schleudern u. Decken. Ein Anhang behandelt die Herst. einiger Reagenzien. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1910. 1028—54. Okt.) PINNER.

J. Weisberg, Über die optisch-aktiven Nichtzucker der Rube, die der Einwirkung des Kalkes während der Reinigung der Säfte unterworfen sind, und über ihre polarimetrische Bestimmung. (Vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 77; C. 1909. II. 1700.) Die kürzlich (vgl. S. 916) veröffentlichten Verss. von HERLES sind nur genaue Wiederholungen seiner früheren. Vf. zitiert mehrere ältere Autoren, um zu beweisen, daß unter den Bedingungen der Methode von HERLES Zucker als Bleisaccharat niedergeschlagen wird. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 189—93. Sept.) PINNER.

Th. Nußbaumer, Beitrag zur Kenntnis der Honiggärung nebst Notizen über die chemische Zusammensetzung des Honigs. In einem gärenden überseeischen Honige konnte das V. von Zygosaccharomyceten festgestellt werden; es wurden zwei, voneinander verschiedene Stämme solcher Hefen isoliert und eingehend charakterisiert, die tatsächlich imstande waren, reinen, mit sterilem W. verd. Honig zu vergären. Eine Unterscheidung zwischen ausländischen u. inländischen Honigen ist hierauf nicht zu gründen, da die Zygosaccharomyceten recht verbreitet, auch in inländischen (schweizerischen) Honigen sind. — Naturhonige geben die FIEHESCHE Rk. im allgemeinen nicht; die Eiweißfällung nach LUND ist im Mittel bei überseeischen Honigen geringer (0,28—1,05, im Mittel 0,65 cem) als bei schweizerischen Honigen (0,65—1,82, im Mittel 1 cem). (Vgl. REINHARDT, S. 916.) (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 20. 272—77. 1/9. [9/7.] Bern-Liebefeld. Schweiz. milchw. u. bakteriolog. Anst. Vorstand Prof. Dr. R. BURRL.) RÜHLE.

A. Beythien und P. Simmich, Beiträge zur Untersuchung und Beurteilung der Marmeladen. Zweck der Darlegungen ist, d. s. vorhandene Untersuchungsmaterial nach einheitlichen Grundsätzen zu sichten und die darin niedergelegten Verff. wissenschaftlich zu vertiefen und zu präzisieren. Die analytische Methodik ist hinter den zwischen der „Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker“

u. berufenen Vertretern der größten industriellen Vereine am 21/5. 1909 getroffenen Vereinbarungen zurückgeblieben; insbesondere gilt dies von der Ermittlung des Gehaltes an Gesamtf Fruchtmasse, dem Nachweise von Treestern, Gelierungsmitteln u. getrockneten Früchten, der Erkennung der verarbeiteten Obstart und der quantitativen Best. des Stärkesirups.

I. Bestimmung des Stärkesirups. An Hand des reichhaltigen Untersuchungsmaterials gelangen Vff. zu folgenden Schlüssen: 1. Die meisten deutschen Stärkesirupe kommen der von JUCKENACK für die spezifische Drehung des invertierten Extraktes aufgestellten Zahl $+134,1$ so nahe, daß die Abweichungen belanglos sind. 2. Das Verhältnis von Glucose zu Fructose in den Früchten unterliegt nicht unbeträchtlichen Schwankungen, die indes auf die spezifische Drehung des invertierten Marmeladeextraktes ohne wesentlichen Einfluß sind, mit Ausnahme der apfelhaltigen Prodd., deren zu hohe Linksdrehung indes für die Produzenten günstig ist. 3. Zur Berechnung der spezifischen Drehung nach JUCKENACK muß der Extraktgehalt der invertierten Lsg. zugrunde gelegt werden. 4. Der Gehalt an Nichtzucker wird derart bestimmt, daß man von dem Extraktgehalte der invertierten Lsg. den Gehalt an Gesamtzucker als Invertzucker abzieht. 5. Um den Einfluß des zuckerfreien Extraktes auf die Best. der spezifischen Drehung auszuschalten, ist der auf Trockensubstanz berechnete Extraktgehalt um die untenstehenden Werte für Nichtzucker zu vermindern; mit dem erhaltenen Werte ist die spezifische Drehung zu dividieren u. mit dem Gesamtextrakt zu multiplizieren. Der Nichtzuckergehalt, auf Trockensubstanz berechnet, beträgt im Mittel bei Marmeladen aus Himbeeren 3,30%, Johannisbeeren 3,35%, Walderdbeeren 3,31%, Gartenerdbeeren 2,94%, Aprikosen 3,80%, Pfirsichen 4,59%, Zwetschen 5,15%, Pflaumen 6,20%, Kirschen 4,18%, Äpfel 3,16%.

II. Der Nachweis eines Treesterzusatzes. Der auf zuckerfreie Trockensubstanz bezogene Gehalt an unl. Stoffen ist bei den Beerenfrüchten am größten (Früchte: 49,60—67,59%, Marmeladen: 23,50—71,10%), beim Steinobst am niedrigsten (Früchte: 26,4—35,9%, Marmeladen: 18,2—42,1%), während Äpfel und Birnen in der Mitte stehen. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte. Die Schwankungen sind je nach der Zus. der Früchte äußerst groß u. lassen somit den Beweis eines Treesterzusatzes kaum durchführbar erscheinen.

III. Bestimmung der Gesamtf Fruchtmasse. Sie ist noch schwieriger als der Nachweis von Treestern durchzuführen und kann nur durch den Vergleich mit notorisch reinen oder selbst hergestellten Marmeladen geschehen. Voraussetzung hierfür ist, daß alle Bestst. nach den gleichen Verff. ausgeführt und auf Trockensubstanz umgerechnet werden, und daß die Unters. möglichst eingehend erfolgt u. sich auf alle charakteristischen Obstbestandteile erstreckt. In Tabellen sind die auf Grund vorhandener Analysen von Früchten berechneten Werte für die theoretische Zus. reiner Marmeladen (gleiche Teile Frucht und Zucker) enthalten. Diese Tabellen sind nur mit Vorsicht zu benutzen, da sie sich nur auf Marmeladen aus einer Fruchtart beziehen, und außerdem auch durch die Schwankungen in der Zus. der Früchte natürliche Schwankungen der Zus. der Marmeladen bedingt werden; wichtig ist auch, daß beim Einkochen von Obst mit Zucker chemische Veränderungen einzutreten scheinen.

IV. Gang der Analyse. Die Grundlsg., von der für jede Einzelbest. bestimmte Mengen zu verwenden sind, wird hergestellt, indem 100 g der Probe mit W. zum Sieden erhitzt und in einen 1000 cem-Kolben übergeführt werden; nach dem Abkühlen wird zur Marke aufgefüllt und filtriert. Wegen der Probenahme, Best. des Unl. und der sonstigen Bestandteile, sowie wegen aller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 241—72. 1/9. [22/6.] Dresden. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.) RÜHLE.

Hesse, *Prüfung der Dr. Gerberschen Rahmuntersuchungsmethode mit dem Pipettenbutyrometer*. Das Butyrometer ist dem GERBERSchen Produktenbutyrometer ähnlich, besitzt auch 2 Öffnungen, indes ist hier die am Skalenende befindliche Öffnung in eine Spitze ausgezogen, die durch eine Nickelverschraubung verschlossen werden kann. Diese Spitze wird in den zu prüfenden Rahm getaucht und am anderen Ende gesaugt, bis 5 ccm des Rahms abgemessen sind. Dann werden 5 ccm W., 10 ccm H_2SO_4 u. 1 ccm Amylalkohol eingefüllt, das Butyrometer verschlossen, geschüttelt u. geschleudert. Das Verf. gibt mit dem Spritzverf. u. der Gewichtsanalyse (RÖSE-GOTTLIEB) ganz vorzüglich stimmende Werte, wenn der Fettgehalt des Rahms nicht höher als etwa 34—35% ist; bei höheren Fettgehalten, die aber für Molkereien meist nicht in Betracht kommen, werden die Ergebnisse zu niedrig, da man dann beim Abmessen von 5 ccm an absolutem Gewichte zu wenig erhält. Neuere Pipettenbutyrometer gleichen dieses Mindergewicht durch eine entsprechende Eichung der Skala aus und geben auch bei hochprozentigem Rahm richtige Werte. (Jahresbericht d. Milchw. Zentralstelle Güstrow; Milch-Ztg. **39**. 460—61. 24/9.)

RÜHLE.

O. Wendler, *Entgegnung auf die Arbeit des Herrn O. v. Sobbe, die „Neusal-methode“ betreffend*. Erwiderung auf die vom Vf. als ungerechtfertigt empfundene Kritik v. SOBBES (S. 1249). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **6**. 471—73. Oktober.)

RÜHLE.

Bruno Bardach und Siegmund Silberstein, *Der Nachweis von Blut mit Guajacharz unter Anwendung von Natriumperborat*. Infolge der Empfindlichkeit der Guajac-Natriumperoxydprobe (vgl. S. 43) gegen Chloride u. wegen des allzu heftigen Reagierens in Eiweiß-Zuckerlsgg., ersetzen die Vff. das Natriumperoxyd unter Einhaltung sonst gleicher Bedingungen durch Natriumperborat. Die Empfindlichkeit der Rk. wird etwas geringer (etwa gleich der Terpentinprobe), Empfindlichkeitsgrenze bei 0,035 g im L. Mit Chlorionen erfolgt in mäßiger Konzentration keine Rk. Ältere, zersetzte Harne geben infolge Nitritgehaltes eine Blaufärbung. Es darf daher nur frisches Material untersucht werden. Die Guajacharzls. soll rotbraun u. nicht älter als 12 Stdn. sein. (Chem.-Ztg. **34**. 814—15. 2/8.) GUGGENHEIM.

H. C. Sherman, E. C. Kendall und E. D. Clark, *Studien über Amylasen. I. Prüfung der Methoden zur Bestimmung der diastatischen Kraft*. Vff. besprechen die zahlreichen, hierfür vorgeschlagenen Methoden und prüfen die von LINTNER (Ztschr. f. ges. Brauwesen **1885**. 281; Journ. f. prakt. Ch. [2] **34**. 378) und die von JOHNSON (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 798; C. **1908**. II. 546) angegebenen Methoden experimentell nach. Die Methode von LINTNER gab bei Anwendung von Takadiastase gute Resultate (Diff. des Maximal- und Minimalwertes von 9 Bestst. 15%), während mit der Methode von JOHNSON keine befriedigenden Werte erhalten wurden. Vff. benutzten mit gutem Erfolge eine neue J-Methode, die sich von den früheren durch verdünntere Lsgg. und längere Dauer der Einw. unterscheidet etc. die relativen Fehler verkleinert. Zu ihrer Anwendung läßt man das Enzym in 20 ccm W. auf 250 ccm einer 2 Stdn. lang gekochten 1%ig. Stärkelsg. bei 40° einwirken und bestimmt die Zeit bis zum Verschwinden der J-Rk. Die Enzymstärke läßt sich dann durch den Quotienten ausdrücken, den man erhält, wenn man das Gewicht der Stärke (2,5 g) durch diejenige Menge des Diastasepräparates dividiert, die in 30 Min. Lsg. der Stärke bewirkt.

Bei Verss. mit Pankreatin gaben sowohl die Methode von LINTNER wie die von JOHNSON und die J-Methode der Vff. schlechte Resultate. Auch die gravimetrische Cu-Methode (vgl. FORD, Journ. Soc. Chem. Ind. **23**. 414; C. **1904**. II. 645) zeigte starkes Schwanken der Werte. Die gefundene diastatische Kraft zeigte sich wesentlich von der Konz. der Lsgg. abhängig (im Gegensatz zur Takadiastase).

Die Vff. beschreiben eine abgeänderte gravimetrische Methode, mittels deren sie befriedigende Werte erhielten. Die verwendete l. Stärke muß den von FORD (l. c.) aufgestellten Bedingungen genügen, das W. mehrfach destilliert und gegen Rosolsäure neutral sein. Zur Ausführung läßt man Mengen von 0,2, 0,5, 0,8 u. 1,0 mg des Enzympräparates auf je 100 cem einer 2%ig. Stärkelsg. 30 Min. bei 40° einwirken. Dann erwärmt man 15 Min. mit 50 cem FEHLINGScher Lsg. im Wasserbade und bestimmt das Cu_2O . Das Gewicht des letzteren soll nicht über 300 mg betragen. Für die Reduktion der FEHLINGSchen Lsg. durch die l. Stärke muß eine durch blinden Vers. zu ermittelnde Korrektur angebracht werden. — Um die Werte mit denen der LINTNERSchen Skala vergleichbar zu machen, muß man das Gewicht des Cu_2O mit dem Faktor 0,2415 multiplizieren u. durch die Zeit (in Stdn.) der Einw. und das Gewicht des Enzympräparates dividieren.

Die so erhaltenen Werte geben jedoch noch keinen genauen Ausdruck für die diastatische Kraft, da die amylolytische Wirkung nicht, wie LINTNER annahm, nur der Enzymstärke proportional ist, sondern sich beim Fortschreiten der Rk. vermindert. Dagegen kann man aus der Geschwindigkeitskurve der Rk. richtige Werte herleiten. Trägt man die Zeiten als Abszissen, die Mengen Cu_2O als Ordinaten ab, so erhält man für jeden Wert des Cu_2O eine Abszisse k (k für 300 mg Cu_2O = 100), deren Division durch die Menge des Enzympräparates die diastatische Kraft ergibt. Die folgende Tabelle gibt die k -Werte für die Einw. von von Pankreasamylase auf 2%ig. Stärkelsg., die aus weiteren Verss. (vgl. folgendes Ref.) abgeleitet sind.

| mg Cu_2O | k | mg Cu_2O | k | mg Cu_2O | k | mg Cu_2O | k |
|-----------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------------|-------|
| 30 | 9,1 | 100 | 31,2 | 170 | 54,1 | 240 | 78,3 |
| 40 | 12,2 | 110 | 34,4 | 180 | 57,5 | 250 | 81,8 |
| 50 | 15,3 | 120 | 37,6 | 190 | 60,9 | 260 | 85,4 |
| 60 | 18,4 | 130 | 40,9 | 200 | 64,3 | 270 | 89,0 |
| 70 | 21,6 | 140 | 44,2 | 210 | 67,8 | 280 | 92,6 |
| 80 | 24,8 | 150 | 47,5 | 220 | 71,3 | 290 | 96,3 |
| 90 | 28,0 | 160 | 50,8 | 230 | 74,8 | 300 | 100,0 |

(Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1073—86. Sept. Columbia Univ. HAVEMEYER Lab.)
PINNER.

E. C. Kendall und **H. C. Sherman**, *Studien über Amylasen. II. Eine Studie der Wirkung von Pankreasamylase*. Infolge der Schwierigkeit, mit Pankreasamylase übereinstimmende Werte zu erhalten (vgl. vorst. Ref.) wurde die Wrkg. dieses Enzyms genauer untersucht. Vff. bestätigen die Beobachtung von PRETI (Biochem. Ztschr. 4. 1; C. 1907. I. 1751), daß salzfreies (dialysiertes) Pankreatin auf dialysierte Stärke nicht einwirkt. Zugabe sehr geringer Mengen Kochsalz aktiviert das Enzym. Hierdurch erklärt sich, daß bei Enzympräparaten, die ungenügende Mengen Salz enthalten, größere Quantitäten scheinbar höhere diastatische Kraft besitzen. — Verss. mit NH_4Cl und KCl gaben ähnliche Resultate. — In saurer Lsg. wirkt das Enzym nicht auf Stärke ein. Bei Vermehrung der Hydroxylionenkonzentration wächst die Aktivität u. erreicht in einer schwach alkal. Lsg. (2 cem 0,01-n. NaOH auf 100 cem ein Maximum. Größere Mengen Alkali verringern die Wrkg. des Enzyms, doch erst erhebliche Mengen hemmen sie völlig. Die zur Aktivierung nötige Salzmenge beträgt niemals mehr als 0,3%, und überschüssiges Salz beeinflußt das Alkalioptimum kaum. Die aktivierende Wrkg. des Salzes scheint also eine direkte zu sein und nicht auf Änderung der Ionisation des Alkalies zu beruhen. — Ist nicht genügend Salz zur Aktivierung vorhanden, so erhöht sich das

Alkalioptimum mit der Konzentration des Salzes. — Das Optimum wird in der Reihe Hydroxyd, Carbonat, Phosphat vom Hydroxyd am raschesten erreicht, u. ein Alkaliüberschuß schädigt das Enzym in der gleichen Reihenfolge. Die Aktivität bei der optimalen Alkalikonzentration ist jedoch in allen Fällen gleich. — Bei größerer Stärkemenge liegt die optimale Alkalimenge höher, außerdem schützt die Stärke das Enzym vor dem zerstörenden Einflusse des überschüssigen Alkalis.

Die Geschwindigkeit der Rk. hängt von der Stärkemenge ab und ist bei genügender Stärkemenge der Menge des Enzyms direkt proportional, hierbei spielt die Konzentration der Stärkelsg. keine Rolle, sondern nur das Verhältnis Stärke : Enzym. Da während eines Vers. die Alkalimenge konstant bleibt, so wächst der Einfluß des Alkalis mit dem allmählichen Verschwinden der Stärke. — Verss., bei denen die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Stärkekonzentrationen bestimmt wurde, zeigten, daß der Anfangswert in allen Fällen gleich ist und daß sie sich umso rascher verringert, je geringer die Konzentration der Stärke. Vf. leiten als mathematischen Ausdruck die Gleichungen ab:

$$\frac{dx}{dt} = k \left(\frac{C-x}{C+x} - \frac{x}{PC} \right);$$

oder integriert:

$$\frac{PC(1-P+\sqrt{R})}{2\sqrt{RM}} \left\{ \log_{10} \frac{\sqrt{RC}+PC+C}{\sqrt{RC}+PC+C+2x} + \frac{\sqrt{R}+P-1}{\sqrt{R}-P+1} \log_{10} \frac{\sqrt{RC}-PC-C}{\sqrt{RC}-PC-C-2x} \right\} = kt,$$

worin C die Anfangskonzentration der Stärke, x die veränderliche Konzentration des reduzierenden Zuckers, P eine Konstante, $R = P^2 + 6P + 1$, $M = \log_{10} e$. Durch Einsetzen der Werte einer Versuchsreihe sind die im vorigen Ref. gegebenen k -Werte bestimmt.

Verss. zur Ermittlung des Einflusses der Temp. zeigten, daß bei ungenügender Elektrolytmenge die Aktivität mit steigender Temp. (21—40°) etwas abnimmt. Sind jedoch genügend Elektrolyte vorhanden, so tritt starke Steigerung ein. Der Temperaturkoeffizient für 10° beträgt zwischen 20 und 40° etwa 2, über 40° wird er kleiner, bei 55° liegt das Maximum der Aktivität. — Verss. mit Asparagin zeigten, daß die Wrkg. dieser Verb. der des Alkalis entgegensteht: Bei ungenügenden Mengen Na_2HPO_4 verringert Asparagin die Geschwindigkeit der Rk., dagegen schützt es das Enzym vor der Einw. des überschüssigen Alkalis. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1087—1105. September. Columbia Univ. HAVEMEYER Lab) PINNER.

Th. Sames, Über einige Farbreaktionen zur Unterscheidung der erhitzten von der rohen Kuhmilch. Die Ansicht, daß in der Milch Enzyme vorkommen, die durch Erhitzen vernichtet werden, ist zurzeit herrschend, wenn auch vielfach bestritten; zu solchen Enzymen gehören die Reduktasen und die Oxydasen. Erstere werden nachgewiesen durch die Methylenblaurkk. nach SCHARDINGER (M- und MF-Rkk.; vgl. BARTHEL, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 15. 385; C. 1908. I. 1741), letztere durch die Guajacharz-, Benzidin- u. p-Phenylendiaminrkk. (vgl. ROTHENFUSZER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 63; C. 1908. II. 908). Vf. gibt die von ihm eingehaltene Ausführungsart der Rkk. an. Gegen den Enzymcharakter der M-Reduktase (vgl. SMIDT, Hygien. Rdsch. 14. 1127; C. 1905. I. 278, und SELIGMANN, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 58. 1; C. 1908. I. 151) spricht die Tatsache, daß das Entfärbungsvermögen der Milch erst nach mehreren Stunden unter gleichzeitiger Vermehrung des Säuregrades und der

Keimzahl auftritt, und daß durch Beimpfen gekochter Milch mit roher erstere wieder die M-Rk. gibt. Die M-Rk. eignet sich somit nicht zur Unterscheidung roher von erhitzter Milch. Die Annahme SELIGMANNs (l. c.), daß auch die Wrkg. der MF-Reduktase im wesentlichen auf Bakterienwrkg. zurückzuführen sei, ist nach Vfs. Erfahrungen zu weitgehend. Methylenblausg. kann außerdem entfärbt werden durch eine Ferrosulfatlg. (vgl. RÖMER und SAMES, S. 689), durch alkal. gemachte, gekochte Milch, durch von Casein und Molkenprotein befreite, alkal. gemachte Molke und durch wss., alkal. Milchezuckerlsgg. Da solche Milchezuckerlsgg. ihre Entfärbungskraft durch Erhitzen nicht verlieren, so muß das durch Erhitzen vernichtete entfärbende Prinzip der Rohmilch noch auf anderen Vorgängen beruhen. Frische Endmilch entfärbt besonders stark (RÖMER u. SAMES, l. c.), sie ist reich an oxydationsfähigen Zellen und zerfallenen Zellresten, die durch Erhitzen auf 75° reaktionslos werden; auch durch eine geringe Verdünnung (4 ccm Endmilch : 6 ccm W.) geht die entfärbende Kraft schnell verloren. Nach allem kann eine Enzymwrkg. für die MF-Reduktase nur angenommen werden, wenn man den Inhalt der Milchdrüsenzellen oder ihre Ausscheidungsprodd. in frischer Milch als Enzym auffassen will. Die Oxydaserkk. werden durch das genuine Eiweiß hervorgerufen, also nicht durch das Casein oder die Milchsäure. Besonders starke Rkk. geben Anfangsmilchen, während Endmilchen wenig oder keine Oxydasen zu enthalten scheinen. Da die Oxydasen an genuinem Eiweiß haften, sind sie nicht dialysierbar, während dies die MF-Reduktase ist, dagegen werden sie durch ultraviolettes Licht zerstört, die MF-Reduktase nicht (RÖMER und SAMES, l. c.). Oxydasereiche Milchen geben auch bei sehr starker Verdünnung (1 : 200) noch eine Blaufärbung. Die Oxydasen werden bei 60°, die MF-Reduktase bei 75° vernichtet; erstere gehen beim Aufrahmen nicht mit dem Milchlsg., wohl aber letztere, und bei Essigsäurefällung der Milch mit dem genuinem Eiweiß in das Filtrat, letztere finden sich im Casein- und Fettniederschlag. A. zerstört ebenso wie Formaldehyd bei mehrstdg. Einw. die Oxydasen.

Somit soll man bei Unterscheidung roher von erhitzter Milch nicht nach dem Ausfall einer einzigen der genannten Rkk. urteilen, es ist vielmehr ihre gleichzeitige Anwendung zu empfehlen (vgl. nachfolg. Ref.). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 462—68. Oktober. Marburg. Experiment. Abt. d. Inst. f. Hyg. u. experiment. Therapie.)

RÜHLE.

S. Rothenfußer, *Methoden des Nachweises einer stattgehabten Erhitzung von Milch und Molkeerzeugnissen speziell in der Butter* (vgl. vorst. Ref.). Veranlaßt durch die Verss. von HESSE und KOOPER (S. 1249), bemerkt Vf., daß er zu der von ihm empfohlenen Rk. stets p-Phenylendiaminchlorhydrat verwendet, dies aber der Kürze halber nur an einigen Stellen seiner Veröffentlichung (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 63; C. 1908. II. 908) ausführlich genannt habe. Die Darst. des Reagens geschieht genau wie folgt: 1 g reines p-Phenylendiaminchlorhydrat wird in 15 ccm destilliertem W. gel. und mit einer Lsg. von 2 g Guajacol (krystallisiert) in 135 ccm 96%ig. A. vermischt. Dieses Reagens ist wasserklar, vollkommen farblos und sehr lange haltbar; aufzubewahren am besten in dunkelbrauner oder schwarzer Flasche mit Glasstopfen. Die Benzidinreaktion als Nachweis der Erhitzung von Milch ist zuerst vom Vf. (l. c.), später von WILKINSON und PETERS (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 515; C. 1908. II. 2043) veröffentlicht worden, deren Ausführungsart der Rk. Vf. nicht für zweckdienlich hält. Die Benzidinrk. erhält ebenso wie die p-Phenylendiamingujacolork. erst ihre höchste Leistungsfähigkeit in ihrer Anwendung auf Bleiserum (Vf., l. c.). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 468—70. Okt. München.)

RÜHLE.

P. Kulisch, *Beurteilung der Weine auf Grund der chemischen Untersuchung nach dem Weingesetz vom 7. April 1909.* (Vortrag auf der 9. Hauptversammlung der Freien Vereinigung deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Kiel am 17. und 18/6. 1910.) Es wird nur die Beurteilung nichtsüßer Weine besprochen und im einzelnen dargelegt, daß eine wesentliche Beschränkung der Tätigkeit des Chemikers bei der Durchführung des Gesetzes die Erfolge dieses nach gewissen Richtungen von vornherein wesentlich beschränken müßte. Die Wichtigkeit der chemischen Analyse als Ergänzung der Kostprobe, zur Bestätigung von Zeugenaussagen vor Gericht, von Ermittlungen aus Büchern, zur Feststellung der Identität eines Weines, von Konservierungsmitteln und insbesondere für alle Fragen, die die Zuckering betreffen etc., wird eingehend dargelegt. Wegen aller Einzelheiten ist das Original einzusehen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel **20**. 323—44. 15/9. Colmar i. E.)

RÜHLE.

Hans Kreis, *Über Versuche zur Stärkebestimmung im Tafelsenf.* (Vortrag auf der Versammlung des Schweiz. Vereins analyt. Chemiker in Glarus am 2. und 3/9. 1910.) Es sollte der Gehalt von Tafelsenf an Reisstärke bestimmt werden; hierfür kommt in Frage 1. Hydrolyse im Autoklaven, Verzuckerung und Best. der Dextrose, 2. Wägung der nach MAYRHOFER isolierten Stärke, 3. Verzuckerung der nach 2. gewonnenen Stärke und Best. der Dextrose, 4. colorimetrische Best. der in W. gel. Stärke. Die unter 1., 3. und 4. genannten Verf. sind unbrauchbar für den vorliegenden Zweck. Das zweite Verf. ist auch nicht einwandfrei, ist aber das zurzeit zuverlässigste. Die Stärke darf nach dem Abscheiden mittels alkoh. KOH nicht getrocknet, sondern muß feucht mit wss. KOH gel. und, ohne mit Essigsäure anzusäuern, mit 95%ig. A. gefällt werden. Von der getrockneten und gewogenen Stärke ist der Gehalt an Asche in Abzug zu bringen. Hiernach kann auch in stärkefreiem Senf bis zu 3% scheinbare Stärke gefunden werden. Näheres über diese Best. vgl. Original. (Chem.-Ztg. **34**. 1021—23. 27/9. Basel.) RÜHLE.

H. Marcelet und Frau Marcelet, *Über das Trocknen des Opiums bei der Bestimmung des Morphins nach dem Verfahren des Codex.* Vff. haben beobachtet, daß ein Opium, welches nach der Vorschrift des Codex vor der Best. des Morphingehaltes bei 60° getrocknet wurde, den größten Teil seines Wassergehaltes in den ersten 12 Stdn. verlor, von der 60. Stde. ab nur noch sehr wenig an Gewicht abnahm, aber erst nach 122 Stdn. Gewichtskonstanz zeigte. Zur Morphinbest. sollte demnach ein bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Opium verwendet werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**. 446—48. August. Nizza.) DÜSTERBEHN.

A. Goris und A. Wirth, *Über das Brechnußextrakt und die Vereinheitlichung der analytischen Methoden.* Die Brüsseler Konvention hat den Alkaloidgehalt des Brechnußextraktes auf 16% festgesetzt, den einzelnen Pharmakopöen aber die Wahl der Bestimmungsmethode überlassen. Vff. legen dar, daß es mit der Aufstellung eines einheitlichen Alkaloidgehaltes allein nicht getan sei, sondern auch eine einheitliche, genau ausgearbeitete Methode vorgeschrieben werden müsse. Das vom französischen Codex vorgeschriebene titrimetrische Verf. liefert, wie Vff. zeigen, bis zu 8% niedrigere Resultate, als das gravimetrische Verf. der belgischen Pharmakopöe. Vf. geben dem letzteren den Vorzug, weil es rascher auszuführen ist, einfacher ist und ein vollkommen weißes, in $\frac{1}{10}$ -n.-H₂SO₄ völlig l. Prod. liefert. Möglicherweise ist im Brechnußextrakt noch ein drittes Alkaloid enthalten, welches ein höheres Mol.-Gew. als das Brucin besitzt und eine Erhöhung des bei der Titration der Strychnosalkaloide gebräuchlichen Koeffizienten 0,0364 um 7—8% rechtfertigen würde. — Im Anschluß hieran machen Vff. auf die Differenzen aufmerksam, welche sich zwischen der SYDENHAMSchen *Opiumtinktur* des Codex und der

belgischen Pharmakopöe infolge ihrer verschiedenen Darstellungsweise ergeben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 515—20. Sept. Vortrag auf dem Intern. Kongreß zu Brüssel im Sept. 1910.)

DÜSTERBEHN.

Georg Grasser, *Bestimmung freier Säure im Chromleder*. 20—30 g fein zerschnittenes Leder werden mit 30—40 ccm n. HCl oder n. H₂SO₄ im Erlenmeyerkolben am Rückflußkühler auf freier Flamme erhitzt, bis Lsg. entstanden ist (½ Stde.). Nach dem Abkühlen wird Methylorange und so viel n. NaOH, als der zugesetzten Menge S. entspricht, zugefügt. Ist im Leder freie S. vorhanden gewesen, so wird weiter bis zum Farbumschlag titriert. Durch das Aufschließen des Chromleders in Ggw. von S. werden Chromsäure und Chromate zu Chromsalzen reduziert und unl. Chromsalze in l. Salze übergeführt, so daß die erhaltene Lsg. zur Best. des Gesamtchroms dienen kann. Das Verf. ist für die Praxis hinreichend genau. (Collegium 1910. 381—82. 24/9. [5/9.] Graz. Chem. Lab. der Lederfabrik FRANZ RIECKH Söhne.)

RÜHLE.

Ernest Hercod und Thomas Maben, *Die Prüfung von Pepsin*. Vf. geben einen Überblick über die von den verschiedenen Arzneibüchern vorgeschriebenen Verff. zur Prüfung des Pepsins, besprechen die neueren Arbeiten über Pepsin und schlagen schließlich als internationale Norm u. Prüfungsmethode die folgende vor: Man treibe koaguliertes Eiereiweiß (erhalten durch 10 Minuten währendes Kochen frischer Eier) durch Sieb Nr. 40 und presse es, zur Beseitigung überschüssiger Feuchtigkeit, zwischen zwei Lagen Filtrierpapier; von dem so zubereiteten Eiweiß bringe man 10 g in ein 200 ccm fassendes Kölbchen, in dem sich 100 ccm vorher auf 52° erwärmten W., 0,25 g (wasserfreier) HCl und 5 ccm einer 0,1%ig. Pepsinlsg. befinden, tauche das Kölbchen in ein auf 52° temperiertes Wasserbad u. belasse es darin 2 Stdn. lang, während welcher Zeit man aller 15 Min. mit einem Glasstabe sachte umrührt. Nach Ablauf von 2 Stdn. soll sich das Eiweiß zu einer opalisierenden Fl. gelöst haben. (The Chemist and Druggist 77. 371—73. 3/9. Brüssel. Internat. Kongreß für Pharmaz.)

HELLE.

Technische Chemie.

P. de Sornay, *Dichten von Lösungen reicher Superphosphate*. Vf. hat die Herst. von Lsgg. reicher Superphosphate zu Klärungszwecken (S. 694) untersucht und D. und Zus. dieser Lsgg. bestimmt. Die Resultate werden zu einer Tabelle zusammengestellt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 28. 147—49. Juli. August. Mauritius. Agronom. Stat.)

FRANZ.

Franz Russ, *Technologie der Aluminiumverbindungen*. Vortrag vor dem Verein österr. Chemiker über Fortschritte auf diesem Gebiet. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 13. 222—27. 15/4. [9/9.*] Wien.)

BLOCH.

Julius Grünwald, *Die Versteifung naßgemahlener Emails durch Stellmittel*. Zusammenfassende Besprechung empfehlenswerter „Stellmittel“ (Stoffe, die dem Email nur zur Erzielung einer bestimmten Dickflüssigkeit zugesetzt werden). (Sprechsaal 43. 594—96. 6/10.; Keram. Rundschau 1910. 358. Lafeschotte [Doubs].)

GROSCHUFF.

P. A. Yoder und W. G. Taggart, *Über das Vorkommen von Formaldehyd in Zuckerfabrikserzeugnissen*. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 20. 208 bis 214. — C. 1910. II. 694.)

FRANZ.

J. Weisberg, *Wie kann man die scheinbaren Reinheiten aller Zuckerfabrikprodukte während der Fabrikation vom Diffusionsaft bis zur Melasse exakt miteinander vergleichen?* Ergänzungen zu S. 694. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **28**. 132—36. Juli. August.) FRANZ.

A. J.-L. Juten, *Studien über Diffusion, Wanderung einiger Bestandteile*. Vf. hat den Gang der Polarisation, D., S., Trockensubstanz, Sulfatase und der verschiedenen Stickstoffarten in der Diffusionsbatterie bestimmt. Die erhaltenen Resultate bestätigen die Feststellungen anderer Autoren. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **28**. 137—39. Juli. August.) FRANZ.

L. Naudet, *Die unbekanntenen Verluste bei der Diffusion und die Übereinstimmungstabellen*. Vf. weist die Kritik PELLETS (S. 694) zurück. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **28**. 140—43. Juli. August.) FRANZ.

Nathan Lévy und W. Lima, *Klärung der Zuckerrohrsaftes*. Um die zur Klärung eines Saftes nötige Kalkmenge zu finden, versetzt man 1 l Saft mit 3 g Kalk, filtriert und titriert den Überschub an CaO mit H_2SO_4 zurück. Der CaO-Gehalt des technischen Kalkes muß vorher durch Titration ermittelt werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **28**. 194—95. Sept.) PINNER.

A. Wločka, *Der Spelzenghalt einer Anzahl Gersten der Ernte 1909 aus der Provinz Sachsen, Anhalt und Thüringen*. Bei 40 untersuchten Gersten zeigte sich ein Mindestgehalt von 7,51%, ein Höchstgehalt von 9,35% Spelzen. Der Spelzenghalt ist eine Eigenschaft der Gerstensorte, außerdem ist im allgemeinen ein Fallen des Spelzengehaltes bei steigendem 1000-Korngewicht zu konstatieren, alle Faktoren, die das Korngewicht erhöhen, erniedrigen also den prozentualen Spelzenghalt. — Das Malz wies gegenüber der Gerste eine Zunahme des Spelzengehaltes um etwa $\frac{1}{2}$ —1% auf (bedingt durch den Mälzungsschwand, da die Spelzen von Gerste und Malz nur unbedeutende Unterschiede aufweisen). Hiernach sind als Braugersten spelzenarme Sorten mit vollem, schwerem Korn erwünscht. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 473—76. 17/9. Erfurt. Betriebslab. d. Malzfabrik FRITZ WOLFF.) PINNER.

L. Meunier und Maury, *Die Emulsion der Fette*. (Vgl. MEUNIER, S. 358.) Vf. untersuchten den Einfluß der Oberflächenspannung auf die Bildung von Fett-emulsionen, indem sie gleiche Mengen verschiedener Fettstoffe in W. oder eine wss. Lsg. fließen ließen und die sich bildenden Fetttropfchen zählten. Die Zahl der Tropfchen ist bei gleicher Temp. umgekehrt proportional der Oberflächenspannung; mit wachsender Temp. nimmt jedoch nicht nur die Oberflächenspannung, sondern auch die Tropfenzahl ab. Zusatz von Mineralsalzen vermindert die Oberflächenspannung und begünstigt die B. von Emulsionen, und zwar um so mehr, je konzentrierter die Salzlsg. ist; dabei wirken alkal. Lsgg. weit stärker als die von Alkalisulfocinaten und diese wieder stärker als die von H_2SO_4 oder sulfonierten aromatischen Verbb. — Kolloide und feine Emulsionen begünstigen ebenfalls die B. der Fett-emulsionen, namentlich wenn ihre Oberflächenspannung gegen die intergranuläre Fl. kleiner ist als die des Fettes.

Emulsion von Fetten in Seifenlösungen. Bei Alkaliüberschub hängt die Menge Alkali, welche das Maximum an emulsiven Eigenschaften gibt, von der Verdünnung der Emulsion ab; sie vergrößert sich, wenn die Wassermenge steigt. Um bei Überschub an S. in der Seife das Maximum der Emulsion zu erreichen, muß die Seife in möglichst wenig W. gel. werden; die Verdünnung ist nach Herst. der Emulsion

auszuführen. Zusatz von Salzen, welche Kolloide koagulieren, zerstört auch die Emulsion des Fettes in der Seifenlsg. Bei den neutralen Seifen kommt zu der emulsiven Wrkg. des Kolloids die sehr mächtige emulsive Wrkg. des Alkalis, welches sich infolge Hydrolyse bildet. Kaliseifen haben stärkere emulsive Eigenschaften als Natronseifen. Seifen, welche von Glycerin befreit sind, emulsionieren besser.

Sehr stabile Emulsionen von Fett in Wasser erhält man, indem man das Fett in mit W. mischbaren Lösungsmitteln löst und dann mit W. zusammenbringt. — Zuletzt wird die Rolle der Fermente bei der B. von Emulsionen besprochen. (Collegium 1910. 277—84. 23/7. 285—87. 30/7. [14/5.*]) GROSCHUFF.

F. W. Dafert und R. Miklauz, *Notiz über antike Glasspiegel*. Die Vff. haben einen Glasspiegel aus dem 2. oder 3. Jahrhundert n. Chr. untersucht, der in einem der römischen Gräber in Laibach gefunden wurde. Der Rahmen und das Rückenteil des Spiegels bestehen aus Blei, das unter dem Einflusse des CO₂-haltigen W. oberflächlich in eine sehr harte Schicht von basischem Bleicarbonat verwandelt worden ist. Hinter dem Glase befinden sich 3 Schichten: eine Schicht vom Aussehen eines Überzuges aus altem Harz; 2. Metallfolie; 3. eine schmutzigweiße Schicht, auf welche der bleierne Rückenteil folgt. Die Unters. ergab, daß die erste Schicht aus Bleiresinat, die 2. aus Mennige und die 3. aus basischem Bleicarbonat besteht. Der Spiegel ist demnach durch Aufkleben einer Bleifolie auf dünnes Glas hergestellt worden. Als Klebemittel diente vermutlich ein Balsam, der verharzte und sich chemisch mit dem Blei verband, wobei dieses in Mennige überging. (Monatshefte f. Chemie 31. 781—84. 7/9. [2/6.]) BLOCH.

Eug. Grandmougin, *Zur Kenntnis der Farblacke auf der Faser*. Angesichts der Tatsache, daß von den verschiedenen Färbetheorien keine voll befriedigt und keine die Technik der Färberei beeinflußt hat, weist Vf. darauf hin, daß es rationeller ist, weniger allgemein gestellte färbereichemische Probleme zu bearbeiten. — Für den spektralanalytischen Nachweis von Farbstoffen sind unter anderem die auf der Faser erzeugten *Farblacke* von Wichtigkeit. Die einfachen Lacke (Küpenfarben, auf der Faser erzeugte Naphtholfarben, Oxydations- und Kondensationsfarben) sind durch geeignete Lösungsmittel abziehbar und lassen sich in der Lsg. am besten spektralanalytisch nachweisen. Die Lacke, die unter Zuhilfenahme von Metallsalzen entstehen, also mit sogenannten Beizenfarbstoffen erzeugt werden, unterscheiden sich in 2 Hauptgruppen: 1. solche, in denen der Farbstoff nach geeigneter Behandlung als solcher isoliert werden kann, z. B. Alizarin, dessen roter Lack durch mäßig konz. w. S. zerstört wird; 2. Farblacke, aus denen der Farbstoff durch SS. etc. nicht regenerierbar ist und wahrscheinlich als komplexes Metallsalz gebunden ist. Hierher gehören vor allem die Chromfarbstoffe, die entweder direkt auf Chrombeize fixiert werden oder sauer aufgefärbt und dann mit Dichromat entwickelt werden. Diese B. von Komplexsalzen kommt außer dem Cr wahrscheinlich auch anderen Metallen (Cu, Co, Ni, Al) zu. In der durch Abziehen dargestellten Lsg. erhält man nicht das Spektrum des Farbstoffs selbst, sondern das seines Chromlacks, das ganz verschieden und oft erheblich schärfer ist. (Chem.-Ztg. 34. 990—91. 20/9. Prag. Lab. von FORMANEK.) HÖHN.

A. Dulitz, *Denitrirung von Nitrocellulosefäden bei der Herstellung von Kunstseide*. Die Bedingungen für Erzielung eines möglichst gleichmäßigen Denitrirungsprod. werden kurz besprochen. Die vielfach empfohlenen Zusätze zur Kollodiummasse, die die Viscosität vermindern und Ersparnis an Lösungsmittel ermöglichen sollen, wirken hindernd auf die gleichmäßige Durchdenitrirung. Zusätze von SS.

zum Kollodium, sowie Verwendung nicht ganz entsäuerter Nitrocellulose scheinen bei der Denitrirung die B. von Oxycellulosen zu fördern. — Völlig durchdenitrierte, festgefügte Kunstseide wird von frischer, ungebrauchter Calcium- oder Natriumsulfhydratlauge selbst bei 40° nur ganz wenig angegriffen, sehr erheblich dagegen, wenn sie in gebrauchte Denitrierbäder eingehängt wird. Anscheinend bewirkt die bei der Denitrirung aus der Nitrocellulose austretende NO₂-Gruppe indirekt Oxydation der Cellulose. Da eine durch Oxydation mit HNO₃ dargestellte Oxycellulose in sd. NH₃ völlig l. ist, wird auch das bei der Denitrirung mit Sulfhydraten stets mitentstehende NH₃ teilweise Lsg. der Oxycellulose bewirken, so daß je nach Menge der gebildeten Oxycellulose und Dauer des Verweilens in den Bädern die Festigkeit der Kunstseide leidet. (Chem.-Ztg. 34. 989—90. 20/9.) HÖHN.

W. Bertelsmann, *Ein neueres Verfahren zur Reinigung des Leuchtgases*. Vf. erläutert an der Hand von Abbildungen das Verf. von BURKHEISER (DRP. 212209; C. 1909. II. 488, u. Zusatzpatente), das in der Vereinigung der Schwefelreinigung mit der Ammoniakwäsche und der Gaswasseraufbereitung gipfelt und den Ersatz der H₂SO₄ zur Ammoniumsulfaterzeugung durch den im Gas enthaltenen Schwefel bezweckt. Die Phasen des Verf. sind 1. die Absorption des H₂S durch Eisenoxydhydrat, 2. die Wiederbelebung der gesättigten Reinigungsmasse unter B. von SO₂, 3. die Bindung des SO₂ durch Ammoniumsulfid als Disulfid, 4. die Bindung des NH₃ durch Ammoniumdisulfidlg. als Ammoniumsulfid, 5. die Oxydation des Ammoniumsulfids zu Sulfat. (Chem.-Ztg. 34. 986—89. 20/9.) HÖHN.

B. Kohnstein, *Zur Prüfung der Riemen*. (Vortrag in der Generalversammlung des Vereins österreichischer Treibriemenfabrikanten am 10/6. 1910.) Es werden die Fragen, wodurch die Dehnbarkeit eines Riemens bedingt ist, und wie sie herabgemindert werden kann, erörtert. Bedingt wird sie durch Geschlecht, Abstammung, Gattung, Herkunft, Ernährung und Alter des Tieres, ferner durch die Art der Vorrichtung der Haut zum Gerbvorgang, durch diesen selbst und die Zurichtung des Leders. Durch geeignete Verss. hat Vf. nachgewiesen, daß Zerreißfestigkeit und Dehnungsvermögen wachsen, wenn ein ungefettetes Leder mit Fettstoffen getränkt wird, und daß sich umgekehrt beim Entfetten eines Leders die Werte für diese beiden Eigenschaften zugleich mit der Elastizität des Riemens vermindern. (Collegium 1910. 287—92. 30/7.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 227431 vom 28/11. 1909. [21/10. 1910].

Heinrich Putz, Passau, *Verfahren zur Reinigung von Graphit oder Erzen, welche mittels eines Schwimnverfahrens unter gleichzeitiger Anwendung von Wasser, Mineralöl und Gasen ausgeschieden wurden*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der erste unreine Abhub auf einer Wasserfläche mit reinem, unter starkem Druck mit Luft gesättigtem W. überbraust u. somit durchgemischt wird.

Kl. 8m. Nr. 227434 vom 23/3. 1909. [20/10. 1910].

Carl Ernst Sachse, Elberfeld, *Verfahren zur Regenerierung der zur Seidenbeschwerung gebrauchten Natriumphosphatbäder*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das in den Bädern enthaltene Zinn durch Ansäuern, darauffolgendes Erhitzen und nach der Abkühlung erfolgendes Neutralisieren mit Kalkmilch oder

den Hydroxyden des Strontiums, Bariums, Magnesiums oder Zinks aus dem Bade ausgefällt und in bekannter Weise abgetrennt wird.

Kl. 12i. Nr. 227377 vom 29/11. 1908. [17/10. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Nitraten und Schwefelsäure in ununterbrochenem Arbeitsgang*. Es wurde gefunden, daß sich eine kontinuierliche Salpetersäuregewinnung aus Nitraten und Schwefelsäure mit der Möglichkeit der gleichzeitigen Gewinnung von Destillaten verschiedener Konzentration in technisch ausgezeichneter Weise ausführen läßt, wenn man das Reaktionsgemisch durch ein System aufeinanderfolgender, zweckmäßig einzeln heizbarer Destillationsräume hindurchführt und es dabei mechanisch in Bewegung erhält. Diese Bewegung, welche am einfachsten durch Rühren bewirkt wird, muß derart geschehen, daß die M. stets gleichmäßig durchgearbeitet wird behufs Erzielung eines homogenen Kammer- oder Gefäßinhalts u. einer Erleichterung der Dest. Sie ist für den ersten Destillationsraum unerlässlich, aber auch für die folgenden Räume zweckmäßig. Es wird hierdurch außer der Ermöglichung der kontinuierlichen Arbeitsweise der weitere Vorteil erreicht, daß auch die Zeitdauer der Dest. wesentlich gekürzt wird, und ein Übersäumen der Kessel, wie eine Verstopfung der Abzugsröhren und Kondensationsapparate nicht eintreten kann. Man hält die Temp. bei den einzelnen Kesseln z. B. auf 110—120°, 150—170°, 220—250°, 260—280°, bezw. 280 bis etwa 300°, wobei der erste Kessel gleich etwa 60% der gesamten S. in Form einer Salpetersäure von 96—97% liefert, während der zweite Kessel eine Salpetersäure von etwa 88—90%, der dritte Kessel eine Salpetersäure von etwa 60%, der vierte Kessel eine Salpetersäure von etwa 15%, der fünfte Kessel eine Salpetersäure von etwa 2—5% ergibt. Aus dem letzten Kessel fließt salpeterfreies, marktfähiges Bisulfat ab.

Kl. 12i. Nr. 227490 vom 26/5. 1909. [22/10. 1910].

Oscar Bender, Potsdam, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffoxyden durch Verbrennung von Stickstoff in einem Generator*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß im Generator erzeugtes Misch- oder Wassergas unmittelbar über der Kohlschicht durch Zuführung von Sauerstoff oder eines Stickstoff-Sauerstoffgemisches im Überschuß zur Verbrennung gebracht wird. Die Reaktionsgase werden alsdann in bekannter Weise plötzlich abgekühlt, das sich hierbei bildende Kondenswasser abgeschieden und die stickoxydhaltigen Reaktionsgase weiter behandelt. Nach dem Verf. werden bei ununterbrochenem Betriebe Ausbeuten von 15—20 g Stickoxyd pro Kubikmeter Reaktionsgas, entsprechend 31—42 g Salpetersäure, erhalten.

Kl. 12k. Nr. 227320 vom 22/12. 1908. [20/10. 1910].

Hermann Mehner, Velten i. M., *Verfahren zur Bindung von Stickstoff und anderen gasförmigen Körpern durch Alkali- oder Erdalkalimetalle*. Das Verf. ist gekennzeichnet durch die Umsetzung der alkal. Ausgangsmaterialien in die Endprodd. in zwei aufeinander folgenden Prozessen, von denen der eine in einer Freisetzung von Alkali-, bezw. Erdalkalimetall unter Verwendung von glutflüssigen Massen zur Deckung der Reaktionswärme und der andere in der Bindung des freigesetzten Metalls, abseits von dem glutflüssigen Wärmeträger, besteht. Durch diese Trennung der Prozesse wird es auch möglich, im Falle der Bindung des Stickstoffs an Metall und Kohle, d. h. bei der Herst. von Cyanverbb. für den Prozeß der Freisetzung des Metalls, eine minderwertige Kohle zu benutzen und eine höherwertige nur für den Prozeß der Bindung an Stickstoff anzuwenden, wodurch ein

besonders ökonomischer Betrieb erzielt wird. Die Durchführung der beiden Teilprozesse abseits voneinander kann sowohl in getrennten Öfen als auch in ein und demselben Ofen in nebeneinander liegenden Räumen erfolgen, wobei die Abgrenzung der Reaktionsräume gegeneinander durch die freie Oberfläche des glutflüssigen Heizmaterials bewirkt werden kann.

Kl. 12_m. Nr. 227096 vom 12/7. 1907. [22/10. 1910].

Adolf Clemm, Mannheim, *Verfahren zur Verarbeitung von Chlorbarium und Chlorstrontium auf Chlor und die entsprechenden Hydroxyde*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Lsg. der Chloride der fraktionierten *Elektrolyse* derart unterwirft, daß die elektrolytische Zers. unter ständiger Ableitung des sich entwickelnden *Chlors* nur bis zu dem Punkt getrieben wird, bei dem die Sättigung der Chloridlsg. mit dem betreffenden Hydroxyd annähernd erreicht ist, worauf man die abgezogene Lsg. stark abkühlt und den aus ihr auskrystallisierenden Teil des Hydroxyds durch Abschleudern und Waschen in reinem Zustand gewinnt. Da die Löslichkeit der Hydroxyde des Bariums und Strontiums in der Wärme erheblich größer ist als in der Kälte, so empfiehlt es sich, während der Elektrolyse die Kathodenflüssigkeit wie bei der Elektrolyse der Alkalien zu erwärmen, weil man in diesem Falle die Zers. etwas weiter treiben kann. Man kann das Verf. zur Gewinnung von Chlorgas und *Barium-*, bezw. *Strontiumhydroxyd* in der Weise abändern, daß man Alkalichloride zu Hilfe nimmt und das Chlor gewissermaßen aus dem Alkalichlorid gewinnt und dann dem Elektrolyten Erdalkalichlorid zufügt.

Kl. 12_n. Nr. 227389 vom 13/10. 1909. [19/10. 1910].

Hans Hof und **Bruno Rinck**, Wansleben a. See, *Verfahren zur Extraktion von in Oxyd- oder Sulfatform vorliegendem Blei aus unreinen Produkten*. Zur Gewinnung von Bleiverbb. aus unreinen Prodd., z. B. unreinen Bleiglätten, Bleiaschen, bleihaltigen Flugstauben u. dgl., werden diese in der Siedehitze mit konz. Erdalkalichloridlauge, besonders Chlormagnesiumendlauge, extrahiert. Bleioxyd löst sich in konz. Chlormagnesiumlauge unter B. eines Doppelchlorids $2\text{MgCl}_2, \text{PbCl}_2$, das sich beim Erkalten der Laugen abscheidet, während das bei der Rk. auftretende Magnesiumhydroxyd mit dem Überschuß von Chlormagnesium Magnesiumoxychlorid bildet. Bleisulfat setzt sich mit konz. Chlormagnesiumlauge in der Siedehitze zu dem gleichen Bleimagnesiumdoppelchlorid um und läßt das bei der Umsetzung auftretende *Magnesiumsulfat* als Bühnensalz ausfallen, welches aus den Löserückständen durch h. W. leicht extrahiert werden kann. Wendet man die Extraktion mit konz. Chlormagnesiumlauge auf die Bleikammerschlämme der Schwefelsäurefabrikation an, so kann man das in diesen enthaltene *Selen* quantitativ in dem Löserückstand anreichern und aus diesem nach bekannten Methoden leicht bleifrei gewinnen.

Kl. 12_n. Nr. 227491 vom 22/5. 1909. [21/10. 1910].

Chemische Fabrik von Heyden Akt.-Ges., Radebeul b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von Mangansuperoxyd, Chromdioxyd oder Bleidioxyd in haltbarer, kolloidaler Form enthaltenden Präparaten*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man in Ggw. von Gummiarten, insbesondere von Gummi arabicum, oder von Stärke, wss. Lsgg. von *Permanganaten*, *Manganaten* oder *Bichromaten* reduziert oder eine wss. Lsg. eines Bleisalzes oxydiert und gegebenenfalls aus den so erhaltenen Lsgg. feste Prodd. durch Eindunsten oder Fällen mittels indifferenten, wasserlöslicher Fällungsmittel, wie A., gewinnt.

Kl. 12o. Nr. 227176 vom 1/9. 1909. [17/10. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Octendion und seinen Homologen. Es wurde gefunden, daß die gemäß Pat. 222 551 (S. 120) erhältlichen *Methylenketone* beim Erhitzen oder längeren Stehen *Octendion* oder seine Homologen liefern. Man kann diese auch dadurch erhalten, daß man die gemäß Pat. 227 177 (nachstehend) erhältlichen *Octadionole* mit wasserentziehenden Mitteln behandelt. — *Octendion*, aus *Methylenacetone* durch Erhitzen unter Rückfluß, ist ein farbloses, dünnes Öl von angenehmem Geruch, $K_{p.21}$ 75—76°; in W. wl.; entfärbt Permanganat augenblicklich. Sein Semicarbazon, F. 199°, ist in h. A. wl. — *Dimethyloctendion*, $CH_3 < \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH_2 \end{matrix}$, aus

Methylenäthylmethylketone, ist ein dünnes, farbloses, stark lichtbrechendes Öl von pinenartigem Geruch, $K_{p.17}$ 83—85°; mit W. nicht mischbar. Das Semicarbazon schm. bei 183° und ist in A. zwl. Bei sehr langsamer Dest. unter Atmosphärendruck ($K_{p.}$ 187—194°) entpolymerisiert das *Dimethyloctendion* sich, indem es quantitativ in *Methylenäthylmethylketone* vom $K_{p.}$ 96—98° zurückverwandelt wird. Die neuen Körper sollen zur Herst. von pharmazeutischen Präparaten oder anderen technisch wichtigen Körpern Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 227177 vom 1/9. 1909. [17/10. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Octadionol und seinen Homologen. Das Verf. besteht darin, daß man *Methylenketone* (Pat. 222 551; S. 120) mit gelinde wirkenden alkalischen Agenzien, wie kohlen-sauren Alkalien, Borax, phosphorsaurem Natrium behandelt oder mit W. mit oder ohne Zusatz von S., wie Ameisensäure, erhitzt. Man kann *Octadionol* u. seine Homologen auch so darstellen, daß man an die gemäß Patent 227 176 (vorstehend) erhältlichen *Octendione* W. anlagert. So vereinigen z. B. 2 Mol. *Methylenäthylmethylketone*, unter gleichzeitiger Aufnahme von W., miteinander zu dem gesättigten *Dimethyloctadionol*, $CH_2 < \begin{matrix} CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2(OH) \end{matrix}$. Dieses ist auch

aus *Dimethyloctendion* durch Kochen mit W. oder durch Schütteln mit 2% ig. wss. Ameisensäure oder mit 25% ig. Schwefelsäure erhältlich. Es ist ein farbloses Öl, $K_{p.16}$ 145,5°, $K_{p.18}$ 148°, $K_{p.760}$ 264—268°; mit W. mischbar. Das Semicarbazon schm. bei 209—210°; in A. wl. — Aus *Methylenacetone* entsteht neben *Ketobutanol*,

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$, $K_{p.23}$ 84—85°, das *Octadionol*, $CH_2 < \begin{matrix} CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \\ CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \end{matrix}$, ein farbloses Öl, $K_{p.22}$ 142—143°. Die neuen Körper sollen zur Herst. von pharmazeutischen Präparaten oder anderen technisch wichtigen Körpern Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 227178 vom 1/4. 1909. [17/10. 1910].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 2/9. 1905 ist anerkannt.)

Joachim Hausman, Câmpina, und Stanislaw Pilat, Ploesti, Rumänien, Verfahren zur Darstellung aromatischer Kohlenwasserstoffe durch Einleiten von Erdöl oder Erdölfractionen in Dampfform in erhitzte Röhren über Kontaktsubstanzen. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß als katalytisch wirksame Kontaktsubstanzen Metalloxyde, -superoxyde und -salze, wie z. B. Eisenoxyd, Bleioxyd, Ceriumoxyd, Mangansuperoxyd, Eisensulfat, Calciummanganit u. dgl. verwendet werden, welche imstande sind, den Sauerstoff der in das Reaktionsrohr eingeblasenen Luft den Erdölkohlenwasserstoffen zuzuführen und die Verwendung von Wasserdampf überflüssig machen.

Kl. 12 p. Nr. 227321 vom 4/11. 1909. [19/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 225457 vom 10/6. 1909; C. 1910. II. 931.)

Alfred Einhorn, München, *Verfahren zur Darstellung von C-C-Dialkylbarbitursäuren*. Es wurde gefunden, daß die Umsetzung von *Oxalylchlorid* mit *Dialkylmalonamiden* auch dann zu C-C-Dialkylbarbitursäuren führt, wenn man jene Verbb. in einem gegen Oxalylchlorid indifferenten Verdünnungsmittel, ohne zu erwärmen, z. B. in Ggw., bezw. in Lösung von Essigsäureanhydrid, längere Zeit aufeinander einwirken läßt. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Darst. von *Diäthylbarbitursäure*.

Kl. 12 p. Nr. 227322 vom 31/1. 1909. [19/10. 1910].

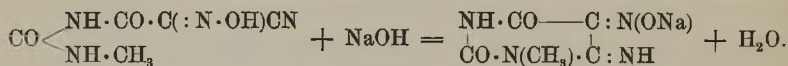
Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung von wasserlöslichen Cer-Proteinverbindungen*. *Proteine*, wie Albumine, Albumosen, bilden mit Cer swl. Verbb., in denen das Cer molekular gebunden ist. Unterwirft man solche Verbb. einer Behandlung mit *Albumoselsgg.*, so entstehen in W. ll. Cerverbb., die therapeutische Verwendung finden sollen.

Kl. 12 p. Nr. 227323 vom 11/4. 1909. [19/10. 1910].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von indophenolartigen Oxydationsprodukten und deren Leukoderivaten aus Carbazol, N-Alkyl- oder N-Arylcarbazolen*. Es wurde gefunden, daß man zu den gemäß Patent 224951 (C. 1910. II. 699) erhältlichen *indophenolartigen* Körpern gelangen kann, wenn man *p-Aminophenol* oder seine Homologen und Substitutionsprodd. in geeigneten Lösungsmitteln mit *Carbazol*, bezw. N-Alkyl- oder N-Arylcarbazolen in stark schwefelsaurer Lsg. in molekularen Mengen zusammen oxydiert. Die so dargestellten Indophenole liefern bei der Behandlung mit den üblichen Schwefelungsmitteln sehr wertvolle blaue Baumwollfarbstoffe.

Kl. 12 p. Nr. 227390 vom 28/2. 1909. [19/10. 1910].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von 4-Imino-5-isonitroso-2,6-dioxypyrimidin und dessen 3-Alkylderivaten*. Das Verf. besteht darin, daß man *Cyanacetylharnstoff* oder seine Alkylderivate durch salpetrige S. in die Isonitroso-derivate umwandelt und diese durch Behandeln mit alkal. Mitteln in Pyrimidin-derivate umwandelt:



Isonitrosocyanacetylmethylharnstoff bildet weiße Krystalle, F. 218° unter Zers.); in h. W. u. in h. A. l. — *Isonitrosocyanacetylharnstoff* besteht aus glänzend weißen Krystallen, schm. bei 220° unter Zers. und Gasentw. Trägt man den Isonitrosokörper in 30%ig. Natronlauge ein, so bildet sich eine Lsg., aus der beim Erwärmen sich sofort ein orangegelber Nd. abscheidet, der beim Ansäuern mit Essigsäure das *Isonitrosoiminodioxypyrimidin* in den charakteristischen roten Krystallen liefert.

Kl. 12 q. Nr. 227324 vom 14/12. 1909. [20/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 224982 vom 20/7. 1909; C. 1910. II. 702.)

Fritz Ullmann, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von N-Alkyl- und N-Arylarylsulfaminoanthrachinonen*. Es hat sich gezeigt, daß Halogenanthrachinone auch mit Derivaten der *Arylsulfamide* von der allgemeinen Formel: R·NH·SO₂·Aryl (R = Alkyl oder Aryl) reagieren. Die Umsetzung wird auch hier zweckmäßig unter Verwendung eines Katalysators u. in Ggw. von salzsäurebindenden Mitteln bewirkt. Unter Verwendung von *p-Toluolsulfamid* z. B. entsteht aus *α-Chloranthrachinon*

das *1-p-Toluolsulfophenylaminoanthrachinon*, glänzende, gelbliche Krystalle (aus Eg.) F. 193^o; swl. in h. A., unl. in Ä. *p-Toluolsulfomethylamid* liefert *1-p-Toluolsulfomethylaminoanthrachinon*, schwach gefärbte Nadeln (aus Eg.) F. 192^o; wl. in A.; gibt mit konz. Schwefelsäure *1-Methylaminoanthrachinon*.

Kl. 12q. Nr. 227391 vom 12/11. 1909. [20/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 224435 vom 14/4. 1909; früheres Zus.-Pat.: 224864; C. 1910. II. 701.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von leicht löslichen Verbindungen des salicylsauren Quecksilberoxyds. Es wurde gefunden, daß nicht nur die gegen Lackmus neutral reagierenden stickstoffhaltigen Körper, wie Säureamide, Harnstoffe, Urethane, Eiweiß etc., sondern auch solche Derivate, die stärker sauren Charakter zeigen, d. h. auf Lackmus mehr oder weniger stark sauer reagieren, befähigt sind, mit den Quecksilbersalicylalkalisalzen beständige Körper zu geben, die neutrale Verbb. darstellen und beim Einleiten von Kohlensäure verhältnismäßig beständig sind. Hierdurch wird eine größere Haltbarkeit und auch eine günstigere therapeutische Wrkg. erzielt. Derartige Verbb. können in ihrer Konstitution die größte Abweichung zeigen; nur müssen sie eine Imidgruppe neben Resten, die eine Säurenatur bedingen, enthalten. Zu dieser Körperklasse sind Säureimide, Barbitursäuren, Parabansäure, andere Säureureide und deren Derivate zu zählen. Sie zeigen gegen Lackmus mehr oder weniger stark saure Rk. und bilden alkal. reagierende Salze. Die Quecksilberverbb. können in der Weise erhalten werden, daß man das Quecksilbersalicylat als Alkalisalz mit den stickstoffhaltigen Derivaten zusammenbringt oder das freie Salicylat mit den entsprechenden Alkalisalzen reagieren läßt, oder aber das Gemisch des Hydrargyrum salicylicum und der Stickstoffverbb. mit Alkalien behandelt.

Kl. 12r. Nr. 227179 vom 3/11. 1909. [18/10. 1910].

Karl Schliemann, Hannover-Linden, Unter Vakuum arbeitende Destillierblase für Pech, Petroleum u. dgl. Der Abfluß des Pechs wird durch eine saugend wirkende flüssige Pechsäule bewirkt. Die Höhe dieser Pechsäule wird durch das in der Blase aufrechterhaltene Vakuum bestimmt, welches sie durch Ansaugen von Pech aus dem Pechkühler herstellt und unterhält. Um Leerhebern der Blase beim Abstellen oder aus sonstiger Ursache erfolgendes Aufhören des Vakuums zu verhüten, wird die Anordnung getroffen, daß das Saugrohr nicht in die Blase selbst, sondern in ein in diese eingebautes offenes Gefäß taucht, das mit dem oberen offenen Ende über den Pechstand hervorragt und am oberen Ende durch ein Steigrohr mit der Blase in Bodennähe in Verb. steht.

Kl. 12r. Nr. 227492 vom 28/7. 1909. [22/10. 1910].

Georg Krojanker, Berlin, Verfahren zur Gewinnung hochbitumenhaltiger Öle aus Steinkohlenteer. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Teer mit geringen Mengen Benzol, zweckmäßig im Verhältnis von einem Gewichtsteil Teer zu 0,9 Gewichtsteilen Benzol, verrührt und aus der von dem Rückstand getrennten Lsg. das Benzol abdestilliert.

Kl. 21r. Nr. 227567 vom 25/4. 1909. [22/10. 1910].

Georg Senftner, Berlin-Friedenau, Verfahren zur Erhöhung der Leuchtkraft des elektrischen Bogenlichts von Kohleelektroden. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Aluminium und Metalloxyd getrennt voneinander im Lichtbogen zur Verdampfung gebracht werden, indem Aluminium der einen und Metalloxyd der anderen Kohleelektrode einverleibt wird, oder ein oder auch beide Bestandteile,

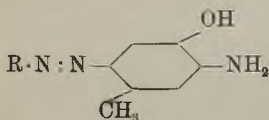
von den Kohlelektroden gesondert, von geeigneter Seite aus dem Lichtbogen auf getrennten Wegen zugeführt werden.

Kl. 21h. Nr. 227397 vom 10/7. 1909. [22/10. 1910].

E. Merck, Darmstadt, *Elektrischer Ofen mit körniger Widerstandsmasse*. Die Widerstandsmasse geht unter Hindurchtreten zwischen den Ringen aus schlecht leitender M. oben in eine horizontale Schicht über, deren Querschnitt sich nach außen in solchem Maße vergrößert, daß unmittelbar am Heizraum noch kein Abnehmen des Widerstands und der Temp. stattfindet, die außen herum liegende Stromzuleitung aber vor Wärme geschützt ist, während die untere Stromzuleitung zu gleichem Zwecke mit der Heizschicht durch eine nach unten am Querschnitt stark zunehmende Schicht der kleinstückigen Widerstandsmasse leitend verbunden ist.

Kl. 22a. Nr. 227197 vom 30/3. 1909. [17/10. 1910].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren o-Oxydisazofarbstoffen*. Nachchromierbare o-Oxydisazofarbstoffe werden in einfacher Weise und vollkommener Reinheit erhalten, indem man *p*-Amino-*m*-oxyazofarbstoffe vom nebenstehenden Typus (R =



Rest einer aromatischen Sulfo- oder Carbonsäure oder eines Substitutionsprod. derselben) diazotiert die erhaltenen Diazoderivate unter geeigneten Bedingungen mit Azofarbstoffkomponenten kuppelt. Die als Ausgangsmaterial dienenden Aminoxyazofarbstoffe sind nach dem Verf. des Pat. 224 024 (C.

1910. II. 522) leicht zugänglich. Sie unterscheiden sich von gewöhnlichen Aminoazofarbstoffen u. auch von den in dem Pat. 201 377 (C. 1908. II. 999) angewendeten, in der Oxygruppe veresterten Aminoazofarbstoffen in charakteristischer Weise durch die zur Aminogruppe in *o*-Stellung befindliche freie Hydroxylgruppe. Sie sind somit als Derivate des *o*-Aminophenols aufzufassen, die in Parastellung zur Aminogruppe einen Azorest enthalten. Diese Farbstoffe können durch Kombination von Diazosulfo- oder Diazocarbonsäuren, bezw. deren Substitutionsprodd. mit *m*-Amino-*p*-kresol in Ggw. von thiosulfosauren Salzen erhalten werden.

Kl. 22b. Nr. 227398 vom 20/3. 1909. [20/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 225232 vom 10/6. 1908; C. 1910. II. 932.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Küpfenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Wie die Aminoanthrachinone selbst, liefern auch die in der Patentschrift 220 580 (C. 1910. I. 1471) beschriebenen Aminoverbb. beim Behandeln mit benzoylierenden Mitteln *Küpfenfarbstoffe* von hervorragender Echtheit.

Kl. 23b. Nr. 227334 vom 28/10. 1909. [21/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 226136 vom 7/1. 1909; C. 1910. II. 1108.)

Julius Tanne, Rozniatow, Galizien, und **Gustav Oberländer**, Berlin, *Verfahren zur Abscheidung von festen Kohlenwasserstoffen, wie Paraffin, Ceresin, bezw. Ozokerit, aus Erdölrückständen und Teeren*. Es wird als Trennungsmittel an Stelle der Benzin-Eisessiglg. eine Benzinlg. einer der Essigsäure homologen niederen Fettsäure, wie z. B. Propionsäure, Buttersäure oder dergl., verwendet, ohne das Verf. sonst irgendwie abzuändern.

Kl. 24e. Nr. 227399 vom 14/3. 1909. [20/10. 1910].

Fritz Dannert, Berlin, *Verfahren zur Carburierung von Wassergas*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man in einer im Gaserzeuger eingebauten Öl-gasretorte Öl-gas erzeugt und dieses in die höher gelegenen Teile der Kohlensäule zur Mischung und Fixierung einführt.

Kl. 26e. Nr. 227274 vom 15/5. 1909. [20/10. 1910].

Franz Ahlen, Düsseldorf, *Verfahren und Vorrichtung zum Sortieren und Löschen des bei der Entgasung von Kohlen gewonnenen Koks*. Der Koks wird in glühendem Zustande auf einer geneigt liegenden Doppelschurre sortiert; hierbei ist eine Schüttelbewegung nicht erforderlich. Die Koksarten werden getrennt abgelöscht.

Kl. 30h. Nr. 227572 vom 11/7. 1907. [21/10. 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 Präparats aus Digitalisblättern*. Es wurde gefunden, daß ein gut haltbares Digitalispräparat von der vollen Wirkung der frischen Droge erhalten werden kann, wenn der alkoh. Auszug der Digitalisblätter erschöpfend mit Ä. behandelt wird. Dadurch werden diejenigen Stoffe entfernt, die den Magen unnötig belästigen u. die Haltbarkeit des Extrakts nachteilig beeinflussen. Mit dem Äthernd. gehen nur ganz geringe Mengen (kaum 5%) an wirksamen Stoffen, die mechanisch mitgerissen werden, verloren. Der vom Nd. getrennte Auszug wird unter Luftleere eingeeengt u. nach Zusatz von 2 Tln. Milchzucker oder eines sonst geeigneten Trägers völlig in Pulverform übergeführt. An Stelle des Äthylalkohols können auch andere AA. oder andere geeignete Lösungsmittel, an Stelle des Äthers Petroläther oder andere geeignete Fällungsmittel verwendet werden. Das so erhaltene Präparat bildet ein graugrünes Pulver, das je nach den ärztlichen Bedürfnissen mit weiteren Mengen Milchzucker auf bestimmte Wirkungsgrade eingestellt werden kann.

Kl. 39b. Nr. 227208 vom 20/6. 1909. [17/10. 1910].

Wilhelm Winter, Berlin, und **Ernst Winkler**, Leipzig-Sellerhausen, *Verfahren zur Herstellung einer zur Verarbeitung auf Grammophonplatten besonders gut brauchbaren Masse*. Das Verf. besteht darin, daß man einer Mischung aus Viscose und Füllmitteln, wie Schwerspat, Infusorienerde o. dgl., Kolophonium oder Asphalt in zerkleinerter Form oder auch Teer zusetzt und das Gemenge in heizbaren Knetmaschinen zu einem homogenen Prod. verarbeitet.

Kl. 39b. Nr. 227344 vom 20/12. 1908. [19/10. 1910.]

Georg Heinrich Friedrich Pape, Hemelingen b/Bremen. *Verfahren zur Herstellung eines zu industriellen Zwecken geeigneten Rohmaterials aus Hochmoortorf*. Es wird Hochmoortorf (Torfmehl, Torfstreu u. dgl.) mit Pulver von Asbest oder asbestähnlichen Substanzen innig durchgearbeitet. Man erhält so ein geschmeidiges, wolliges u. filziges, für zahlreiche Verarbeitungszwecke geeignetes Rohmaterial.

Kl. 40a. Nr. 227209 vom 11/7. 1908. [18/10. 1910].

Hans Mennicke, Rheinau b/Mannheim, *Verfahren zum Verarbeiten, Schmelzen und Verhütten von zinnhaltigen Produkten aller Art, insbesondere des bei der elektrolytischen Entzinnung von Weißblechabfällen erhaltenen Metallschwammes und -schlammes*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die das Zinn in sehr fein verteilter oder schwammiger Form enthaltenden Prod. in Rührschlagwerken oder Kugel-

mühlen beliebiger Art behandelt, bis sie eine feinkörnige, metallisch glänzende und metallisch feste M. bilden, letztere mit Kohle und Soda oder Kohle und den Chloriden des Calciums, Natriums und Kaliums im Tiegel verschmilzt, die hierbei entstandene Schlacke zum Zweck der Gewinnung des in ihr enthaltenen Zinns in h. W. löst, hieraus direkt das Zinn als Oxyd ausfällt oder als Zinnsalz wiedergewinnt.

Kl. 42i. Nr. 227407 vom 8/1. 1909. [20/10. 1910].

Max Arndt, Aachen, *Verfahren und Apparat zur Prüfung von Luft oder anderen Gasen auf gewisse Gasbeimischungen*. Das Verf. besteht darin, daß ein einziger vor seiner Benutzung mit einem oder mehreren Reagenzien präparierter Prüfungskörper, z. B. ein Garnfaden oder ein Band o. dgl., bei seiner Bewegung während der Prüfungszeit in unmittelbare Berührung mit einer in einem Behälter befindlichen Reagensflüssigkeit kommt, welche dem Faden die bekannte Färbung verleiht, die sich entsprechend der jeweiligen Beschaffenheit zu prüfender Gase oder Luft schneller oder langsamer wieder ändert. bezw. wieder verschwindet.

Kl. 49f. Nr. 227416 vom 18/10. 1908. [20/10. 1910].

Heinrich Germann, Zürich, *Lötwasser zum Löten von Aluminium*. Das Lötwasser besteht aus einer filtrierten Lsg. von 2—10 g Chlorkalk in einem Liter Salmiakgeist.

Kl. 53a. Nr. 227380 vom 4/8. 1907. [19/10. 1910].

E. Utescher, Hamburg, *Verfahren der Kaffeinentziehung aus ganzen Kaffeebohnen*. Es werden die rohen, ganzen Kaffeebohnen zuerst mit einer flüchtigen, zellstofferweichenden S., insbesondere mit Essigsäure oder schwefliger S. behandelt, und die so behandelten Kaffeebohnen mit geeigneten Kaffeextraktionsmitteln ausgezogen, worauf die ausgezogenen Kaffeebohnen durch Alkoholextraktion, bezw. durch Dampf von der flüchtigen S. befreit, dann getrocknet u. in bekannter Weise geröstet werden.

Kl. 89k. Nr. 227430 vom 22/5. 1909. [19/10. 1910].

Julius Kantorowicz, Breslau, *Verfahren zur Herstellung von mit kaltem Wasser Kleister bildenden, stark klebenden Substanzen aus Kartoffelflocken u. dgl.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Flocken in an sich für stärkemehlhaltige Stoffe bekannter Weise mit alkal. oder sauer reagierenden Chemikalien, mit Sauerstoff leicht abgebenden Stoffen (z. B. mit Superoxyden), mit Sauerstoff frei machenden Chemikalien (z. B. mit Chlorkalk) oder mit hygroskopischen Stoffen gemischt werden. Als Rohstoffe werden, Trockenprodd. stärkemehlhaltiger Pflanzen und Pflanzenteile verwendet, die in Flockenform durch Trocknen auf über 100° erhitzten Walzen o. dgl. gewonnen sind.

Kl. 89k. Nr. 227606 vom 14/3. 1909. [21/10. 1910].

Administration der Minen von Buchsweiler Akt.-Ges., Buchsweiler, U.-E., *Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke*. Das Verf. zur Herst. l. Stärke durch Behandeln gewöhnlicher Stärke mit Luft in saurer Fl. ist dadurch gekennzeichnet, daß vor oder während des Einblasens der Luft katalytisch wirkende Substanzen, wie Kupfer-, Eisen-, Nickel-, Kobalt- usw. Salze, zugesetzt werden. Je nach der Dauer der Einw. der Reagenzien ist der Löslichkeitsgrad des Endprod. verschieden und somit regelbar; es kann schließlich eine Stärke erhalten werden, welche in warmem W. vollkommen l. ist und sich zur Verwendung in der Textilindustrie, in

Appretur, Schlichterei, Druckerei usw., sowie zur Buntpapierfabrikation vorzüglich eignet. Mit Jod gibt diese Stärke eine blaue Lsg., welche auch nach langen Stehen keinen blauen Nd. absetzt.

Bibliographie.

- Bamberger, M.**, Über die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen. (Wien, Ver. nat. K.) 1910. 8. 60 SS. mit Figuren. Mark 2.
- Béhal, A., et Valeur, A.**, Traité de Chimie Organique d'après les théories modernes. 3. édition, remaniée et augmentée. Volume II. Fascicule 1. Paris 1910. gr. in-8. pg. 1—560 av. figures.
Vol. I. 1908. 1136 pg. av. 43 fig. — Prix de l'ouvrage complet, 2 volumes, Mark 32.
- Bender, T.**, Der praktische Hochofenbetrieb. Halle 1910. gr. 8. VII u. 124 SS. mit 16 Figuren. Mark 5,40.
- Bibliographie der Biochemie u. Biophysik.** Redigiert von **C. Brahm** u. **L. Pineusohn**, herausgegeben von **E. Abderhalden**. (Monatsschrift des internationalen Instituts für Bibliographie der Medizin.) Berlin. gr. 8. — Jahrgang 1: 1910 (12 Nrn.). Mark 12.
- Brettauer, E.**, Beiträge zur Kenntnis der radioaktiven Stoffe. München 1909. 8. 65 SS. mit 2 Figuren.
- Bruner, L.**, Evolution der Materie. Radioaktivität. (Polnisch.) Krakau 1909. 8. 140 SS. Mark 3.
- Chaplet, A., et Roussel, H.**, Le Blanchiment. Chimie et technologie des procédés industriels de blanchement. Paris 1910. 8. 171 pg. av. 9 figures. Mark 2.
- Dennstedt, M.**, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse für wissenschaftliche u. technische Zwecke. 3. Auflage. Hamburg 1910. 139 SS. mit Figuren. Mark 3.
- Drösser, E.**, Die wirtschaftliche und technische Entwicklung der Schwefelsäureindustrie, hauptsächlich Deutschlands. München 1909. 8. 111 SS.
- Duclaux, J.**, Chimie de la Matière vivante. Paris 1910. 12. 290 SS. Mark 3.
- Einecke, G., und Köhler, W.**, Die Eisenerzvorräte des Deutschen Reiches. Berlin (Arch. Lagerst.-Forsch.) 1910. gr. 8. XXII u. 767 SS. mit 16 farbigen Tafeln und 112 figures. Mark 35.
- Eisenerzvorräte der Erde.** — Die Verbreitung und Größe der Eisenerzvorräte der Erde. Berichte für den 11. internationalen Geologenkongreß zu Stockholm in Deutscher, Englischer und Französischer Sprache mit Englischem Auszuge. 2 Bände. Stockholm 1910. 8. 1100 SS. mit 28 Tafeln, 137 Figuren u. Atlas von 43⁸ Karten. Mark 61.
- Emmerich, G. H.**, Lexikon für Photographie u. Reduktionstechnik (Chemigraphie, Heliogravüre). Wien 1910. gr. 8. mit 36 Tafeln und 414 Figuren. Halbfanzband. Mark 12,50.
- Fauvelle, La Physico-Chimie.** Son rôle dans les phénomènes naturels, astronomiques, géologiques et biologiques. Paris 1910. 8. 518 pg. Mark 1,90.
- Fiessinger, N., et Marie, P. L.**, Les Ferments digestifs des Leucocytes. Protéase et Lipase; applications à la physiologie et à la pathologie générale; etc. Paris 1910. 8. 191 pg.
- Frécaut, J.**, Eléments d'analyse chimique qualitative des Sels dissous. 2. édition. Paris 1910. 12. 231 pg.

- Gaudechon, H.**, Contribution à l'étude des composés de Dimercuriammonium. Paris 1910. gr. in-8. 110 pg. Mark 3,60.
- Geinsperger, E.**, Technische Ausnutzung des Luftstickstoffs. Steyr 1908. 8. 67 SS.
- Gibbs, W. M.**, Spices and how to know them. Buffalo, N. Y., 1909. roy. 8. 179 pg. with 3 maps (2 colored) and 45 plates (14 color.). cloth. Mark 16,50.
- Grün, A.**, Über die Konstitution der Fette. Zürich 1908. 8. 124 SS. Mark 2.
- Handbuch der Physiologie des Menschen.** Bearbeitet von C. BOHR, M. v. FREY, R. TIGERSTEDT u. a., herausgegeben von W. Nagel. Ergänzungs- u. Registerband. Braunschweig 1910. gr. 8. VII u. 183 SS. mit 18 Figuren. Mark 7.
Inhalt: Blut und Lymphe; entoptische Erscheinungen; Nachträge; Sachregister.
Das jetzt vollständige Werk, 4 Bände und Ergänzungsband. 1905—1910. 896, 1039, 823, 940 u. 183 SS. mit 7 Tafeln (4 color.) und 594 Fig. Mark 120.
- Hempel, H.**, Über Gasöle und Ölgas. Karlsruhe 1909. 8. 91 SS. mit 2 Tafeln. Mark 2.
- Herzog, A.**, Die Unterscheidung der künstlichen und natürlichen Seiden. Dresden 1910. gr. 8. 78 SS. mit 50 Mikrophotographien. Mark 3.
- Ipsen, C.**, Bemerkungen zur Entstehung des Fettwachses (in Leichen). (Innsbruck. Ber. Univ.) 1909. 8. 52 SS. Mark 2.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften.** Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von J. Tröger u. E. Baur. Für 1905—1908. Heft 10 u. 11. Braunschweig 1910. gr. 8. S. 2161—2640. Mark 24.
- Meier, A.**, Über Oxydation durch Schimmelpilze. Karlsruhe 1909. 8. 94 SS.
- Nobis, A.**, Die Wasserstoff-Chlorkette. Dresden 1909. 8. 102 SS mit 5 Tafeln und Figuren.
- Odendall, L.**, Die Kupfererzlagertstätten in Nordamerika. Bonn 1909. 8. 63 SS.
- Philip, J. C.**, Physical Chemistry, its Bearing on Biology and Medicine. London 1910. 8. 320 pg. cloth. Mark 7,80.
- Reichert, E. T., and Brown, A. P.**, Differentiation and Specificity of corresponding Proteins and other Vital Substances in relation to Biological Classification and Organic Evolution. Crystallography of Hemoglobins. Washington 1910. 4. 19 and 338 pg. with 100 plates and 411 figures. cloth. Mark 45.
- Révillon, L.**, La Métallographie microscopique. Paris 1910. 8. 126 pg. av. 24 figures. Mark 2,50.
- Siller, R.**, Zur Chemie des Hopfens. München 1909. 8. 31 SS mit 4 Figuren.
- Smiles, S.**, Relations between Chemical Constitution and some Physical Properties. London 1910. 12. 128 pg. cloth. Mark 3,70.
- Townsend, J. S.**, The Theory of Ionization of Gases by Collision. London 1910. 8. 100 pg. cloth. Mark 3,70.
- Tswett, M. S.**, Die Chlorophylle in der Pflanzen- u. in der Tierwelt. (Russisch.) Warschau 1910. 8. 379 SS. mit 5 Tafeln.
- Warth, C.**, Kann ein Element sowohl positive wie negative Ionen bilden? Karlsruhe 1909. 8. 48 SS. mit 2 Tafeln. Mark 2.
- Weil, S. F.**, Über Asphalt und verwandte Industrien. Wien 1910. gr. 8. 64 SS. Mark 1,30.
- Welch, A.**, Über das Vorkommen und die Verbreitung der Stearine im Tier- und Pflanzenreiche. Freiburg 1909. 8. 58 SS. Mark 1,80.