

# Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 19.

9. November.

## Apparate.

**Friedrich C. G. Müller**, *Eine Quecksilbergasmessglocke*. Der oben gekröpfte Glaszylinder *A* von 2,4 cm Innenweite (s. Fig. 28) mit eingeschl. Hohlkern *B* von 1,8 cm Außenweite erlaubt das Auffangen einer recht großen Gasmenge ohne merkliche Änderung des Quecksilberstandes in *F* und bei nur 1,2 kg Quecksilberverbrauch. Durch *K* können feste Absorptionsmittel eingeführt werden, durch *H* flüssige. Bezugsquelle: Großh. Fachsch. u. Lehrwerkst. für Glasinstrumentenbau-Ilmenau. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 23. 287—88. Sept. Brandenburg a/H.)  
W. A. ROTH-Greifswald.

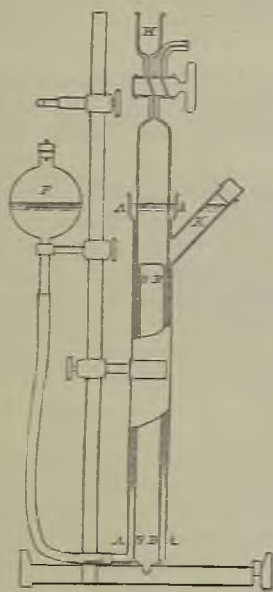


Fig. 28.



Fig. 29.

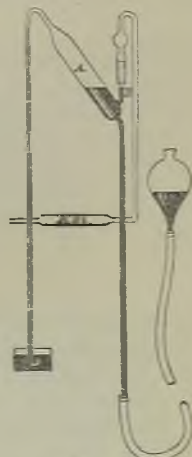


Fig. 30.

**E. Biron**, *Quecksilberwiderstandsmanometer*. Vf. beschreibt ein Manometer zur Messung von Drucken in dem Intervall von 0—900 Atmosphären, das auf der Änderung des elektrischen Widerstandes des Quecksilbers durch Druck basiert. Den wesentlichen Teil dieses Manometers bildete die in Fig. 29 abgebildete Capillare von 0,25 mm Weite, die aus Jenaer Thermometerglas 16. III bestand u. mit reinem Quecksilber luftfrei gefüllt war. Mittels dieses Manometers hatte Vf. den Koeffi-

zienten:  $\gamma = \frac{r_0 - r}{r_0} \cdot \frac{1}{p}$  der Änderung des scheinbaren elektrischen Widerstandes des Quecksilbers  $r$  mit dem äußeren Drucke  $p$  in dem Intervall von 0 bis 900 Atmosphären (bei 20°) bestimmt und fand, daß sich derselbe durch die Interpolationsformel  $\gamma = 0,00003220 [1 - 0,00101 (20 - t^\circ)]$  genau wiedergeben läßt. Oberhalb von 900 Atmosphären gilt die von BRIDGMAN (Proc. of the Amer. Acad. of Arts a. Sciences 44. 203. 221) aufgestellte komplizierte Interpolationsformel:  $\gamma = a \cdot 10^{b \cdot p \cdot c}$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. Phys. Teil. 223—35. 10/8. Petersburg. Univ.-Lab.)  
V. ZAWIDZKI.

**A. von Antropoff**, *Eine vereinfachte und verbesserte Form der Töplerschen Quecksilberluftpumpe*. Die Pumpe (Fig. 30) unterscheidet sich von der einfachsten Form der Töplerpumpe nur durch die geneigte Stellung des Kolbens  $A$  und den Austritt des zu dem zu evakuierenden Gefäß führenden Rohres  $B$  direkt aus dem Kolben; hierdurch wird der Übelstand vermieden, daß die von unten in den Kolben  $A$  eintretende Luft bei ihrer Expansion das Hg explosionsartig emporschleudert. Die Pumpe soll nicht so groß wie üblich hergestellt werden; die Geschwindigkeit des Evakuierens hängt hauptsächlich von der Geschwindigkeit des Ein- und Ausströmens des Hg ab, also vom Kaliber des Fallrohres und Schlauches, nur unwesentlich von der Größe des Kolbens. — Ein restloses Auffangen des ausgepumpten Gases wird durch Überstülpen eines mit Hg gefüllten Röhrechs über das aufwärts gebogene Ende der Capillare ermöglicht. (Chem.-Ztg. 34. 979. 17/9.)  
HÖHN.

**L. Zehnder**, *Über einige Abänderungen an der Quecksilberstrahlpumpe*. Es werden einige Verbesserungen an der KAHLBAUMSchen Quecksilberstrahlpumpe beschrieben. (Ann. der Physik [4] 33. 646—48. 22/9. [14/7.] Berlin. Halensee.)  
SACKUR.

**Carl Hülsenbeck**, *Eine Gastransportflasche mit verschließbarem Hahnkükens für Probenentnahmen*. Bei den gebräuchlichen Röhren für Entnahme und Beförderung von Gasproben zwecks Analyse lockern sich auf dem Transport die Hähne leicht. Diesem Übelstand wird dadurch vorgebeugt, daß in Richtung der Durchbohrung des Hahnkükens in dem umgebenden Hahngehäuse Öffnungen angebracht sind, durch die man einen konischen Sperrstift aus Eichenholz etc. bei geschlossenem Hahn stecken kann. Abbildungen im Original. Gesetzlich geschützt. Die Gastransportflasche wird von ROBERT MÜLLER, Essen-Ruhr, angefertigt. (Chem.-Ztg. 34. 1050. 4/10.)  
HÖHN.

**Neue Schlauchsicherung durch einen federnden Schuttring**. Die aus Spiraldraht gefertigten Schuttringe verhindern das Abgleiten der Schläuche von Hähnen, Röhren etc. und bewähren sich besonders bei öfter zu lösenden Schlauchleitungen; auch für Druckschlauch an Wasserleitungen und Reduzierventilen sind sie anwendbar. Die Befestigung erfolgt durch Überrollen auf die Verbindungsstelle nach Aufstecken des Ringes auf den Schlauch. DRGM. Zu beziehen von der Gesellschaft für Laboratoriumsbedarf, BERNHARD TOLMACZ & Co., Berlin. (Chem.-Ztg. 34. 1061. 6/10.)  
HÖHN.

**George M. Berry**, *Ein elektrischer Verbrennungsofen, Ofen für Laboratoriumsarbeiten und Rheostat*. Eingehende, mit Abbildungen versehene Beschreibung eines praktischen und verhältnismäßig recht billigen (Preis etwa 30 Mark) elektrischen Verbrennungsofens, eines Ofens für Laboratoriumsarbeiten zur Erzielung gleichmäßiger Temp. in zweierlei Ausführung (für 110 und 220 Volt), sowie eines

Spulenhochspannung, der für etwa 4 Mark herzustellen ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 255—60. Juni. [17/2.] Syracuse. N. Y. Lab. of Halcumb Steel Company.)

HELLE.

G. Bode und L. Westhofen, *Eine Laboratoriumsdarre*. Mit Hilfe des im Original durch Abbildungen erläuterten App. kann man den Darrprozeß in 3 bis 4 Stdn. vollziehen. Durch Anführung von Versuchsdaten zeigen Vf., daß der App. ferner die Feststellung ermöglicht, welche Temp. anzuwenden sind, um ein Malz von gewünschtem Farbton aus einem gegebenen Grünmalz zu erhalten. Die Darre ist durch die Glasbläserei der V. L. B. zu beziehen (20 Mark). (Wechschr. f. Brauerei 27. 481—83. 24/9.)

PINNER.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

Max Speter, *John Mayow und das Schicksal seiner Lehren*. Der Vf. schildert die Bedeutung des englischen Rechtsgelehrten, Arztes und Naturforschers JOHN MAYOW (1645—79), des ersten Antiphlogistikers und Vorläufers von LAVOISIER. Er hat nicht bloß die Existenz des Sauerstoffs (Spiritus Nitro aereus) vorausgeahnt, sondern auch dessen wesentliche Bedeutung für Verbrennung, Oxydation, Respiration, Säurecharakter vollumfänglich erkannt und ihn geradezu als den wichtigsten Grundstoff in der Natur bezeichnet. Er hat ausgesprochen, daß atmosphärische Luft als zusammengesetzt anzunehmen und daß die feuererhaltende Luftsubstanz nicht die gemeine Luft selbst, vielmehr nur der feinere und wirksamere Teil derselben sei. Er zeigte die Analogie zwischen Verbrennungs- und Atmungsprozeß. Sehr wahrscheinlich hat LAVOISIER die MAYOWschen Anschauungen gekannt und einfach verschwiegen. (Chem.-Ztg. 34. 946—47. 8/9. 953—54. 10/9. 962—64. 13/9. Berlin.)

BLOCH.

Carl Hering, *Physikalische Größen, nach ihren Dimensionalformeln geordnet und klassifiziert*. Der Vf. gibt alle physikalischen und physikalisch-chemischen Größen in absolutem Maß, ordnet sie aber nicht physikalisch-genetisch, sondern nach den Exponenten der Symbole: nach aufsteigenden Potenzen von  $L$ , von  $M$ , von  $T$ . Ferner berücksichtigt er die meist fortgelassenen Symbole, deren Dimensionen unbekannt sind: magnetische Permeabilität ( $\mu$ ), elektrische Kapazität ( $\kappa$ ), Temp. ( $\Theta$ ) u. Winkel ( $\alpha$ ). Auf die sehr praktischen Tabellen sei kurz hingewiesen. (Journ. Franklin Inst. 170. 194—205. Sept.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. F. Tocher, *Bemerkung über die Periodizität der Elemente: eine neue Anordnung*. Vf. beschreibt eine Modifikation des MENDELEJEFFSchen Systems, die auf folgendem basiert: 1. Die Elemente lassen sich in eine logarithmische Spirale einordnen. Diese Methode wurde schon von LOEW für 2 Dimensionen angewendet, es gelang ihm aber nicht, die Elemente mit ähnlichen Eigenschaften zusammenzustellen. 2. Der Radiusvektor  $r$  im Raum ist eine Funktion des Atomgewichts und des Atomvolumens eines jeden Elementes. 3. Der Vektorwinkel ist eine Funktion der Valenz eines Elementes. In der Spirale ist es der Winkel zwischen 2 anliegenden Radien, wovon der eine zu einem Elemente  $E_n$ , der andere zu einem solchen  $E_{n+1}$  mit dem nächst höheren Atomgewicht gehört. Der Winkel hat den konstanten Wert  $\pi/8 = \Theta$ . — Die Anordnung der Elemente auf diesen Grundlagen veranschaulicht Vf. durch ein Modell, dessen Abbildung sich im Original befindet. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 159—60. 30/7.)

HEIDUSCHKA.

H. A. Lorentz, *Neue Ergebnisse aus dem Gebiet der molekularen Theorien*, vor allem eine Zusammenfassung unserer Kenntnisse über die „kleinen Teilchen“.



(Chemisch Weekblad 7. 811—38. 17/9. [Aug.] Leiden. Vortrag, gehalten in TEYLERS Stiftung zu Harlem am 2/4.)

LEIMBACH.

**Dan Tyrer**, *Löslichkeiten organischer Substanzen in organischen Lösungsmitteln: Ein Beitrag zur Theorie der Löslichkeit*. Löslichkeitsverss. in der Nähe der kritischen Temp. (Journ. Chem. Soc. London 97. 621; C. 1910. I. 1668) hatten einen großen Einfluß der Konzentration des Lösungsmittels erkennen lassen, so daß der Gedanke nahe lag, allgemein einen solchen Einfluß auf die Löslichkeit neben dem der Temp. anzunehmen. Um die funktionelle Abhängigkeit der Löslichkeit ( $L$ ) von der Konzentration des Lösungsmittels ( $C$ ) experimentell zu bestimmen, wurden Löslichkeitsverss. mit solchen Substanzen angestellt, bei denen Assoziation und Polymerisation möglichst ausgeschlossen waren, weil nur dann untereinander vergleichbare Resultate zu erwarten waren. Unter den hiernach geeigneten Substanzen war dann die zu lösende so auszuwählen, daß sie in zwei vollkommen mischbaren Fl. wesentlich verschiedene Löslichkeiten zeigte. Es wurden nun Löslichkeitsbestst. in einem Lösungsmittel bei verschiedenen Temp. (s. unten) ausgeführt; aus den Resultaten und den DD. der gesättigten Lsgg. ergab sich, daß  $C$  angenähert eine lineare Funktion der Temp. ist:  $L = K \cdot f(a - b t) \cdot \Phi(t)$ , worin  $a$  und  $b$  Konstanten sind. Dann wurde die Löslichkeit bei konstanter Temp. in einem mit wechselnden Mengen aliphatischer KW-stoffe verd. Lösungsmittel bestimmt, wobei zu Zwecken der Korrektur die vereinfachende Annahme gemacht wurde, daß die relativ kleine Löslichkeit im Verdünnungsmittel der Konzentration desselben proportional ist. Die hieraus abgeleiteten Beziehungen zwischen Löslichkeit u. Konzentration des Lösungsmittels sind nicht allgemein, sondern von der Natur der Substanzen abhängig. Die Kurven folgen der Gleichung:  $L = a C + b C^2 + c C^3$ ; in wenigen Fällen tritt eine Annäherung an eine lineare Funktion ein. Bei Phenanthrenchinon und Essigester erhält man eine völlig anders geartete Kurve als in den anderen Fällen, worin sich wahrscheinlich eine Assoziation kundtut.

Löslichkeit in g per 100 g Lösungsmittel:

$t^{\circ}$	Anthrachinon		Anthracen	Phenanthrenchinon	
	in Bzl.	in Chlf.		in Bzl.	in Bzl.
10 . . . .	0,173	0,457	0,975	0,412	0,518
20 . . . .	0,256	0,605	1,43	0,538	0,626
30 . . . .	0,350	0,780	2,03	0,738	0,770
40 . . . .	0,495	0,994	2,78	1,032	0,995
50 . . . .	0,700	1,256	3,75	1,354	1,292
60 . . . .	0,974	1,577	5,14	1,760	1,640
70 . . . .	1,355	—	7,00	2,687	2,215
80 . . . .	1,775	—	—	3,770	—

Die Löslichkeit in den aliphatischen KW-stoffen ist stets erheblich geringer. Wegen der übrigen Zahlenangaben und der apparativen Einrichtung sei auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1778—88. Sept. Manchester. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

**Frederick H. Getman**, *Eine Untersuchung über die Oberflächenspannungen einiger ungesättigter organischer Verbindungen*. Untersucht wurden Mesityloxyd,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CHCOCH}_3$ ,  $\beta$ -Dimethylacrylsäure,  $(\text{CH}_3)_2\text{C} : \text{CH} \cdot \text{COOH}$ , Benzalacetone,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , Benzalmethyläthylketone,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{COC}_2\text{H}_5$ , Benzalpinacolin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_3$ . Bestimmt wurde jeweils Oberflächenspannung mittels

der Capillarmethode und die D. bei steigender Temperatur. Die Resultate der Messungen sind in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Außerdem wurde die Differenz zwischen zwei aufeinander folgenden molekularen Oberflächenspannungen berechnet und durch den Temperaturunterschied der beiden Grenzbeobachtungen geteilt. Ferner aber ein Wert  $K$ , berechnet als Differenz zwischen jeder molekularen Oberflächenspannung und dem erstgefundenen Wert hierfür, geteilt durch das Temperaturintervall der beiden Ablesungen. Alle Substanzen mit Ausnahme von  $\beta$ -Dimethylacrylsäure erwiesen sich als nicht assoziiert. Geprüft wird auf die Assoziation nach der Formel für den Assoziationsgrad:

$$x = \left( \frac{2 \cdot 12}{k} \right)^{1/2},$$

worin

$$k = \frac{\gamma_1 \left( \frac{M}{d_1} \right)^{1/2} - \gamma_2 \left( \frac{M}{d_2} \right)^{1/2}}{t_2 - t_1}.$$

Zugleich bestätigt sich auch die Richtigkeit einer von LONGINESCU vorgeschlagenen Formel zum Nachweis der molekularen Assoziation, die Zahl der Atome im Molekül

$$n = \left( \frac{T'}{100 d'} \right)^2, \text{ wo } T' \text{ den absoluten Kp. und } d' \text{ die D. bei } 0^\circ \text{ bedeutet.}$$

Bemerkenswert ist noch, daß die Assoziation von  $\beta$ -Dimethylacrylsäure mit wachsender Temp. abnimmt. (Amer. Chem. Journ. 44. 145—58. Aug. [Mai.] Bryn Mawr, Pa. Bryn Mawr College.)

LEIMBACH.

A. A. Noyes und K. G. Falk, *Die Eigenschaften von Salzlösungen in Beziehung zu der Ionentheorie. I. Molzahlen, abgeleitet aus der Gefrierpunktserniedrigung.* Am befriedigendsten kann die Gesamtzahl der Moleküle, Salz, Säure oder Base, welche in einer Lsg. anwesend sind, aus der Gefrierpunktserniedrigung abgeleitet werden. Sind  $n$  und  $n_0$  die Anzahl Moleküle Lösungsmittel, bzw. gelöster Stoff, und  $\Delta t$  die Gefrierpunktserniedrigung, so gilt die Gleichung:

$$\frac{n}{n + n_0} = 0,00969 \Delta t (1 - 0,0043 \Delta t).$$

Setzt man aber darin  $n_0 = \frac{1000}{18,01}$ , löst nach  $n$  auf und schreibt für dieses  $iN$ , wobei  $N$  die Zahl der Formelgewichte gelöster, mit 1000 g W. assoziierter Substanz bedeutet, so nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$iN = \frac{\Delta t}{1,858} (1 + 0,0055 \Delta t).$$

1,858 ist die molale Erniedrigung in einer verd., vollkommenen Lsg. Zwischen der Molzahl  $i$  und dem Ionisationsgrad  $\gamma$  besteht für ein  $n$ -ioniges Salz die Beziehung:  $i = 1 + (n-1)\gamma$ . Die Werte für die Gefrierpunktserniedrigungen einer großen Anzahl Salze werden zusammengestellt u. daraus die Molzahlen abgeleitet für Kalium-, Ammonium-, Caesium-, Natrium-, Lithiumchlorid, Natrium-, Kaliumbromid, Natrium-, Kalium-, Ammoniumnitrat, chloresaures Natrium und Kalium, bromsaures Natrium u. Kalium, jodsäures Natrium u. Kalium, Kaliumpermanganat, Natrium- u. Kaliumhydroxyd, Salzsäure, Salpetersäure, Natrium- u. Kaliumsulfat, Barium-, Calcium-, Strontium-, Magnesium-, Zink-, Cadmiumchlorid, Cadmiumbromid u. -jodid, Cadmium-, Barium- und Bleinitrat, Schwefelsäure, Magnesium-, Nickel-, Kupfer-, Zink-, Cadmiumsulfat, Ferro- und Ferricyankalium. Die Werte für die Molzahlen der Salze des Typus  $MX$ , zu denen sieben Alkalichloride und -bromide gehören, sind in nachfolgender Tabelle im Mittel und in ihren Grenzen zusammengestellt;

in der ersten Zeile finden sich die Konzentrationen ausgedrückt in Äquivalenten pro 1000 g Lösungsmittel.

Konzentration	0,005	0,01	0,02	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
Mittelwert	1,952	1,937	1,925	1,887	1,864	1,837	1,823	1,812	1,804
Grenzwerte	{ 1,944	1,928	1,907	1,878	1,856	1,829	1,807	1,791	1,778
	{ 1,963	1,943	1,943	1,892	1,875	1,850	1,838	1,830	1,824

Ausnahmen machen hiervon LiCl u. NaBr bei Konzentrationen höher als 0,02. Ausgenommen die Chloride bei den zwei niedrigsten Konzentrationen sind die Werte für die Natriumsalze etwas höher als die für die Kaliumsalze; die Werte für KCl und KBr stimmen überein mit einer kleinen Differenz von 0,7% bei der Konzentration 0,5. CsCl und NH<sub>4</sub>Cl stimmen mit KCl überein, abgesehen davon, daß die Molzahl des letzteren in konzentrierteren Lsgg. rascher wächst. Die Molzahlen für Salze der Formel MXO<sub>3</sub> sind mit wenigen Ausnahmen kleiner als die Zahlen für die Salze MX bei denselben Konzentrationen. Im folgenden sind die Molzahlen in 0,1-n. Lsg. wiedergeben:

	Cl	ClO <sub>3</sub>	BrO <sub>3</sub>	JO <sub>3</sub>	NO <sub>3</sub>
Na . . . .	1,875	1,860	1,844	1,773	1,830
K . . . .	1,861	1,798	1,805	1,765	1,781

Die Molzahlen für KMnO<sub>4</sub> scheinen sich mehr denen der Salze MX, als denen der Salze MXO<sub>3</sub> zu nähern. Die Werte für NaOH und KOH scheinen größer zu sein als die für die Salze MX; dasselbe gilt für HCl und HNO<sub>3</sub>. Die S. HX hat eine größere Molzahl als die Säure HXO<sub>3</sub>. Die Molzahl für Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist nur wenig größer als die für K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, der Mittelwert ist 2,465 bei 0,1-n. und 2,723 bei 0,02-n. Für die Halide läßt sich außer für die Cd-Salze sagen, daß alle Werte von gleicher Größe sind: 2,57 bei 0,1-n. u. 2,71 bei 0,02-n., aber entschieden höher als die für Kalium- und Natriumsulfat. Die Werte für die Cd-Halide sind viel kleiner als die für die anderen Halide u. nehmen in der Reihenfolge Chlorid-Bromid-Jodid rasch ab, nämlich bei 0,1-n. von 2,21 auf 1,96, bezw. 1,45. Die 3 Nitrate von Cd, Ba u. Pb sind sehr verschieden voneinander; die kleinste Molzahl unter den einzeiwertigen Salzen hat, abgesehen von den Cd-Haliden, das Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Die Molzahlen der untersuchten zweizweiwertigen Salze, der Sulfate von fünf zweiwertigen Elementen, unterscheiden sich nicht viel voneinander und sind alle niedriger als die Molzahlen einzeiwertiger Salze.

Was den Einfluß der Konzentration anlangt, so wurde gefunden, daß die beobachteten und die nach der Gleichung  $2-i = K \cdot C^{1/2}$  für zweionige Salze, bezw.  $3-i = 2K \cdot C^{1/2}$  für dreionige Salze berechneten Werte beinahe vollständig übereinstimmen bis zu 0,1-n. im Fall der Alkalihalide. Für Chlorate u. Bromate zeigen sich Unterschiede nicht über 1/2%, im Fall Jodate und dreionigen Salze betragen die Differenzen häufig bis zu 1%, die zweizweiwertigen Salze aber zeigen Abweichungen von einigen Prozent. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1011—30. Sept. [Juni.] Boston. Research Lab. of Physical Chemistry of the Massachusetts Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

W. Nernst, *Neuere Entwicklung der Theorie der galvanischen Elemente.* (Physikal. Ztschr. 11. 716—18. 15/8. — C. 1910. II. 713.)

SACKUR.

F. Krüger, *Über galvanische Polarisation.* (Physikal. Ztschr. 11. 719—31. 15/8. — C. 1910. II. 713.)

SACKUR.

Albert Neugschwender, *Kolloides Silber als verstärkende und tonende Substanz in der Photographie.* Es wird die Reduktion von Ferrocyan Silber, sowie



einiger anderer Silberverb. hauptsächlich durch Zinnchlorür im Reagensglase und auf der photographischen Platte untersucht, wobei der kolloide Charakter des Reduktionsprod. festgestellt wird. Ein durch Ferrocyankalium in Ferrocyan Silber übergeführtes Silbernegativ läßt nach der Behandlung mit  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{NH}_3$  Verstärkung, deutlicheres Hervortreten von vorher nicht sichtbaren Einzelheiten erkennen. Beim Übergießen von Ferrocyan Silber mit  $\text{SnCl}_2$  und  $\text{NH}_3$  im Reagensglas erhält man braune Flocken, die sich zum Teil mit brauner Farbe lösen. Silberoxyd enthält die Lsg. nicht, da  $\text{HCl}$  kein  $\text{AgCl}$  fällt. Koagulierbarkeit durch Salze und Wärme spricht für die kolloidale Natur der Lsg. KCN führt sie in den krystalloiden Zustand über, so daß Ag durch Elektrolyse nachgewiesen werden kann. Der Vers. wurde abgeändert 1. durch Anwendung von Soda und  $\text{KOH}$  statt  $\text{NH}_3$ , wobei das Kolloid als Gel wie als Sol eine etwas andere Beschaffenheit zeigte, 2. durch Verwendung von Stannionitrat, -sulfat, -acetat, -formiat, was besonders die Farbe des Hydrogels beeinflußte, 3. durch Gebrauch von naszierendem Wasserstoff als Reduktionsmittel, der nur in alkal. h. Lsg. vorübergehend kolloidales Silber gab; Phosphor und  $\text{H}_2\text{S}$  wirkten günstiger, 4. durch Einführung anderer amorpher Silberverb. In allen Fällen soll das Kolloid zunächst als Hydrogel entstehen und durch Einw. von überschüssigem  $\text{NH}_3$  gel. werden. Für die photographische Verwendbarkeit des Verf. zur Verstärkung und Tonung wird festgestellt, daß die durch das kolloidale Silber erzielte Verstärkung gegen andauerndes Wässern, Behandeln mit Soda und Kalilauge, sowie mehrtägige Einw. des Sonnenlichtes resistent ist;  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  hellen die Verstärkung auf. Die Deckkraft des Braun wurde mit derjenigen anderer Verstärker verglichen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 7. 214—19. Oktober. [12/8.] Lohr a. M. Programm des Gymnasiums.)

BYK.

**Alexander Smith und Alan W. C. Menzies, Dampfdruckuntersuchungen.**  
 I. Eine Methode zur Bestimmung der Siedepunkte selbst kleinster Mengen Flüssigkeiten und nicht schmelzender fester Körper unter konstanten Bedingungen. Für feste Körper, welche nicht schmelzen, gibt es bisher keine zugleich einfache und genaue Methode zur Best. des Kp. („Verdampfungspunktes“). Die von den Vf. vorgeschlagene Methode vereinigt beide Vorzüge und setzt zugleich auch in den Stand, mit sehr wenig Substanz den Kp. einer Fl. genau zu bestimmen. Der App. (Fig. 31) ist ähnlich dem, wie er zur Best. des F. benutzt wird. Am Thermometer befestigt man mittels Faden oder Asbestschnur eine ca. 3—4 cm lange u. nicht weniger als 1 mm weite Capillare, welche an einem Ende umgebogen und zu einer Kugel erweitert ist. In die Kugel hat man die zu untersuchende Substanz gebracht. Das Ganze taucht man jetzt in ein durchsichtiges Bad je nach der zu erwartenden Siedetemp. von  $\text{W.}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , geschm. Paraffin oder einer eutektischen Mischung von Kalium- und Natriumnitrat und erhitzt es.

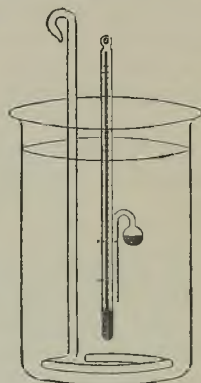


Fig. 31.

Am Anfang entweicht Luft; sobald der Kp. aber erreicht ist, steigen die Dampfblasen der Substanz, falls sie nicht in der Badfl. ist, in einem raschen und gleichmäßigen Strom an die Oberfläche. Entfernt man die Flamme, so unterbricht der Strom bei einem geringen Fallen des Thermometers ganz scharf und beginnt wieder bei einer geringen Erhöhung der Temp. Es empfiehlt sich eine mehrmalige Wiederholung des Vers. bis zur Erlangung konstanter Werte, weil den Substanzen immer Spuren Feuchtigkeit und fremder Gase anhaften. Das Ein-

tauchen des Röhrchens in die Badfl. bedingt eine Erhöhung des Druckes, die durch Anbringung einer kleinen Korrektur berücksichtigt werden kann. Zur Erlangung einer gleichmäßigen Temp. des Bades dient ein gläserner Rührer. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 897—905. Aug. [11/6.] Chicago. Lab. Gen. and Phys. Chem. Univ.) LEIMBACH.

**Alexander Smith und Alan W. C. Menzies**, *Dampfdruckuntersuchungen*. II. *Eine einfache Methode, auf feste und flüssige Körper anwendbar, zur Bestimmung von Dampfdrücken und ebenso von Siedepunkten bei bestimmten Drucken*. Ganz entsprechend der vorher beschriebenen Kp.-Best. (s. voranst. Ref.) bestimmt man auch den Kp. bei Drucken höher oder niedriger als Atmosphärendruck. Doch taucht man das Thermometer mit der Capillare nicht direkt in das Flüssigkeitsbad, sondern setzt es mittels Gummistopfens auf ein starkwandiges Reagensglas u. taucht erst dieses in das Bad. Durch eine zweite Durchbohrung des Stopfens kann das Reagensglas nun entweder evakuiert oder unter stärkeren Druck gesetzt werden. Die erhaltenen Werte bedürfen dreier kleiner Korrekturen, um außergewöhnlich genau zu sein. Einmal muß der Capillaritätsdruck beachtet werden, der einen Temperaturunterschied von ca.  $0,04^{\circ}$  bedingt, dann das durch die Ausdehnung des Quecksilbergefäßes am Thermometer bei vermindertem Druck verursachte Sinken des Quecksilbers im Thermometerrohr (vgl. nachfolgendes Ref.), schließlich aber noch der mit dem Platz der Beobachtung wechselnde Wert der Schwerkraftkonstanten. Einzelheiten der Unters. im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 907—14. Aug. [11/6.] Chicago. Lab. Gen. and Phys. Chem. Univ.) LEIMBACH.

**Alexander Smith und Alan W. C. Menzies**, *Ein allgemeiner thermometrischer Irrtum bei der Bestimmung der Siedepunkte unter vermindertem Druck*. Durch Unters. von 11 Thermometern verschiedener Herkunft haben Vf. nachgewiesen, daß die Verminderung des äußeren Druckes auf die Quecksilberkugel des Thermometers von 748 auf 20 mm Quecksilber eine Erniedrigung des Quecksilberstandes in der Capillare um  $0,10$ — $0,17^{\circ}$  zur Folge haben kann. Dieser Fehler wurde bisher stets vernachlässigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 905—7. Aug. [11/6.] Chicago. Lab. Gen. and Phys. Chem. Univ.) LEIMBACH.

**K. Drucker und G. Ullmann**, *Oberflächenwirkung des Glases bei Dampfdruckbestimmungen*. (Ztschr. f. physik. Ch. **74**. 567—611. 11/10. [Juli.] — C. 1910. II. 1116.) SACKUR.

**K. Drucker**, *Siedepunkterhöhung bei Unterdruck*. Das Molekulargewicht von gelösten Stoffen, die sich am Siedepunkte des Lösungsmittels bereits zersetzen, kann nur bei Unterdruck bestimmt werden. Zu diesem Zwecke benutzt der Vf. folgendes Verf.: Das BECKMANNsche Siedegefaß mit elektrischer Innenheizung wird durch ein Dewargefaß gegen die Außentemp. geschützt und der Rückflußkühler mit einem großen, mit automatischem Druckregulator und Manometer versehenen Windkessel verbunden. Als Lösungsmittel dienen zur Prüfung des App. Bzl. und Chlf. und Äthylalkohol, als gelöster Stoff Campher. Die Verss. ergaben bei allen Drucken eine gute Bestätigung des VAN'T HOFF-RAOULTschen Gesetzes, die Siedepunktskonstante sinkt stark mit abnehmender Siedetemperatur. Diese Abhängigkeit kann man aus dem durch die Messungen REGNAULTs bekannten Gang der Verdampfungswärme mit der Temp. berechnen. Die Übereinstimmung zwischen Erfahrung und Berechnung ist für Bzl. und A. sehr gut, bei Chlf. treten kleine Differenzen auf, die vielleicht durch die fehlerhafte Best. der Verdampfungswärme



des Chlf. gedeutet werden können. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 612—18. 11/10. [August.] Leipzig.) SACKUR.

## Anorganische Chemie.

**G. D. Hinrichs**, *Über die genauesten Atomgewichte des Sauerstoffs und Silbers.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 797; C. 1908. II. 1962.) Bei den bis jetzt zur Best. des At.-Gew. benutzten 300 chemischen Rkk. befindet sich O in 158, Ag in 115 Fällen. Vf. hat die Abweichung von 16 für O und von 108 für Ag bestimmt und festgestellt, daß 50% der Abweichungen unter 0,01 und 70% unter 0,02 der Atomgewichtseinheit liegen und nur 7% Abweichungen über 0,10 ergeben. Es zeigt sich also, daß in den 158 Rkk. das At.-Gew. des O = 16 und in den 115 Rkk. das At.-Gew. des Ag = 108 ist; in 70% der Bestst. sind die Abweichungen zu vernachlässigen. Es ist nicht möglich, das At.-Gew. des Ag zu 107,88 anzunehmen. Die sog. absoluten At.-Geww. sind die wahren At.-Geww. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 513—15. [29/8\*].) DÜSTERBEHN.

**Anton Kailan und Stephan Jahn**, *Beiträge zur Kenntnis des Ozons. V. Über die Wärmetönung des Ozonzerfalles.* (Vgl. JAHN, Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 337; C. 1909. I. 338.) Die Vf. haben von neuem die beim Zerfall von Ozon an Natronkalk auftretende Wärmeentw. bestimmt. Das Prinzip der Messung bestand wie früher in einem Durchleitungsverf.; Änderungen in Einzelheiten siehe im Original. Als Mittelwert ergab sich eine Wärmetönung von 34500 Calorien pro Grammolekül. Das Resultat ist auf  $\pm 1\%$  genau. Verss., bei denen als Katalysator ein erhitzter Platindraht diente, führten zu dem gleichen Wert. — Mit Platinschwarz wurden größere Werte gefunden, da dieses schon nach kurzer Zeit den größten Teil seiner Wirksamkeit einbüßte, so daß das Ozon unzers. durch die Röhre ging und die Kautschukverbb. zerstörte. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 243—50. 12/10. [31/7.] Charlottenburg. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) BUGGE.

**G. Bruni und M. Amadori**, *Über das Molekulargewicht des in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Wassers.* Kryoskopische Bestst. in Bromoform, F.  $+7,8^\circ$ , ergaben für Wasser das Mol.-Gew. 18,9—23,5, in Äthylenbromür, F.  $+10^\circ$ , die Zahlen 21,2—23,2, in Dimethylanilin, F.  $+2^\circ$ , 22,1—23,8, in p-Toluidin, F. 43,4°, 18,6—24,4, in Dimethyloxalat, F. 40,8°, 20,6—35,9, in Dimethylsuccinat, F. 19,5°, 21,3—32,5 u. in Veratrol, F. 22,5°, 17,6—30. Danach hat W. in nichtdissoziierenden Lösungsmitteln die Neigung, komplexe Moleküle zu bilden; Werte, die dem Doppelmolekül entsprechen, erreicht man allerdings nicht oder nur bei hohen Konzentrationen. In verd. Lsgg. sucht das W. in allen Lösungsmitteln einfache Moleküle zu bilden. Höchst wahrscheinlich findet sich das W. in allen Lösungsmitteln bei genügend großer Verdünnung im Zustand einfacher  $H_2O$ -Moleküle, wie im Dampfzustande. Um das Assoziationsvermögen der angewandten Lösungsmittel zu bestimmen, wurde das kryoskopische Verhalten von *Alkohol*, *Phenol* und *Essigsäure* in Äthylenbromür, Dimethylsuccinat und Veratrol studiert. In allen diesen Fällen war Assoziation zu beobachten, im Falle des Äthylenbromürs mehr als im Falle des Dimethylsuccinats. Alkohol und Phenol verhalten sich wie W., d. h. suchen bei großer Verdünnung einfache Moleküle zu bilden. Dagegen neigt Essigsäure auch bei unendlicher Verdünnung nicht zu der einfachen Formel, sondern zu einem etwa  $1\frac{1}{2}$ -fach so hohe Werte. In den anderen wenig assoziierenden Solvenzien verhält sich die Essigsäure jedoch wie die anderen Verbb. Die komplexen, in der reinen Fl. bestehenden Moleküle bleiben nur in den konz. Lsgg. erhalten u. spalten

sich allmählich mit zunehmender Verdünnung. Unter diesen Komplexen sind am beständigsten die der Essigsäure, am unbeständigsten die des W. Während der Assoziationsgrad des reinen W. nach RAMSAY und SHIELDS größer ist als für die drei anderen untersuchten Substanzen, erscheint W., in verschiedenen Lösungsmitteln gel., weniger assoziiert als die anderen Verb. (Gazz. chim. ital. 40. II. 1—8. 9/9. 1910. [1909]. Padua. Allgem. chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

**W. C. Bray** und **G. M. J. Mac Kay**, *Die Leitfähigkeit und Ionisation von Kaliumtrijodid und das Gleichgewicht zwischen Jod, Jodid und Polyjodiden in wässriger Lösung.* Leitfähigkeitsmessungen mit 0,1—0,001-n. Kaliumjodidlsgg. bei 25°, rein und gesättigt mit festem Jod, und die Best. der Löslichkeit des Jods in denselben Lsgg. haben zu dem Schluß geführt, daß der Ionisationsgrad von  $KJ_3$  in verd. Lsgg. praktisch identisch ist mit dem von  $KJ$  bis zu einer 0,1-n. Lsg., u. daß die Leitfähigkeiten bei 25° des Jodidions u. Trijodidions 76,5, bzw. 41,0 sind, wenn man die Leitfähigkeit des Kaliumions gleich 74,8 annimmt. In Kaliumjodidlsgg., welche mit Jod gesättigt sind, sinkt das Verhältnis  $C_J : C_{J_3}$ , welches nach dem Massenwirkungsgesetz konstant bleiben sollte, zwischen 0,0- und 0,1-n. von 1,16 auf 0,99, zeigt also, daß selbst in so verd. Lsgg. die Ggw. von Kaliumjodid nicht vernachlässigt werden darf, dessen Wirksamkeit in konzentrierteren Lsgg. man ja kennt. Schließlich wurde noch versucht, die Zus. der mit Jod gesättigten konz. Lsgg. von Kaliumjodid zu bestimmen. Das Verhältnis der Aktivität zur Konzentration der Jodidionen ist beinahe unabhängig von der Konzentration, dasselbe Verhältnis für Trijodid nimmt in konz. Lsgg. sehr rasch ab, höhere Polyjodide aber zeigen diese Abnormität wahrscheinlich in noch höherem Grade. Für eine mit Jod gesättigte Kaliumjodidlsg. ist die  $KJ_3$ -Konzentration zu etwa 0,08-n. berechnet worden, unter der Annahme, daß  $KJ_3$  das einzige Polyjodid in der Lsg. ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 914—32. August. [Mai.] Boston. Research Lab. Phys. Chem. Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

**W. C. Bray**, *Die Hydrolyse von Jod und Brom.* Der Anfangswert der Leitfähigkeit wss. Jodlsgg. ist hauptsächlich durch die sehr rasch verlaufende Hydrolyse:  $J_2 + H_2O = H^+ + J^- + HJO$  verursacht. Aus Messungen der Leitfähigkeit und Löslichkeit des Jods bei 25° ergibt sich für die Hydrolysekonstante  $(H^+)(J^-)(HJO)/J_2$  der Wert  $0,6 \cdot 10^{-12}$ ; die entsprechende Hydrolysekonstante für Brom  $(H^+)(Br^-)(HBrO)/Br_2$  ist  $2,4 \cdot 10^{-8}$ . (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 932—38. August. [März.] Boston. Research Lab. Phys. Chem. Massachusetts Inst. of Technology.) LEIMBACH.

**F. Haber**, **A. Koenig** und **E. Platou**, *Über die Bildung von Stickoxyd im Hochspannungsbogen.* Die Verss. von HABER u. KOENIG (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 689; C. 1908. II. 1562) werden fortgeführt. Zunächst wurde im Gleichstrombogen der Druck festgestellt, bei welchem das Optimum der Stickoxydkonzentration erhalten wird. Derselbe ergab sich zu 150 mm Quecksilber; bei einer Stromstärke von 0,27 Amp. und einer Spannung von 1400 Volt wurde eine Konzentration von über 8% NO erhalten. In einer zweiten Versuchsgruppe wurde die scheinbare Phasenverschiebung eines Wechselstrombogens und gleichzeitig die Ausbeute der in den Bogen gesandten elektrischen Energie bestimmt. Die hierzu benutzte Schaltung, die sich an das Verf. von WARBURG u. LEITHÄUSER (Ann. der Physik [4] 28. 1; C. 1909. I. 719) anlehnt, kann im Ref. nicht kurz wiedergegeben werden. Die Ausbeute entspricht unter den gewählten Versuchsbedingungen einer Leistung von 57 g  $HNO_3$  pro Kilowattstunde. Die scheinbare Phasenverschiebung ist von der Zusammensetzung des Gasgemisches unabhängig. (Ztschr. f. Elektrochem. 16.

789—96. 1/10. Inst. f. physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule Karlsruhe.) SACKUR.

**F. Haber und E. Platon,** *Über die Stickoxydbildung aus Luft mittels elektrischer Wechselstromentladungen größerer Frequenz.* Die in der vorstehend referierten Abhandlung angegebene Methode der Ausbeutebestimmung wird bei größerer Frequenz und unruhiger Entladung unbrauchbar. Um die Leistung eines Hochfrequenzbogens zwischen hörnerförmigen Elektroden zu bestimmen, bauen die Vff. das Entladungsgefäß in ein mit Paraffinöl gefülltes Dewargefäß ein, das als Calorimeter dient u. daher die direkte Messung der elektrischen Energie gestattet. Die zur B. des NO verbrauchte Wärmemenge muß bei der Berechnung berücksichtigt werden, sie beträgt jedoch stets nur wenige Prozent der aufgewendeten Energie. Zu den Verss. diente erstens ein durch einen mit Wehneltunterbrecher getriebene Induktionsapp. erzeugter Wechselstrom von 500 Schwingungen in der Sekunde und zweitens ein v. LEPELSCHER Schwingungskreis, der die 100-fache Frequenz erzeugte. Bei großer Strömungsgeschwindigkeit der Luft, wenn also der Bogen „verblasen“ wird, erreicht man eine Ausbeute von einigen 50 g  $\text{HNO}_3$  pro Kilowattstunde bei gewöhnlichem Druck u. kleinerer Wechselzahl. Dieses Resultat bleibt noch etwas hinter den Angaben der Technik zurück, weil diese mit vorgeheizten Gasen arbeitet. Bei den hochfrequenten Entladungen ist die Ausbeute etwas schlechter, weil offenbar bei ihnen die Elektrodentemperatur höher ist und damit eine Annäherung an das rein thermische Gleichgewicht erzielt wird. Die Frequenz selbst scheint keinen Einfluß auf die Ausbeute zu besitzen, ebenso wenig wie der Gasdruck, der im Entladungsrohr herrscht. Beide Bedingungen wirken nur in dem Maße auf die Ausbeute ein, in welchem sie das Verhältnis des elektrischen zum thermischen Gleichgewicht verschieben. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 796—803. 1/10. [8/8.] Inst. f. physik. u. Elektrochem. Techn. Hochschule Karlsruhe.) SACKUR.

**W. Holwech und A. Koenig,** *Über die Stickoxydausbeute bei der Luftverbrennung im gekühlten Gleichstromlichtbogen.* Die vorliegenden Verss. befassen sich mit der Stickoxydausbeute bei gekühlten Bögen (vgl. auch HOLWECH, S. 186). Der Bogen befand sich auf dem größten Teil seiner Länge in einem engen Metallrohr, durch welches die Luft mit großer Geschwindigkeit gesaugt wurde. Es wurde Gleichstrom von 3000 und 6000 Volt verwendet. Mit steigender Luftgeschwindigkeit wuchs die Ausbeute bis auf 80 g  $\text{HNO}_3$  pro Kilowattstunde, während gleichzeitig die NO-Konzentration auf 2% herunterging. Eine besondere Heizung der Kathode — als Anode diente die Capillare — ist zur Erzielung der guten Ausbeute nicht wichtig. Verwendung von Wechselstrom, sowie eine Vertauschung der Pole des Gleichstroms verschlechtern die Ausbeute. Vom technischen Standpunkt steht der Verwendung des gekühlten, in engen Röhren brennenden Bogens das Bedürfnis nach großen Einheiten im Wege. Jedenfalls bestätigen diese Verss. die Auffassung HABERS und KOENIGS und stehen im Widerspruch zu den Anschauungen von GUYE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. Heft 20; C. 1910. I. 694). (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 803—10. 1/10. [8/8.] Inst. für physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule Karlsruhe.) SACKUR.

**F. Haber und W. Holwech,** *Einige Versuche über die Stickoxydbildung aus Luft im Lichtbogen unter Druck.* Um zu untersuchen, ob bei Verwendung eines höheren Druckes größere Ausbeuten an NO erhalten werden können als bei den früher benutzten Arbeitsbedingungen erzielt wurden, haben die Vff. die SCHÖNHERRSCHE stehende Lichtsäule in einem entsprechend angeordneten Druckapp. brennen lassen. Druckerhöhung macht die Lichtsäule schmaler u. heißer, wie aus dem Auftreten



des Eisenspektrums in der ganzen unter Druck brennenden Lichtsäule geschlossen werden kann. Die Verss. wurden sowohl mit, wie ohne Vorheizung der Gase ausgeführt, in keinem Falle wurde jedoch eine wesentliche Steigerung der Ausbeute gegenüber den früheren Resultaten erzielt. Es wurde im Gegenteil festgestellt, daß eine Steigerung des Druckes von 3 auf 12 Atm. die Ausbeute etwas verschlechtert. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 810—13. 1/10. [28/8.] Inst. für physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule Karlsruhe.) SACKUR.

**A. Wolokitin**, *Über die Stickoxydbildung bei der Wasserstoffverbrennung*. Der Vf. dehnt die Verss. von HABER und COATES (Ztschr. f. physik. Ch. 69. 337; C. 1910. I. 233) auf die Stickoxydbildung bei der Wasserstoffverbrennung aus und benutzt hierzu im wesentlichen dieselbe Verbrennungskammer wie HABER und COATES mit abwärts brennender Flamme. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung sind durch eine Abbildung im Original erläutert. Auch die Berechnung der Stickoxydkonzentration in der Flamme, die auf den Ergebnissen von NERNST, FINCKH und PIER fußt (Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 126; C. 1905. II. 12; Ztschr. f. Elektrochem. 15. 536; C. 1909. II. 675), kann im Ref. nicht wiedergegeben werden. Die die Kammer verlassenden Gase wurden durch Absorption in mit NaOH u. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gefüllten Gefäßen analysiert. Die Verss. die sowohl mit Luft wie mit hälftigen Gemischen von Sauerstoff und Stickstoff ausgeführt wurden, zeigen auch bei Überdruck weit geringere NO-Bildung, als man theoretisch erwarten sollte. Als Verbrennungsergebnis entsteht 10%ige Salpetersäure, also weit verdünntere Säure, als bei der Verbrennung von Kohlenoxyd.

Nimmt man die von NERNST gegebenen Werte für das Gleichgewicht der Stickoxydbildung als richtig an, so kommt man zu dem Schluß, daß das Gleichgewicht in der Wasserstoffflamme auch nicht annähernd erreicht wird. Andererseits erhält man unter den verschiedensten Versuchsbedingungen, besonders bei hohen Drucken, eine derartige Übereinstimmung der Stickoxydausbeute, daß man auf Erreichung des Gleichgewichts schließen könnte. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Gleichgewichtskonstante bei sehr hohen Tempp. um 25% niedriger ist, als von NERNST angegeben wurde. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 814—26. 1/19. [30/8.] Inst. für physik. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule Karlsruhe.) SACKUR.

**D. Balarew**, *Über die Hydratisierung der Metaphosphorsäure*. (Vgl. S. 365.) Vf. untersuchte das Verhalten der Metaphosphorsäure zu wss. Phosphorsäurelsgg. verschiedener Konzentrationen bei verschiedenen Tempp. Die Metaphosphorsäure geht direkt in Orthophosphorsäure über, ohne daß eine Spur von Pyrophosphorsäure als Zwischenprod. nachgewiesen werden konnte. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 266—68. 12/10. [8/8.] Rustschuk. Chem. Lab. des Staatsgymnasiums.) GROSCHUFF.

**Siegfried Hilpert und Richard Nacken**, *Über die Krystallisation von geschmolzenen Bleisilicaten*. (Vgl. HILPERT, WEILLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2969; C. 1909. II. 1531.) Außer o- und m-Silicat existieren wahrscheinlich noch die Verb. 3PbO, 1SiO<sub>2</sub> und 3PbO, 2SiO<sub>2</sub>, deren erste scheinbar dem Eutektikum zwischen PbO u. dem o-Silicat entspricht, während die zweite in derselben Weise zwischen o- u. m-Silicat fällt (Barysilith). — Vf. besprechen die Versuchsanordnung zur Aufnahme der Abkühlungskurven (im Original durch Fig. erläutert). Der zum Rühren dienende U-förmige Platinbügel machte ca. 100 Umdrehungen in der Min. Das Gewicht jeder Schmelze betrug 50 g; als Material dienten PbO und staubfeine Kieselsäure aus Quarz (99,92% SiO<sub>2</sub>). Größere Stücke SiO<sub>2</sub> lösen sich selbst bei starker Temperaturerhöhung äußerst schwer.

Orthosilicat, 2PbO, SiO<sub>2</sub>; der Schmelzfluß bleibt beim raschen Abkühlen

glasig; bei langsamer Abkühlung macht sich die spontane Krystallisation bei 630° auf der Abkühlungskurve bemerkbar. Impft man, so zeigt sich die Wrkg. mit Eintritt der maximalen Krystallisationsgeschwindigkeit (720°); die entwickelte Wärme bringt aber keine Erhöhung der Temp., sondern nur eine Verringerung der Abkühlungsgeschwindigkeit. Ganz anderes Aussehen erhält die Kurve beim Rühren; spontane Krystallisation macht sich geltend bei 644°, dann steigt die Temp. um 70°. Die Schmelztemp. wurde erst durch vereinigtetes Impfen und Rühren erreicht; die betreffende Kurve ergibt bei der Schmelztemp. eine lange Haltezeit. Bei der Krystallisation findet eine starke Kontraktion statt, die sich auch in den spezifischen Gewichten erkennen läßt (amorph 7,08; krystallisiert 7,50). — Metasilicat; durch die Steigerung des SiO<sub>2</sub>-Gehaltes sind Krystallisationsgeschwindigkeit u. spontanes Krystallisationsvermögen erheblich herabgesetzt, die Zähigkeit hat zugenommen; im Prinzip entsprechen die Abkühlungskurven den beim o-Silicat erhaltenen. Spontane Krystallisation tritt nur bei sehr verringerter Abkühlungsgeschwindigkeit ein.

Vff. beschreiben eingehend an Hand von Figg. die Versuchsanordnung zur Best. der Krystallisationsgeschwindigkeit und des Krystallisationsvermögens. Zur Erhitzung wurden 2 besondere Öfen konstruiert. Die Krystallisationsgeschwindigkeit bestimmte man durch Messen der Zeit, in welcher nach dem Impfen der Fortschritt der Krystallisation bis zu einer bestimmten Marke erfolgte. Zur Best. der Keimbildung wurde die Substanz bei der gewählten Temp. eine gemessene Zeit erhitzt, dann rasch aus dem Ofen entfernt und mkr. untersucht. Die Resultate sind im Original in Diagrammen dargestellt. — Beim Orthosilicat wird die Krystallisationsgeschwindigkeit erst etwa 20° unter dem F. bemerkbar und steigt dann schnell auf den Maximalwert von 120 mm in 1 Stde., der über ein langes Intervall konstant bleibt. Bei 630° wurde die Beobachtung durch die plötzlich einsetzende spontane B. der Keime gestört, deren Maximum wahrscheinlich bei ca. 500° liegt. Unterhalb dieser Temp. nimmt die Keimbildung wieder sehr ab, um bei 400° sehr gering zu werden. Bei einer Unterkühlung von 340° unter dem F. betrug die Krystallisationsgeschwindigkeit noch 1 mm pro Stde. Die wirkliche Grenze der Keimbildung ließ sich kaum bestimmen; noch unter 400° traten Keime auf, die u. Mk. als unvollkommen ausgebildete Krystalle mit Doppelbrechung erkennbar waren. — Beim Metasilicat steigt die Krystallisationsgeschwindigkeit langsamer als beim o-Silicat und erreicht ihr Maximum erst 100° unter dem F. mit 18 mm pro Stde.; etwas tiefer begann die Keimbildung. Noch bei 470° ließ sich Keimbildung nachweisen. — Zum Schluß erörtern Vff. das Schmelzdiagramm zwischen Bleioxyd und Blei-m-silicat. Die D.D. liegen auf einer geraden Linie zwischen PbO und Pb-m-silicat. Barysilith hat D. 6,5—6,7, während D.<sup>80</sup>/<sub>80</sub> 6,89 gefunden wurde; die Differenz ist dem Mn-Gehalt zuzuschreiben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2565—73. 24/9. [15/8.] Berlin. Eisenhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule u. min.-petr. Inst. d. Univ.)

JOST.

John Johnston, *Die thermale Dissoziation von Calciumcarbonat*. Die Dissoziation von Calciumcarbonat vollzieht sich nach der Formel:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ . In den bisherigen Messungen des Gleichgewichts konnte die Temp. nicht mit der genügenden Genauigkeit bestimmt werden. Vf. hat diese Schwierigkeit behoben durch Verwendung einer sehr kleinen Menge Substanz (0,1 g), die Temperaturschwankung in dem besonders konstruierten App. war jetzt nicht größer als  $\pm 2^\circ$ , die Ergebnisse von 4 getrennten Messungsreihen können durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:  $\log p = -9340/T + 1,1 \log T - 0,0012 T + 8,882$ . Hierin ist  $p$  der Gleichgewichtsdruck in mm Hg bei der absol. Temp.  $T$  und erreicht bei 898° eine Atmosphäre. Zwei der numerischen Koeffizienten sind von der Reaktionswärme und der Wärmekapazität der Komponenten abgeleitet, die

Form der Gleichung stimmt mit unseren gegenwärtigen theoretischen Kenntnissen überein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 938—46, August. [16/6.] Washington D. C. Geophysical Lab. CARNEGIE Inst.)

LEIMBACH.

W. H. Sloan, Über die Leitfähigkeit einiger konzentrierter wässeriger Lösungen

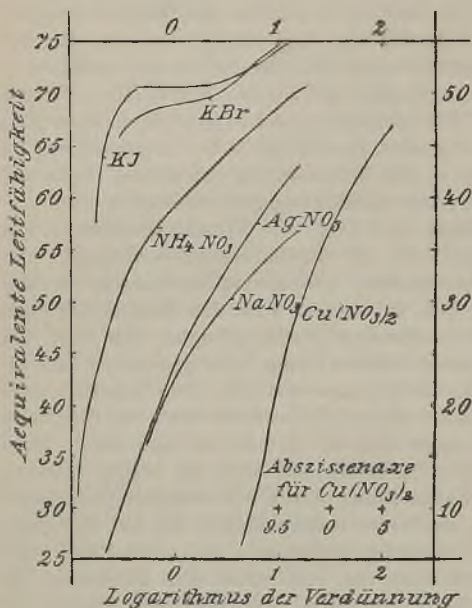


Fig. 32.

**Calciumchlorid.** Der Vf. schmolz geglähte SiO<sub>2</sub> in Probierröhren aus Kohle im TAMMANNschen Kohlerohofen mit CaCO<sub>3</sub> und CaF<sub>2</sub>, bezw. CaCl<sub>2</sub> behufs Aufnahme des Schmelzdiagramms zusammen. Da CaSiO<sub>3</sub> und CaF<sub>2</sub> Porzellan angreifen, wurden die Porzellanschutzzröhren der Thermoelemente meist mit einem Überzug von Teer und Graphit versehen. System CaSiO<sub>3</sub>-CaF<sub>2</sub>. Calciummetasilicat (Pseudowollastonit), F. 1501° (bezogen auf F. des Ni 1451°; also in Übereinstimmung mit den Angaben in der Literatur, welche sich auf Ni 1484° beziehen). Calciumfluorid, F. 1378°; Eutektikum [Wollastonit + CaF<sub>2</sub>] 38,2% CaF<sub>2</sub> bei 1130° Eine Verb. bildet sich nicht. — System CaSiO<sub>3</sub>-CaCl<sub>2</sub>. Calciumchlorid, F. 772°. Eutektikum [Wollastonit + CaCl<sub>2</sub>], etwa 8° unter dem F. des CaCl<sub>2</sub>, enthält nur wenig CaSiO<sub>3</sub>. — Zwischen 30 und 40 Mol.-% CaF<sub>2</sub> (bei ca. 1200°), sowie 50 und 60 Mol.-% CaCl<sub>2</sub> (ca. 1150°) tritt eine scharfe Änderung in der Struktur der Konglomerate ein, welche wahrscheinlich von der Umwandlung des Pseudowollastonits in Wollastonit herrührt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **68**, 188—97, 12/10. [30/7.] Göttingen. Physik.-chem. Inst. d. Univ.)

GRSCHUFF.

D. Wolk, Beitrag zur Kenntnis des Bariumnitrids und seiner Reaktionen mit Stickstoff in Gegenwart von Eisen. (Vgl. GUNTZ u. MENTREL, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **29**, 578; C. **1903**, II, 328.) Wird 10%ig. Ba-Amalgam in einem eisernen Schiffchen, welches sich in einem innen mit Nickelfolie ausgekleideten Porzellanrohr befindet, in einem N-Strom langsam u. allmählich auf 1000° erhitzt, so bildet

bei 0°. Es wurden die Leitfähigkeiten von Kaliumjodid, Kaliumbromid, Natrium-, Ammonium-, Silber- und Kupferniträt in konz. wss. Lsg. bestimmt und in der Kurventafel (Fig. 32) zur Darstellung gebracht. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**, 946—49, Aug. [9/5.] Stanford Univ. California.) LEIMBACH.

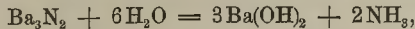
W. Oechsner de Coninck, Einwirkung von Kalilauge auf Calciumphosphat. Wird Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> mit konz. KOH erhitzt, so erfolgt keine Umsetzung, doch nimmt das Ca-Phosphat temporär den kolloiden Zustand an, was sich darin äußert, daß es durch das Filter hindurchgeht. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1910**, 662 bis 664, 1/10. [6/8.\*] Montpellier.)

HENLE.

B. Karandjew, Über die binären Systeme des Calciummetasilicats mit Calciumfluorid und



sich reines, nur Spuren von Fe enthaltendes *Bariumnitrid*,  $\text{Ba}_3\text{N}_2$ , als braunes Pulver, welches sich an feuchter Luft im Sinne der Gleichung:



zers. Steigert man dagegen die Temp. rasch, so daß die M. schm., dann enthält das Prod. weit mehr Fe, und zwar anscheinend in Form von Eisennitrid,  $\text{FeN}$ . Die Verss., die Menge dieses Nitrids durch Zusatz von Eisenfeile zum Ba-Amalgam zu erhöhen, ergaben, daß die B. des  $\text{FeN}$  eine Funktion der Temp. u. der Erhitzungsdauer ist, u. daß sich dieses Nitrid zers., wenn nicht eine sehr beträchtliche Menge von Ba zugegen ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 830—32. 5/9. [10/4.] Nancy. [5/7.] Paris.) DÜSTERBEHN.

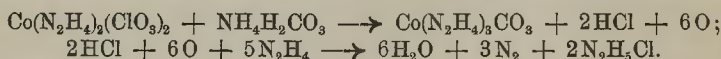
**Ben L. Glascock**, *Metallisches Strontium*. Vf. bespricht die älteren Methoden zur Darst. von Sr-Metall und beschreibt Verss. zu einer elektrolytischen Darst. Ein zuerst benutzter Ofen aus Graphit mit Fe-Anode, mittels dessen man aus  $\text{CaCl}_2$  leicht große Mengen Ca erhalten konnte, ließ sich zur Darst. von Sr nicht verwenden. Nach zahlreichen Verss., bei denen das Material und die Größe der Elektroden, der Elektrolyt (reines  $\text{SrCl}_2$  oder  $\text{SrCl}_2 + \text{SrF}_2$ ), Stromstärke und Spannung variiert wurden, benutzte Vf. als geeignetste Vorrichtung ein halbkugeliges, gußeisernes Gefäß von 0,6 cm Wandstärke und 25 cm Durchmesser als Kathode, eine Kohleanode  $8 \times 8$  cm, und elektrolysierte reines  $\text{SrCl}_2$  durch einen Strom von 125 Amp. und 40 Volt. — Sr ist an neuer Oberfläche hell silberglänzend, wird an der Luft bald gelb und oxydiert sich. Es ist härter als Na, weicher als Ca, reagiert mit W., Methyl- und Äthylalkohol, Acetessigesther, Malonester und Anilin unter Entw. von H, reagiert langsam beim Kochen mit Äthyljodid, dagegen nicht mit  $\text{SiCl}_4$ , legiert sich mit Fe, scheint sich mit Cr und B zu verbinden. Sr ist ll. in fl.  $\text{NH}_3$  (mit blauer Farbe). Beim Lösen von mehr Metall entsteht ein dunkelblauer Nd., der beim Verdampfen des  $\text{NH}_3$  verschiedene Farben annimmt und allmählich weiß wird. Sr verbrennt in  $\text{CO}_2$  und Leuchtgas wie in Luft unter B. von C und Carbide aus dem  $\text{CO}_2$ . In der Hitze vereinigt sich das Metall mit H und N zu Hydrid, resp. Nitrid. Das erstere zers. W. energischer als das Metall. — Die Analysen zeigen, daß das vom Vf. erhaltene Präparat 97 bis 98,5% Sr enthält. D. 2,55. Die spezifische Wärme ergab sich im Mittel von 7 Bestst. zu 0,0742. — Legierungen mit Fe (eine enthielt 70% Fe) zersetzen W. unter Entw. von H. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1222—30. Oktober. Philadelphia, Pa. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) PINNER.

**Alfred J. Moses**, *Versuche an synthetischen Sapphiren Verneuil's*. Die von VERNEUIL (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 185; C. 1910. I. 997) erhaltenen Steine weisen nach LAMMES Analysen Spuren von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 0,11—0,12%  $\text{TiO}_2$  auf. Vf. kennt keine Analysen natürlicher Saphire mit Ti oder Cr, vielmehr scheinen dieselben durch Eisen (0,92—1,95%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) gefärbt zu sein. Die Härte der künstlichen Steine betrug 9, D. schwankte zwischen 3,977 und 4,01. Mitunter ließ sich eine schalige Absonderung (augenscheinlich nach {10 $\bar{1}$ 1}) beobachten, die optischen Eigenschaften (siehe das Original) stimmten sehr gut mit denen natürlicher Steine überein. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 30. 271—74. Oktober.) ETZOLD.

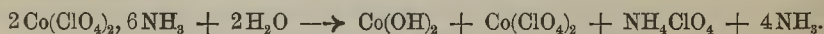
**Carl Benedicks**, *Polymorphie und elektrischer Widerstand des Zinks*. Vf. untersuchte den elektrischen Widerstand von reinem Zink und Handelszink in seiner Abhängigkeit von der Temp. Das Zink besitzt danach bei ca. 170° und ca. 340° Umwandlungspunkte und existiert in mindestens drei Modifikationen, welche Vf. mit  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Zink ( $\alpha$ -Zink unter 170°,  $\gamma$ -Zink über 340° bezeichnet. Von 300

bis 311° ist der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstandes stark negativ. — In Übereinstimmung mit den beiden Umwandlungspunkten befindet sich auch die Änderung der mechanischen Eigenschaften des Zinks bei höherer Temp. (vgl. BERZELIUS, Handbuch der Chemie [2. deutsche Aufl.] 2. I. 306; nach Vf. beruhen die Angaben von BERZELIUS auf Verss. von HOBSON und SYLVESTER [NICHOLSONS Journ. of Nat. Philos. 11. 364; GEHLENS Neues allgem. Journ. der Chemie 1806. 728]). — In den bisher untersuchten Fällen (Fe, Ni, Zn) haben zwei Modifikationen eines metallischen Elementes bei der Umwandlungstemp. stets den gleichen Widerstand; eine Diskontinuität wird nur für den Temperaturkoeffizienten beobachtet. (Metallurgie 7. 531—37. 8/9. [Mai.] Upsala. Chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

Roberto Salvadori, *Komplexe Verbindungen des Kobalts mit Chlorsäure und Überchlorsäure*. 1. *Luteokobaltchlorat*,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_3)_3$ . B. a) aus einer 5%ig. Lsg. von Kobaltchlorat durch überschüssiges konz.  $\text{NH}_3$  bis zur Aufschw. des gebildeten Nd. und Leiten eines langsamen O-Stromes durch die ammoniakal. Lsg. bei 50°. In den Mutterlaugen finden sich Krystalle von *Rosekobaltchlorat*; b) aus Luteokobaltchlorid und Silberchlorat. Nach a) oder aus wss. Lsg. Krystalle mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , das sie bei 100° verlieren; rasch erhitzt bei 120°, bei langsamem Erhitzen bei 150° explodierend; wasserfrei nach b) gelbe Nadeln, bei 18° zu 7,87% in W. l.; zeigt alle Rkk. der Luteoverbb. — 2. *Hydrazinkobaltchlorat*,  $\text{Co}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{ClO}_3)_2$ , aus l. durch 50%ig. Hydrazinhydrat, wobei stets wegen des sich immer bildenden Kobaltoxyds filtriert werden muß. Sehr explosiv, schon beim geringsten Stoß, bei Reibung oder beim Erhitzen auf nur 90°; liefert in überschüssiger Hydrazinhydratlsg. mit  $\text{CO}_2$  oder beim Stehen bereits Trihydrazinkobaltcarbonat, Hydrazinchlorid und N nach dem Schema:



3. *Rosekobaltchlorat* (gef.  $\text{NH}_3$  20,69, Co 14,5, Cl 25,87%). B. a) in den Mutterlaugen von 1. und b) besser aus Rosekobaltchlorid u. Silberchlorat. Prismatische Krystalle mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , die bei Stoß nicht explodieren, es aber tun, wenn sie bei 100° ihr W. verlieren; bei 110° sich langsam zers., bei 130°, schneller und heftiger bei 150°, explodierend. — 4. *Purpurekobaltchlorat*. B. aus Purpurekobaltchlorid durch Silberchlorat. Rote, tetraedrische Krystalle. — 5. *Kobaltperchlorat*,  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$ . B. aus überschüssigem Kobaltcarbonat durch Perchlorsäure, D. 1,12. Lange (bis 4 cm) Krystalle, bei 100° einen Teil des W. verlierend unter B. eines violetten, stark hygroskopischen Pulvers, über 100° sich zum Teil zers., bei Stoß explodierend u. bei raschem Erhitzen ohne Explosion verbrennend. — 6. *Kobaltammoniumperchlorat*,  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2, 6\text{NH}_3$ . B. aus einer Lsg. von 5. durch  $\text{NH}_3$  unter Luftabschluß. Rosagefärbte, pulverförmige M., an der Luft  $\text{NH}_3$  verlierend und W. aufnehmend unter Grünfärbung, mit trockenem  $\text{NH}_3$  sich wieder rosa färbend. Zers. sich beim Kochen wie andere Metallammoniakperchlorate nach der Gleichung:



7. *Luteokobaltperchlorat*,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6(\text{ClO}_4)_3, \text{H}_2\text{O}$ . B. ebenso wie die folgenden Perchlorate wie die entsprechenden Chlorate, ferner auch aus den entsprechenden Chloriden durch wiederholte Behandlung mit Perchlorsäure, D. 1,54. Krystalle (aus sd. W.), fast unl. in W. bei 0°, bei 18° zu 0,967% l.; verliert das Krystallwasser bei 110° unter Zers.; bei 360° heftig explodierend. — 8. *Rosekobaltperchlorat*,  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6, \text{H}_2\text{O} \cdot (\text{ClO}_4)_3, \text{H}_2\text{O}$ . Rote Krystalle, bei 110° Krystallwasser verlierend unter beginnender Zers.; bei 250° explodierend, in W. bei 18° zu 7,4% l.;

wasserfrei granatrote Krystalle. — 9. *Purpureokobaltperchlorat*, rotbraune Oktaeder, bei 200° explodierend, bei 18° im W. zu 11% l. (Gazz. chim. ital. 40. II. 9—18. 9/9. 1910. [Okt. 1909]. Florenz. R. Ist. Tecnico Galileo Galilei.) ROTH-Cöthen.

**Roberto Salvadori**, *Über die Anwendung von Ammoniumperchlorat als Reaktiv. Metallammoniakperchlorate.* Diese Perchlorate entsprechen der allgemeinen Formel  $M(\text{ClO}_4)_2, n\text{NH}_3$ , in der M = Metall, n eine schwankende Zahl von  $\text{NH}_3$ -Molekülen bedeutet, wie z. B.  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2, 6\text{NH}_3$  (vgl. vorst. Ref.),  $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2, 4\text{NH}_3$ , tetraedrische Krystalle, u.  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2, 4\text{NH}_3$  rhomboedrische Tafeln, F. der beiden letzterwähnten Salze etwa 220°, gegen 250° sich rasch zers., bei raschem Erhitzen explodierend. Diese Salze entstehen bei Behandlung der ammoniakalischen Lsg. irgendeines Salzes mit einer 20%ig. Ammoniumperchloratlsg. in  $\text{NH}_3$ , D. 0,9. Mit Co-, Ni-, Mn- u. Cd-Salzen erhält man sofort, auch aus verdünnter Lsg., das Metall vollständig gefällt, Kobaltamine werden durch die ammoniakalische Lsg. des Ammoniumperchlorats gar nicht gefällt, Zinksalze werden nur unvollständig niedergeschlagen, Hg-Salze geben einen im Überschuß des Reaktivs l. Nd., Cu-Salze werden nur aus konz. Lsgg. bei längerem Stehen gefällt. Man kann auf diese Weise z. B. Cd in Ggw. von Cu nachweisen. Zu diesem Zwecke fügt man zur salpetersauren Lsg. der Sulfide von Cu, Bi u. Cd, wie gewöhnlich, überschüssiges  $\text{NH}_3$ , fügt zu der vom Bi abfiltrierten ammoniakalischen blau gefärbten Cu-Lsg. überschüssiges ammoniakalisches Ammoniumperchlorat (20 g des letzteren Salzes in 100 ccm  $\text{NH}_3$ , D. 0,9), wobei sofort krystallinisches, weißes  $\text{Cd}(\text{ClO}_4)_2, 4\text{NH}_3$  ausfällt, doch hält dieses noch Cu zurück, so daß diese Methode keine weiteren Vorteile bietet. Man kann ammoniakalisches Ammoniumperchlorat zum Nachweis eines Kobaltsalzes  $\text{CoX}_2$  neben Kobaltaminen benutzen, da nur das erstere zu  $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2, 6\text{NH}_3$ , unl. in  $\text{NH}_3$  (vgl. vorst. Ref.), gefällt wird. (Gaz. chim. ital. 40. II. 19—22. 9/9. [17/11. 1909] 1910. Florenz. R. Ist. Tecnico. GALILEO GALILEI.) ROTH-Cöthen.

**A. Sieverts**, *Über Lösungen von Gasen in Metallen.* Gemeinsam mit einer Reihe von Mitarbeitern hat der Vf. die Gaslöslichkeit in Metallen untersucht und berichtet über die allgemeinen Ergebnisse. Die absorbierte Menge wurde stets gasvolumetrisch bestimmt, weitere Einzelheiten der Methode werden nicht mitgeteilt. Die Temp. wurde bis oberhalb 1700° gesteigert, also bis weit über den F. der meisten Metalle. *Stickstoff* und *Wasserstoff* sind unlöslich in festem und geschmolzenem Cadmium, Thallium, Zink, Blei, Wismut, Zinn, Antimon, Aluminium, Silber, Gold, Stickstoff außerdem in Kupfer, Nickel und Palladium. Die allgemeinste Löslichkeit besitzt  $\text{H}_2$ , sie wurde quantitativ bestimmt in *Palladium*, *Eisen*, *Nickel*, *Kobalt* und *Kupfer*, ferner die von *Sauerstoff* in *Silber* und von *Schwefeldioxyd* in *Kupfer*. Bei konstantem Druck (1 Atm.) steigt die Löslichkeit fast stets mit wachsender Temp. Stickstoff wird anscheinend nur von  $\gamma$ -Eisen gelöst. Die Löslichkeit von  $\text{O}_2$  in Silber ist am F. am größten und sinkt bei höheren Temp. Der F. ist stets durch eine sprunghafte Änderung der Löslichkeit charakterisiert. Parallel mit der Gaslöslichkeit geht die Diffusionsfähigkeit der Metalle.

Um die Beeinflussung der Gaslöslichkeit durch Zusatz eines zweiten Metalles kennen zu lernen, hat der Vf. die Absorption von Sauerstoff durch fl. Gold-Silber-Legierungen und die von Wasserstoff in verschiedenen fl. Kupfer-Legierungen bestimmt. Bei ein und derselben Legierung nahm die Löslichkeit des Sauerstoffs mit steigender Temp. ab, die des  $\text{H}_2$  in den Kupfer-Legierungen dagegen zu. Bei konstanter Temp. erhöht Zusatz von Ni u. Pt, die beide  $\text{H}_2$  lösen, die Löslichkeit dieses Gases in geschmolzenem Cu, Ag, Au und vor allem Sn und Al vermindern sie stark.

Für die Druckabhängigkeit der Löslichkeit bei konstanter Temp. wurde bei  
XIV. 2. 99



allen Metallen und Gasen die Gleichung:  $m = k\sqrt{p}$  gefunden; sie ließe sich durch die Annahme deuten, daß die Gase in den Metallen einatomig sind. Diese Erklärung versagt jedoch für den Fall des Schwefeldioxyds, sie erscheint daher auch bei den übrigen Gasen als zweifelhaft. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 707—12. 1/9. [7/5.\*] Vortr. Hauptvers. Deutsche Bunsengesellschaft Gießen-Leipzig.) SACKUR.

**Adolf Sieverts** und **Wilhelm Krumbhaar**, *Über das Verhalten des festen und flüssigen Kupfers gegen Gase.* (Vgl. vorsteh. Ref. und Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 893; C. 1910. I. 1681.) 1. *Sauerstoff* wird von fl. Cu in Form von Oxydul gelöst und beim Erstarren auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre nicht abgegeben, weil der Dissoziationsdruck des sich abscheidenden Oxyduls sehr klein ist. Größere Sauerstoffmengen u. -drucke führen naturgemäß zur B. von Kupferoxyd. 2. *Stickstoff* und *Kohlenoxyd* werden weder von dem festen, noch von dem fl. Metall absorbiert. Ebenso wurde beim Kohlenoxyd keine Löslichkeit beobachtet. Auch das Verhalten des Metalles beim Erstarren in einer Kohlenoxydatmosphäre spricht für die Unlöslichkeit des Gases: das Kupfer spritzt nicht, hat nach dem Erkalten ein hohes spezifisches Gewicht und ist gasfrei.

3. *Festes Kupfer absorbiert Wasserstoff.* Die Messungen sind jetzt bis zum Schmelzpunkt ergänzt worden. Diffusion von Wasserstoff wurde an einem Kupferrohr von 0,5 mm Wandstärke von 650° ab beobachtet, die Diffusionsgeschwindigkeit wächst mit der Temp. Aus der Diffusionsfähigkeit muß geschlossen werden, daß Kupfer und Wasserstoff wirklich feste Lsgg. miteinander bilden, u. daß keine Adsorption vorliegt. In Übereinstimmung damit steht das gleichartige Verhalten gleicher Kupfermengen mit verschiedener Oberfläche. Die Löslichkeit des Wasserstoffs in festem Kupfer bei konstantem Gasdruck wächst nahezu geradlinig mit der Temp., beim Schmelzpunkt nimmt sie sprungweise zu, um dann im fl. Metall weiter bis 1500° (so weit reichen die Messungen) fast geradlinig anzusteigen. Die Zunahme der Löslichkeit für ein gleiches Temperaturintervall ist im fl. Metall größer als im festen. Auf einem Umwege gelang es, auch die Absorption des Wasserstoffs durch geschmolzenes Kupfer bis etwa 900° abwärts zu verfolgen, die Werte schließen sich den übrigen sehr gut an. Bei konstanter Temp. ist die vom fl. Kupfer absorbierte Wasserstoffmenge der Quadratwurzel aus dem Druck proportional. Am festen Kupfer wurde die Beziehung zwischen Löslichkeit und Gasdruck noch nicht untersucht. — Beim Erstarren in Wasserstoff spritzt und steigt das Kupfer, und zwar um so heftiger, je weniger porös das Material des Schmelzgefäßes ist. Beim Erkalten eines bei hoher Temp. mit Wasserstoff gesättigten Kupfers in einer Atmosphäre des Gases wird ein Teil des Wasserstoffs zurückgehalten, weil unterhalb 650° der Diffusionsvorgang u. deshalb die Einstellung des Absorptionsgleichgewichtes nur sehr langsam erfolgt.

4. *Festes Kupfer löst kein Schwefeldioxyd.* Flüssiges Kupfer absorbiert sehr reichliche Mengen des Gases; die Löslichkeit wächst bei konstantem Gasdruck vom Schmelzpunkt bis 1500° auf mehr als das Doppelte. Bei wechselndem Gasdruck u. konstanter Temp. ist die absorbierte Menge wiederum der Quadratwurzel aus dem Druck proportional. In Schwefeldioxyd erstarrendes Kupfer spritzt sehr heftig, die erkalteten Reguli haben schwammige Struktur und geringe Dichte und halten beträchtliche Mengen des Gases zurück. (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 277 bis 307. 9/9. [12/6.] Leipzig.) LEIMBACH.

**W. C. Bray** und **G. M. J. Mackay**, *Das Gleichgewicht zwischen festem Cuprojodid und wässerigen Lösungen, die Cuprisalz und Jod enthalten.* In Lsgg., welche J enthalten, lösen sich beträchtliche Mengen von CuJ unter B. von Cuprijodid und -trijodid. Dabei finden die Rkk.:  $\text{CuJ (fest)} + \frac{1}{2}\text{J}_2 \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + 2\text{J}^-$  und

$J_3^- \rightleftharpoons J_2 + J^-$  statt. Vf. haben unter sehr verschiedenen Bedingungen die Gleichgewichtskonstanten der beiden Rkk. bestimmt. — Die Konzentration des gelösten Jods in Gegenwart von festem J wurde zu 0,00132 Mol.  $J_2$  pro Liter angenommen (vergl. BRAY, Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 936; C. 1910. II. 1438) In den Fällen, in denen kein festes J vorhanden war, wurde  $CCl_4$  zugegeben und aus der Bestimmung des J in diesem die Konzentration in der wss. Lösung unter Annahme des Verteilungskoeffizienten = 90 berechnet. Das Gesamt-Cu wurde nach Lösen in  $NH_3$  und Oxydation mit  $HNO_3$  nach GOOCH und HEATH (Amer. Journ. Science, SILLIMAN **24**. 65; Ztschr. f. anorg. Ch. **55**. 119; C. 1907. II. 847. 1271), das in Lsg. befindliche Cu + J direkt nach derselben Methode bestimmt, das Gesamt-J nach dem S. 1502 beschriebenen Verf. Es wurden so alle Bestst. mittels derselben  $Na_2S_2O_3$ -Lsg. ausgeführt. In den Fällen, in denen kein anderes Cu-Salz oder Jodid zugegeben wurde, bildeten die stöchiometrischen Verhältnisse eine Kontrolle der Analysen.

Die Werte für  $K = \frac{(J^-)(J_2)}{(J_3^-)}$  lagen für neutrale Lösungen zwischen 1,32 und  $1,42 \cdot 10^{-3}$ , in saurer Lösung waren sie etwas niedriger. Wie bei den KJ-Lösungen (vergl. Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 918; C. 1910. II. 1438) zeigten sich Abweichungen vom Massenwirkungsgesetz: bei Vergrößerung der Konzentration von Jodid sinken die  $K$ -Werte.  $Cu(NO_3)_2$  und  $Mg(NO_3)_2$  haben diese Wrkg. nicht. — Die Werte für  $K' = \frac{(Cu^{++})(J^-)^2}{(J_2)^{1/2}}$  stiegen stark mit der Vergrößerung der Ionenkonzentration (von  $1,19 \cdot 10^4$  bis  $1,62 \cdot 10^4$ ). Auch Verb., die kein gemeinschaftliches Ion besaßen, wie  $HNO_3$  und  $Mg(NO_3)_2$ , bewirkten dieses Steigen, während Jod und Essigsäure die Konstante nicht beeinflussen. — Die Verss. der Vf. bestätigen die Anschauungen von LEWIS (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 129; C. 1908. I. 203), nach denen das Verhältnis der Aktivität eines Ions zu seiner Konzentration mit steigender Konzentration sich verringert. Eine Folge davon ist, daß das *Löslichkeitsprodukt eines Salzes* nicht konstant ist, sondern sich bei steigender Konzentration vergrößert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1207—14. Oktober. [Juli.] Boston. Massachusetts Inst. of Technol. Research Lab. of Physical Chem.)

PINNER.

A. Thiel und K. Keller, *Über das Verhalten des Eisens gegen Stannosalz-lösungen*. Eine Trennungsmethode von Zinn und Antimon besteht darin, daß man die Lsg. der Chloride mit *Eisen* behandelt, wobei ein Nd. von Sb entsteht, während Sn in Lsg. bleibt. Man sollte eigentlich nach der Stellung des Fe in der Spannungsreihe erwarten, daß das Fe aus einer solchen Lsg. auch das Sn ausschiede. Um diesen Widerspruch aufzuklären, haben die Vf. festzustellen versucht, ob Fe aus Stannosalzen wirklich gar kein Sn ausfällt. Bei der Trennung von Sn und Sb mit Fe fällt auf, daß das Fe auch bei Ggw. von ziemlich viel freier S. sich nur sehr träge löst, da die H-Entw. sehr gering ist. Da das Fe dabei eine hell gefärbte Oberfläche zeigt, liegt der Verdacht einer oberflächlichen Sn-Abscheidung vor. Analytische Unterss. ergaben zunächst negative Resultate. Die Vf. prüften daher systematisch die Abhängigkeit der H-Entw. von der Ggw. von Sn-Salzen u. untersuchten gleichzeitig den Einfluß verschiedener Säurekonzentrationen auf das Phänomen. Es zeigte sich eine deutliche Verlangsamung der Rk. bei Zusatz von Stannosalz, die um so bedeutender ist, je mehr Sn-Salz und je weniger S. in der Lsg. vorhanden ist. Die beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit könnte zugunsten der Annahme sprechen, daß auf dem Fe ein Sn-Überzug entsteht. Hier- auf deutet auch das elektromotorische Verhalten von Fe und Sn unter den in Frage kommenden Versuchsbedingungen hin. Man kann aus dem Verlauf der

Potentiale schließen, daß sich zunächst eine verd. Lsg. von Sn im Fe bildet; der Erhöhung der Überspannung entspricht der beobachtete Potentialanstieg. Beide Einflüsse, Verdünnung des Fe und Erhöhung der Überspannung, bedingen eine Verlangsamung der Auflösung.

Der analytische Nachweis von Sn auf dem Fe gelang schließlich, als größere Mengen Fe in möglichst oberflächenreicher Form (Drehspäne) angewendet wurden. — Bei der Einw. von Fe auf schwach saure Stannosalzlsg. wird also tatsächlich Zinn abgeschieden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 220—35. 12/10. [1/8.] Münster. Chem. Inst. d. Univ.)  
BUGGE.

Clarence W. Balke, *Das Atomgewicht des Tantal.* Vf. hat das Atomgewicht des Tantal in gleicher Weise wie das des Niobs (vgl. BALKE, SMITH, Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1637; C. 1909. I. 432) durch Ermittlung des Verhältnisses Chlorid : Oxyd bestimmt und den Wert 181,5 erhalten. —  $Ta_2O_5$  wurde aus Kaliumfluotantalat (vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1140; C. 1905. II. 1228),  $TaCl_5$  nach der beim Niob angewandten Methode durch Behandeln des Oxyds mit  $SOCl_2$  und Dest. im Cl-Strome erhalten. D.<sup>27</sup> 3,68. Die D. des Oxyds wechselte ziemlich stark (8,62, 7,91, 8,06). Um das Chlorid in Oxyd zu verwandeln, wurde eine gewogene Menge reinen Chlorids in einem Quarzkölbchen über W. im evakuierten Exsiccator stehen gelassen, nach einigen Tagen zur Vertreibung der HCl mehrmals in einem Strome trockener Luft mit W. und  $HNO_3$  zur Trockne verdampft, schließlich zur Konstanz geglüht. Aus dem Verhältnis  $TaCl_5 : Ta_2O_5$  berechnet sich der Wert  $Ta = 181,52$  (Mittel von 8 Bestst.). — Einzelheiten der Ausführung, sowie Beschreibung und Abbildung der App. vgl. im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1127—33. Oktober. Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.)  
PINNER.

W. Oechsner de Coninck, *Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung von kolloidem Gold.* Man verreibt etwas Stärke in überschüssigem W., fügt 2,5 cem einer wss. Goldchloridlsg. hinzu, erhitzt einige Min. und filtriert; das Filtrat erhitzt man mit FEHLINGScher Lsg. und filtriert wiederum. Man erhält so eine violette Lsg. von kolloidem Gold. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 664—65. 1/10. [6/8.\*])  
HENLE.

G. Bruni und E. Quercigh, *Über das Zustandsdiagramm der Silber-Cadmium-Legierungen.* Die Angaben von KIRKE ROSE (Proceedings Chem. Soc. 74. 218; C. 1905. I. 76) sind untereinander widersprechend und nicht einwandfrei. Vf. schmolzen zur thermischen Analyse je 3 cem der Legierungen unter  $N_2$  zusammen. Cadmium, F. 321°; Silber, F. 961°. Es bilden sich drei Reihen Mischkristalle von 0—50, 50—80 und 87—100 At.-% Cd. Außerdem existieren zwei Verbb.,  $AgCd$  (F. 712°; Umwandlung 433°) und  $AgCl_4$  (F. 545°). Eutektikum [ $AgCd_4$  + Mischkristall mit 87 At.-% Cd] 97 At.-% und 345°. (Ztschr. f. anorg. Ch. 68. 198—206. 12/10. [16/7.] Padua. Lab. f. allem. Chem. d. Univ.)  
GROSCHUFF.

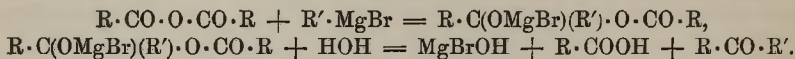
## Organische Chemie.

P. Carré, *Über die Darstellung des Glycerinmono- und -dibromhydrins.* Zur Darst. des Glycerinmonobromhydrins,  $C_3H_7O_2Br$ , versetzt man 200 g Glycerin von 28° Bé. mit 60 g W., leitet in der Kälte 162 g HBr-Gas unter Schütteln ein, erhitzt 5—6 Stdn. im Rohr auf 100° u. fraktioniert im Vakuum. Ausbeute 180 g = 58% neben 10 g Dibromhydrin. Nahezu farblose, sich am Licht allmählich gelb färbende Fl.,  $Kp_{16}$  134°, mischt sich mit W. in allen Verhältnissen, reagiert in Ggw. von





1909. II. 1633.) Läßt man äquimolekulare Mengen des Säureanhydrids und der Organomagnesiumverb. aufeinander einwirken und trägt hierbei die Mg-Verb. in das Anhydrid ein, so erhält man eine beträchtliche Menge Keton neben einer im allgemeinen nur sehr geringen Menge des tertiären Alkohols. Die Rk. verläuft in folgendem Sinne:



Neben dem Keton,  $R \cdot CO \cdot R'$ , entsteht also die S.  $R \cdot COOH$ , daneben eine gewisse Menge Ester und tertiärer A. — Essigsäureanhydrid liefert mit  $C_2H_5MgBr$  und Isobutylmagnesiumchlorid *Methyläthyl-* und *Methylisobutylketon*, mit Isoamylmagnesiumbromid *Methylisoamylketon* (*Semicarbazon*, F. 141°; *Oxim* Kp. 196°). — Propionsäureanhydrid bildet mit Isobutylmagnesiumchlorid *Äthylisobutylketon* (*Semicarbazon*, F. 150°), Buttersäureanhydrid mit Isobutylmagnesiumchlorid *Propylisobutylketon* (*Semicarbazon*, F. 123—124°), mit Isoamylmagnesiumchlorid *Propylisoamylketon* (*Semicarbazon*, F. 72°). — Isobuttersäureanhydrid, Kp.<sub>18</sub> 73—75°, liefert mit  $CH_3MgBr$  und  $C_2H_5MgBr$  *Methylisopropylketon* (*Semicarbazon*, F. 113°), bezw. *Äthylisopropylketon* (*Semicarbazon*, F. 95°). — Isopropylessigsäureanhydrid u. Isobutylmagnesiumchlorid bilden *Diisobutylketon* (*Semicarbazon*, F. 119°). — *Önanthensäureanhydrid*, Kp.<sub>15</sub> 162—164°, aus *Önanthensäurechlorid*, Kp. 173—175°, u. *Önanthensäure* bei 120—125°, bildet mit  $CH_3MgBr$  u.  $C_2H_5MgBr$  *Methylhexylketon* (*Semicarbazon*, F. 122°), bezw. *Äthylhexylketon*, Kp.<sub>20</sub> 86° (*Semicarbazon*, F. 111—112°). (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 836—40. 5/9.)

DÜSTERBEHN.

George F. White und Harry C. Jones, *Die Leitfähigkeit und Dissoziation organischer Säuren in wässriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen*. Eine frühere Arbeit (Amer. Chem. Journ. 42. 520; C. 1910. I. 1424) wurde weiter ausgedehnt. Die Grenzleitfähigkeit  $\mu_\infty$  für die organischen SS., deren Dissoziation bestimmt werden soll, läßt sich einer Gleichung entsprechend berechnen, welche für Essigsäure lautet:

$$\mu_\infty(HOOC \cdot CH_3) = \mu_\infty(HCl) + \mu_\infty(NaOOC \cdot CH_3) - \mu_\infty(NaCl).$$

Bestimmt wurde die molekulare Leitfähigkeit, ihre Temperaturkoeffizienten, die prozentuale Dissoziation und die Dissoziationskonstanten für Verdünnungen 2—2048 innerhalb des Temperaturintervalls 0—35° an folgenden Säuren: *Essigsäure*, *Propionsäure*, *n-Buttersäure*, *Isobuttersäure*, *Phenylessigsäure*, *Mandeläure*, *Hippursäure*, *Malonsäure*, *Bernsteinsäure*, *Maleinsäure*, *Fumarsäure*, *Citraconsäure*, *Mesaconsäure*, *Itaconsäure*, *Crotonsäure*, *Traubensäure*, *Pyrotararsäure*, *Citronensäure*, *Pyromucinsäure*, *Benzoesäure*, *o-*, *m-* und *p-Toluylsäure*, *o-Phthalsäure*, *Zimtsäure*, *Salicylsäure*, *m-* und *p-Hydroxybenzoesäure*, *Gerbsäure*, *Metanilsäure*, *Sulfanilsäure*, *o-* und *p-Aminobenzoessäure*. Die wahrscheinlichsten Werte für die Dissoziationskonstanten aller dieser SS. sind in der auf S. 1451 stehenden Tabelle zusammengestellt.

Die gefundenen Tatsachen lassen sich dahin zusammenfassen, daß die prozentualen Temperaturkoeffizienten die Leitfähigkeit der organischen SS. im allgemeinen klein und von der gleichen Größenordnung sind, und daß sie mit steigender Temperatur und zunehmender Verdünnung abnehmen. Daraus wird geschlossen, daß die SS. weniger hydratisiert sind, als die Mineralsäuren. Die prozentualen Leitfähigkeitskoeffizienten der Aminosäuren sind außergewöhnlich groß, und die Koeffizienten, ausgedrückt in Leitfähigkeitseinheiten, wachsen mit steigender Temperatur. Das Verhalten dieser amphoteren Elektrolyte erklärt sich mit ihrer inneren salzbildenden Kraft. Die Leitfähigkeit der meisten organischen SS.

Säure	0°	12°	25°	35°
Essigsäure . . . . .	0,175	—	0,184	0,183
Propionsäure . . . . .	0,133	—	0,138	0,136
n-Buttersäure . . . . .	1,163	—	0,153	0,147
Isobuttersäure . . . . .	0,155	—	0,148	0,142
Phenyllessigsäure . . . . .	0,540	—	0,545	0,526
Mandelsäure . . . . .	4,30	4,29	4,29	4,24
Hippursäure . . . . .	2,22	2,34	2,38	2,33
Malonsäure . . . . .	1,48	—	16,3	16,3
Bernsteinsäure . . . . .	0,562	—	0,655	0,659
Maleinsäure . . . . .	143,0	145,0	154,0	151,0
Fumarsäure . . . . .	9,40	9,72	10,1	10,0
Citraconsäure . . . . .	43,6	40,7	38,1	36,3
Mesaconsäure . . . . .	8,4	8,4	8,1	7,7
Itaconsäure . . . . .	1,24	1,45	1,53	1,55
Crotonsäure . . . . .	0,199	0,210	0,215	0,211
Traubensäure . . . . .	9,1	9,9	10,8	11,2
Brenzweinsäure . . . . .	79,0	79,0	87,0	88,0
Citronensäure . . . . .	6,85	—	8,66	9,05
Pyromucinsäure . . . . .	8,7	8,1	7,6	7,0
Benzoessäure . . . . .	0,611	—	0,686	0,684
o-Toluylsäure . . . . .	1,59	1,49	1,37	1,25
m-Toluylsäure . . . . .	0,515	0,548	0,560	0,554
p-Toluylsäure . . . . .	0,383	0,410	0,433	0,437
o-Phthalsäure . . . . .	13,4	—	12,6	12,2
Zimtsäure . . . . .	0,322	—	0,368	0,367
Salicylsäure . . . . .	8,3	—	10,6	10,6
m-Hydroxybenzoessäure . . . . .	0,725	—	0,798	0,789
p-Hydroxybenzoessäure . . . . .	0,251	—	0,285	0,287
Gerbsäure . . . . .	0,388	—	0,385	0,394
Metanilsäure . . . . .	0,90	1,33	1,99	2,62
Sulfanilsäure . . . . .	3,28	—	6,55	8,18
o-Aminobenzoessäure . . . . .	0,0306	—	0,0671	0,0824
p-Aminobenzoessäure . . . . .	0,0448	—	0,0714	0,0790

ist eine parabolische Funktion der Temperatur; Ausnahmen bilden auch hier die Aminosäuren. Über die Änderung der Dissoziation der organischen SS., wie der Temperatur läßt sich nichts allgemeines sagen. Bei einigen liegen die Maxima zwischen 25 und 32°, bei anderen etwas höher, die Dissoziation einiger SS. nimmt von 0° an regelmäßig ab. Isomere SS. verhalten sich hinsichtlich der Änderung ihrer Dissoziation nicht gleichartig. Die Wanderungsgeschwindigkeit isomerer Ionen ist identisch. Das Verhalten der organischen SS. gegenüber der Änderung ihrer Dissoziation mit der Temperatur stimmt nicht auf die Hypothese von THOMSON und NERNST, welche besagt, daß die Lösungsmittel mit der größten dissoziierenden Kraft die größte DE. haben. (Amer. Chem. Journ. 44. 159—99. Aug. [Juni.] JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

**E. Ferrario**, *Studien über gemischte Anhydride*. a) *Acetylnitrit*,  $\text{CH}_3\text{COON}:\text{O}$ . In einem Kolben mit Hahntrichterrohr und einem rechtwinklig gebogenen Rohr, das mit einem  $\text{CaCl}_2$ -Rohr verschlossen ist, läßt man auf trocknes  $\text{AgNO}_2$  ( $1\frac{1}{2}$  Mol.) bei  $-30$  bis  $-40^\circ$  (Kältemischung)  $\text{CH}_3\text{COCl}$  (1 Mol.) ganz langsam (20 g z. B. in 20—30 Min.) zufließen u. destilliert das Reaktionsprod. im  $\text{CO}_2$ -Strome bis zu etwa  $45^\circ$ . Gelbliche Fl., an der Luft unter Grünfärbung, noch rascher am Sonnenlicht, unter Umständen unter Explosion, sich zers. Entgegen FRANCESCONI u. CIALDEA (Gaz. chim. ital. 34. I. 435; C. 1904. II. 511) hält es sich in zugeschmolzenen



Glasröhren 5—8 Tage. b) *Propionylnitrit*,  $C_2H_5COON : O$ . B. aus 1 Mol. Propionylchlorid und trockenem  $AgNO_2$  ( $1\frac{1}{2}$  Mol.). Hellgelbes Öl, weniger explosiv als a); im Einschmelzrohr färbte es sich erst nach  $1\frac{1}{2}$  Min. grün, am Sonnenlicht sich rasch zers. c) *Butyrylnitrit*,  $C_3H_7COON : O$ . B. aus n. Butyrylchlorid (1 Mol.) und trockenem  $AgNO_2$  ( $1\frac{3}{4}$  Mol.). Gelbe Fl., weit beständiger, als die anderen Nitrite; Kp. 70—80° unter Zers. d) *Benzoylnitrit*,  $C_6H_5COON : O$ . B. aus  $C_6H_5COCl$  (1 Mol.) und  $AgNO_2$  (2 Mol.). Gelbliches, dichtes Öl, leicht sich zers., am Licht fast sofort explodierend, auch im Dunkeln sich in seine Bestandteile spaltend. (Gaz. chim. ital. 40. II. 95—100. 9/9. Genf. Anorgan. und Organ. chem. Lab.) ROTH-Cöthen.

**Andrew Norman Meldrum** und **William Ernest Stephen Turner**, *Die Molekularassoziation von Amidem in verschiedenen Lösungsmitteln*. Teil III. *Amide in wässriger Lösung*. Die für fünf organische Fl. bestätigte NERNST-THOMSONsche Regel (S. 1034) gilt für Wasser nicht, da der wesentlich größere Teil der auch früher verwendeten Säureamide trotz der großen DE. des W. in diesem assoziiert ist. Eine Erklärung hierfür kann nicht gegeben werden. Als eigentümliche Regelmäßigkeit hat sich herausgestellt, daß die Molekularassoziation in Bzl. um so größer ist, je kleiner die in W. ist. Nun scheint Assoziation in W. viel häufiger eintreten, als gewöhnlich angenommen wird, so daß vielleicht manche Versuchsergebnisse an wss. Lsgg. mehr durch Assoziation als durch andere Ursachen zu erklären sind. Dies könnte bei Viscositätsmessungen zutreffen, aus denen Hydratbildung (TSAKALOTOS, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1146; C. 1908. II. 295) abgeleitet wird. Mit der „Hydrattheorie“ steht der „Einfluß von Salzen auf Inversion und Hydrolyse“ (ARMSTRONG, CALDWELL, Proc. Royal Soc. London 79. Serie A. 564; C. 1907. II. 1472) in engstem Zusammenhang. Es kann aber gezeigt werden, daß das stark assoziierte *Methylacetanilid* diese Rkk. in demselben Sinne beeinflusst wie das dissoziierte NaCl, und zwar per Mol um so viel stärker, daß, wenn man nach PHILIP (Journ. Chem. Soc. London 91. 711; C. 1907. II. 277) die Molekularhydratation des NaCl zu 14 annimmt, die des Methylacetanilids 35 sein müßte, was mit der durch Methylacetanilid hervorgerufenen abnorm niedrigen Siedepunkterhöhung nicht in Einklang zu bringen ist. Hiermit wird auch das Problem des „indifferenten Körpers“ (USHER, Journ. Chem. Soc. London 97. 66; C. 1910. I. 1007; FOX, GANGE, Journ. Chem. Soc. London 97. 377; C. 1910. I. 1920; FINDLAY, CREIGHTON, Journ. Chem. Soc. London 97. 536; C. 1910. I. 1682) berührt, denn, wie eben bewiesen, können assoziierte Körper nicht als indifferent angesehen werden. Für die Erklärung dieser Erscheinungen scheint es richtiger zu sein, von der *Molekularstruktur des flüssigen Wassers* auszugehen. Nimmt man nach ARMSTRONG (Proc. Royal Soc. London 81. Serie A. 80; C. 1909. I. 1071) an, daß diese durch einen verschiedenen Assoziationszustand bestimmt ist, so müßte dieser und damit auch die DE. bei der B. einer Lsg. je nach der Natur der gel. Substanz verändert werden. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1805—13. Sept. Manchester. Univ. Sheffield.) FRANZ.

**G. Calcagni**, *Über das Berylliumlactat*. I. Mitteilung. Löst man Berylliumcarbonat in *Milchsäure* bis zur vollständigen Sättigung, so erhält man aus dem abgesaugten Filtrat beim Stehen im Vakuum über  $H_2SO_4$  einen mit A. und Ä. gewaschenen Rückstand der Zus.  $Be_{13}(C_3H_5O_3)_6O_{10} \cdot 19H_2O$ . Bei Behandlung dieses Rückstandes mit wachsenden Mengen W. ließen sich Verb. konstanter Zus. nicht erhalten. Vf. hat weiter Verss. über die elektrische Leitfähigkeiten und EE. von mit Berylliumcarbonat neutralisierten Milchsäurelsgg. unternommen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 229—33. 4/9. Rom. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

M. H. Palomaa und Sulo Kilpi, *Zur Darstellung der  $\beta$ -alkoxylierten Verbindungen*. Die Darst. von Ätherestern der Hydracrylsäure durch Einw. von Natriumalkylaten auf die Ester der  $\beta$ -Chlorpropionsäure ergab unbefriedigende Ausbeuten; glatter erfolgt die Umsetzung der  $\beta$ -Jodpropionsäureester. —  $\beta$ -Methoxypropionsäuremethylester,  $C_5H_{10}O_3 = CH_3O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2CH_3$ , aus 1 Mol.  $\beta$ -Jodpropionsäuremethylester in absol. Ä. mit 1 Mol.  $NaOCH_3$  in äth. Suspension; farblose Fl.,  $Kp_{760}$  143,4–143,6°,  $D_{15}^{15}$  1,0148. — Aus  $\beta$ -Jodpropionsäureäthylester u. Na-Äthylat entsteht analog  $\beta$ -Äthoxypropionsäureäthylester,  $C_7H_{14}O_3 = C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ ;  $Kp_{77}$  49,5–49,8°,  $D_{15}^{15}$  0,9536. —  $\beta$ -Propoxypropionsäurepropylester,  $C_9H_{18}O_3$ , farblose, angenehm riechende Fl.,  $Kp_{77}$  74,5–75,5°,  $D_{15}^{15}$  0,9386. (Annalen der Finnischen Akademie der Wissenschaften, Serie A. 2. Nr. 3. 4 Seiten. Sep. vom Vf.)

HÖHN.

Spencer Umfreville Pickering, *Kupfercitronensaure Salze*. Durch Einw. von Alkalicarbonat oder -hydroxyd auf Kupfercitrat wurden einige  $\alpha$ - und  $\beta$ -kupfercitronensaure Salze mit vierwertigem, elektronegativen Cu erhalten, die den früher beschriebenen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Kupfercarbonaten (Journ. Chem. Soc. London 95. 1409; C. 1909. II. 1205) entsprechen. Das Kaliumcupricitrat,  $(C_6H_5O_7)_2CuK_4$ , bildet tiefdunkelblaue, wss. Lsgg., die wahrscheinlich schon ein  $\beta$ -Kupfercitrat,  $(C_6H_5O_7)_2K_4H_2CuO$ , enthalten, das durch Addition von W. entsteht. Ein weiteres Kalium- $\beta$ -kupfercitrat,  $(C_6H_5O_7)_2K_4HKuO$ , wurde beim Eindunsten einer Lsg. von Kaliumcupricitrat mit der berechneten Menge KOH erhalten, doch steht seine Existenz nicht mit Sicherheit fest. Hierher gehört auch das LUFFsche Salz (Ztschr. f. ges. Brauwesen 21. 319; C. 98. II. 683), dem die Formel  $(KO_2C)_2C_3H_5O \cdot C(OH)(OK) \cdot Cu(O) \cdot O \cdot C_3H_4(CO_2K)_3 + 5H_2O$  zu geben ist. — Kalium- $\alpha$ -kupfercitrat,  $[(C_6H_5O_7)_2CuK_4]_2 \cdot K_2Cu(CO_3)_2$ , mkr. Nadeln, reagiert alkal.; liefert bei Einw. von Alkali basisches Cupricitrat,  $(C_6H_5O_7)_2Cu_3 \cdot 4CuO$ . — Tetrakaliumcupri- $\beta$ -kupfercitrat,  $(C_6H_5O_7)_2K_4Cu \cdot CuO$ , krystallisiert in haarförmigen Krystallen aus Lsgg. von Cupricitrat in Kaliumcitrat und scheint das Cu nur in vierwertiger elektronegativer Form zu enthalten. — Dikaliumdicupri- $\beta$ -kupfercitrat,  $(C_6H_5O_7)_2K_2Cu_2 \cdot CuO$ , aus Cupricitrat beim Erhitzen mit konz. Kaliumcitrat; enthält positives und negatives Cu; es existiert in einer dunkelblauen u. einer hellblauen Form. Letztere löst sich in W.; der Rückstand dieser Lsg. wird durch W. zers., indem  $(C_6H_5O_7)_2K_4Cu \cdot CuO$  gelöst wird, und basisches Kupfercitrat  $(C_6H_5O_7)_2Cu_3 \cdot CuO$ , zurückbleibt, das wegen seiner Farbe als Cuprikupfercitrat anzusehen ist. — Kaliumcupri- $\beta$ -kupfercitrat,  $(C_6H_5O_7)_2K_5Cu_3 \cdot 2CuO$ , mkr. Krystalle. — Kalium- $\gamma$ -kupfercitrat konnte aus der bei Zusatz von überschüssigem Alkali zu irgend einem Kupfercitrat entstehenden violetten Lsg. nicht isoliert werden; es entspricht dem violetten  $\gamma$ -Kupfercarbonat. — Saures Kaliumcupricitrat,  $(C_6H_5O_7)_2K_4Cu \cdot C_6H_5O_7KH_2 + H_2O$ , grünblaue Krystalle.

Die wichtigsten Eigenschaften der Salze mit negativem Cu sind die intensiv blaue Farbe, die Weichheit der oft nur schwer zu erhaltenden Krystalle, das oft recht fest gebundene W., die Indifferenz gegen Eisen, die langsame Rk. mit  $K_4Fe(CN)_6$ , die Oxydation der Dextrose. Bezüglich der Erörterung der Konstitution dieser Körper, die sich mit geringen Abweichungen an die l. c. für die Carbonate gegebene anschließt, sei auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1837–51. Sept. Harpenden.)

FRANZ.

Spencer Umfreville Pickering, *Die Konstitution basischer Salze*. Die Konstitution früher beschriebener basischer Kupfersulfate (Journ. Chem. Soc. London 91. 1988; C. 1908. I. 600) kann nach einem einheitlichen Schema ausgedrückt werden, indem man sie aus dem gewöhnlichen Kupfersulfat durch Addition von  $CuO$  ableitet. So erscheint  $3CuO \cdot SO_3$  als das Orthosulfat,  $S[<(O)_2>Cu]_3$ . Eine

weitere Addition von CuO führt zu Derivaten der Orthoschwefelsäure, in denen :Cu durch  $\cdot\text{Cu}\cdot\text{O}\cdot\text{Cu}\cdot$  ersetzt wird, also  $4\text{CuO}\cdot\text{SO}_3 = \text{S}\{<(\text{O})_2>\text{Cu}\}_2<(\text{OCu})_2>\text{O}$  u.  $5\text{CuO}\cdot\text{SO}_3 = \text{S}\{<(\text{O})_2>\text{Cu}\}[\text{OCu}]_2<(\text{OCu})_2>\text{O}$ . Für noch stärker basische Salze wie  $10\text{CuO}\cdot\text{SO}_3$  kommt man nach demselben Verf. zu  $\text{S}\{<(\text{OCu}\cdot\text{OCu})_2>\text{O}\}_2<(\text{OCu})_2>\text{O}$ ; doch kann man in diesem Falle auch vierwertiges Cu einführen, um der mit zunehmender Zahl der basischen Gruppen eintretenden Annäherung an die Eigenschaften der Kupferverb. mit vierwertigem, elektronegativer Cu (vgl. vorst. Ref.) Ausdruck zu geben. Hierdurch würde die Gruppe  $<(\text{OCu}\cdot\text{OCu})_2>\text{O}$  in  $<[\text{OCu}\cdot\text{Cu}(\text{:O})_2]>\text{O}$  übergehen. Letztere würde bei Einw. von Basen Cupritgruppen liefern, so daß man, neben der anderen Formulierung  $10\text{CuO}\cdot\text{SO}_3\cdot 3\text{CaO} = \text{S}\{<[\text{OCu}\cdot\text{Cu}(\text{:O})\cdot\text{O}]_2>\text{Ca}\}_2<(\text{OCu}\cdot\text{O})_2>\text{Ca}$  setzen kann. Diese Formeln bieten in den O-Gruppen am  $\text{Cu}^{\text{IV}}$  die Möglichkeit, die Aufnahmefähigkeit dieser Salze gegenüber  $\text{CaSO}_4$  zu erklären. Schließlich ergibt sich  $15\text{CuO}\cdot\text{SO}_3 = \text{S}\{<[\text{OCu}\cdot\text{Cu}(\text{:O})\cdot\text{O}]_2>\text{Cu}\}_3$ . Eine analoge Formulierung läßt sich auch auf die basischen Abkömmlinge des Ferrosulfats anwenden. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1851—60. Sept. Harpenden.)

FRANZ.

**Julius Stoklasa und W. Zdobnický**, *Photochemische Synthese der Kohlenhydrate in Abwesenheit von Chlorophyll*. (Vorläufiger Bericht.) Es wurde früher (vgl. STOKLASA, ERNEST u. CHOCENSKÝ, Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 303; C. 1907. I. 828) darauf hingewiesen, daß dem mit voller Gewißheit beobachteten Wasserstoff, welcher bei der Degradation der Kohlenhydrate, und zwar durch die Wrkg. der aus dem Pflanzenorganismus isolierten glucolytischen Enzyme als Endprod. entsteht, in der chlorophyllhaltigen Zelle eine bedeutungsvolle Funktion bei der Assimilation der Kohlensäure zugewiesen ist. Zum Studium der photochemischen Synthese der Kohlenhydrate beobachteten die Vff. den Einfluß der ultravioletten Strahlen auf gasförmige Körper. Sie bestrahlten mit einer Quecksilberquarzlampe von 110 Volt und 4 Amp. in einer vernickelten Schale aus Kupferblech, welche oben mit einer 0,15 mm starken, durchsichtigen Glimmerplatte geschlossen war. Zwischen der Platte und dem Rand der Schale befand sich eine gut zugeschliffene Dichtungsscheibe aus weichem Blei. Glimmerplatte und Dichtungsscheibe waren an den Rändern der Schale mit Messingklammern fest zusammengezogen, so daß organisches Material vollständig vermieden war. Auf den Boden der Schale wurden 110—120 g DEVARDasche Legierung gegeben und 7%ig. KOH-Lsg. kontinuierlich zutropfen gelassen.  $\text{CO}_2$  wurde durch ein 3—4 cm über den Boden der Schale reichendes Spiralrohr zugeführt. Die Belichtungsdauer betrug 46—48 Stdn. In beiden angestellten Versuchen bildeten sich in mit FEDERERScher Quecksilber-lsg. beschickten Waschflaschen beträchtliche Mengen von metallischem grauem Hg, herrührend von entstandenem Formaldehyd. Das Reaktionsgemisch wurde im sd. Wasserbad mit einem kleinen Quantum W. 3 Stdn. hindurch gründlich ausgewaschen, über reinem Asbest abfiltriert und mit verd. HCl neutralisiert. Die Fl. war gelb geworden und schied unter Caramelgeruch eine gallertartige Substanz aus.

Aus den mitgeteilten Rkk. geht deutlich hervor, daß unter der *Einw. der ultravioletten Strahlen auf Kohlensäure und Wasserstoff* (letzterer im statu nascendi) eine Photosynthese nach folgender Gleichung vor sich ging:



Bei Ggw. von KOH kondensierte sich der gebildete *Formaldehyd* zu Zucker oder zu mehreren *Zuckerarten*. Bei fehlender Einw. der ultravioletten Strahlen hat der im statu nascendi vorhandene H nicht die Fähigkeit gehabt, aus  $\text{CO}_2$  Formaldehyd zu bilden. — Wahrscheinlich entstehen bei der photochemischen Synthese zuerst labile Zuckerarten. Den photochemisch erzeugten Zucker kann Saccharo-



*myces cerevisiae* nicht vergären. Die erhaltenen Osazone zerfallen nach dem F. in zwei Gruppen, die erste schm. bei 188—192°, die zweite bei 196—200°. Formose und  $\beta$ -Formose, sowie  $\beta$ -Acrose konnten danach in der Lsg. nicht vorhanden sein. Entgegen früheren Anschauungen, wonach aus Formaldehyd immer Pentosen entstehen, konnten Pentosenrkk. nicht beobachtet werden.

Nach vorstehenden Ergebnissen läßt sich voraussetzen, daß in der chlorophyllhaltigen Pflanzenzelle Formaldehyd als erstes Reaktionsprod. tatsächlich gebildet wird. Die Aufgabe des *Chlorophylls* beim *Assimilationsprozeß* besteht in der Absorption der ultravioletten Strahlen. Es ist als ein Sensibilisator der Strahlenenergie in der Pflanzenzelle anzusehen.

Durch *Einw. der ultravioletten Strahlen auf Kohlensäure und Wasserdampf* bildet sich auch in ganz kleinen Mengen Formaldehyd; dieser kondensiert sich jedoch nicht weiter zum Zucker.

Die *Chlorophyllsynthese in der Pflanzenzelle* wird durch *Einw. der ultravioletten Strahlen* auf die Vegetation der etiolierten Pflanzen ungemein gefördert. (Chem.-Ztg. 34. 945—46. 8/9. Chem.-physiol. Vers.-Station. Böhm. Techn. Hochschule Prag.)

BLOCH.

Carl Neuberg und Else Hirschberg, *Abbauversuche in der Kohlenhydratreihe*. Um eine Darst. von opt.-akt. *Glycerinaldehyd* zu ermöglichen, mußte zunächst eine ergiebige und billige Darst. der *l-Arabonsäure* ausgearbeitet werden. Durch Kochen von 5 kg Kirschgummi 18 Stdn. mit 800 g konz.  $H_2SO_4$  und 60 l W. wurden 350 g dieser S. erhalten. — Die Überführung von *l-arabonsaurem Kalk* in *l-Erythronsäure* wurde nach den Angaben von RUFF u. MEUSSER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1368; C. 1901. II. 192) ausgeführt, der Abbau der *l-Erythronsäure* zum *l-Glycerinaldehyd* zuerst durch Elektrolyse, dann durch  $H_2O_2$  und Ferrisubacetat versucht. — Für den elektrolytischen Abbau wurde das Brucinsalz durch Barytwasser in das Ba-Salz, dieses in das Cu-Salz verwandelt. Die Elektrolyse einer 8%ig. Lsg. von *l-erythronsaurem Cu* ergab eine Fl., die FEHLINGSche Lsg. intensiv schon in der Kälte reduzierte, mit essigsäurem Phenylhydrazin auch Glycerosazon lieferte; in der Hauptsache waren aber saure Prodd. entstanden, darunter eine Carbonylsäure, wahrscheinlich  $COOH \cdot CO \cdot (CHOH)_2 \cdot CH_2OH$ . Eine Trennung des Glycerinaldehyds von diesen Prodd. ist nicht erreicht worden.

Auch beim Abbau ist nach der RUFFSchen Methode ist der Übergang in Glycerinaldehyd von einer B. saurer Prodd. begleitet. Es ist Vf. schließlich gelungen, eine kleine Menge Glycerinaldehyd zu erhalten, doch nicht in kristallisierter Form und in opt.-inakt. Form. — Im Verlaufe der Unterss. sind zwei neue, anscheinend zur Klasse der Polyoxy-carbonylsäuren gehörende Körper, die *Oxyarabonsäure* und die *Oxyerythronsäure*, beobachtet worden; beide SS. entstehen sowohl bei der Elektrolyse, als bei der  $H_2O_2$ -Oxydation der *l-Arabonsäure*, bzw. der *l-Erythronsäure*. Sie befinden sich in dem in A. unl. Rückstande. Die wss. Lsg. wird mit Bleiessig genau ausgefällt, der in W. suspendierte Bleiniederschlag mit  $H_2S$  behandelt, das Filtrat vom Schwefelblei mit Brucin neutralisiert, das Filtrat auf ein kleines Volumen gebracht. Das ausgeschiedene Brucinsalz wird aus h. W. umkristallisiert. Zus.:  $(C_5H_8O_6)C_{23}H_{26}N_2O_4 + H_2O$ . Nimmt man die Zers. des basischen Bleisalzes der *Oxyarabonsäure* durch  $H_2S$  bei Ggw. von Carbonaten der Erdalkalien vor, so enthält das Filtrat das entsprechende wasserlösliche normale Salz. Durch Konzentration der Fl. im Vakuum und Fällung mit A. kann man auf diese Weise das Ba- und Ca-Salz in fester Form als lockere, schwach gelbstichige Pulver (nicht ganz rein) gewinnen. — Die l. Salze werden beim Aufbewahren zum Teil unl. Wegen dieser leichten Zersetzlichkeit ist eine Darst. der freien S. in kristallisiertem Zustande bis jetzt nicht geglückt. Die Lsg. reduziert FEHLINGSche Lsg. bereits in der Kälte, wie auch ammoniakalisch-alkal. Ag-Lsg. beim Erwärmen. Die Naphtho-



resorcinreaktion ist positiv. Mit Orcin und HCl entsteht ein in Amylalkohol mit smaragdgrüner Nuance übergehender Farbstoff; bei der Phloroglucinprobe tritt nur eine Braunfärbung ein. — Die *l*-Oxyerythronsäure gibt fast die gleichen Rkk. wie die homologe 1-Oxyarabonsäure, insbesondere eine sehr intensive Naphthoresorcinprobe. (Biochem. Ztschr. 27. 327—38. 19/8. Berlin. Chem. Abt. des Tierphysiol. Inst. der Landwirtsch. Hochschule.)  
RONA.

C. S. Hudson, *Die Inversion des Rohrzuckers durch Invertase*. VI. *Eine Theorie des Einflusses der Säuren und Alkalien auf die Aktivität der Invertase*. (V. vgl. S. 968.) Nimmt man an, daß Invertase sich mit SS. und Alkalien verbindet, also amphoter elektrolytisch gespalten ist, ferner, daß die Aktivität des Enzyms dem ungespaltenen Teile proportional ist, so läßt sich unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die folgende Formel ableiten:

$$\text{Aktivität} = \frac{\alpha}{1 + \frac{K_2(H')}{K_w} + \frac{K_1}{(H')}} ,$$

worin  $\alpha$ ,  $K_1$  u.  $K_2$  Konstanten,  $K_w$  die Dissoziationskonstante des W. ist. Durch Einsetzen von 3 Werten einer Versuchsreihe ergeben sich die Zahlenwerte für die

$$\text{Aktivität} = \frac{77}{1 + 133(H') + \frac{0,000\ 086}{(H')}} .$$

Die so berechneten Werte stimmen mit den beobachteten gut überein. — Die Wasserstoffionenkonzentration beim Maximum der Aktivität (vgl. S. 194) berechnet sich, wenn man die erste Ableitung der Gleichung = 0 setzt, zu:

$$(H')_{max} = \sqrt{\frac{K_1 K_w}{K_2}} ,$$

der Zahlenwert ist  $0,8 \cdot 10^{-8}$  bei 30°, in guter Übereinstimmung mit dem von SÖRENSEN (C. rend. des trav. du Lab. de Carlsberg 8. 192; C. 1909. II. 1577) gefundenen Werte ca.  $10^{-4}$  bei 52°. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1220—22. U. S. Dept. of Agriculture. Bureau of Chem.)  
PINNER.

Emil Fischer und Hans Fischer, *Über einige Derivate des Milchzuckers und der Maltose und über zwei neue Glucoside*. (Vgl. E. FISCHER, DELBRÜCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2776; C. 1909. II. 972.) Aus *Acetobromlactose* in trockener Chloroformlsg. und Silbercarbonat entsteht ein Prod., welches nach der Analyse wohl das Tetradekaacetylderivat eines Tetrasaccharids sein könnte. Durch  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  läßt es sich auch zu einem Zucker verseifen, aber dieser hat nicht die Eigenschaften eines einheitlichen Körpers, denn er reduziert noch etwas die FEHLINGsche Lsg. und liefert auch mit Phenylhydrazin wenig Phenyllactosazon. Aus dem Reduktionsvermögen u. der Menge des Osazons kann man schließen, daß ungefähr 25% des Zuckers aus Milchzucker oder einem leicht in Milchzucker übergehenden Körper besteht. Der übrige Teil des Präparats dürfte ein hochmolekulares, nicht reduzierendes Kohlenhydrat, wahrscheinlich ein Tetrasaccharid vom Typus der Trehalose sein. Es gelang aber nicht, dieses rein zu isolieren.

Bei Verss. zur Darst. von *Acetobrommaltose* aus dem Disaccharid und Acetylbromid erhielten die Vf. nur ein amorphes, nicht völlig reines Prod. Dieses lieferte bei der Kombination mit Menthol ein schön krystallisierendes *Heptacetylmentholmaltosid*, daraus durch Verseifung das ebenfalls krystallisierte freie *Mentholmaltosid*.

Aus roher Acetobrommaltose, W. und Silbercarbonat entsteht ein schön krystallisierter Stoff, nach der Analyse *Heptaacetylmaltose*. Da er auch aus der krystallisierten Acetochlormaltose gewonnen wird, ist er wahrscheinlich der Tetraacetylglucose und der Heptaacetylcellobiose (vgl. nachstehendes Referat) ähnlich konstituiert, obwohl er sich in verd. Alkalien sehr viel schwerer als jene löst.

Bei der Glucosidsynthese mittels der Acetohalogenverbb. hat man den Vorteil, daß die zuerst entstehenden Acetylderivate meist gut krystallisieren. Die Methode wurde deshalb auch auf die mehrwertigen Alkohole angewandt. Durch Kombination von Äthylenglykol mit  $\beta$ -Acetobromglucose wurde ein schön krystallisierter Acerylkörper erhalten, aus ihm bei der Verseifung das ebenfalls krystallisierte freie *Glykolglucosid*. Es ist dieses das erste künstliche Glucosid eines mehrwertigen Alkohols. Da es von Emulsin leicht gespalten wird, darf man es der  $\beta$ -Reihe zählen.

Nach Verss. von B. HELFERICH erhält man nach der beim Glykolglucosid angewandten Methode auch krystallisiert die d-Glucoside von Benzylalkohol, Cyclohexanol, Geraniol, Cetylalkohol und Glykolsäure.

*Heptaacetylbrohmaltose*,  $C_{25}H_{35}O_{11}Br$  (Mol.-Gew. 699,20); wurde umgelöst aus h. Lg. vom Kp.  $90^\circ$ : gibt, gel. in feuchtem Ä., mit Silbercarbonat *Heptaacetylmaltose*,  $C_{25}H_{35}O_{11}$  (636,29) =  $C_{12}H_{15}O_{11}(C_3H_5O)_7$ ; entsteht auch aus der reinen Acetochlormaltose in gleicher Weise; feine Nadeln (aus Ä.); F.  $176-177^\circ$  ( $179-180^\circ$  korr.); swl. in h. W.: sll. in Aceton, ll. in h. Bzl. Chlf. und Acetylentetrachlorid; reduziert FEHLINGSche Lsg. in der Wärme stark; zeigt schwache Mutarotation;  $[\alpha]_D^{25}$  (0,1143 g gel. in Acetylentetrachlorid zu 2,2219 g) =  $+72,62-76,66^\circ$ ; wird von verd. k. NaOH erst beim Schütteln langsam gel. — *Heptaacetylmentholmaltosid*,  $C_{26}H_{34}O_{12}$  (774,44); aus Acetobrommaltose, Silbercarbonat, absol. Ä. und einem großen Überschuß von Menthol; Nadeln (aus Ä.); F.  $183^\circ$  ( $186^\circ$  korr.); reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht; ll. in Chlf., Essigester, Bzl. und Aceton, l. in Ä.;  $[\alpha]_D^{25}$  in Acetylentetrachlorid (0,1984 g gel. zu 2,6066 g) =  $+20,57^\circ$ ; gibt in Ä. beim Kochen mit  $Ba(OH)_2$ -Lsg. *Mentholmaltosid*,  $C_{27}H_{40}O_{11}$  (480,32); farblose, feine, verfilzte Nadeln mit  $2H_2O$ ; F.  $199^\circ$  ( $203^\circ$  korr.); zll. in k. W. und h. Ä., wl. in Chlf. und Aceton, swl. in Ä., Bzl. und Lg.; schmeckt unangenehm, an bitter und süß erinnernd und kühlend; wird von h. verd. SS. ziemlich rasch hydrolysiert unter B. von reduzierendem Zucker. —  $BaC_{22}H_{30}O_{11}$  (1095,99); Nadeln oder Prismen; zll. in W. mit alk. Rk.; durch  $CO_2$  wird daraus der größere Teil des Ba gefällt.

*Tetraacetyl- $\beta$ -glykolglucosid*,  $C_{16}H_{24}O_{11}$  (392,19); aus Äthylenglykol, Acetobromglucose u. Silbercarbonat; farblose, ziemlich derbe Prismen (aus W.); F.  $100-102^\circ$  ( $101-103^\circ$  korr.); ll. in h. Bzl., Essigester und Ä.; reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht;  $[\alpha]_D^{25}$  (0,1498 g gel. in W. zu 3,0512 g) =  $-26,23^\circ$ ; gibt mit  $Ba(OH)_2$  nach 24 Stdn.  *$\beta$ -Glykol-d-glucosid*,  $C_8H_{12}O_7$  (224,13); Krystalle; schmecken süß, hinterher bitter; F.  $136-137^\circ$  ( $137-138^\circ$  korr.); sll. in W., zwl. in absol. Ä., wl. in Essigester, Ä. und Bzl.; reduziert FEHLINGSche Lsg. nicht und wird durch h. Mineralsäuren rasch hydrolysiert.

*Acetobromlactose*,  $C_{22}H_{32}O_{17}Br$  (699,20); dargestellt aus Octacetyllactose (F. 85 bis  $90^\circ$ ), Essigsäureanhydrid u. Bromwasserstoff-Eisessigsiglg.; F.  $141-142^\circ$  ( $143-144^\circ$  korr.) nach raschem Umlösen aus der 10-fachen Menge w. Ä.;  $[\alpha]_D^{24}$  (0,4552 g gel. in Acetylentetrachlorid zu 4,8965 g) =  $+105,16^\circ$ ;  $[\alpha]_D^{22}$  (0,2936 g gel. in Chlf. zu 7,5851 g) =  $+104,9^\circ$ . — *Tetradecaacetyl-tetrasccharid*,  $C_{38}H_{70}O_{23}$  (1254,56) =  $C_{24}H_{23}O_{21}(C_2H_3O)_{14}$ ; reduziert beim Kochen FEHLINGSche Lsg. schwach, weil es wl. ist in W.: sll. in Chlf., Aceton, h. Essigester, Bzl. und Pyridin, swl. in Ä.; schm. beim Kochen mit W.;  $[\alpha]_D^{21}$  in Chlf. (0,2188 g gel. zu 3,2773 g) =  $+20,69^\circ$ ; enthält wahrscheinlich hochmolekulare acetylierte Kohlenhydrate.

Nachtrag. Das oben für die Bereitung der Acetobromlactose empfohlene



Verf. eignet sich auch zur Darst. mancher Acetobromhexosen, z. B. der  $\beta$ -Acetobromglucose oder der Acetobromgalaktose, ferner zur Darst. der noch unbekanntem Jodverb. Die  $\beta$ -Acetodjodglucose,  $C_{14}H_{19}O_9J$  (458,07), wird sowohl aus der  $\alpha$ -, wie aus der  $\beta$ -Pentacetylglucose durch Behandlung mit Eg.-HJ erhalten. In einem der beiden Fälle muß also eine Umlagerung stattfinden. Da aus der Jodverb. durch Methylalkohol und Silbercarbonat das Tetracetyl- $\beta$ -methylglucosid entsteht, so ist sie wohl auch als  $\beta$ -Verb. zu bezeichnen. Sie bildet lange, farblose Nadeln vom F. 109—110° (110—111° korr.) und ist sll. in Ä., Chlf., Bzl. und Eg.;  $[\alpha]_D^{20}$  in Acetylentetrachlorid (0,2930 g gel. zu 3,1852 g) = +231,9°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2521—36. 24/9. [8/8.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Emil Fischer und Géza Zemplén, *Einige Derivate der Cellobiose*. Die im vorsteh. Ref. angegebene Methode zur Gewinnung eines Tetrasaccharids haben die Vff. auf die Cellobiose, bezw. ihre Acetobromverb. angewandt und ein ganz ähnliches Resultat erhalten. Der Bromkörper wird in Chloroformlsg. durch Silbercarbonat bei gewöhnlicher Temp. ziemlich rasch zers. unter B. von AgBr. In der Chlf.-Lsg. sind verschiedene Acetylprodd. vorhanden, aus denen sich durch wiederholtes Umlösen aus A. ein farbloses, körniges, nicht deutlich krystallisiertes Präparat isolieren läßt, welches dem Prod. aus Milchzucker sehr ähnlich ist. Bei der Verseifung mit  $Ba(OH)_2$  liefert es einen Zucker, der ungefähr 30% des Reduktionsvermögens der Cellobiose zeigt. Wahrscheinlich liegt ein Gemisch von Cellobiose mit einem nicht reduzierenden Tetrasaccharid vor.

Die Acetobromcellobiose wird leicht aus Octacetylcellobiose (F. 228°) mit Eg.-HBr erhalten, die Acetodjodcellobiose ebenso mit Eg.-HJ. Beide Halogenverb. werden beim Kochen mit W. u.  $CaCO_3$  oder mit Silbercarbonat in wasserhaltigen Lösungsmitteln, z. B. in Acetonlsg., recht glatt in ein schön krystallisierendes Prod. verwandelt, welches die Vff. als Heptacetylcellobiose ansehen und das nach Bildungsweise und Eigenschaften der Tetracetylglucose entspricht. Acetobromcellobiose,  $C_{26}H_{35}O_{17}Br$  (699,20) =  $C_{12}H_{14}O_{10}(C_2H_3O)_7Br$ ; dünne, biegsame Nadeln (aus Essigester + PAe.); färbt sich gegen 180° gelb und schm. nicht konstant einige Grade höher unter Braunfärbung und Zers.; ll. in Chlf., Aceton, h. Essigester und A., l. in Ä., wl. in PAe.;  $[\alpha]_D^{20}$  in Chlf. (0,2363 g gel. zu 2,6582 g) = +96,54°. — Acetodjodcellobiose,  $C_{26}H_{35}O_{17}J$  (746,2); feine, seidenglänzende Nadeln (aus h. Essigester oder k. Aceton + PAe.); schm. unter Zers. und Braunfärbung zwischen 160 und 170°; ll. in Chlf. und h. A., wl. in Ä.; färbt sich beim Aufbewahren leicht gelblich;  $[\alpha]_D^{20}$  in Chlf. (0,1538 g gel. zu 3,5717 g) = +125,43°. Die gleiche Jodverb. entsteht wohl auch aus der isomeren Octaacetylcellobiose vom F. 198°. — Heptacetylcellobiose,  $C_{26}H_{36}O_{18}$  (636,29) =  $C_{12}H_{15}O_{11}(C_2H_3O)_7$ ; feine, biegsame Nadeln; sintert gegen 190°, schm. unscharf bei 195—197°; ll. in Aceton, Essigester, Chlf., k. Methylalkohol, h. A. und Bzl., l. in Ä.; l. in etwa 50 Tln. h. W.; ll. in k., verd. NaOH; wird anscheinend durch Alkali rasch verändert;  $[\alpha]_D^{20}$  in Chlf. (0,3075 g gel. zu 4,3597 g) = +19,95°;  $[\alpha]_D^{20}$  in Acetylentetrachlorid (0,1565 g gel. zu 5,6307 g) = +19,58°; in methylalkoh. Lsg. findet eine deutliche Veränderung der Rotation statt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2536—43. 24/9. [8/8.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Henri Van Laer, *Neue Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Verzuckerung von Stärke*. Unter Verwendung verschiedener Stärkearten und verschiedener SS. ( $H_2SO_4$ , HCl, Oxalsäure, Weinsäure,  $KH_2PO_4$ ) u. unter mannigfacher Variierung der Konzentrationsbedingungen wurde die Geschwindigkeit der Verzuckerung von Stärke durch verd. SS. gemessen. Die Verss. lehren, daß die Gesetze der Verzuckerung der Stärke durch verd. SS. sich von denen der Hydrolyse

der Saccharose durch die gleichen Agenzien nicht wesentlich unterscheiden. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 611—41. 15/9. [2/7.\*] Gent.) HENLE.

**W. Oechsner de Coninck**, *Einwirkung einiger hydratisierender Reagenzien auf Stärke*. (Vgl. S. 728.) Es wurde die Einw. von Chlorwasser,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  und von verschiedenen anorganischen und organischen SS. und Salzen auf Stärke in der Weise untersucht, daß man etwas Stärke pulverisierte, mit W. verrieb, mit 1—2 ccm eines der genannten, in W. gel. Reagenzien auf 95—100° erhitze, filtrierte und das Filtrat mit FEHLINGScher Lsg. behandelte. In allen Fällen zeigte sich eine mehr oder weniger weit vorgeschrittene Hydratisierung der Stärke. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 586—87. 15/9. [2/7.\*] Montpellier.) HENLE.

**W. Oechsner de Coninck**, *Beitrag zur Kenntnis der Cellulosen*. Wurde Filtrierpapier 62 Stdn. hindurch der Einw. von konz.  $\text{HCl}$  ausgesetzt u. das Prod. mit FEHLINGScher Lsg. geprüft, so trat keine Reduktion ein. Wurde Baumwolle 87 Stdn. lang der Einw. von konz.  $\text{HCl}$  oder 24 Stdn. lang der Einw. von rauchender  $\text{HBr}$ -Säure unterworfen u. das Reaktionsprod. mit FEHLINGScher Lsg. geprüft, so erfolgte Reduktion der letzteren. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 587—89. 15/9. [2/7.\*] Montpellier.) HENLE.

**Paul Clausmann**, *Einwirkung von Ozon auf Kohlenoxyd*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 827—30. 5/9. — C. 1910. II. 195.) DÜSTERBEHN.

**Arm. Gautier und P. Clausmann**, *Einwirkung von reinem Eisen oder von Eisen und Wasserstoff auf Kohlenoxyd. — Ursprung der geologischen Carbide und Kohlenwasserstoffe*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 882—89. 5/10. — C. 1910. II. 729. 1039.) DÜSTERBEHN.

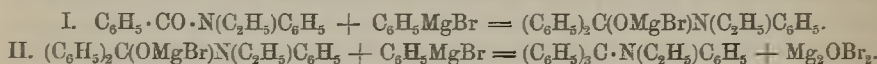
**J. J. Blanksma**, *Über Dinitro-p-xylole*. Die drei isomeren Dinitro-p-xylole sind bisher fast ausschließlich durch Nitrierung des p-Xylols und fraktionierte Krystallisation des Reaktionsprod. erhalten worden. Zwecks Gewinnung der Verb. in reinem Zustande wurden sie auf anderem Wege dargestellt. Erhitzt man Trinitro-p-xylole mit alkoh.  $\text{NH}_3$ , so entsteht 2,6-Dinitro-p-xylole,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NO}_2)_2^{2,6}(\text{NH}_2)^3$ ; durch Diazotierung dieses Körpers in schwefelsaurer Lsg. und Kochen mit A. erhält man 2,6-Dinitro-p-xylole,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NO}_2)_2^{2,6}$ , F. 124°. — Reduktion des 2,6-Dinitro-p-xylole mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  ergibt 2-Amino-6-nitro-p-xylole; das Acetylderivat dieser Körper schm. bei 180° und gibt bei der Nitrierung mit  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  zwei isomere, durch Umkrystallisieren aus A. trennbare Verb., das 2-Acetamino-5,6-dinitro-p-xylole,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NHCOCH}_3)^2(\text{NO}_2)_2^{5,6}$ , F. 168°, und das 2-Acetamino-3,6-dinitro-p-xylole,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NHCOCH}_3)^2(\text{NO}_2)_2^{3,6}$ , F. 191°. — Durch Verseifung dieses Körpers erhält man 2-Amino-5,6-dinitro-p-xylole,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NH}_2)^2(\text{NO}_2)_2^{5,6}$ , F. 172°, bezw. 2-Amino-3,6-dinitro-p-xylole,  $\text{C}_6\text{H}(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NH}_2)^2(\text{NO}_2)_2^{3,6}$ , F. 140°; diazotiert man diese Verb. in stark schwefelsaurer Lsg. u. kocht mit Alkohol, so resultieren 2,3-Dinitro-p-xylole,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NO}_2)_2^{2,3}$ , F. 90, bezw. 2,5-Dinitro-p-xylole,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NO}_2)_2^{2,5}$ , F. 142°.

Nitriert man p-Xylole mit  $\text{HNO}_3$  von der D. 1,51 und reduziert das Nitrierungsprod. mit  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , so erhält man 2-Amino-5-nitro-p-xylole, 2-Amino-6-nitro-p-xylole u. 2-Amino-p-xylole-3-sulfosäure,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2^{1,4}(\text{NH}_2)^2(\text{SO}_3\text{H})^3$ , amorphes, bei 260° noch nicht schm. Pulver, wl. in k. W., ll. in h. W., fast unl. in Ä., Bzl. Die Verb. wird beim Erhitzen mit W. auf 180° in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und p-Xylole gespalten und verdankt ihre Entstehung wahrscheinlich der intramolekularen Oxydation eines Körpers

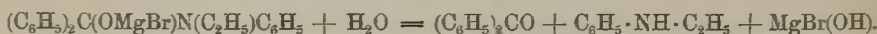
von der Zus.  $C_6H_2(CH_2)^{1/4}(NO_2)^2(SH)^3$ . (Chemisch Weekblad 7. 727—30. 13 8. Amsterdam.) HENLE.

**A. Korczyński**, *Über Addition von Chlorwasserstoff bei tiefer Temperatur an substituierte Aniline*. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 90—100. — C. 1910. II. 452.) JOST.

**M. Busch und Martin Fleischmann**, *Über die Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloid auf Anilide und deren Chloride*. Säureamide geben mit Alkylmagnesiumhaloid bei der Zers. mit W. Mg-Salz, Keton und  $NH_3$ ; sind jedoch beide Amidwasserstoffatome durch Alkyl vertreten (z. B. acylierte sekundäre Aniline), so kann ein erheblicher Teil des Anilids insofern anders reagieren, als der Amidsauerstoff gegen 2 Alkyle ausgetauscht wird. So erhält man beim Zerlegen des Reaktionsprod. von *Benzoyläthylanilin* u. Phenylmagnesiumbromid mit W. einerseits *Benzophenon* und *Monoäthylanilin*, andererseits *Triphenylmethylanilin*. Der Prozeß vollzieht sich nach:

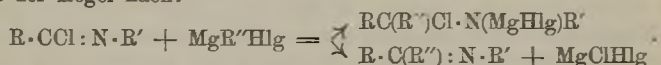


Wird nun die Reaktionsmasse mit W. behandelt, so zerfällt das in der ersten Phase stehen gebliebene Additionsprod. in Benzophenon und Äthylanilin:



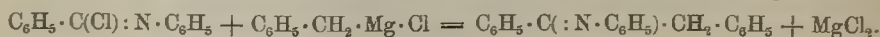
*Triphenylmethyläthylanilin*,  $(C_6H_5)_3C \cdot N(C_2H_5)C_6H_5$ , glänzende, flache Prismen oder Tafelchen; schm. unscharf gegen  $92^\circ$  zu einer trüben Fl.; ll. in w. A., Ä., Bzl.; zerfällt schon in alkoh. Lsg. sehr leicht in Triphenylcarbinol und Äthylanilin.

Die Rk. zwischen Alkylmagnesiumhaloid u. einem Säureimidchlorid,  $R \cdot CCl : N \cdot R'$ , verläuft in der Regel nach:



Bisweilen indessen greift das Phenylmagnesiumbromid gleichzeitig sowohl am Halogen, wie an der C:N-Bindung des Imidchlorids an. — Zersetzt man das Reaktionsprod. von *Benzanilidimidchlorid* und Methylmagnesiumjodid, welches nach Behandeln mit k.  $NH_2Cl$ -Lsg. im wesentlichen aus *Acetophenonanil*,  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5)CH_3$ , besteht, mit sd. HCl, so bildet sich Anilin und Acetophenon. — Das aus *Benzanilidimidchlorid* und Äthylmagnesiumbromid entstandene Öl (*Anilid des Äthylphenylketons*) zerfiel durch HCl in *Äthylphenylketon* und *Anilin*. — Entsprechend entsteht mit Hilfe von Phenylmagnesiumbromid *Benzophenonanil*; hellgelbe, rhombische Tafeln; F. 113—114°. Bei der Darst. dieses Anils wurde gelegentlich die B. von *Triphenylmethylanilin*,  $(C_6H_5)_3C \cdot NH \cdot C_6H_5$ , beobachtet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2553—56. 24/9. [2/8.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

**M. Busch und Ferd. Falco**, *Zur Kenntnis der Ketonanile*. (Vgl. das vorst. Ref.) Aus Benzylmagnesiumchlorid und *Benzanilidimidchlorid* erhält man bei Anwendung äquimolekularer Mengen *Diphenylbenzalamidin*. Arbeitet man aber bei möglichstem Ausschluß von W. oder wendet Benzylmagnesiumchlorid in großem Überschuß an, so lassen sich größere Mengen *Desoxybenzoinanil* gewinnen:



Letztere Verb. geht leicht durch Oxydation in *Benzilanil* über. — Das leicht zu



gewinnende Phenyl- $\alpha$ -naphthylketonanil ist eine Verb. mit gut ausgebildeter Dimorphie. Es existieren 2 Formen der Base, die sich ineinander umwandeln lassen und hinsichtlich Krystallform und F. deutlich verschieden sind, jedoch in Farbe, Löslichkeit und chemischem Verhalten übereinstimmen (physikalische Isomerie). Die Salze beider Formen sind identisch.

*Diphenylbenzalamidin*,  $C_6H_5 \cdot C( : N \cdot C_6H_5 ) NH \cdot C_6H_5$ , lebhaft glänzende, wasserhelle Nadeln, F. 144°. —  $C_{12}H_{16}N_2, HCl$ , sehr kleine, gelbliche Prismen aus A.; erweicht oberhalb 202°, F. 293° unter Zers. — *Desoxybenzoinanil*,  $C_6H_5 \cdot C( : N \cdot C_6H_4 ) CH_2 \cdot C_6H_5$ , ganz schwach gelbliche, lange, feine Nadeln aus absol. A., seidenglänzende, lange Nadeln aus  $\bar{A}$ -P.Ae., F. 89°. Bei längerem Kochen mit A. erfolgt Verschmieren u. teilweiser Zerfall in Desoxybenzoin u. Anilin. Durch verd.  $H_2SO_4$  fällt aus der alkoh. Lsg. Anilinsulfat. Das Anil ist sl. in Bzl. u.  $\bar{A}$ .; ll. in w. A.; wird auch von PAe. in erheblicher Menge aufgenommen. Erhitzt man Desoxybenzoinanil kurze Zeit zum Schmelzen oder auch bis 110°, so erleidet es keine Veränderung; erwärmt man dagegen 2—3 Stdn. auf etwas über 100°, so erfolgt großenteils Oxydation zu *Benzilanil*: Prismen oder Säulen aus absol. A. Schon beim Durchstreichen von Luft durch die äth. Lsg. wird das Desoxybenzoinanil oxydiert. Läßt man die schwach gelbliche Lsg. in PAe. von der Sonne bestrahlen, so färbt sie sich bald gelb, und nach 5—6 Stdn. wird Benzanilid ausgeschieden, während beim allmählichen Eindunsten Benzanilid auskrystallisiert.

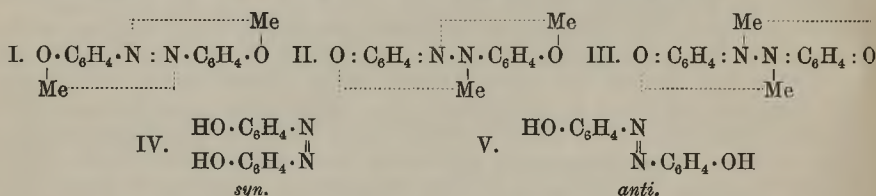
*Phenyl- $\alpha$ -naphthylketonanil*,  $C_6H_5 \cdot C( : N \cdot C_6H_4 ) C_{10}H_7$ , aus  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid u. Benzanilidimidchlorid beim Behandeln mit  $NH_3$ - u.  $NH_4Cl$ -haltigem W.; je nach den Bedingungen erhält man die höher (A) und die niedriger (B) schmelzende Form. — A wird bei der Darst. gewöhnlich zuerst erhalten; bildet sich, wenn die Krystallisation in kurzer Zeit erfolgt (konz. Lsg. in Chlf.-A.), namentlich beim Impfen mit einem Krystall von A. Durch kurzes Erhitzen auf 180° läßt sich die Form A stabilisieren; man erhält dann beim Umlösen stets zuerst A. selbst wenn mit B geimpft wurde. Auch ist die so gewonnene Substanz länger haltbar. Beim Erhitzen bis 150° wurde der gleiche Effekt nicht erzielt. A bildet längliche, sechsseitige, monokline Blätter (LENK), bisweilen 7—8 mm lange Platten; beginnt etwas über 100° zu erweichen, schm. bei 101°; ll. in Chlf.,  $\bar{A}$ , Bzl. und w. A. — B bildet aus Chlf.-A. oder  $\bar{A}$ -A. schwach gelbliche, würfelförmliche Krystalle oder lange Prismen, triklin (LENK); F. 93°; Löslichkeit wie bei A.

B wird erhalten durch wiederholtes Umlösen von A aus nicht zu konz. Lsgg. in Chlf.-A. oder  $\bar{A}$ -A., namentlich beim Impfen mit B. Löst man eine der Formen in sd. absol. A., so krystallisiert (nach längerer Zeit) immer B (F. 93°). — Aus konz. Lsgg. von A kann man, wenn man mit B impft und durch Reiben die Krystallisation beschleunigt, B erhalten (Krystallpulver kleiner Prismen). Auf dem gleichen Wege gelingt auch die Überführung von B in A. Die stets glasig erstarrenden Schmelzen beider Formen (auch ihre Mischung) schm. bei 95—97°. — Phenyl- $\alpha$ -naphthylketonanil ist schwach basisch; wird durch alkoh. HCl gelb und geht in Lsg.; beim Kochen erhält man *Phenylnaphthylketon* (F. 75,5°). — Chlorhydrat des Anils; citronengelbe, langgestreckte Plättchen; F. 187—188°; in Lsg. erfolgt Hydrolyse unter B. von B. — Pikrat,  $C_{22}H_{17}N \cdot C_2H_3O_2N_3$ , spießige Kryställchen; beginnt etwas über 160° zu erweichen; F. 165°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2557—64. 24. 9. [2 S.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) Jost.

A. Hantzsch, *Berichtigungen zu meiner Arbeit über isomere Nitroaniline*. (Vgl. S. 200.) Das symm. Nitrophenylendiamin ist bereits von FLURSCHHEIM beschrieben worden. In dem Diagramm auf S. 204 muß es heißen: Stabiles Gelb  $\rightleftharpoons$  Stabiles Orange. — Schließlich antwortet Vf. kurz auf die Bemerkung von BUSCH (S. 453). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2516. 24. 9. [5 S.]) Jost.

**A. Hantzsch**, *Chromoisomerie und Homochromisomerie beim Azophenol*. Wasserfreies  $\alpha$ -Azophenol ist grün,  $\beta$ -Azophenol dunkelrot; beide bilden sehr beständige Hydrate, die in der Farbe bereits viel ähnlicher sind (gelb u. gelb, bezw. ziegelrot). Sonst sind beide Körper physikalisch und chemisch sehr ähnlich; sie schmelzen unter Verkohlung bei 216—218° (korr.). Auch die Salze sind sehr ähnlich. Von jedem Azophenol leiten sich verschiedenfarbige Alkalisalze ab, die bisweilen Farbveränderungen aufweisen, aber stets wieder das ursprüngliche Azophenol regenerieren. Die Salze der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Verb. zeigen fast die gleiche Farbe u. die gleichen Chromotropien. Man erhält mit Na- und K-Äthylat in A. bald gelborange, bald rote bis braunrote Salze, die wechselnde Mengen A. enthalten (Mischsalze); bei Entfernung des A. bei niedriger Temp. im Vakuum ändern sie meist ihre Farbe. So sind die Li-Salze von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azophenol wasserfrei olivgrün bis gelbgrün, als Alkoholate gelb bis rot, die Na-Salze wasserfrei rot bis braunrot, mit xA. gelborange, mit yA. rot bis rotbraun und die K-Salze schließlich wasserfrei rot bis braunrot, mit 1 A. gelborange. Aus den wasserfreien Salzen entstehen an der Luft grüne Hydrate.

Von jedem Dioxiazobenzol sind drei valenzisomere Salze ableitbar (I., II. und III.), denen 3 chromoisomere Formen entsprechen würden (gelb, rot, grün). Da die beiden Azophenole in Form ihrer Salze ihre Isomerie beibehalten und gleichfarbige Chromoisomere erzeugen, so werden sechs chromoisomere Salze bestehen. — Auch die Farbverschiedenheit der freien Verbb. und des  $\beta$ -Hydrats dürfte als Valenzisomerie zu deuten sein. — Die Unters. der Absorptionsspektren (Fig. im



Original) ergab die optische Identität von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azophenol einerseits und von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azophenolsalzen andererseits in allen Lsgg. Reines  $\beta$ -Azophenol (aus A. durch verd. HCl) gibt eine rein gelbe äth. Lsg., sowie die gleiche Molekularextinktion wie die gleich konz. Lsg. des  $\alpha$ -Derivats. Die chromoisomeren Azophenole und ihre chromoisomeren Salze werden in Lsg. zu Homochromisomeren. Auch hier dürfte die Homochromie auf Stereoisomerie zurückzuführen sein (IV. u. V.). Die Existenz von Chromoisomeren im festen Zustand nötigt zu der Annahme, daß sich aus den optisch identischen Stereoisomeren durch verschiedene, von der Konfiguration beeinflusste Betätigung von Nebenvalenzen im festen Zustand Valenzisomere von verschiedener Stabilität bilden. Diese erzeugen verschiedene Farbe u. damit die verschiedenen Chromoisomeren. Durch Lösungsmittel werden aber die Nebenvalenzbindungen in beiden Reihen wieder gleichartig und dadurch Lösungsgleichgewichte von Homochromisomeren gebildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2512—16. 24/9. [5/8.])

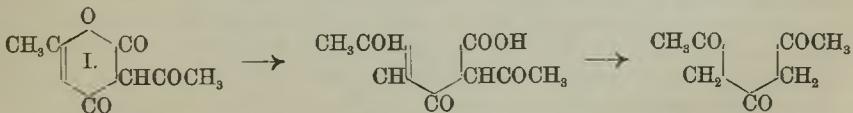
JOST.

**David Runciman Boyd** und **Ernest Robert Marle**, *Eine neue Methode zur Darstellung von Arylthern des Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrins* (vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 1808; C. 1910. I. 269). In Ggw. von wenig Alkali addieren sich Phenole und Epichlorhydrin zu  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -aryloxypropanen. —  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -phenoxypropan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ , aus 94 g Phenol und 92,5 g Epichlorhydrin bei 3-wöchentlichem Stehen in Ggw. von 0,5 g NaOH in 5 ccm W.; das noch stark alkal. reagierende Prod. wird mit Ä. behandelt und die äth. Lsg. mit

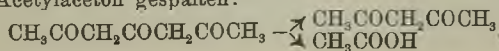
verd. NaOH gewaschen; farbloses, zähes Öl, Kp.<sub>16</sub> 155—156°. — *Phenylurethan*, C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>NCl = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O·CH<sub>2</sub>·CH(O<sub>2</sub>C·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CH<sub>2</sub>Cl, Nadeln aus PAe., F. 70°. — *γ-Chlor-β-oxy-α-o-tolyloxypropan*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl = C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>O·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>Cl, aus 54 g o-Kresol, 46 g Epichlorhydrin u. 0,5 g NaOH in 9 Tagen, farbloses Öl, Kp.<sub>18</sub> 166°. — *Phenylurethan*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>NCl, Nadeln aus verd. A., F. 81—82°. — *γ-Chlor-β-oxy-α-p-tolyloxypropan*, C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>Cl, aus 57 g p-Kresol, 46 g Epichlorhydrin in Ggw. von 1 g NaOH in 8 Tagen, farbloses Öl, Kp.<sub>14</sub> 165°. — *Phenylurethan*, C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>NCl, Nadeln aus Ä., F. 113—114°. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1788—90. September. HARTLEY Univ.-College. Chem. Department.) FRANZ.

**David Runciman Boyd**, *Die Einwirkung von Ammoniak auf Glycidaryläther*. Teil II. *Phenoxypropanolamine*. Daß die in Teil I (Journ. Chem. Soc. London 95. 1802; C. 1910. I. 268) beschriebene primäre Base aus o-Tolylglycidäther und NH<sub>3</sub> die NH<sub>2</sub>-Gruppe in α-Stellung enthält, also *β-Amino-β'-o-tolyloxyisopropylalkohol* ist, folgt aus ihrer B. aus *γ-Chlor-β-oxy-α-o-tolyloxypropan* (vgl. vorst. Ref.) u. NH<sub>3</sub>. — Analog erhält man aus *Phenylglycidäther* u. NH<sub>3</sub> *β-Amino-β'-phenoxyisopropylalkohol*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O·CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>, Nadeln aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats durch NaOH abgeschieden, F. 97—98°, ll. in W. zu einer alkal. reagierenden Lsg. (C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, F. 201° (Zers.). — *Benzoat*, C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N·C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, Prismen aus A., F. 143° (nach dem Erweichen bei 140°). — *Dioxydiphenoxydipropylamin*, NH(CH<sub>2</sub>·CH(OH)·CH<sub>2</sub>·OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (vgl. FOURNEAU, Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 55; C. 1910. I. 1134), aus Phenylglycidäther und NH<sub>3</sub>, Krystalle aus A., F. 101—102°, ist aber erst bei 104° ganz geschmolzen. Chlorhydrat, Krystalle aus verd. A., F. 171—172° (nach dem Erweichen bei 169°). (Journ. Chem. Soc. London 97. 1791—93. Sept. HARTLEY Univ.-College. Chem. Department.) FRANZ.

**E. Carlinfanti und A. Germain**, *Über das Xylenol aus Dehydracetsäure*. Dieser Säure kommt nach BENARY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1070; C. 1910. I. 1963) jetzt unzweifelhaft die Formel von FEIST (LIEBIGS Ann. 257. 253) (Formel I.) zu. Damit steht eigentlich im Widerspruch, daß TIVOLI (Gaz. chim. ital. 21. I. 414; C. 91. II. 20) bei der Trockendest. der Dehydracetsäure *1,2,4-Xylenol* erhalten haben will. Bei der Wiederholung der Verss. von TIVOLI erhielt Vf. aus der Fraktion, Kp. 215—230°, in einer Ausbeute von 2—3% der angewandten S. eine Verb., die roh die von TIVOLI angegebenen Eigenschaften zeigte, aus sd. PAe., Kp. 60—70°, umkrystallisiert, aber sich identisch mit dem *1,3,5-Xylenol*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>OH, F. 63—64°, erwies. Zum Vergleich wurde saures Xylenol nach KNOEVENAGEL (LIEBIGS Ann. 281. 104; C. 94. II. 659), ferner die *Tribromderivate* des synthetischen und des aus Dehydracetsäure dargestellten Prod., C<sub>6</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Br<sub>3</sub>OH, F. 164—165°, bereitet, weiter die *Trinitroxylenole*, F. 106—107°, die *Benzoylderivate*, F. 24°, schließlich das bisher unbekannte *Phenylcarbam* (aus 0,5 g s. Xylenol in 5 ccm wasserfreiem Bzl. durch 0,49 g Phenylisocyanat, Ausbeute 50%), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O·CONHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, Nadelchen, F. 148—149°. Die B. des 1,3,5-Xylenols erklärt Vf. in der Weise, daß sich Dehydracetsäure unter der Einw. des Kalkes zur Acetyltriessigsäure hydrolysiert, die unter CO<sub>2</sub>-Abspaltung in Diacetylaceton übergeht:

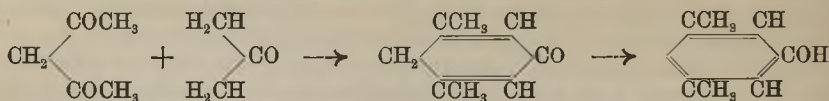


Das unbeständige Diacetylaceton wird durch Alkali in der Wärme leicht in Essigsäure und Acetylaceton gespalten:





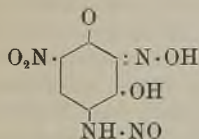
Dieses letztere Keton kondensiert sich bei Ggw. von Kalk mit dem aus der Zers. des Calciumacetats herrührenden Aceton zum s. Xylenol:



Im Einklang mit dieser Auffassung wurden beim Überleiten der Dämpfe von Acetylaceton und Aceton durch ein mit CaO gefülltes Verbrennungsrohr bei 400° geringe Menge des s. Xylenols, identifiziert durch sein Tribromprodukt, erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 234—39. 4/9. Rom. Chem. pharmaz. Univ. Inst.) ROTH-Cöthen.

**Pierre Dupuis**, *Über die Diguajacolphosphorsäure*. (Vgl. AUGER u. DUPUIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1151; C. 1908. II. 239.) Bei der Einw. von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> auf Guajacol entsteht als Hauptprod. Diguajacolphosphorsäure neben etwas Monogujacolphosphorsäure, aber kein neutrales Guajacolphosphat. Zur Darst. der *Diguajacolphosphorsäure*, (CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>POOH, trägt man in geschmolzenes Guajacol, zum Schluß bei 110°, so lange P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in kleinen Portionen ein, bis letzteres nicht mehr absorbiert wird, und erhitzt weiter, bis keine weißen Klümpchen mehr sichtbar sind. Man neutralisiert die M. mit Sodaslg., fällt die Monogujacolphosphorsäure und Phosphorsäure durch CuSO<sub>4</sub> aus und säuert das Filtrat an. Weiße, monokline Prismen aus sd. W. Die meisten Salze, z. B. das Ca- und Cu-Salz, sind l. in W. (CH<sub>3</sub>OC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>POOK·H<sub>2</sub>O, ll. in W., ist isomorph mit dem Na-Salz. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 846—47. 5/9.) DÜSTERBEHN.

**Gustav Heller und Apostolos Sourlis**, *Über ein beständiges primäres Nitrosamin*. Bei Einw. von HNO<sub>2</sub> nimmt 4-Amino-6-nitroresorcin zwei Nitrosogruppen auf, deren eine sich als Chinonoxim wiederfindet, während die andere in die Aminogruppe eintritt. Der außerordentlich beständigen Verb. dürfte die nebenstehende Formel eines 4-Nitrosamino-6-nitro-3-oxy-1,2-chinonoxims zukommen. — *Diacetyldinitroresorcin*, C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>, durch Erhitzen von Dinitroresorcin mit Acetanhydrid + Na-Acetat; fast farblose Blätter oder Tafeln aus A.; F. 139°; sll. in Bzl., Chlf.; auch sonst nicht wl., ausgenommen in Lg. — *Dibenzoyldinitroresorcin*, nach SCHOTTEN-BAUMANN; farblose Stäbchen aus A.; F. 343—344°; im allgemeinen ll., namentlich in Chlf., Essigester. — *4-Acetamino-6-nitroresorcin*, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>, man reduziert Dinitroresorcin in Eg.-Suspension mit SnCl<sub>2</sub> und HCl (Temp. nicht über 60°), neutralisiert mit Na-Acetalg. und schüttelt mit Acetanhydrid; lange, gelbe Nadeln aus A. oder Eg., beginnt bei 240° sich dunkel zu färben, sintert bei 250° und schm. gegen 261° unter Aufschäumen; sll. in Aceton; swl. in Bzl., Chlf., Ä., Lg. Die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl<sub>3</sub> eine dunkelgelbrote Färbung. Beim Erhitzen mit konz. KOH entweicht NH<sub>3</sub>, und es bilden sich dunkle Farbstoffe.



4-Amino-6-nitroresorcin, C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, man kocht Acetaminonitroresorcin mit konz. HCl und behandelt das HCl-Salz in wenig W. mit Na-Acetat; rote Oktaeder aus Ä. und Lg.; F. 160—161° unter Schwärzung und lebhafter Gasentw.; sll. in A., Ä., schwerer in Bzl., Chlf. und Lg.; ll. in SS., Alkalien und Na-Acetat. Diazobenzolchlorid in ätzalkal. Lsg. bewirkt N-Entw.; FeCl<sub>3</sub> gibt eine braungelbe Färbung. — C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, HCl, farblose, nach dem Trocknen im Vakuum gelbe Nadeln aus W. + HCl; färbt sich gegen 195°, ist aber bis 300° noch nicht geschm.; ll. in A. und Aceton; kann daraus durch Ä. wieder abgeschieden werden. — 4,6-Di-

*acetaminoresorcin*, durch Schütteln des bei der Reduktion der Dinitroverb. mit Sn u. HCl erhaltenen Sn-Doppelsalzes in W. mit Acetanhydrid oder durch Reduktion von  $\alpha$ -Resorcindisazobenzol mit Sn und HCl; Stäbchen aus viel Eg.; schm. bei 335° unter Schwärzung u. Gasentw. Aus dem Gemisch mit Acetaminonitrosorecin kann man dieses durch Aceton sehr leicht ausziehen.

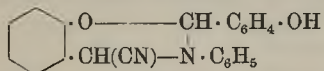
*4,6-Diacetaminodibenzoylresorcin*,  $C_{24}H_{20}O_6N_2$ , aus Diacetaminoresorcin in alkal. Lsg.; Stäbchen aus h. A.; F. 214° nach vorherigem Sintern; ll. in Aceton, Chlf.; swl. in Bzl. und Lg. — *4-Acetamino-6-nitrosorecindiacetat*, beim Erhitzen von Aminonitrosorecin mit Acetanhydrid (neben Acetaminonitrosorecin); farblose, sechsseitige Tafeln aus Toluol; sintert gegen 171°; F. 176° unter geringer Rotfärbung und Gasentw.; ll. in A., Chlf., Eg.; wl. in Bzl., Ä.; unl. in Lg. — *4-Nitrosamino-6-nitro-3-oxy-1,2-chinonoxim*,  $C_6H_4O_6N_4$ , man löst das HCl- oder HBr-Salz des 4-Amino-6-nitrosorecins in W., kühlt, säuert an und versetzt mit  $NaNO_2$ -Lsg.; dunkelgelbe, hexagonale Tafeln aus Aceton durch Ä.; beim Erhitzen auf dem Platinblech erfolgt heftige Explosion. Läßt sich in kleinen Mengen aus W. umkrystallisieren; ll. in Essigester, schwerer in A.; swl. in Bzl., Chlf., Lg.; l. in K- oder Na-Acetatlg. (dunkelgrün). Aus letzteren Lsgg. krystallisieren Salze, welche bisweilen beim Reiben unter W. explodieren. Die Lsg. in wss. Aceton wird mit  $FeCl_3$  dunkelgrün. In reinem Zustand ist die Substanz wochenlang haltbar; zers. sich allmählich unter Dunkelfärbung und Entw. nitroser Dämpfe. Acetylchlorid und Acetanhydrid sind ohne Wrkg. Durch Lösen in konz. HCl erfolgt Umlagerung in die n. Diazoniumverb.; die Lsg. ist sehr haltbar. — *6-Nitro-3-oxy-1,2-chinonoxim-4-azo- $\beta$ -naphthol*,  $C_{16}H_{10}O_6N_4 + 2H_2O$ , bläulichschwarze Aggregate; ll. in A.; l. in h. W. (violett), in Aceton und Eg. (kirschrot). —  $Na_3 \cdot C_6H_3O_5N_4 + 5H_2O$ , aus h. W. durch NaCl-Lsg. — *4-Chlor-6-nitro-3-oxy-1,2-chinonoxim*,  $C_6H_3O_5N_2Cl$ , durch Behandeln von Nitrosamin in konz. HCl mit GATTERMANN'schem Kupferpulver unter Kühlung und Übergießen des HCl-Salzes mit wenig W.; hellgelbe Nadeln; gelbe Stäbchen aus h. Toluol; F. 155° unter Rotfärbung; ll. in A., Ä., Eg.; kaum l. in Lg.; löst sich in h. W. mit roter Farbe, ebenso in Sodalsg.;  $FeCl_3$  färbt die Lsg. grün. —  $C_6H_3O_5N_2Cl, HCl$ , farblose Nadeln aus wenig A. durch konz. HCl; färbt sich gegen 174° dunkler; schm. bei ca. 204—205°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2581—88. 24/9. [3/8.] Leipzig. Lab. f. angew. Ch.) JOST.

**J. v. Braun**, Über die leichte Bildung von Benzyläthern. Erwiderung auf eine Bemerkung des Herrn H. v. Halban. Die Prioritätsansprüche von v. HALBAN (S. 455) werden zurückgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2594. 24/9. [15/7.] Breslau.) SCHMIDT.

**L. Mascarelli und G. Russi**, Einwirkung des Lichtes auf den *p*-Toluylaldehyd in Gegenwart von Jod. (Vgl. MASCARELLI u. BOSINELLI, S. 211.) *p*-Toluylaldehyd verhielt sich hierbei wie Benzaldehyd. Bei dreijähriger Belichtung von 115 g *p*-Toluylaldehyd u. 0,9 g Jod in Einschmelzröhren wurden isoliert a) im festen Teile  $\alpha$ ) *p*-Toluylsäure, F. 176°, in größeren Mengen und mechanisch getrennt von  $\beta$ ) ein Polymeres des Aldehyds,  $C_8H_8O$  (0,2 g Ausbeute), weiße Krystalle (aus Bzl.), F. 215°, unl. in k. A., Ä., Eg., wl. in diesen Solvenzien in der Wärme, l. in w. Bzl., Mol.-Gew. gef. 1. kryoskopisch in Bzl. 478, 453, ber. für  $(C_8H_8O)_4$  480, 2. ebullioskopisch in A. 339, ber. für  $(C_8H_8O)_3$  360; b) im öligen Teile  $\alpha$ ) durch Dest. im  $H_2O$ -Dampfe unveränderter Aldehyd (43 g)  $\beta$ ) im nichtflüchtigen Teile neben *p*-Toluylsäure *p*-Toluyyl-*p*-toluylat,  $C_{16}H_{16}O_2$ , Kp.<sub>15</sub> 213—217°, Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Bzl. 242, 235 und 233, ber. 240; liefert mit alkoh. KOH *p*-Toluylsäure und *p*-Toluyylalkohol, Krystalle (aus W.), F. 58—59°, Kp. 217—221°. Zum Vergleich wurde noch das bisher in der Literatur nicht beschriebene *p*-Toluyyl-*p*-toluylat nach der

SCHOTTEN-BAUMANN'schen Methode aus äquimolekularen Mengen von p-Toluylsäurechlorid und p-Toluylalkohol mit 10%ig. NaOH k. bis zum Verschwinden des Geruches des Säurechlorids behandelt. Die so erhaltene Verb., farblose Fl.,  $Kp_{20-21}$  224—228°, gab bei der Verseifung ebenfalls p-Toluylsäure und p-Toluylalkohol. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 239—42. 4/9.\* Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)  
ROTH-Cöthen.

**G. Rohde und G. Schärtel**, *Über einige Kondensationsprodukte aus Salicyliden- und Hydrocyanalicylidenanilin*. Benzalanilin und Hydrocyanbenzalanilin,  $C_6H_5 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_5$ , werden in Ggw. von KCN nach Art der Benzoinbildung zu  $\mu$ -Cyanhydrobenzoinanilid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CN)(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ , verknüpft. Die Ausbeute an dieser Verb. wird nach FESSA (Dissertation, München 1905) auf 85% gesteigert, wenn man molekulare Mengen Benzalanilin und Hydrocyanbenzalanilin mit ca.  $\frac{1}{3}$  des Gewichtes an KCN in A. aufeinander einwirken läßt. Unter diesen Bedingungen ließ sich auch die Benzoin-synthese mit Benzalanilin allein durchführen, wobei das Benzoinanilid,  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : N \cdot C_6H_5$  neben dem als Hauptprod. sich vorfindenden Cyanhydrobenzoinanilid erhalten wird. Das Benzoinanilid wurde dann von BERNHARD (Dissertation, München 1906) durch Abspaltung von HCN aus Cyanhydrobenzoinanilid und durch Kondensation von Benzoinanilid mit Anilin rein erhalten. Es bildet gelbe Krystalle vom F. 193—195°, wird durch HCN-Anlagerung in das Cyanhydrobenzoinanilid zurückverwandelt und beim Erhitzen mit HCl in Anilinobenzoin u. Anilin gespalten. — Nach SCHWAB (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 839; C. 1901. I. 1100) liefert das o-Oxybenzalanilin unter geeigneten Bedingungen die Verb.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C(C_6H_4 \cdot OH) : N \cdot C_6H_5$ . Nach BERNHARD zeigt aber das SCHWAB'sche Prod. eine auffallende Beständigkeit gegen oxydierende Einflüsse und lagert HCN nicht an. Ferner liefert die SCHWAB'sche Kondensationsmethode bei der Übertragung auf das Benzalanilin statt Benzoinanilid stets  $\mu$ -Cyanhydrobenzoinanilid. Eine erneute Unters. der SCHWAB'schen Verb. ergab nun, daß in ihr nicht eine Benzoinverb. von obiger Formel, sondern das  $\mu$ -o-Oxyphenyl-N-phenyl- $\alpha$ -cyan- $\beta$ , $\gamma$ -benzodihydrometoxazin



(s. nebenstehende Formel) vorliegt. Die Darst. dieser Verb. erfolgt zweckmäßig durch Einw. von  $\frac{1}{2}$  Mol. KCN in W. auf 1 Mol. Salicylanilin, bzw. je 1 Mol. Anilin und Salicylaldehyd in A.

Steigert man die KCN-Menge auf 1 Mol. und darüber, so entsteht ein bei 135 bis 137° schm. Verb. (s. u.). — Bei der Einw. von konz. HCl auf die SCHWAB'sche Verb. in Ä. wird neben Salicylaldehyd das o-Oxybenzylanilincarbonamid,  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ , erhalten, das auch aus Hydrocyanalicylanilin und konz. HCl entsteht. Benzolhaltige Nadeln aus Bzl., F. 63°, Nadeln aus Ä. + PAe., F. 126,5°. —  $C_{14}H_{14}O_2N_2 \cdot HCl$ . Nadeln aus A., F. 183°. — Die SCHWAB'sche Verb. wird aus dem Hydrocyanalicylanilin und Salicylaldehyd in Ggw. von KOH synthetisch gewonnen. —  $\mu$ -o-Oxyphenyl-N-phenyl- $\alpha$ -cyan- $\beta$ , $\gamma$ -benzodihydrometoxazin. Na-Salz.  $C_{21}H_{15}N_2O_2Na$ . Gelbes, seidenglänzendes Prod., F. 249°; zers. sich an der Luft, wird durch W. unter B. des Ausgangskörpers gespalten. — Benzoylverb.  $C_{28}H_{20}N_2O_2$ . Gelbe Krystalle aus A., F. 188°; swl. in A., sl. in Chlf. und Bzl. — Benzolsulfosäureverb.  $C_{27}H_{20}N_2O_4S$ . Nadeln aus A., F. 162°; sl. in Bzl., Pyridin, wl. in A., swl. in PAe. —  $\mu$ -N-Diphenyl- $\alpha$ -cyan- $\beta$ , $\gamma$ -benzodihydrometoxazin,  $C_{21}H_{16}N_2O$ . Aus Hydrocyanalicylanilin, Benzaldehyd u. NaOH. Gelbe Nadeln aus A., F. 132°. Wird durch HCl in Benzaldehyd und o-Oxybenzylanilincarbonamid gespalten. — Verb.  $C_{14}H_{12}ON_2$  (s. o.). Aus 10 g Salicylanilin in A. mittels 3,4 g KCN in W. Gelbes Prisma aus Bzl., F. 135—137° unter Abspaltung von HCN; ll. in A., Bzl., Aceton. Die B. dieser Verb. erfolgt ferner, wenn man die folgenden Kondensationen:



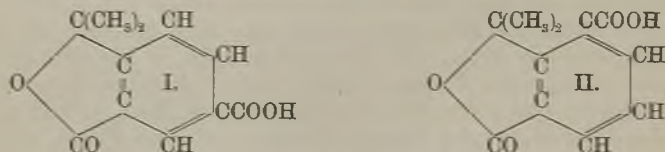
Benzaldehyd, Benzalanilin, KCN; Benzaldehyd, Hydrocyanbenzalanilin, KCN; Benzalanilin, Hydrocyanbenzalanilin u. KCN; Benzaldehyd (1 Mol.), Anilin (1 Mol.) und KCN (mindestens 1 Mol.) auf dem Salicylaldehyd, bezw. seine entsprechenden Derivate überträgt. Die Verb.  $C_{14}H_{12}ON_2$  ist isomer mit dem Hydrocyansalicylanilin, zu dem es in naher Beziehung steht. Sie gibt mit Salicylaldehyd, bezw. Benzaldehyd und NaOH, sowie mit konz. HCl dieselben Verb. wie das Nitril. Letzteres wird in alkoh. Lsg. bei der Einw. von KCN,  $K_2CO_3$  oder Na-Alkoholat quantitativ in die Verb.  $C_{14}H_{12}ON_2$  übergeführt, deren Rückverwandlung in das Nitril bisher nicht gelungen ist. — Beim Kochen von 10 g Salicylaldehyd und 8 g Anilin mit 2,5 g KCN in alkoh. Lösung erhält man eine Verb., die aus Pyridin in roten Prismen und Nadeln krystallisiert. Beide Formen schm. bei 258°. Ihre Acetylverb. scheidet sich aus A. in gelben Nadeln vom F. 195°, ihre Benzoylverb. aus Amylalkohol in gelbbraunen Krystallen vom F. 227° aus. Die Verb. entsteht nach sämtlichen Methoden, die zu dem SCHWABSchen Körper und dem gelben Isomeren des Hydrocyansalicylanilins führen, wenn man das Reaktionsgemisch längere Zeit kocht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2274—86. 24/9. [27/6.] München. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

**G. Reddellien**, *Die katalytische Wirkungsweise des Zinkchlorids bei Kondensationen aromatischer Ketone mit Aminen*. Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4759; C. 1910. I. 359) gezeigt hat, erfolgt die Kondensation von aromatischen Ketonen mit aromatischen Aminen leicht in Ggw. von  $ZnCl_2$ , das katalytisch wirkt. Das Zinkchlorid läßt sich durch Zinkchloridaminsalze, wie  $ZnCl_2 \cdot C_6H_5 \cdot NH_2$ , ersetzen. Die katalytische Wrkg. des Zinkchlorids bleibt aus, wenn das Amin mit dem  $ZnCl_2$  keine additionelle Verb. gibt, z. B. beim m-Nitranilin. — Die  $ZnCl_2$ -Aminverb. bedingen den katalytischen Vorgang, indem sie als Aminüberträger dienen. — Katalytisch wirksam sind außer dem Chlorzinkanilin die  $ZnCl_2$ -Additionsverb. der Toluidine, des Xylidins und des Phenylendiamins. — In den Fällen, wo die katalytische Wrkg. des  $ZnCl_2$  ausbleibt, weil das Amin keine additionelle Verb. liefert, kann die Kondensation mit wasserfreiem  $ZnCl_2$ , jedoch bei höherer Temp., längerer Versuchsdauer und mit viel größeren Mengen  $ZnCl_2$  durchgeführt werden. Das Salz wirkt in diesen Fällen nur als wasserentziehendes Mittel. — Die  $ZnCl_2$ -Aminadditionsverb. finden vorteilhaft in den Fällen Verwendung, wo das  $ZnCl_2$  infolge seiner Hygroskopizität schädliche Nebenwrkgg. hervorruft. — *Acetophenonanil*,  $C_6H_5 \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$ . Aus 20 g Acetophenon, 25 g Anilin und 1 g  $ZnCl_2$ -Anilin bei 180°. F. 41°; meist ll., wird von k. Mineralsäuren in Acetophenon und Anilin gespalten; zerfließt an der Luft unter teilweiser Zers. — *Bisdiphenylmethylen-p-phenylendiamin*,  $(C_6H_5)_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5)_2$ . Aus 11 g Benzophenon, 5 g p-Phenylendiamin und 1 g  $ZnCl_2$  bei 165—170°. Gelbe Plättchen aus A., F. 180°, ll. in Chlf., Bzl., Anilin, wl. in k. A. und Ä., unl. in PAe. Wird durch h. verd. Mineralsäuren in seine Komponenten gespalten. — Benzophenon und p-Phenylendiamin verbinden sich zum kleinen Teil bei ca. 165° auch ohne Kondensationsmittel. — *ZnCl<sub>2</sub>-Verb. des p-Phenylendiamins*,  $ZnCl_2 \cdot C_6H_5N_2$ . Spieße aus A., unl. in W., Ä., Chlf., swl. in A. — *Fluorenonanil*,  $C_{12}H_8 : C : N \cdot C_6H_5$ . Aus 5 g Fluorenon, 5 g Anilin und 0,5 g  $ZnCl_2$  oder 1 g  $ZnCl_2$ -Anilin bei 170°. Gelbe Nadeln (aus Ä.), F. 89°; sll. in Chlf., Bzl., h. A., wl. in Ä., fast unl. in Bzn.; wird von konz. HCl in der Kälte, von verd. Mineralsäuren erst in der Wärme gespalten. — *Fluorenon-p-toluidin*,  $C_{20}H_{15}N$ . Gelbe Nadeln (aus A.), F. 124°. — *Diphenylmethylen-p-aminophenol*,  $C_{12}H_9 : C : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . Aus Fluorenon, p-Aminophenol und wenig  $ZnCl_2$  bei 170°. Dunkelbraune Platten aus A.; färbt sich beim Liegen gelb unter Abgabe von Krystallalkohol; F. 218—219° unter Rotfärbung; ll. in Chlf. und Bzl., wl. in k. A. und Ä., fast unl. in Lg.; wird von sd. konz. HCl in geringem

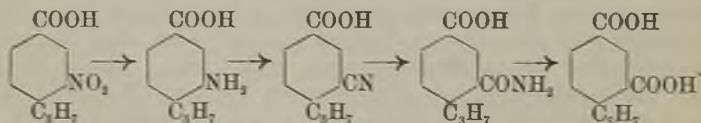
Maße zers.; l. in Alkalien mit dunkelroter Farbe. — *Bisdiphenylmethylen-p-phenylendiamin*,  $C_{12}H_8 : C : N \cdot C_6H_4 \cdot N : C : C_{12}H_8$ . Aus 11 g Fluorenon, 5 g p-Phenylendiamin und ca. 1 g  $ZnCl_2$  bei  $170^\circ$ . Rote Spieße aus Chlf. + Ä., F.  $278^\circ$ ; meist wl.; wird von konz. HCl vollständig, von verd. Mineralsäuren in geringerem Grade gespalten. — Fluorenon und p-Phenylendiamin verbinden sich auch ohne Kondensationsmittel zum kleinen Teil bei ca.  $170^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 2476—80. 24/9. [21/7.] Leipzig. Physik.-chem. Inst.) SCHMIDT.

F. Bodroux. *Über zwei aromatische Säuren der Reihe  $C_nH_{2n-8}O_2$* . (Vgl. BODROUX und TABOURY, S. 156 und 974.) Bei der Einw. der amyalkohol. Kalilauge auf Äthyl-2-phenyl-2-butannitril, bezw. Methyl-2'-propyl-2-phenyl-2-methyl-4-pentannitril entstehen neben den korrespondierenden Säureamiden in geringer Menge die entsprechenden SS. —  $\alpha$ -Diäthylphenylelessigsäure (*Äthyl-2-phenyl-2-butansäure*),  $C_{12}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot COOH$ , farblose Prismen aus verd. A., F.  $93^\circ$ . —  $\alpha$ -Diisobutylphenylelessigsäure (*Methyl-2'-propyl-2-phenyl-2-methyl-4-pentansäure*),  $C_{16}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot C[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \cdot COOH$ , farblose Prismen aus PAe., F.  $75-76^\circ$ . (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 847—48. 5/9.) DÜSTERBEHN.

G. Bargellini, *Synthese der Isopropylisophthalsäure und der Dimethylphthalidcarbonsäure*. Für die von CANNIZZARO und GUCCI (Gazz. chim. ital. **23**. I. 286) durch Oxydation der Dehydrophotosantonsäure erhaltene *Dimethylphthalidcarbonsäure* kommt außer der von diesen Forschern angenommenen Formel I. noch Formel II.



in Betracht. Letztere würde bei der Reduktion ebenfalls eine Isopropylisophthalsäure,  $C_{11}H_{12}O_4$ , u. beim Erhitzen mit KOH oder NaOH Aceton u. Isophthalsäure liefern. Vf. hat daher, um diese Frage zu entscheiden, die Dimethylphthalidcarbonsäure synthetisch dargestellt, ausgehend von der 3-Nitrocuminsäure. Diese Säure entsteht bei Einw. von  $HNO_3$  auf Cuminsäure; denn nach den sonstigen Erfahrungen tritt infolge des gleichzeitigen Einflusses der  $COOH$ - und  $C_3H_7$ -Gruppe  $NO_2$  in m-Stellung zum  $COOH$  u. in o-Stellung zum  $C_3H_7$ . Die S. erwies sich verschieden von der von WIDMAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 269) beschriebenen 2-Nitrocuminsäure; auch war die aus der 3-Nitrosäure erhaltene Oxycuminsäure identisch mit der von BARTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**. 1571) beschriebenen S. Die Umwandlung der 3-Nitrocuminsäure in Isopropylisophthalsäure geschah nach dem Schema:



Die so erhaltene Isopropylisophthalsäure, die die 2-Carboxyle in o-, bezw. p-Stellung zum Isopropyl enthält, erwies sich samt ihrem Oxydationsprod.  $C_{11}H_{10}O_4$  und deren Äthylester mit der von CANNIZZARO u. GUCCI beschriebener Isopropylisophthalsäure, der Dimethylphthalidcarbonsäure und ihrem Ester identisch, so daß also die aus dem Santonin gewonnene Dimethylphthalidcarbonsäure die bis jetzt ihr zugeschriebene Formel I. tatsächlich besitzt.

Experimenteller Teil. *3-Nitrocuminsäure*, nach bereits bekannten Methoden





krystallinisches Pulver), dann aus h. Bzl. erhält man feine Nadeln, die immer noch  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Mol. Acetanhydrid enthalten; auch durch 24-stünd. Stehenlassen mit Sodalslg. ist dieses nicht zu entfernen. Von ca. 125° ab beginnt es zu entweichen, doch tritt erst gegen 150° Gewichtskonstanz ein. Bei langsamem Trocknen erfolgt keine Formänderung; das Prod. sintert dann gegen 265°, wird wieder fest u. zers. sich bei viel höherer Temp. Der anhydridhaltige Körper erweicht gegen 150—155°, wird wieder fest und schm. dann bei 240°; ll. in Aceton und Chlf., wl. in Ä. und Lg.

Für den *Nachweis des Essigsäureanhydrids* beschreiben Vf. eine Methode, die darauf beruht, daß man aus etwa 0,2 g Substanz das Anhydrid abdestilliert, das Kondensat mit p-Aminobenzoesäurels. durchschüttelt u. so das Anhydrid als *p-Acetaminobenzoesäure* (F. 253—254°) bestimmt. Die Methode dürfte auch zur quantitativen Best. geeignet sein. — Das anhydridhaltige p-Benzoylaminobenzoesäurecycloid wird durch sd. Sodalsg. erst allmählich, von w. NaOH leicht aufgenommen; beim Ansäuern scheidet sich p-Benzoylaminobenzoesäure aus. Getrocknetes Cycloid löst sich nur langsam in w. NaOH. Durch W. wird aus der h. Eg.-Lsg. gleichfalls die ursprüngliche S. regeneriert. Beim Schmelzen bei 240° wird W. abgespalten. Erhitzen mit Acetanhydrid im Rohr auf 175° führt zu p-Acetylaminobenzoesäure. Nach 1-stünd. Behandlung des Cycloids mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist das Rk.-Prod. sodalöslich. — Eine dem Cycloid ähnliche Substanz liefert p-Benzoylaminophenyl-essigsäure. — *Bis-p,p-diacetaminobenzoesäureanhydrid* (IV.), mkr. Nadelchen aus Eg. (der vorher mit Acetanhydrid gekocht wurde); F. 253—254°; wl. in Toluol, Essigester, Chlf., Lg., leichter in Aceton und h. A., nimmt dabei aber W. auf; löst sich allmählich in w. Sodalsg., leichter in NaOH unter B. von p-Acetaminobenzoesäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2574—81. 24/9. [3/8.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie.)

JOSF.

**Gino Abati**, *Über die Bromaddition ungesättigter Verbindungen. I. Allyl- und Propenyl-derivate des Benzols*. In der früher (Gazz. chim. ital. 38. II. 577; C. 1909. I. 656) beschriebenen Weise bestimmte Vf. die Bromadditionsgeschwindigkeit von Benzolkohlenwasserstoffen u. fand, daß die Reaktionsgeschwindigkeit immer größer ist für die Verb. mit Propenylgruppe als die mit Allylgruppe, im Einklang mit den Beobachtungen von ANGELI und RIMINI über die Einw. von Salpetrigsäureanhydrid und von BALBIANO über die Einw. von Mercuriacetat. Untersucht wurden: I. Allylverb. a) *Methylchavicol*, Kp.<sub>764</sub> 214—216°,  $n_D^{17,5} = 1,523$ . b) *Eugenol*,  $n_D^{19} = 1,5439$ . c) *Methyleugenol*,  $n_D^{17} = 1,5383$ . d) *Safrol*,  $n_D^{14} = 1,543$ . e) *Myristicin*, D.<sub>4</sub><sup>13</sup> 0,8688,  $n_A = 1,39737$ ,  $n_D = 1,39979$ ,  $n_B = 1,36765$ . f) *Apiol*, F. 29,5°. — II. Propenylverb. a) *Anethol*, F. 22,5°. b) *Isoeugenol*,  $n_D^{18} = 1,5785$ . c) *Methylisoeugenol*. d) *Isosafrol*,  $n_D^{17} = 1,5746$ . e) *Isomyristicin*, F. 44°, D.<sub>4</sub><sup>20,5</sup> 0,829,  $n_A = 1,38012$ ,  $n_D = 1,38137$ ,  $n_B = 1,38822$ ,  $n_Y = 1,3937$ . f) *Isoapiol*. (Gazz. chim. ital. 40. II. 89—94. 9/9. 1910. [Dezember 1909.] Florenz. Allgem. chem. Lab. des Inst. f. höhere Studien.)

ROTH-Cöthen.

**Thomas Stewart Patterson** und **Alexander Fleck**, *Cyclohexan: seine Isolierung aus Gemischen mit Benzol und seine Bestimmung in diesen*. Bei der Darst. des Cyclohexans nach SABATIER und SENDERENS erhält man ein Gemisch von Cyclohexan und Bzl., dessen Zus. event. durch den Einfluß des Gemisches auf das Drehungsvermögen des Weinsäureäthylesters bestimmt werden sollte. In den Vorvers. stellte sich aber heraus, daß Cyclohexan und Weinsäureester sich nicht miteinander mischen. Hierauf läßt sich nun ein Reinigungsverfahren für das Cyclohexan gründen, indem man es, falls der Bzl.-Gehalt nicht zu groß ist, mit Weinsäureester ausschüttelt. Enthält das Cyclohexan ca. 50% Bzl., so gibt das Gemisch mit 4 Vol. Weinsäureester eine homogene Mischung. Durch Anwendung

von  $\frac{1}{2}$  Vol. Ester läßt sich auch aus einem solchen Gemisch noch die Hälfte des Cyclohexans abscheiden, indem man nach dem Mischen in einer Kältemischung abkühlt. Zur polarimetrischen Analyse setzt man 1 Vol. des zu untersuchenden Cyclohexans zu einem Gemisch von 4 Vol. Weinsäure und 1 Vol. Bzl., wobei man nach oben Erwähntem stets eine homogene Mischung erhält. Die Drehungswerte derselben liegen bei 25° zwischen  $\alpha_D^{25} = +2,81^\circ$  u.  $1,76^\circ$ ; diese Zahlen entsprechen einem Zusatz von 1 Vol. reinem Bzl., bezw. reinem Cyclohexan zur Stammischung, zwischen denen die übrigen angenähert linear liegen, so daß die Resultate bis auf 3% genau sein können. Bei Cyclohexan, das nach SABATIER u. SENDERENS dargestellt wurde, stellt sich der Endwert der Drehung erst im Laufe von 18 Std. ein; eine Erklärung dieser Erscheinung kann nicht gegeben werden. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1773—75. Sept. Glasgow. Univ.) FRANZ.

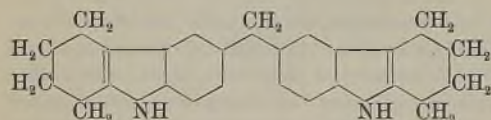
**K. Brand,** *Über die elektrochemische Reduktion organischer Halogenverbindungen.* (Vgl. ASKENASY, VOGELSOHN, Ztschr. f. Elektrochem. 15. 773; C. 1909. II. 1631.) Die elektrolytische Reduktion von *asymm. Diphenyltrichloräthan* führt nicht, wie erwartet, zur Bildung von Stilben. Bei der Reduktion in mäßig alkal. Lsg. — Anodenslg. Sodalslg., Kathodenslg. eine mit Natriumacetat versetzte alkoh. Lsg. von Diphenyltrichloräthan, Bleikathode — erhält man hauptsächlich *Diphenyldichloräthan*,  $\text{Cl}_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , aus dem sekundär durch Einw. von NaOH auch etwas *Diphenylmonochloräthylen*,  $\text{Cl}\cdot\text{CH}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ , entsteht. In salzsaurer alkoh. Lsg. wurde beim Arbeiten in der Kälte im wesentlichen dasselbe Resultat erhalten, auch bei Zuführung des 4-fachen der berechneten Strommenge. Während in schwach alkal. Lsg. die Wasserstoffentw. erst beginnt, wenn die Reduktion bis zum Diphenyldichloräthan fortgeschritten ist, setzt sie in salzsaurer Lsg. schon viel früher ein. — Durch Reduktion in alkoh.-salzsaurer Lsg. bei Wasserbadtemp. entsteht neben Diphenyldichloräthan und wenig Diphenylmonochloräthylen *Tetraphenylerytrotonylen*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{C}:\text{C}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ; F. 114—115°, gibt mit Na in sd. Amylalkohol Tetraphenylbutan, mit  $\text{KMnO}_4$  in Aceton bei Ggw. von  $\text{MgSO}_4$  Diphenyl-essigsäure. — *Ditolyltrichloräthan* gibt, unter gleichen Bedingungen reduziert, außer einem noch nicht näher untersuchten KW-stoff auch *p,p'-Dimethylstilben*. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 669—72. 15/8. [5/5.\*] Gießen. Vortrag vor der 17. Hauptversammlung der Deutschen BUNSEN-Ges.) HÖHN.

**Busignies,** *Über einige cyclische Äthylenverbindungen mit einer Äthergruppe und über ihre Bromderivate.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 348; C. 1909. II. 1450.) Das *p*-Anisylphenyläthylen vom F. 75° und das *p*-Anisylphenylpropen vom F. 54° sind bereits von HELL u. STOCKMAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4163; C. 1904. I. 659) und STÖRMER u. SIMON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 225. 1429; C. 1904. II. 1642; 1905. II. 1592) dargestellt worden. Vf. erhielt aus *p*-Äthoxybenzophenon u. Methyl- u. Äthylmagnesiumjodid, bezw. Benzylmagnesiumchlorid *p*-Äthoxydiphenyläthylen, F. 71°, *p*-Äthoxydiphenylpropen, F. 54°, und *p*-Äthoxyphenylstilben, F. 93°. Diese Verbb. krystallisieren aus A., sind unl. in W., ll. in  $\text{CS}_2$ , l. in den üblichen Lösungsmitteln. — Enthält eine derartige Verb. die Gruppe  $\text{CH}_2\cdot\text{C}\equiv$ , so bildet sich bei der Einw. von Brom selbst in der Kälte ein Dibromid, enthält sie aber die Gruppe  $-\text{CH}:\text{C}\equiv$ , so entsteht in der Kälte unter HBr-Entw. ein Monobromderivat, in der Hitze, ebenfalls unter HBr-Entw., ein Dibromid. So liefern *p*-Methoxy- und *p*-Äthoxydiphenyläthylen bei der Einw. von Brom in Ggw. von  $\text{CS}_2$  in der Kälte das Dibromid,  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{OBr}_2$ , F. 115°, bezw.  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OBr}_2$ , F. 90°; die von STÖRMER u. SIMON beschriebenen Bromderivate konnte Vf. nicht erhalten. Die übrigen Äthylenverbb. bilden unter den gleichen Bedingungen Monobromderivate unter Entw. von HBr; das *Monobromderivat des p*-Meth-

oxydiphenylpropens schm. bei 52°, dasjenige des *p*-Äthoxydiphenylpropens bei 48°, dasjenige des *p*-Aithoxyphenylstilbens bei 73°, dasjenige des *p*, *p*-Diäthoxydiphenylpropens bei 60°. Läßt man auf diese Monobromderivate nochmals Brom in CS<sub>2</sub>-Lsg. in der Siedehitze einwirken, so erhält man unter HBr-Entw. ein Dibromderivat, so z. B. das Dibromid des *p*-Äthoxyphenylstilbens, C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>OBr<sub>2</sub>, F. 150°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 515—17. [29/8.\*]) DÜSTERBEHN.

**W. Borsche und G. A. Kienitz**, *Chinolin- und Indolderivate aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan*. *p,p'*-Dichinolylmethan, C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>, B. aus 4,4'-Diaminodiphenylmethan durch Erhitzen mit Arsensäure, Glycerin und konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bis zum Eintreten der Rk.; farblose Nadeln, aus A. oder Chlf., F. 160°. Pikrat: hellgelbe Nadeln, aus A., F. 195—197°; wl. — 4,4'-Dihydrazinodiphenylmethan, C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub> = H<sub>2</sub>N·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·NH<sub>2</sub>, B. aus 4,4'-Diaminodiphenylmethanchlorhydrat durch Diazotierung und Reduktion nach E. FISCHER; farblose Blättchen, aus Bzl., F. 71 bis 72°; zerfließt leicht zu einem bräunlichen, stark nach Diphenylmethan riechenden Harz; etwas haltbarer ist sein Chlorhydrat. — Dibenzaldihydrazinodiphenylmethan, C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub> = CH<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·N:CH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>; gelbliche Blättchen, aus Eg., F. 193 bis 194°; unl. in A., Ä., Bzl., CCl<sub>4</sub>. — Diphenylmethandihydrazon des Traubenzuckers, C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>10</sub>N<sub>4</sub> = CH<sub>2</sub>[C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·N:CH·(CH·OH)<sub>4</sub>·CH<sub>2</sub>·OH]<sub>2</sub>; dunkelgelbes Krystallpulver, aus Essigsäure, F. 122—123° unter Aufschäumen. — Das Aceton-Kondensationsprod. des Hydrazins bildet bräunliche Nadeln, ll. in A., Ä. etc.; wird durch verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in die Komponenten gespalten und liefert beim Verschmelzen mit Chlorzink das entsprechende Indol.

Dihydrazinodiphenylmethan gibt in verdünntem A. mit der berechneten Menge *R*-Hexanon das Hydrazon; dieses wird beim gelinden Erwärmen mit Eg. gelöst,



wobei es sich dunkelgrün, dann rotbraun färbt, unter B. von *p,p'*-Bis-[ $\alpha$ ,  $\beta$ -tetramethylenindolyl]-methan, C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub> (Formel nebenstehend); gelbliches Krystallpulver, aus verd. Aceton, F. 265°. —

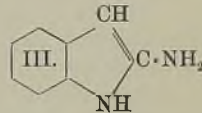
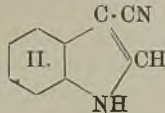
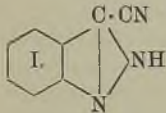
Unter den gleichen Bedingungen, wobei man nur etwas länger mit Eg. erwärmt, entsteht aus *R*-Pentanondiphenylmethandihydrazon das *p,p'*-Bis-[ $\alpha$ ,  $\beta$ -trimethylenindolyl]-methan, C<sub>23</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>; gelbliches Pulver, aus verd. Essigsäure, F. 262°. — Aus dem harzigen, rötlichgelben *Suberondiphenylmethandihydrazon* erhält man das *p,p'*-Bis-[ $\alpha$ ,  $\beta$ -pentamethylenindolyl]-methan, C<sub>27</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>; Krystallkörner, zwl. in Eg.; sintert, bis 300° erhitzt, zusammen, ohne eigentlich zu schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2333—37. 24/9. [25/7.] Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

**Charles Watson Moore**, *Notiz über die Konstitution des  $\alpha$ -Elaterins*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 97. 99; C. 1910. I. 1153 und BERG, S. 96.) Bei der Oxydation der Elaterinsäure mit CrO<sub>3</sub> wurde ein Diketon Elateron, C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub>, erhalten; da nun Elaterinsäure wegen der bei ihrer B. erfolgenden Abspaltung von Essigsäure mindestens 2 C weniger enthält als Elaterin, so kann letzteres unter Berücksichtigung der Analysenzahlen nur die BERGSCHE Formel C<sub>28</sub>H<sub>36</sub>O<sub>7</sub> = C<sub>25</sub>H<sub>33</sub>O(OH)<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>C·CH<sub>3</sub>)·(CO·O) haben. Die weitere Unters. des  $\alpha$ -Elaterins ergab, daß es nach der HÜBLSCHEM Methode 2 J addiert; die Isolierung von Alkalidervivaten gelang wegen der eintretenden B. von „Elateridin“ nicht; die Methylierung der Oxygruppen u. der Nachweis einer vermeintlichen CO-Gruppe gelangen ebenfalls nicht; bei der Zinkstaubdest. entsteht 1,4-Dimethylnaphthalin, das als Pikrat, F. 139°, identifiziert wurde; bei der alkal. Hydrolyse erhält man neben Ameisensäure 1 Mol. Essigsäure. — *Elaterinsäure*, nach BERG dargestellt, amorph, [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> =



+23,9° (0,3200 g in 20 ccm der Lsg. in Essigester). — *Elateron*,  $C_{24}H_{30}O_5$ , aus 10 g Elaterinsäure in 100 g Eg. und 10 g  $CrO_3$  in 12 g W.; man erhitzt 1 Stde., gießt in W., setzt  $H_2SO_4$  hinzu u zieht mit Chlf. aus; farbl. Nadeln aus A., F. ca. 300°, wl. in Ä., A., ll. in Chlf., Bzl., sublimiert in mkr. Nadeln,  $[\alpha]_D = +120,5^\circ$  (0,2185 g in 20 ccm der Lsg. in Chlf.); enthält kein Hydroxyl. — *Monophenylhydrazon*,  $C_{30}H_{36}O_4N_2$ , goldgelbe Tafeln aus verd. Essigsäure, F. 278° (Zers.). — *Dioxim*,  $C_{34}H_{32}O_5N_2$ , farblose Tafeln aus A., F. 295° (Zers.). — Oxydiert man Elaterinsäure mit weniger  $CrO_3$ , so entsteht *Verb.*  $C_{24}H_{32}O_4$ , Tafeln aus A., F. 230°, neben Elateron, die wahrscheinlich ein Zwischenprod. ist. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1797 bis 1805. London. The Wellcome Chem. Research Lab.) FRANZ.

**R. Pschorr und Gerh. Hoppe**, *Über das o-Aminobenzylecyanid und seine Umwandlung in  $\alpha$ -Aminoindol und in Indol*. Das o-Aminobenzylecyanid, das Vff. durch Reduktion der aus der leicht zugänglichen o-Nitrophenylessigsäure (vgl. REISZERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1036; C. 97. I. 1161) dargestellten Nitroverb. gewinnen konnten, ist zufolge der o-Stellung des sauren Methylens zur Aminogruppe zu leicht eintretenden, innerhalb des Moleküls verlaufenden Kondensationen befähigt (vgl. den experimentellen Teil). Die wichtigste Rk. stellt die Umlagerung durch Alkalien dar, die analog der Umwandlung von o-Aminozimtsäurenitril in  $\alpha$ -Aminoindolin (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1289; C. 98. II. 213) unter B. des  $\alpha$ -Aminoindols verläuft. Da dieses durch Reduktion mit Na in A.  $NH_3$  abspaltet unter B. von *Indol*, ist eine neue Synthese des Indols auf nassem Wege ermittelt, die sich vielleicht auch zur Gewinnung von Derivaten desselben als brauchbar erweisen dürfte.



Experimentelles. *Amid der o-Nitrophenylessigsäure*,  $C_8H_8O_3N_2$ , B. aus o-Nitrophenylessigsäure mit  $PCl_5$  in Ä. und Behandlung des Chlorids in Bzl. und Ä. mit  $NH_3$ ; Blättchen oder flache Nadeln, aus A. oder Bzl., F. 160°; gibt durch Dest. mit  $PCl_5$  oder besser durch Erwärmen mit Thionylchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit zuerst auf dem Wasserbade, dann nach Zusatz von Bzl. am Rückflußkühler bei Siedetemp. das *o-Nitrobenzylecyanid*; Nadeln, F. 84°; Kp.<sub>12</sub> 178°. — *o-Aminobenzylecyanid*,  $C_8H_8N_2$ , B. aus o-Nitrobenzylecyanid in A. mit Stanniol und konz. HCl bei 30° und Zerlegung des Zinndoppelsalzes in konz., wss. Lsg. unter Kühlung mit NaOH; Blättchen, aus verd. A., F. 72°; ll. in A., Bzl., schwerer in Ä., wl. in W. — *Indazolcarbonsäurenitril*,  $C_8H_6N_3$  (I), B. aus 1,3 g o-Aminobenzylecyanid in 25 ccm n. HCl mit 10 ccm n.  $NaNO_2$ -Lsg.; Nadeln, aus verd. A., F. 140°; ll. in A., Bzl., Ä., wl. in W.; ll. in verd. NaOH, wird daraus durch SS. gefällt; gibt beim Erhitzen mit konz. HCl *Indazolcarbonsäure*, die bei 259° unter B. von *Indazol* schm. Das Nitril hatte auch SALKOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 508) in Händen; derselbe hielt es aber für eine *Verb.*  $C_8H_6ON_3$ , die ebenso wie die daraus entstandene *Säure*  $C_{14}H_{11}O_4N_3$  (statt Indazolcarbonsäure,  $C_8H_6O_2N_2$ ) aus der Literatur zu streichen ist. Verwendet man mehr als die angegebene Menge Nitrit, so entsteht als Nebenprod. eine krystallisierende, gelbe Substanz vom F. 110°, die beim Erhitzen unter Abgabe von Stickoxyden Indazolcarbonsäurenitril liefert.

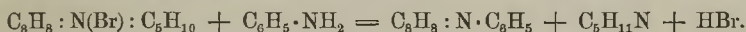
*$\beta$ -Indolcarbonsäurenitril*,  $C_9H_8N_2$  (II), B. aus o-Aminobenzylecyanid in Ä. mit Na und Amylformiat; schwach rosa gefärbte Blättchen, aus W.-A., F. 178°. — *Acetylverbindung*,  $C_{11}H_8ON_2$ , Nadeln, aus Methylalkohol, F. 202°. Das Acetyl- $\beta$ -indolcarbonsäurenitril erhält man auch aus dem *Oxim des  $\beta$ -Indolaldehyds* (Blätt-

chen, F. 197—200° beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid. Kurzes Kochen mit verd. NaOH führt die Acetylverb. in das  $\beta$ -Indolcarbonsäurenitril über. — *Formylverb. des o-Aminobenzylcyanids*,  $C_9H_8ON_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot CN)(NH \cdot CHO)$ , B. durch Kochen mit wasserfreier Ameisensäure; aus A., F. 110°; wird beim Kochen mit  $K_2CO_3$  verseift unter gleichzeitiger B. von  $\alpha$ -Aminoindol. — *Monoacetylverb. des o-Aminobenzylcyanids*,  $C_{10}H_{10}ON_2$ , B. in Ä. mit Essigsäureanhydrid, Krystalle, aus Bzl., F. 120°. — *Diacetylverbindung*,  $C_{12}H_{12}O_2N_2$ , B. durch 2-stdg. Erwärmen desamins mit Essigsäureanhydrid zum Sieden; Nadeln, aus 50%ig. A., F. 80°; geht beim Kochen mit  $K_2CO_3$ -Lsg. in die Monoacetylverb. über.

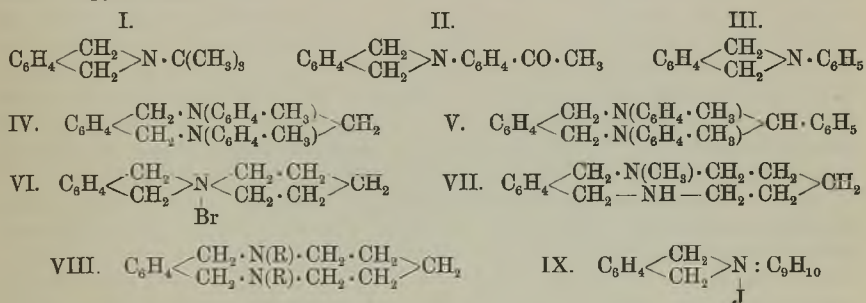
$\alpha$ -Aminoindol,  $C_8H_8N_2$  (III.), B. aus o-Aminobenzylcyanid durch Kochen mit einer Lsg. von Na in A. unter Durchleiten von H am Rückflußkühler; Prismen, ll. in A., weniger in h. W., wl. in Bzl. oder Ä.; die wss. Lsg. reagiert alkal., NaOH scheidet daraus das Amin ab; kryst. aus W. mit 1 Mol. Krystallwasser; die Lsgg., wie die trockne Substanz färben sich sehr leicht violett; wird aus äth. Lsg. durch  $CO_2$  nicht gefällt. Salpetrige S. führt bei längerer Wirkungsdauer zur Verharzung. Ebensowenig konnte die Überführung in Oxindol durch Erhitzen mit Alkalien herbeigeführt werden; dagegen wurde die B. von Oxindol beobachtet, als zur Umlagerung des o-Aminobenzylcyanids wss. oder alkoh. NaOH zur Anwendung kam und dann angesäuert wurde. — *Diacetyl- $\alpha$ -aminoindol*,  $C_{12}H_{12}O_2N_2$ , B. mit der 5-fachen Menge Essigsäureanhydrid; schwach grün gefärbte Nadeln, aus Methylalkohol, F. 142°; gibt beim Erwärmen mit  $K_2CO_3$ -Lsg. *Acetylaminoindol*,  $C_{10}H_{10}ON_2$ , F. 167°; beide sind unlöslich in verdünnten Säuren. — Zugabe von 0,8 g Phenylisocyanat zu 0,3 g Aminoindol in Äther führt zur Aufnahme von 3 Mol. Cyanat, entsprechend der Zus.  $C_{23}H_{18}O_3N_5$ , von denen 1 Mol. bei 100° abgespalten wird unter B. einer Verb.  $C_{22}H_{18}O_2N_4$  vom F. 163—165°. — Bei der Einw. von 2,5 g Chlorkohlensäureester auf 2,6 g Aminoindol in Ä. entstehen zwei isomere Verbb.  $C_{14}H_{16}O_4N_2$ , die zwei Carboxäthyle enthalten; das eine, Nadeln, aus A., schm. bei 93°, das andere bei 160°, letzteres ist in Ä. weniger l. als das erste; aus den sauren Mutterlaugen konnte mit  $K_2CO_3$  eine Verb.  $C_{11}H_{12}O_2N_2$  erhalten werden, die nur ein Carboxäthyl enthält: Nadeln, aus A., F. 145—150°. Dieses Prod. ist nicht identisch mit dem  $\alpha$ -Indolurethan von PICCINI und SALMONI (Gazz. chim. ital. 32. I. 253; C. 1902. I. 1229); doch ließ sich aus diesen durch Einw. von Chlorkohlensäureester in Ä. die Dicarboxäthylverb. des  $\alpha$ -Aminoindols vom F. 93° gewinnen, wodurch der Konstitutionsbeweis für das  $\alpha$ -Aminoindol erbracht ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2543—52. 24/9. [5/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

M. Scholtz und R. Wolfrum, *Synthesen mit o-Xylylenbromid*. Die Unters. von SCHOLTZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 414. 627. 1154. 1700. 1707; C. 98. I. 842. 1108; II. 34. 336. 337) über die Einw. von o-Xylylenbromid auf primäre, sekundäre und tertiäre Basen werden fortgesetzt. — Das Bromid gibt mit Tertiärbutylamin das *Tertiärbutylidihydroisoindol* (I.). Die Rk. wird durch sterische Hinderung nicht beeinträchtigt. — Aus Xylylenbromid und p-Aminoacetophenon entsteht das *p-Acetophenylidihydroisoindol* (II.), das sich analog dem Aminoacetophenon (SCHOLTZ, HUBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 390; C. 1904. I. 656) mit aromatischen Aldehyden verbindet. — Das *Phenylidihydroisoindol* (III.) gibt mit  $CH_3J$  + Methylalkohol im Rohr bei 100° ein Jodmethylat. Beim Erhitzen des Reaktionsgemisches auf 115° entsteht der Dimethyläther, dessen B. bei dem fehlenden basischen Eigenschaften des Phenylidihydroisoindols auffallend ist. Mit Aldehyden gibt das Phenylidihydroisoindol analog dem Dimethylanilin Kondensationsprodd., in welchen der Eintritt des Aldehyds in p-Stellung zum Stickstoff erfolgt. In der gleichen Weise reagiert das m-Tolyldihydroisoindol aber nicht die entsprechende p-Tolylverb. — Die Kondensation des Xylylendi-o-toluidins mit Alde-

hyden (Formaldehyd, Benzaldehyd), die nach SCHOLTZ u. JAROSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1504; C. 1901. II. 208) in alkoh. Lsg. in Abwesenheit eines Kondensationsmittels nicht erfolgt, läßt sich unter dem Einfluß starker HCl erzielen. — Xylylenpiperidiniumbromid (VI.) gibt mit Methylamin die dem Pentamethylenxylylendiamin entsprechende Verb. VII. Die früher beschriebenen Verb. aus Xylylenpiperidiniumbromid und sekundären aliphatischen Basen (Diäthylamin, Diisobutylamin), denen die Zus.  $C_5H_{10}N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot NR_2$  erteilt wurde, sind wahrscheinlich als dialkylierte Derivate des Pentamethylenxylylendiamins (VIII.) aufzufassen. — Beim Erhitzen des obigen Bromids mit Anilin auf  $200^\circ$  entstehen Phenylldihydroisindol und Piperidin:



In entsprechender Weise gibt p-Toluidin das p-Tolyldihydroisindol. — Dibenzylpiperidiniumbromid gibt beim Erhitzen mit  $NH_3$  auf  $200^\circ$  Benzylpiperidin, Benzylamin u. Dibenzylamin, als dessen Quelle das Benzylamin anzusehen ist. Xylylen-dibenzylammoniumbromid und Xylylendiisoamylammoniumbromid werden unter gleichen Bedingungen in Dibenzylxylylendiamin, bzw. Diisoamylxylylendiamin aufgespalten. Die Verschiedenheit im Verhalten der Piperidinium- u. der Xylylenammoniumverb. beruht auf dem am Ringschluß der letzteren beteiligten aromatischen Rest (vgl. dazu v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4347; C. 1907. I. 350). Die B. von bikundären Basen aus Xylylenammoniumbromiden beim Erhitzen mit  $NH_3$  ist aber keine allgemeine Rk. Daß sie auch von den gleichzeitig mit dem Xylylenrest an den Stickstoff gebundenen Gruppen abhängig ist, zeigen die B. von N-Äthylldihydroisindol u.  $C_2H_5J$  aus Xylylendiäthylammoniumbromid und der analoge Zerfall des Xylylendipropylammoniumbromids in N-Propylldihydroisindol und Propylbromid.



*Tertiärbutylldihydroisindol* (I.). Blättchen, F.  $42^\circ$ ; Kp.<sub>13</sub>  $125-130^\circ$ ; ll. in A. — *Jodmethylat*,  $C_6H_8 : N \cdot C(CH_3)_3$ ,  $CH_3J$ . Krystalle aus A., F.  $221^\circ$ . — *p-Aminophenylldihydroisindol* (II.). Blättchen, F.  $197^\circ$ ; l. in Aceton, A., Eg., Pyridin. — *Benzal-p-acetophenylldihydroisindol*,  $C_6H_8 : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Aus der eben beschriebenen Verb. und Benzaldehyd in sd. A. in Ggw. von  $NaOH$ . Gelbe Blättchen, F.  $202^\circ$ , wl. in k. A. — *Cinnamal-p-acetophenylldihydroisindol*,  $C_6H_8 : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Orangefarbene Nadeln aus Aceton, F.  $187^\circ$ . — *p-Nitrobenzal-p-acetophenylldihydroisindol*,  $C_6H_8 : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . Hellgelbes Krystallpulver aus Pyridin, F.  $228^\circ$ , fast unl. in A., Chlf., ll. in Pyridin. — *p-Dimethylaninobenzal-p-acetophenylldihydroisindol*,  $C_6H_8 : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Gelbe Blättchen aus Pyridin, F.  $196^\circ$ , ll. Pyridin, sonst meist swl. — *Jodmethylat des Phenylldihydroisindols*,  $C_6H_8 : N \cdot C_6H_5$ ,  $CH_3J$ . Blättchen aus A. + Ä., F.  $177^\circ$ ; gibt mit  $Ag_2O$  in A. eine alkal. Lsg., die beim Eindampfen Phenylldihydroisindol ausscheidet. — *Bisxylylaminodiphenylmethan*,  $(C_6H_8 : N \cdot C_6H_4)_2CH_2$ .



Aus Phenylldihydroisindol u. 40%ig. Formaldehydls. bei 125°. Nadeln aus Pyridin, F. 308—309°, unl. in A. und Aceton, gibt bei der Oxydation, wie auch die folgenden Aldehydkondensationsprodd., tiefblaue Farbstoffe. — *Bisxylylenaminotriphenylmethan*,  $(C_6H_5 : N \cdot C_6H_4)_3CH \cdot C_6H_5$ . Aus Phenylldihydroisindol und Benzaldehyd in Ggw. von rauchender HCl. Nadeln aus Pyridin + A., F. 265°, ll. in Anilin und Pyridin, sonst meist unl. — *Bisxylylenaminodimethylaminotriphenylmethan*,  $(C_6H_5 : N \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Mittels Dimethylaminobenzaldehyd dargestellt. Nadeln aus Pyridin, F. 185°. — *Bisxylylenaminodiphenylcinnamethylmethan*,  $(C_6H_5 : N \cdot C_6H_4)_2 \cdot CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Mittels Zimtaldehyd erhalten. Gelbes Krystallpulver aus Pyridin + A., schm. nicht bis 300°. — *Bisxylylenaminodi-m-tolylmethan*,  $[C_6H_5 : N \cdot C_6H_3 \cdot (CH_3)_2]_2CH$ . Beim Erhitzen von m-Tolylldihydroisindol mit Formaldehyd. Nadeln aus Pyridin, F. 255°. — *Methylendi-o-tolyl-o-xylylendiamin* (IV.). Aus Xylylendi-o-toluidin, Formaldehyd u. konz. HCl. Schuppen aus Pyridin, F. 139°. — *Benzaldi-o-tolyl-o-xylylendiamin* (V.). Analog der vorigen Verb. mittels Benzaldehyd. Krystallpulver aus Chlf. + A., F. 180°. — *Pentamethylenmethylxylylendiamin* (VII.). Aus Xylylenpiperidiniumbromid und Methylamin in W. bei 200° neben geringen Mengen N-Methylldihydroisindol. Öl, Kp.<sub>15</sub> 160—165°. — *Benzolsulfosäureverb.*,  $C_{14}H_{21}N_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . Krystalle aus A., F. 87°. — *Amylendihydroisindol*,  $C_8H_5 : N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . Man schüttelt Xylylenpiperidiniumbromid in W. mit Ag<sub>2</sub>O und destilliert den Rückstand der wss. Lsg. Kp.<sub>12</sub> 140—150°. Gibt ölige Salze und ein öliges *Jodmethylat*,  $C_{13}H_{17}N$ . — *Xylylenpentamethylenxylylendiamin*,  $C_8H_5 : N \cdot (CH_2 \cdot C_6H_5)_3 \cdot CH_2 \cdot N : C_5H_{10}$ . Beim Erhitzen von Dixylylenammoniumbromid mit W. und Pyridin auf 200°. Öl, Kp.<sub>15</sub> 240—245°. — *o-Xylylentetrahydrochinoliniumjodid* (IX.). Man führt das sirupöse Bromid, das man aus o-Xylylenbromid und Tetrahydrochinolin in Chlf. erhält, mittels Ag<sub>2</sub>O in die entsprechende Ammoniumbase über u. neutralisiert diese mit HJ. Nadeln aus W., F. 238°. — *Pikrat*,  $C_{17}H_{18}N \cdot O \cdot C_6H_2O_6N_3$ . Gelbe Nadeln, F. 165°. — *o-Xylylendibenzylammoniumbromid*,  $C_8H_5 : N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2(Br)$ . Aus o-Xylylenbromid u. Dibenzylamin in Chlf. Blättchen, F. 188°. — *Dibenzylxylylendiamin*,  $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . Beim Erhitzen von Xylylendibenzylammoniumbromid mit NH<sub>3</sub> auf 200°. Öl, zers. sich beim Destillieren. —  $C_{22}H_{26}N_2Cl_2$ . Blättchen aus A. + Ä., F. 251°. — *o-Xylylendiisoamylammoniumjodid*,  $C_8H_5 : N(C_5H_{11})_2J$ . Aus dem entsprechenden Bromid, das man aus o-Xylylenbromid und Diisoamylamin in A. erhält, mittels KJ. Krystalle aus W., F. 139°. — *Diisoamylxylylendiamin*,  $C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_5H_{11})_2$ . Aus dem Xylylendiisoamylammoniumbromid mittels NH<sub>3</sub> bei 200°. Öl, Kp.<sub>12</sub> 210°. — *Dibenzylpiperidiniumbromid*,  $C_5H_{11}N(Br)(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . Aus 1,5-Dibrompentan und Dibenzylamin in Chlf. Tafeln aus A. + Ä., F. 253°, ll. in W., A., Chlf. — *o-Xylylendipropylammoniumbromid*,  $C_8H_5 : N(C_3H_7)_2(Br)$ . Aus Dipropylamin und o-Xylylenbromid. Tafeln aus Aceton, F. 107°. — *N-Propylldihydroisindol*,  $C_8H_8 : N \cdot C_6H_7$ . Beim Erhitzen des zuletzt beschriebenen Bromids mit NH<sub>3</sub> auf 200°. Öl, Kp. 230—240°. — *Jodmethylat*,  $C_{11}H_{15}N, CH_3J$ . Krystallpulver aus A. + Ä., F. 150°. — *Pt-Salz des Propylldihydroisindols*,  $(C_{11}H_{15}N)_3H_2PtCl_6$ . Rotgelbes, körnig-krystallinisches Pulver, F. 192° nach vorheriger Bräunung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2304—18. 24/9. [15/7.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

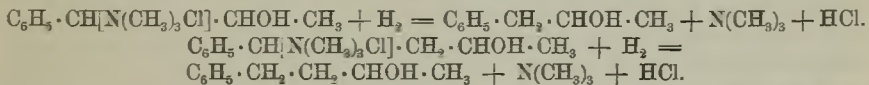
SCHMIDT.

**Karl L. Wagner und Ernst Zerner**, *Das binäre System Pyridin-Rhodankalium*. Wenn die Löslichkeit eines Körpers ein Minimum aufweist, sind 4 Fälle konstruierbar: 1. Das Minimum liegt im labilen Gebiet (bei Temp. unterhalb der eutektischen); 2. das Eutektikum liegt bei niedrigeren Temp. als das Minimum; 3. die Kurve für die Löslichkeit des Körpers und die Gefrierkurve des Lösungsmittels schneiden sich zweimal; 4. die beiden Kurven schneiden sich überhaupt nicht; 5. die Löslichkeitskurve ist S-förmig. — *Rhodankalium*, zweimal umkrystalli-

siert und im Vakuum über  $P_2O_5$  getrocknet, F. 173,8°. — *Pyridin*, dreimal im Dephlegmator fraktioniert, Kp. 115,37°; F. —42°. — Das System *Rhodankalium-Pyridin* (nach der synthetischen Methode von ALEXEJEW untersucht) ist ein Beispiel für den zweiten Fall; außerdem findet in Ggw. von festem KCNS bei 172,7° Entmischung der Lsg. statt; Eutektikum [KCNS +  $C_6H_5N$ ] 3,1%  $C_6H_5N$  bei —43,3°. (Monatshefte f. Chemie 31. 833—41. 24. 9. [9.6.\*] Prag. Physik.-chem. Inst. d. deutsch. Univ.)  
GROSCHUFF.

**Hermann Emde**, *Zur Beziehung zwischen chemischer Konstitution und physiologischer Wirkung: Substanzen mit lockerer Kohlenstoff-Stickstoffbindung.* (Vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] 76. 509; Arch. der Pharm. 245. 667; 247. 130. 314. 333. 351. 369; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2590; 44. 1727; C. 1908. I. 460. 1284; 1909. I. 1704; II. 514. 1438. 1439. 1441; 1910. II. 153.) Vf. bringt zunächst für den LOEWESCHEN Satz, wonach Substanzen mit doppelter Bindung giftiger sind als die entsprechenden gesättigten Verb., eine Reihe von Beispielen und erörtert sodann die Frage, ob die Doppelbindung in den Fällen, wo sie die Giftigkeit einer Substanz bedingt, zugleich eine besondere Lockerung des Molekülverbandes verursacht. Weiterhin berichtet Vf. über seine Verss. zur Lösung der Frage, welche Substanzen eine leicht zu lösende C·N-Bindung enthalten, wobei er in der Spaltbarkeit der Verb. durch nascierenden H ein Maß für die Festigkeit der C·N-Bindung fand. Es stellte sich bei diesen Verss. heraus, daß die rein aliphatische Doppelbindung die C·N-Bindung nur dann zu lockern scheint, wenn sie sich in  $\alpha, \beta$ -Stellung (Gruppierung C:C·N), nicht aber in  $\beta, \gamma$ -Stellung (Gruppierung C:C·C·N) befindet, während für die Benzoldoppelbindung das Umgekehrte gilt. Bei rein aliphatischen Doppelbindungen spielt der event. im Mol. enthaltene Benzolkern, wie z. B. beim Cinnamyltrimethylammoniumchlorid, in welchem trotz der Gruppierung C:C·C·N die C·N-Bindung nur geringe Haftfestigkeit zeigt, eine Rolle.

Die Spaltung ist nicht auf quartäre Ammoniumverb. mit nur einem Cinnamyl- oder Benzylrest beschränkt. Gleichgültig wieviel Cinnamyl- oder Benzylreste im Mol. zugegen sind, stets wird unter dem Einfluß von Na-Amalgam nur einer als Phenylpropylen, bezw. Toluol abgespalten, die übrigen bleiben in dem tertiären Amin an N gebunden. Sind gleichzeitig Cinnamyl- und Benzylreste im Mol. einer quartären Ammoniumverb. vereinigt, so wird durch Na-Amalgam ein Cinnamyl-, nicht ein Benzylrest abgespalten. — Auch über Benzylamine, die in der Seitenkette substituiert sind, liegen bereits einige von E. RUNNE ausgeführte Unterss. vor. So spalten sich die Ammoniumverb. des *1-Phenyl-1-aminopropanols-2* und *1-Phenyl-1-aminobutanols-3* durch Na-Amalgam glatt im Sinne der Gleichungen:

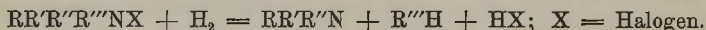


Die Doppelbindung des Benzolkerns lockert auch in der Gruppierung C:C·C·C·N, also in der  $\gamma, \delta$ -Stellung zur C·N-Bindung die Festigkeit der letzteren, denn auch das Phenäthyltrimethylammoniumchlorid wird durch Na-Amalgam gespalten. Auf diese Lockerkeit der C·N-Bindung im Phenäthyltrimethylammoniumchlorid dürfte zum Teil die ausgeprägte physiologische Wrkg. gewisser Phenäthylaminabkömmlinge, wie p-Oxyphenäthylamin, Hordenin, Adrenalin, Ephedrin und Pseudoephedrin, zurückzuführen sein. — Da sich nach RUNNE das Chlorhydrat des *Aminoalkohols*  $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CHOH \cdot CH_3$  beim Erhitzen in Methylaminchlorhydrat u. *Benzylmethylketon*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ , spaltet, während nach E. SCHMIDT und BÜMMING das Ephedrinchlorhydrat beim Erhitzen in Methylaminchlorhydrat und Phenyläthylketon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ , zerfällt, muß *Ephedrin* und *Pseudo-*

*ephedrin* als 1-Phenyl-2-methylaminopropanol-1,  $C_6H_5 \cdot CHOH \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3$ , aufgefäßt werden.

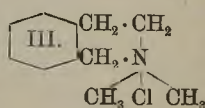
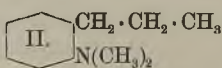
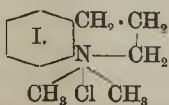
Experimenteller Teil. Zur Darst. des *Phenäthyltrimethylammoniumchlorids* reduziert man das nach den Angaben von THIELE aus Nitromethan u. Benzaldehyd dargestellte  $\omega$ -Nitrostyrol mittels Zinkstaub und Eg. in Ggw. von absol. A. unter Eiskühlung zum *Oxim des Phenylacetaldehyds*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : NOH$ , breite, weiße, faserige Schichten aus verd. A., F.  $105^{\circ}$ , und dieses mittels Na-Amalgam nach BISCHLER u. NAPIERALSKI zum *Phenäthylamin*,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . — ( $C_6H_{11}N \cdot HCl$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, orangefarbene Schuppen, beginnt sich bei  $225^{\circ}$  zu schwärzen, schäumt bei  $246\text{—}248^{\circ}$  auf, swl. in W.  $C_6H_{11}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , hellgelbe, breite Nadeln, F. 98 bis  $100^{\circ}$ , ll. in W., A. und HCl. — *Phenäthyltrimethylammoniumjodid*,  $C_{11}H_{18}NJ = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$ , farblose, durchsichtige Tafeln und Nadeln aus W., die sich beim Aufbewahren selbst im Dunkeln braun färben, F.  $230,5^{\circ}$ , zll. in h. W., wl. in k. W. (etwa 1:30). Chlorid,  $C_{11}H_{18}NCl$ , aus dem Jodid u. AgCl.  $C_{11}H_{17}N \cdot HCl \cdot AuCl_3$ , goldgelbe Blättchen und Nadeln aus h. W., F.  $156^{\circ}$ , swl. in k. W., mäßig l. in h. W. ( $C_{11}H_{17}N \cdot HCl$ )<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>, orangefarbene Nadeln aus W., zers. sich bei  $248^{\circ}$  unter Schwärzung, leichter l. in W., als das Au-Salz. — Durch Na-Amalgam wird das Phenäthyltrimethylammoniumchlorid in Trimethylamin und einen N-freien Körper, den Vf. vorläufig als *Athylbenzol* anspricht, gespalten. (Festschrift, den Teiln. der 39. Hauptvers. des D. Apoth.-Vereins in Braunschweig gewidmet von H. BECKURTS. 85—105. Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

**Hermann Emde**, *Abbau organischer Basen durch gemäßigte Reduktion*. Unter Abbau durch gemäßigte Reduktion versteht Vf. die Spaltung quartärer Ammoniumbasen durch nascierenden H (Na-Amalgam). Bei offenen quartären Ammoniumverbb. verläuft die Spaltung nach dem Schema:

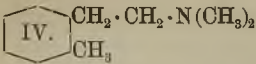


Diese Spaltbarkeit ist auf solche quartäre Ammoniumverbb. beschränkt, deren Molekularverband durch reaktivierende Gruppen gelockert ist. Als wichtigste reaktivierende Gruppe hat sich die Kohlenstoffdoppelbindung C:C erwiesen, wenn sie bestimmte Lagen zur C-N-Bindung einnimmt. Über diesen Punkt ist bereits im vorsteh. Ref. berichtet worden. Erwähnt sei noch, daß die auffallend glatte Spaltung des Tetrahydrochinoliniums mit der vom Vf. früher geäußerten Ansicht, wonach die Benzoldoppelbindung in  $\delta, \epsilon$ -Stellung zur C-N-Bindung keine Spaltbarkeit mehr bedingt, im Widerspruch steht. — Die Spaltung gewährt eine neue Möglichkeit zur Synthese offener tertiärer Amine; so erhält man *Methylallylpropylamin* dadurch, daß man die Benzylgruppen des Tribenzylamins nacheinander durch Methyl, Allyl und Propyl ersetzt.

Als weitere wichtige, reaktivierende Gruppe wurde die C:O-Bindung in Form der Ketogruppe erkannt; ihr Einfluß ist am stärksten in  $\alpha$ -Stellung, doch auch in  $\beta$ - und sogar in  $\gamma$ -Stellung ist sie stark ausgeprägt, so daß die Ammoniumverbb. der  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ketone sich leicht in ein tertiäres Amin und ein Keton, bezw. einen Alkohol spalten lassen. In Form der COOH-Gruppe übt die C:O-Bindung keinerlei lockernde Wrkg. aus, auch die Aminoalkohole als solche sind nicht spaltbar.

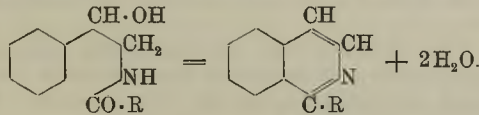






Auch in den heterocyclischen Reihen, also bei den Cycylammoniumverbb., scheint die Rk. vielfach anwendbar zu sein. So gehen *Dimethyltetrahydrochinolinium-* und *isochinoliniumchlorid* (I. und III.) glatt in gesättigte tertiäre Amine von gleicher Kohlenstoffzahl über, denen höchstwahrscheinlich die Formeln II., bezw. IV. zukommen. (Apoth.-Ztg. 25. 751—52. 28/9. Vortr. auf d. 82. Vers. Deutsch. Naturf. u. Ärzte in Königsberg.) DÜSTERBEHN.

**Amé Pictet und Alfons Gams, Über eine neue Methode zur synthetischen Darstellung von Isochinolinbasen.** Im Anschluß an die Synthese des Papaverins (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2943; C. 1909. II. 1255), die der Hauptrk. nach auf dem Anhydrisieren des Homoveratrylhomoveratrylamins mittels  $\text{P}_2\text{O}_5$  beruht, haben Vff. weitere acylierte Aminocarbinole derselben Behandlung unterworfen, woraus sich eine bequeme und ziemlich ausgiebige Darstellungsmethode der in Stellung 1 substituierten Isochinoline u. des Isochinolins selbst in folgender Weise ergab:



Über die Darst. des Acylaminomethylphenylcarbinols vgl. den experimentellen Teil. Ihre Überführung in Isochinolinbasen geschieht durch Einw. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  in sd. Toluol- u. Xylollsg., und zwar leichter u. glatter, als die B. der Dihydrobasen aus den acylierten Phenyläthylaminen durch Eliminierung von einem Mol. W. (vgl. PICTET u. KAY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1973; C. 1909. II. 453).

*ω*-Phenylacetylaminoacetophenon,  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (vgl. ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London 95. 2167; C. 1910. I. 657); farblose Säulen, aus Bzl. + PAe., F. 101—101,5°. — *Phenylacetylaminomethylphenylcarbinol*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , B. aus *ω*-Phenylacetylaminoacetophenon in absol. A. + wenig Eg. mit 3% ig. Natriumamalgam bei 60—70°, wobei man durch Zusatz von Eg. die Lsg. neutral hält; Nadeln, aus h. W., F. 123°; wl. in k., ll. in h. W., Chlf., Aceton, Essigäther, swl. in PAe. — Gibt auf die beschriebene Weise (s. o.) *1-Benzylisochinolin*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}$ ; farblose Nadeln, aus verd. A., F. 56°; dest. ohne Zers. etwas oberhalb 300°. Chlorhydrat: farblose Nadeln, aus A. + Ä., F. 175°; Pikrat: citronengelbe Prismen, F. 182—183°; Chloroplatinat: blaßrötliche Nadeln, F. 216°. — *ω*-Benzaminoacetophenon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , B. aus Aminoacetophenonchlorhydrat in W. mit Benzoylchlorid und NaOH, farblose Nadeln, aus verd. A., F. 124°. — *Benzaminomethylphenylcarbinol*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , B. aus Benzaminoacetophenon mit Natriumamalgam in neutraler Lsg.; weiße Krystalle, F. 145°. — Man erhält daraus das *1-Phenylisochinolin*,  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}$ ; farblose Nadeln, aus verd. A., F. 93°; Kp.<sub>725</sub> 298° (im Dampf). Chlorhydrat: Nadeln, aus A. + Ä., F. 235—236°; Pikrat: hellgelbe Nadeln, aus h. A., F. 164,5°; Platinsalz: wl. in W., zwl. in sd. A., daraus rötliche Nadeln, F. 242° (Zers.).

*ω*-Acetaminoacetophenon,  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1283; C. 1910. I. 2020), Nadeln, aus Bzl., F. 86°, gibt in absol. A. mit 3% ig. Natriumamalgam unter den angegebenen Bedingungen *Acetaminomethylphenylcarbinol*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ , farblose Nadeln, aus Bzl., F. 104°; unl. in k. W., mäßig l. in h. W., ll. in Bzl., Chlf., wird daraus durch PAe. gefällt. — Das daraus erhaltene *1-Methylisochinolin*,  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ , ist ein farbloses Öl, Kp.<sub>725</sub> 243—245°; erstarrt nicht; Chlorhydrat: Nadeln,

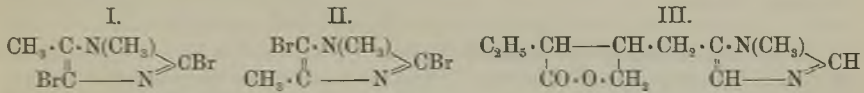
aus Ä.-A., F. gegen 170°, zerfließt an der Luft; Sulfat: Prismen, aus Ä.-A., F. 245°; Pikrat: Nadeln, aus h. A., F. 206—208°; Dichromat: swl. in W., rote Prismen, zers. sich gegen 150°; Chlorplatinat,  $(C_{10}H_9N, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$ : rotgelbe Prismen, aus verd. A., schm. wasserfrei bei 201,5°. Nach diesen Eigenschaften ist diese Base wahrscheinlich mit beiden, in BEILSTEINS Handbuch getrennt aufgeführten Methylisochinolin von KRAUSZ und von POMERANZ identisch. —  $\omega$ -Formaminoacetophenon,  $C_8H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$ , B. aus  $\omega$ -Aminoacetophenenchlorhydrat und Ameisensäure durch Erhitzen am Rückflußkühler; flache Prismen, aus Bzl. + PAe., F. 70—71°; unl. in k. W., mäßig l. in h. W., ll. in A., Ä., Bzl., Chlf. Gibt in A. und Zusatz von Ameisensäure mit 3%ig. Natriumamalgam bei 60—70° Formaminomethylphenylcarbinol,  $C_8H_9 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CHO$ , rötlichbraune Krystalle, unl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., aus welchem man mit  $P_2O_5$  in sd. Toluol Isochinolin,  $C_9H_7N$ , erhält; Kp.<sub>730</sub> 240°; farblose Krystalle, F. 24—25°; Sulfat: farblose Prismen, aus Ä.-A., F. 205°; Pikrat: hellgelbe Nadeln, aus verd. A., F. 221 bis 222°; Chlorplatinat: hellrotgelbe Nadeln, aus verd. HCl, F. 262° (Zers.). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2384—91. 24/9. [30/7.] Genf. Organ. Lab. d. Univ.) BUSCH.

W. Calliess, *Über Ephedrin und Pseudoephedrin*. Die Umwandlung des Ephedrins in Pseudoephedrin und umgekehrt durch Erhitzen mit 25%ig. HCl ist in beiden Fällen durch die Umkehrung der Rk. eine begrenzte. Wie Vf. gefunden hat, kann man das Ephedrin dadurch vollständig in Pseudoephedrin verwandeln, daß man das Ephedrin acetyliert, wobei es in das *Acetat des Pseudoephedrins* übergeht. Farblose, säulen- oder tafelförmige Krystalle aus Aceton, Zusammensetzung  $C_{10}H_{14}(C_2H_3O)ON \cdot HCl$ , F. 175°,  $[\alpha]_D^{20} = +96,8^\circ$ , F. des Pt-Salzes 184°, des Au-Salzes 165°. Beständig gegen Sodalsg., spaltet beim Erwärmen mit HCl Essigsäure unter B. von Pseudoephedrinhydrochlorid ab. (Apoth.-Ztg. 25. 677—78. 7/9. Marburg. Pharm.-chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Frank Tutin, *Die Spaltung des Benzoyloscins*. d,l-Oscin, Kp. 240—245°, bildet mit Benzoylchlorid eine Additionsverb., die sich beim Erhitzen mit viel überschüssigem Benzoylchlorid wieder auflöst, worauf nun *Benzoyloscinhydrochlorid* krystallisiert; farblose Nadeln aus A., F. 266° (unter Gasentw.). —  $C_{15}H_{17}O_3N \cdot HAuCl_4$ , gelbe Nadeln, F. 183—184°. — Nitrat, farblose Nadeln aus W., F. 195° (Zers.), swl. in W. — Pikrat, Nadeln, F. 185°. — *Benzoyloscin-d-camphersulfonat*,  $C_{15}H_{17}O_3N \cdot C_{10}H_{16}O_4S$ , mkr. Krystalle aus Essigester und wenig A., F. 167—168°,  $[\alpha]_D = +10,3^\circ$  (0,4226 g in 20 cem der wss. Lsg.), läßt sich nicht spalten. — *Benzoyloscin-d-bromcamphersulfonat*, gibt beim Krystallisieren aus Essigester und A. zuerst das Salz des Benzoyl-d-oscins; die andere Komponente konnte nicht rein erhalten werden. — *Benzoyl-d-oscin-d-bromcamphersulfonat*,  $C_{15}H_{17}O_3N \cdot C_{10}H_{16}O_4BrS$ , Nadeln aus Essigester und A., F. 246—246,5°,  $[\alpha]_D = +52,1^\circ$  (0,4092 g in 20 cem der wss. Lsg. — *Benzoyl-d-oscin*,  $[\alpha]_D = +3,5^\circ$  (0,1172 g in 10 cem der Lsg. in 50%ig. A.). — Hydrochlorid, farblose Nadeln, F. 283—284°. — Nitrat, unregelmäßige Prismen, zers. sich bei 200°, swl. in W. — Pikrat, gelbe Nadeln, F. 211 bis 212°. — Chloraurat, gelbe Nadeln, F. 189—190°. — Bei der alkal. Hydrolyse tritt schnell Racemisierung ein; behandelt man aber Benzoyl-d-oscin mit HCl und Wasserdampf, so tritt neben der Hydrolyse Zunahme der Drehung ein; in salzsaurer Lsg. hat *d-Oscin*  $[\alpha]_D = \text{ca. } 77,7^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 97. 1793—97. Sept. London. The Wellcome Chem. Research Lab.) FRANZ.

Frank Lee Pyman, *Die Tautomerie der Glyoxaline und die Konstitution des Pilocarpins*. Da 4-(5)-Methylglyoxalin (WINDAUS, KNOOP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1166; C. 1905. I. 1142) bei der Methylierung zwei isomere Dimethylderivate

liefert, so ist auch für dieses einfache Glyoxalin Tautomerie (vgl. hierzu u. a. O. FISCHER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 75. 88; C. 1907. I. 1052) nachgewiesen. Dasselbe gilt auch für das Mono- u. Dibrom-4-(5)-methylglyoxalin, deren Methylierungsprodd. auch durch Bromieren der beiden Dimethylglyoxaline erhalten werden. Ein direkter Konstitutionsbeweis konnte für diese Verb. nicht erbracht werden. Berücksichtigt man aber, daß die einsäuerigen Glyoxaline ihre basische Natur dem  $\cdot N$ : verdanken (PINNER, SCHWARZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2441; C. 1902. II. 524), so wird man demjenigen Dibromdimethylglyoxalin die Formel I., die die beiden Br der basischen Gruppe unmittelbar benachbart enthält, geben, das die schwächere Base ist. Dies trifft für die Verb. vom F. 128—129° zu, die daher als 2,4-Dibrom-1,5-dimethylglyoxalin zu bezeichnen ist; die isomere Verb. ist dann 2,5-Dibrom-1,4-dimethylglyoxalin (II.). Die beiden Dimethylglyoxaline und ihre Monobromderivate sind als 1,4- oder 1,5-Dimethylderivate anzusehen, je nachdem sie beim Bromieren II. oder I. liefern. — Das von JOWETT (Journ. Chem. Soc. London 83. 438; C. 1903. I. 1143) aus Isopilocarpin erhaltene Dimethylglyoxalin erwies sich beim direkten Vergleich als 1,5-Dimethylglyoxalin, so daß *Isopilocarpin* (III.) und das stereoisomere *Pilocarpin* (JOWETT, Journ. Chem. Soc. London 87. 794; C. 1905. II. 495) 1,5-substituierte Glyoxaline sind.



Experimentelles. Das aus 4-(5)-Methylglyoxalin bei wiederholter Behandlung mit 20%ig. wss. NaOH und Methylsulfat entstehende Basengemisch wird 12-mal fraktioniert; die Fraktion 195—200° besteht aus 1,4-Dimethylglyoxalin, die Fraktion 220—225° aus 1,5-Dimethylglyoxalin, die über die Pikrate gereinigt werden. *1,4-Dimethylglyoxalin*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$ , farblose Fl., Kp. 198—199° (korr.), mit W., A., Ä., Chlf. mischbar,  $D_{15,5}^{15,5}$  0,997,  $n_{20}^{20} = 1,49042$ . —  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ , farblose, zerfließliche Nadeln, F. 168—169° (korr.). —  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HAuCl}_4$ , gelbe Prismen aus A., F. 137—138° (korr.), swl. in W., sl. in h. A. —  $(\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2)_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , orange Splitter aus F., zers. sich bei 233° (korr.), zll. in k. W., fast unl. in A. — Saures Oxalat,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , Nadeln aus A., F. 105—106° (korr.), ll. in W., wl. in A. — Pikrat, gelbe Nadeln aus W., F. 167—168° (korr.). — Jodmethylat, farblose Splitter aus A., F. 160—163° (korr.). — *1,5-Dimethylglyoxalin*,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$ , farblose Fl., Kp. 224 bis 225° (korr.), mit W., A., Ä., Chlf. mischbar,  $D_{15,5}^{15,5}$  1,021,  $n_{20}^{20} = 1,49963$ . —  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$ , rechtwinklige Tafeln aus A., F. 194—195° (korr.), sehr zerfließlich. — Saures Oxalat,  $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , Nadeln aus A., F. 133—134° (korr.), nach dem Sintern bei 132°, ll. in W., wl. in A. Gibt dasselbe Jodmethylat wie 1,4-Dimethylglyoxalin.

Bei der Einw. von Br auf 4-(5)-Methylglyoxalin in Chlf. bei ca.  $-10^\circ$  entsteht ein Gemisch von Monobrom- und Dibromderivat; dieses wird, abgesehen von einem Teil des direkt krystallisierenden Dibromkörpers durch fraktionierte Fällung des in W. l. Teiles des Prod. mittels  $\text{NH}_3$  zerlegt; die tiefe Temp. ist für die B. des Monobromderivats günstig. — *Brom-4-(5)-methylglyoxalin*,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{Br}$ , Nadeln aus Essigester, F. 154—155° (korr.), wl. in k. W., zll. in h. W., ll. in A., Essigester; l. in verd. SS., wss. NaOH; liefert ein krystallisiertes Ag-Salz. — Saures Oxalat,  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_2\text{Br} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , farblose Nadeln aus W., die bei 205° sintern und sich bei 210° (korr.) zers., sl. in sd. W. — *Dibrom-4-(5)-methylglyoxalin*,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2\text{Br}_2$ , Stäbchen aus Essigester, F. 215—216° (korr.), fast unl. in k. W., ll. in A.; l. in überschüssigen, verd. SS., ll. in wss. NaOH und 10%ig. wss.  $\text{NH}_3$ .

2-(5)-Brom-1,4-dimethylglyoxalin,  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{Br}$ , farblose, vierseitige Tafeln aus Ä.,

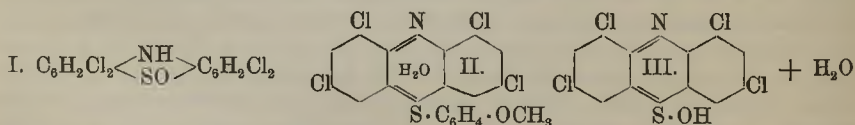


F. 40—45° (korr.), nach dem Sintern bei ca. 35°, sehr zerfließlich, ll. in A., Ä., Chlf., ll. in verd. SS. —  $C_6H_7N_2Br \cdot HCl$ , Prismen aus W., F. 196—197° (korr.), sl. in W., A., wl. in Aceton. — Saures Oxalat,  $C_6H_7N_2Br \cdot C_2H_2O_4$ , Prismen mit  $1H_2O$  aus W., F. 95—97° (korr.), schm. wasserfrei bei 133—135° (korr.), sl. in h. W. — Pikrat,  $C_6H_7N_2Br \cdot C_6H_3O_7N_3$ , gelbe Nadeln aus W., F. 223—224° (korr.), nach vorherigem Sintern, swl. in W. — 2-(4)-Brom-1,5-dimethylglyoxalin,  $C_6H_7N_2Br$ , farblose Tafeln aus Ä., F. 77—78° (korr.), ll. in organischen Fl. außer PAe.; wird beim Anfeuchten mit W. ölig und l. sich in viel W. —  $C_6H_7N_2Br \cdot HCl$ , rechtwinklige Blättchen mit  $\frac{1}{2}H_2O$  aus feuchtem Aceton, F. 93—94° (korr.), schm. wasserfrei bei 172—174° (korr.), sl. in W., A., wl. in Aceton. — Saures Oxalat,  $C_6H_7N_2Br \cdot C_2H_2O_4$ , Tafeln aus W., F. 146—147° (korr.), sl. in h. W. — Pikrat,  $C_6H_7N_2Br \cdot C_6H_3O_7N_3$ , gelbe Nadeln aus W., F. 198—199° (korr.) nach vorherigem Sintern, swl. in Wasser. — 2,5-Dibrom-1,4-dimethylglyoxalin,  $C_6H_6N_2Br_2$  (II.), Stäbchen aus PAe., F. 44—45° (korr.) nach dem Sintern bei 42°, sehr leicht mit Wasserdampf flüchtig, wl. in W., ll. in organischen Fl., l. in verd. SS., unl. in Alkali. — 2,4-Dibrom-1,5-dimethylglyoxalin (I.) (vgl. JOWETT, POTTER, Journ. Chem. Soc. London 83. 464; C. 1903. I. 1143), F. 128—129° (korr.), l. in 10%ig. HCl, mit Wasserdampf nur wenig flüchtig. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1814—32. Sept. Dartford. Kent. The Wellcome Chemical Works.)

FRANZ.

Oscar Lisle Brady und Samuel Smiles, *Die intramolekulare Umlagerung von Diphenylamin-o-sulfoxyden*. III. Teil. Über Tri- und Tetrachlorsulfoxyde. (II. vgl. BARNETT, SMILES, Journ. Chem. Soc. London 97. 186; C. 1910. I. 1600.) Die Vff. versuchten, die Salze der Diphenylaminsulfoxyde, deren B. vor der Umlagerung in der vorbergehenden Mitteilung angenommen wurde, zu isolieren. Das gelang jedoch in keinem der geprüften sechs Fälle. Entweder waren die Sulfoxyde zu schwach basisch, um Salze zu liefern, oder wenn sie basisch genug waren, so vollzog sich die Umwandlung in Phenazothioniumderivate zu rasch. Da, wie früher festgestellt wurde, Substituenten eine verzögernde Wrkg. ausüben, so wurden Chlorthiodiphenylamine näher untersucht.

Tetrachlordiphenylamin-o-sulfoxyd,  $C_{12}H_6ONCl_4S$  (I.); aus Tetrachlorthiodiphenylamin, suspendiert in Eg., mit überschüssigem 30%ig.  $H_2O_2$  nach 3—4 Tagen; farblose Prismen (aus Bzl.); F. 220° unter Rötlichbraunfärbung; liefert mit SS. keine beständigen Salze; wird von h., konz. HCl nur wenig angegriffen; geht mit konz.  $H_2SO_4$  u. überschüssigem Phenetol unter Violettfärbung nach 4 Stdn. über in Tetrachlor-S-phenetylphenazothionium. Das Hydroxyd desselben,  $C_{20}H_{13}ONCl_4S, H_2O$  (II.), mit Alkali frei gemacht und mit Chlf. extrahiert, bildet schokoladefarbige Prismen F. 197°, mit 1 Mol. Krystallechloroform, vom welches sehr fest gehalten wird; unl. in W., kaum l. in Ä., ll. in warmen, anderen organischen Lösungsmitteln; färbt  $H_2SO_4$  intensiv blau. — Tetrachlorphenazothionium; entsteht aus Tetrachlordiphenylamin-o-sulfoxyd in konz.  $H_2SO_4$  nach 4—5 Stdn.; entsteht auch durch direkte Oxydation des Tetrachlordiphenylamins mit Chromsäure. Das Hydroxyd,  $C_{12}H_6ONCl_4S, H_2O$  (III.), ist ein braunrotes Pulver mit 1 Mol. addiertem W., welches



erst bei 180° ausgetrieben wird; die Verb. schm. dann unscharf bei 200°; unl. in W., l. in h. Eg.; die Lsgg. in konz.  $H_2SO_4$  sind purpurfarben. — Bei der Oxydation des Tetrachlorthiodiphenylamins mit CAROSchem Reagens bilden sich dunkelrote

Prismen (aus h. Essigester) vom F. 220°, welche mit konz.  $H_2SO_4$  eine purpurrote Lsg. geben. Diese Verb. ist entweder ein Oxyd, welches aus dem Phenazothioniumhydroxyd durch Austritt der Elemente des W. entstanden ist, oder wahrscheinlicher eine chinhydrontartige Verb. aus gleichen Molekülen Sulfid und Azothioniumhydroxyd. — *Trichlorodiphenylamin-o-sulfoxyd*,  $C_{12}H_6ONCl_3S$ ; findet sich in der alkoh. Mutterlauge von der Darst. der Tetrachlorverb.; prismatische Krystalle (aus h. Bzl.); F. 160°; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit intensiv violetter Farbe; die Lsg. gibt mit W. das rötlichbraune Azothioniumderivat. —  $C_{12}H_6ONCl_3S \cdot HCl$ ; hellgraues Pulver; l. in konz.  $H_2SO_4$  mit purpurroter Farbe; mit  $H_2SO_4$  oder beim Kochen mit  $H_2O$  entweicht HCl-Gas. Das HCl-Salz geht beim Erhitzen mit W. auf 100° oder in kochendem Bzl. oder Essigester über in das *Trichlorphenazothioniumchlorid*,  $C_{12}H_5NCl_4S \cdot H_2O$ , welches unscharf bei 125–130° schm. und bei längerem Kochen oder mit W. und Alkalihydroxyd zersetzt wird. Der leichte Übergang des HCl-Salzes in das Azothioniumderivat ist eine weitere Bekräftigung der Ansicht, daß bei der Umlagerung sich zuvor Salze der Diphenylaminsulfoxyde bilden. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1559–65. August. Organ. Chem. Lab. Univ. Coll. London.)

BLOCH.

**A. Kossel und F. Weiss**, *Über den Nachweis des Ornithins unter den Spaltungsprodukten der Proteinstoffe*. Zur Trennung des Lysins von Ornithin verwenden die Vff. die verschiedene Löslichkeit der Monopikrate (vgl. RIESSER, Ztschr. f. physiol. Ch. 49. 242; C. 1906. II. 1720) in Methylalkohol. 100 cem  $CH_3OH$  lösen 2,5–3 g *dl-Ornithinmonopikat*, 4,2–4,5 g rac. *Ornithindipikat* (WEISS, Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 502; C. 1909. I. 1803), 0,3–0,4 g *d-Ornithinmonopikat*, 0,10 bis 0,13 g *d-* und 0,09 g *dl-Lysinpikat*. Sind die zu trennenden Basen aktiv, so empfiehlt sich vor der Trennung eine vorherige Racemisierung durch kurzes Erhitzen mit konz.  $H_2SO_4$ . — Bei der Fällung der Eiweißspaltprodd. mit Phosphorwolframsäure fällt die Ornithinverb. langsamer aus als die übrigen Phosphorwolframate. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 160–64. 12/9. Heidelberg. Physiol. Inst.) GUGGENH.

**A. Kossel und F. Weiss**, *Über die Einwirkung von Alkalien auf Proteinstoffe*. III. Mitteilung. Es sollte entschieden werden, ob wie beim Clupein (II. Mitteilung, Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 311; C. 1909. II. 294), auch beim Leim durch die Alkaliwrkg. peptonartige Spaltungsprodd. gebildet werden, welche das Arginin ohne die zugehörige  $CN-NH_2$ -Gruppe als Ornithin in peptidartiger Bindung enthalten. — Der Leim wurde 7–19 Tage mit  $\frac{1}{2}$ -n. NaOH digeriert, neutralisiert, mit Gerbsäure + wenig NaCl gefällt (Nd. I), dann mit Gerbsäure in, mit NaCl in gesättigter Lsg. (Nd. II). Aus der NaCl-Mutterlauge wurden die Phosphorwolframate niedergeschlagen, die mittels  $AgNO_3$  +  $Ba(OH)_2$  (III) und Jodwismutjodwasserstoff (IV) weiter fraktioniert wurden. I und II wurden mit Pb-Acetat, IV mit  $H_2S$  zers. In sämtlichen 4 Fraktionen war nach der  $H_2SO_4$ -Hydrolyse kein Ornithin nachweisbar. Die Guanidingruppe des Arginins scheint deshalb in Leim mehr geschützt wie im Protamin. Aus dem bei der Alkaliwrkg. primär abgespaltenen Arginin hatte sich Ornithin gebildet, welches in der „Nicht-Peptidfraktion“ nachgewiesen werden konnte. Durch die Alkaliwrkg. war ein Teil der Aminosäuren racemisiert worden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 165–69. 12/9. Heidelberg. Physiol. Inst. der Univ.)

GUGGENHEIM.

**Adolf Oswald**, *Eine einfache Methode zur Darstellung von salzsaurem Glucosamin aus Ovomuroid, zugleich ein Beitrag zur Kenntnis des Ovomuroids*. Bei 1-stdg. Erwärmen mit 3%ig. HCl wird aus dem Ovomuroid Glucosamin abgespalten. Außer dem Glucosamin sind nur höhere Spaltprodd. des Eiweißes gebildet. Das Glucosamin scheint demnach in lockerer Bindung zu sein als die übrigen Aminokörper. Die Annahme von STEUDEL (Ztschr. f. physiol. Ch. 34. 353; C. 1902. I. 682), daß

bei der Spaltung des Ovomucoids mit verd. SS. zunächst eine polymere Form des Glucosamins entsteht, konnte nicht bestätigt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 173—80. 22/9. [31/7.] Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Eidgen Polytechnikums.) GUGGENHEIM.

**Th. Weyl**, *Über das Verhalten von käuflichem Eieralbumin zu Jodwasserstoffsäure*. Durch kurze Einw. von HJ auf Eieralbumin bei 75° entsteht ein ca. 5% J enthaltender Eiweißkörper, Jodalbose A, der in feuchtem Zustand in A. l. ist. Die Reinigung des mit W. ausgewaschenen Prod. erfolgt durch Lösen in Soda und Fällen mit Essigsäure. Bräunliches Pulver, l. in kohlensauen und ätzenden Alkalien, l. in Eg. Die essigsäure verd. Lsg. fällt mit  $K_4Fe(CN)_6$ . Biuret- u. MOLISCHS Rk. negativ. Schwefelbleiprobe negativ. Jodalbose B (3,7% J) ist der in Aceton l. Teil von Jodalbose A. Apojodalbose entsteht aus Jodalbose mit alkoh.  $NH_3$ . Weißes Pulver, l. in NaOH. J-Gehalt = 3,7%. In schwach ammoniakalischer Lsg. entsteht ein Nd. mit Eg. u.  $K_4Fe(CN)_6$ . — Redalbose entsteht durch Reduktion der Jodalbose in alkoh. Lsg. mit Zn-Staub. Alkalilösliches, dem Eieralbumin ähnliches Prod. Nicht koagulierbar. MOLISCH-, Biuret- und Schwefelblei-Rk. negativ. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 236—42. 22/9. [7/8.] Berlin.) GUGGENHEIM.

**Georg Roose**, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Aufbau verschiedener Seidenarten. X. Mitteilung. Die Monoaminosäuren der Cocons der italienischen Seidenraupe*. (IX. Mitt. vgl. ABDERHALDEN, WELDE, Ztschr. f. physiol. Ch. 64. 462; C. 1910. I. 1365.) Auf 100 g trockener, entleimter, aschefreier Cocons (Leimgehalt = 28%, Asche = 1,9%) wurden nach der üblichen Methode gefunden: 33,5 g Glykokoll, 20,0 g Alanin, 0,75 g Leucin, 1,9 g Serin, 1,0 g Asparaginsäure, 0,25 g Glutaminsäure, 1,2 g Phenylalanin, 9,0 g Tyrosin, 0,8 g Prolin. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 273—74. 22/9. [9/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

**Akikazu Suwa**, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Aufbau verschiedener Seidenarten. XI. Mitteilung. Die Monoaminosäuren der Cocons aus der japanischen Seide „Haruko“*. Die Cocons, welche 18% Leim und 0,4% Asche enthielten, zeigten folgenden Aminosäuregehalt: Glykokoll 35%, Alanin 22,6%, Leucin 0,7%, Serin 0,7%, Asparaginsäure 1,0%, Glutaminsäure 0,07%, Phenylalanin 1,3%, Tyrosin 9,7%, Prolin 0,7%. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 275 bis 276. 22/9. [9/8.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

## Physiologische Chemie.

**A. Fichtenholz**, *Das Glucosid der rundblättrigen Pyrola*. Vf. isolierte aus den frischen Pflanzen von *Pyrola rotundifolia* L., Familie der Ericaceen, Rohrzucker und ein durch Emulsin spaltbares Glucosid, welches sich als Spuren von Verunreinigungen (Methylarbutin?) enthaltendes *Arbutin* erwies. Der Gehalt der frischen Pflanze an Arbutin beträgt nur 1%. Außerdem enthält die Pflanze Invertin und Emulsin, aber nur in geringer Menge, so daß diese Enzyme die Zus. der Pflanze während des Trockenprozesses nicht wesentlich zu ändern vermögen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 193—203. 1/9. Lab. v. BOURQUELOT.) DÜSTERBEEN.

**Joseph Khouri**, *Über die Gegenwart von Stachyose (Manneotetrose) und eines durch Emulsin spaltbaren Glucosids in den unterirdischen Teilen von Eremostachys laciniata L.* (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 17; C. 1910. I. 842.) Vf. konnte auch in den Wurzeln von *Eremostachys laciniata* L. ein durch Emulsin



spaltbares, linksdrehendes Glucosid nachweisen u. außerdem aus diesen Pflanzenteilen Stachyose isolieren. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 211—13. 1/9. Alexandrien.)

DÜSTERBEHN.

**M. Gonnermann**, *Mohnenzym*. Anschließend an seine frühere Arbeit (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 113. 168; C. 1906. II. 617) berichtet Vf. über seine Verss. zur Erklärung des Rückganges des Morphingehalts beim Reifen der Mohnkapseln. Morphin geht durch gewisse Enzyme wahrscheinlich in Oxydimorphin über, welches mit den bekannten Alkaloidreagenzien andere Färbungen oder Fällungen gibt wie Morphin. Das in den Mohnkapseln befindliche, vom Vf. nach angegebenem Verf. isolierte Enzym (eine Invertase) hat keine Einw. auf Morphinhydrochlorid, ist also nicht der Grund des Rückganges des Morphingehalts zugunsten anderer Alkaloide. (Apoth.-Ztg. 25. 804—5. 15/10. Rostock.)

GRIMME.

**C. Ravenna** und **M. Zamorani**, *Über die Bedeutung des Pflanzenschleims bei der Keimung der Samen*. (Vgl. S. 892 u. 1230.) Nach den Verss. der Vff. nimmt der Pflanzenschleim, wenigstens bei den Leinsamen, an der Ernährung der jungen Pflanzen Teil. Zur Entfernung des Schleims wurden die Samen 3—4 Stdn. in destilliertes W. getaucht, dann die Fl. dekantiert, neues W. auf die Samen gegossen und das Verf. noch mehrmals wiederholt. In den schleimfreien Samen war das Keimungsvermögen stark erniedrigt und überdies Trockensubstanz und Asche, bei gekeimten und nicht gekeimten Samen ermittelt, weit niedriger als bei den n. Samen. Aus 1 kg Leinsamen wurde der Schleim extrahiert, die erhaltene Lsg. zur Trockne verdampft und eingeäschert, wobei 3,042 g Asche, enthaltend in g:

K	Na	Ca	Mg	Fe	PO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>	SiO <sub>4</sub>	Cl
0,84	0,2	0,31	0,12	Spuren	0,046	0,19	0,12	0,026

gewonnen wurden. Ausgedehnte Verss. ergaben, daß das frische Gew., Trockengew. und das der Asche der Sprößlinge der von Schleim befreiten Leinsamen niedriger ist als das entsprechende Gew. der Triebe n. Samen, und daß ferner, wenn man den entschleimten Leinsamen die Stoffe, die der Schleim enthält, unter Form von Mineralsalzen u. Zucker darbietet, man Sprößlinge gewinnt, die in ihrer Entw., in ihrem frischen und trockenen Gew. und in ihrer Aschenmenge den Trieben n. Samen ähneln. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 247—52. 4/9. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.)

ROTH-Cöthen.

**G. Labbé**, *Über die Blatt- und Herzfäule der Zuckerrübe. Ihre Bekämpfung*. Die Fäule der Zuckerrübe ist eine Ernährungskrankheit, die besonders bei einseitiger Stickstoffdüngung auftritt. Im Original findet man die zu ihrer Bekämpfung geeignete Bodenbehandlung beschrieben. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 119—31. Juli. August.)

FRANZ.

**S. Kostytschew**, *Über den Einfluß vergorener Zuckerlösungen auf die Atmung der Weizenkeime. Zur Richtigstellung*. Im Anschluß an frühere Verss. (vgl. Biochem. Ztschr. 15. 164; 23. 137; C. 1909. I. 450; 1910. I. 457; vgl. auch S. 817) weist Vf. darauf hin, daß die von ihm beobachtete gesteigerte CO<sub>2</sub>-Produktion der Keime ohne Alkoholbildung stattfindet; es handelt sich hier also nicht um eine Steigerung der Alkoholgärung. (Biochem. Ztschr. 27. 326. 19/8. [5/6.])

RONA.

**G. André**, *Chemische Untersuchung der Entwicklung einer Zwiebelpflanze. I. Schwankungen des Gewichtes der Trockensubstanz. II. Schwankungen des Gewichtes des Stickstoffs und der Mineralsubstanzen*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 865—69. 5/9. 927—33. 5/10. — C. 1910. I. 1536. 1798.)

DÜSTERBEHN.

**Ernst Pribram**, *Die Bedeutung der Quellung und Entquellung für physiologische und pathologische Erscheinungen*. Die Arbeit analysiert die Bedingungen, unter welchen die Zellen des tierischen Organismus ihre Aufnahmefähigkeit für W. ändern, und zerfällt in folgende Kapitel: 1. Physikalisch-chemische Grundlagen der Wasserverteilung in kolloiden Systemen und der mit Quellungsercheinungen einhergehenden Energiewandlungen. — 2. Über den Aggregatzustand der Zelle und seine Bedeutung für ihre Gestalt. — 3. Ei und Sperma; Quellungsvorgänge bei der Befruchtung und Zellfurchung; Entstehung der Artspezifität, Wachstum und Differenzierung. — 4. Bedeutung der Quellungsercheinungen für die Funktionen differenzierter Zellen. — 5. Quellungsbedingungen unter pathologischen Verhältnissen. (Kolloidchem. Beihefte 2. 1—78. 1/10. Wien.) HENLE.

**G. Gryn**, *Das Durchlassungsvermögen roter Blutkörperchen unter physiologischen Bedingungen besonders für Alkali- und Erdalkalimetalle*. Bei den von HAMBURGER und BUBANOVIĆ (S. 670) veröffentlichten Verss. sind die Analysenfehler größer als die Analysendifferenzen, auf denen ihre weitgehenden Folgerungen beruhen. Die Schlüsse, welche genannte Autoren aus ihren Verss. ziehen, sind demnach hinfällig. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 475—77. 6/10. [24/9.\*].) HENLE.

**L. E. Walbum**, *Die Einwirkung verschiedener Alkohole auf Antigene und ähnliche Körper*. Die Mehrzahl der Antigene, welche hier verwendet worden sind, waren Körper von hämolytischem Charakter, und zwar Saponin, Solanin, Cobragift, Vibriolysin, Tetanolysin, Staphylolysin und Schafblutimmunsersum.

Bekanntlich vermag *Cholesterin* verschiedene hämolytische Gifte, wie Saponin, Solanin, Tetanolysin, Vibriolysin, Cobralysin u. a. m. zu binden. Wenn Cholesterin in kolloidaler Suspension zur Verwendung kommt, wird eine größere u. konstantere Wrkg. als auf andere Weise erreicht. Wird das OH im Cholesterinmol. gegen andere Radikale umgetauscht, so wird die bindende Tätigkeit gegenüber dem Saponin, Solanin und Cobralysin völlig, gegenüber dem Tetanolysin dagegen nicht ganz aufgehoben; es scheint, als ob andere Gesetze für das Vibriolysin gelten. Durch Aufheben der Doppelbindung im Cholesterinmol. wird die Bindungsfähigkeit, falls die betreffenden Verbb. in %<sub>6</sub>ischen Suspensionen verglichen werden, bedeutend herabgesetzt, wogegen sie unverändert erscheint, wenn die Körper und äquimolekulare Verdünnungen zum Vergleich kommen. Das Bindungsvermögen der kolloidalen Suspensionen ist am größten bei frisch hergestellten Suspensionen, und nimmt in der Regel mit deren Alter ab, was wahrscheinlich durch die Instabilität derartiger Suspensionen verursacht wird. Das Cholesterin bindet nicht das *Tetanospasm*, welches dagegen von Dibromcholesterin gebunden wird; diese Fähigkeit rührt wahrscheinlich nicht vom Brom her, weil z. B. Dibromcholesterylpropionat sie nur in unerheblichem Grade besitzt. Die Wrkg. des Cholesterins' als „Antigen“ in der WASSERMANNSchen Rk. ist von der freien OH-Gruppe abhängig, wogegen die Doppelbindung des Mol. keine Rolle zu spielen scheint. — Cholesterin hat eine stark fördernde Wrkg. auf die Phagocytose. Die vorliegenden Verss. lassen nicht erkennen, welche Rolle dabei die Doppelbindung und die OH-Gruppe des Cholesterinmol. spielen. Die Wrkg. ist kaum eine allgemeine Kolloidrk., weil z. B. Suspensionen von Cetyl- und Myricylalkohol ganz unwirksam sind.

Die aliphatischen, *einwertigen primären Alkohole von der Formel C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>OH* sind alle mehr oder minder imstande, die verschiedenen hämolytischen Gifte zu binden. Diese Wrkg. nimmt stark mit steigendem C-Gehalte und der Unauflösbarkeit nebst abnehmendem prozentischem OH-Inhalt zu. *Acetone* und *Äthyläther* können auch die Hämolyisinwrkg. aufheben. Die aromatischen Alkohole, *Phenol*,

*Resorcin* und *Phloroglucin* sind im Besitze von stark hämolysinbindenden Eigenschaften; die Wrkg. nimmt, wie bei den aliphatischen Verbb. mit steigendem C-Gehalte u. abnehmendem prozentischen Hydroxylinhalt zu. *Paraffinsuspensionen* vermögen auch die Hämolysine zu binden, diese Fähigkeit nimmt mit steigendem C-Gehalte zu. Es ist bei den nämlichen aliphatischen Alkoholen nicht wie beim Cholesterin, die OH-Gruppe, durch die die antihämolytischen Eigenschaften dieser Körper bedingt werden. *Diphtherietoxin* wird von den gleichen aliphatischen Alkoholen, Coccerylalkohol oder höheren Paraffinen nicht gebunden. Dagegen wird das Tetanospasmin von diesen Verbb. gebunden, u. zwar in so hohem Grade, daß einer EHRlichsen Toxineinheit die folgenden Mengen entsprechen: ca. 4,8 g Cetylalkohol, ca. 1,7 g Myricylalkohol, ca. 0,9 g Coccerylalkohol, ca. 5 g Paraffin (F. 52°), ca. 0,9 g Paraffin C<sub>34</sub>H<sub>70</sub> (Tetratriakontan). Die Tetanospasmin bindende Fähigkeit der Coccionellae rührt jedenfalls größtenteils von der Wachsort, dem Coccerin. her, der in diesem vorkommende Coccerylalkohol ist ebenso von ausgesprochener Wrkg. Keiner der erwähnten Körper vermag das Cobragift oder das Arachnotoxin zu binden.

Vf. schildert schließlich seine Heilungsverss. bei tetanusvergifteten Kaninchen mittels Cetyl-, Myricyl-, Coccerylalkohol nebst dem Paraffin C<sub>34</sub>H<sub>70</sub>; es war nur eine Verzögerung des Vergiftungsprozesses zu bemerken, aber keine Genesung. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. und experimentelle Therap. I. Tl. 7. 544—77. 13/10. Kopenhagen. Staatl. Seruminst.) PROSKAUER.

**E. E. Atkin**, *Das Verhalten von Megatheriolysin gegen Hitze*. Die Geschwindigkeit der spontanen Zers. von Megatheriolysin nimmt mit der Temp. bis zu 55° zu. Danach nimmt sie mit steigender Temp. ab, bis 75° erreicht sind, und darauf wieder zu bis zum Siedepunkt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 656—60. 13/10. [11/7.] Kopenhagen. Staatl. Seruminst.) PROSKAUER.

**Pieto Rondoni**, *Über den Einfluß der Reaktion auf die Wirkung hämolytischer Sera*. Die Hämolysie durch immunisatorisch erzeugte Amboceptoren und Komplement wird durch Alkali (NaOH) gehemmt, ohne daß bei der entsprechenden Konzentration eine Zerstörung der wirksamen Stoffe stattfindet. HCl bewirkt in geringen Konzentrationen eine Beschleunigung der *Hämolysie*. In den zur Best. des Einflusses der Rk. auf die Amboceptorenbindung vorgenommenen Unterss. konnte Alkali in geeigneter Konzentration die Amboceptorbindung verhindern, HCl zeigte sich von geringerem Einfluß. Bei den in Betracht kommenden Konzentrationen konnte ein schädigender Einfluß der Natronlauge auf die Blutkörperchenreceptoren nicht beobachtet werden. Die Amboceptoren scheinen durch NaOH-Behandlung nur geringgradige Schädigung zu erleiden. Tiefgreifender erwies sich der Einfluß von HCl auf den Amboceptor. Es gelang durch Behandeln amboceptorbeladener Blutkörperchen mit verd. Lsgg. von NaOH den Amboceptor im wirksamen Zustande wieder zu gewinnen. Bei Verwendung von HCl wurde eine entsprechende, aber schwächere Wrkg. beobachtet, deren Auffassung aber insofern Schwierigkeiten bot, als die geeigneten Säurekonzentrationen bereits zu einer mehr oder minder starken Hämolysie des amboceptorbeladenen Blutes führten. Die Extraktion des gebundenen Amboceptors mittels NaOH erfolgte in ziemlich rascher Zeit und fast ebenso gut bei 0°, wie bei 37°. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 7. 515—43. 13/10. [30/6.] Frankfurt a. M. Inst. der experimentellen Therapie.) PROSKAUER.

**P. Nolf**, *Immunität und Überempfindlichkeit gegen Cobragift*. Wurde Hunden subcutan Cobragift injiziert, und wurde ihnen sodann das gleiche Gift intravenös verabfolgt, so war, wenn die intravenöse Injektion im Beginn der Immunisation,



also kurz nach der subcutanen Injektion, erfolgte, Überempfindlichkeit (Anaphylaxie), wenn sie später erfolgte, Immunität zu beobachten. Wurde das Serum eines immunisierten Tieres in wechselnden Mengenverhältnissen mit Cobragift gemischt und dies Gemisch anderen Hunden injiziert, so trat Anaphylaxie auf, wenn dem Gift verhältnismäßig wenig Serum beigemischt war; Immunität, wenn das Gemisch verhältnismäßig viel Serum enthielt. — Man muß Anaphylaxie und Immunität als zwei Äußerungen ein und desselben Zustandes betrachten; letzterer ist im wesentlichen dadurch charakterisiert, daß in den Gewebssäften Albumine (Antikörper) auftreten, die eine spezifische Affinität für das verabfolgte Gift (Antigen) besitzen. Wird die verabfolgte Antigenmenge durch den Antikörper sofort vollständig neutralisiert, so erfolgt Immunität, anderenfalls Anaphylaxie. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 669—88. 1/10. [6/8.\*.]) HENLE.

**Fritz Lippich**, *Über die Bildung der Uramidosäuren im Organismus*. Im Gegensatz zu PHILOSOPHOW (S. 583) war es Vf. nicht gelungen, an der Leber die Fähigkeit zur *Uramidosäuresynthese* nachzuweisen. Hundeleberextrakt war nicht imstande, aus Leucin und Guanidincarbonat oder aus Leucin und Amylurethan *Isobutylhydantoinensäure* zu bilden. Auch wurde diese Verb. durch Leberextrakt nicht abgebaut. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 277—92. 22/9. [10/8.] Prag. Med. Chem. Inst. der deutschen Univ.) GUGGENHEIM.

**C. Alberto Garcia**, *Die Filtration trüber eiweißhaltiger Urine*. Verss., trüben Harn durch Schütteln mit käuflicher Tripelerde zu klären, ergaben, daß zwar Klärung eintrat, aber auch alles gelöste Eiweiß niedergeschlagen wurde. Dieselbe Wrkg. übte die Tripelerde auf verd. Lsgg. von Eiereiweiß aus. Auch das von DENGÈS als Klärungsmittel vorgeschlagene  $PbO_2$  reißt l. Eiweiß nieder, desgl. Kohle, während Bimssteinpulver, gefällte Kieselerde, Ton diese Wrkg. nicht ausüben. (Bull. de Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 199—200. Sept. Lima. Inst. Municipal d'Hygiène.) PINNER.

**W. H. Howell**, *Darstellung und Eigenschaften des Thrombins und Beobachtungen über Antithrombin und Prothrombin*. Verhältnismäßig reines Thrombin läßt sich in der Weise gewinnen, daß man mit W. ausgewaschenes Fibrin in 8%ig. NaCl-Lsg. löst, das koagulierbare Eiweiß durch wiederholtes Schütteln mit Chlf. entfernt, und bei niedriger Temp. eindunsten läßt, wodurch ein weißer, NaCl-haltiger, in W. l. Rückstand erhalten wird. Die Rkk. desselben beweisen, daß Thrombin ein einfacher Eiweißkörper ist; es enthält weder S, noch P, gibt die Biuret-, MILLONSche und Tryptophanreaktion, wird durch Erhitzen in neutraler Lsg. nicht koaguliert u. wird durch Halbsättigung mit  $NH_4$ -Sulfat unverändert niedergeschlagen. Versetzt man eine Thrombinlsg. mit etwas Chlf. und läßt sie längere Zeit stehen, so verliert sie allmählich ihre Fähigkeit, Fibrinogen zu koagulieren; Thrombinlsgg., die der Fäulnis unterworfen werden, zeigen dagegen zunächst eine erhöhte Fähigkeit zur Koagulierung von Fibrinogen, und erst nach langer Zeit geht dieselbe vollständig verloren. Thrombinlsgg., die etwas NaCl enthalten, können zum Sieden erhitzt werden, ohne ihre Fähigkeit zur Koagulierung von Fibrinogen ganz einzubüßen; dialysierte Thrombinlsgg. werden bei hohen Temp. rascher zerstört. Bei niedriger Temp. getrocknetes und im Exsiccator aufbewahrtes Thrombin hält sich unbegrenzt lange.

Thrombin wirkt wahrscheinlich auf Fibrinogen nicht in der Art eines Enzyms ein, denn wachsende Thrombinmengen geben wachsende Mengen Fibrin, allerdings in abnehmendem Verhältnis. Das Gewicht des durch eine gegebene submaximale Menge Thrombin erzeugten Fibrins hängt nicht ab von der Zeit, während welcher

das Thrombin wirkt. Wenn sehr geringe Thrombinmengen verwandt werden, so kann 1 Teil Thrombin 215 Teile Fibrinogen in Fibrin verwandeln. — In dem nicht koagulierbaren Peptonplasma des Hundes ist ein *Antithrombin* enthalten, welches die Einw. von Thrombin auf Fibrinogen verhindert. Es ist bei 60° noch beständig, wird aber bei 75—80° zerstört. Verdünnt man Peptonplasma mit W., so erfolgt spontan Koagulation; Verdünnung mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. hat diese Wrkg. nicht. — Die Isolierung von Prothrombin aus dem Blut einer fastenden Katze mit Hilfe der Chloroformmethode gelang nicht; es zeigte sich bei diesen Verss., daß Prothrombin auch in Ca-freier Lsg. in Thrombin übergehen kann. — Die intravenöse Injektion von Thrombin beim Hunde hatte keine merkliche Wrkg. (Amer. Journ. Physiol. 26. 453—73. 1/10. JOHNS HOPKINS University.) HENLE.

**Emil Aberhalden und Eugen Steinbeck**, *Beitrag zur Kenntnis der Wirkung des Pepsins und der Salzsäure*. Im Magensaft läßt sich mit der opt. Methode keine Pepsinwrkg. feststellen, wenn Peptone oder gelöste (genuine) Eiweißkörper verwendet werden. Salzsäure von der gleichen Konzentration zeigt in diesem Falle dasselbe Verhalten wie Magensaft, d. h. greift Peptone nicht an u. bewirkt eine gleichmäßige Drehungsänderung bei gelösten Eiweißarten, ohne die bei der pankreatischen Proteolyse typischen Veränderungen der Drehungsrichtung zu verursachen. Die *Wirkung des Pepsins* tritt jedoch sofort in Erscheinung, wenn feste Eiweißkörper (Gelatine, Elastin, Bindegewebe, Knorpel, Horn) als Substrat verwendet werden. Salzsäure bewirkt hier eine geringe Veränderung, während Pepsin eine kontinuierliche Drehungszunahme und Auftreten „biureter“, in W. l. Prodd. bewirkt. — Eiweiß, das mit Magensaft vorbehandelt und dann gewaschen wurde, peptonisiert sich in destilliertem W. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 293—311. 22/9. [12/8.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

**Emil Aberhalden und Eugen Steinbeck**, *Weitere Untersuchung über die Verwendbarkeit des Seidenpeptons zum Nachweis peptolytischer Fermente*. (Vgl. ABDERHALDEN, PRINGSHEIM, Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 180; C. 1910. I. 1797.) Normale und pathologische Nieren zeigten in 25%ig. Seidenpeptonlsg. eine deutliche Tyrosinabscheidung. Bei der Fettniere war die Tyrosinabscheidung vermindert, die Stauungsniere zeigte vermehrte Tyrosinausscheidung in der Rinde, bei chronischer Nephritis fehlte die Abscheidung an den stark veränderten Stellen. Auch andere Organe (Leber, Ovarien, Hoden) geben bei dieser Versuchsanordnung ihren Fermentgehalt deutlich zu erkennen. — Das Auftreten *peptolytischer Fermente im Embryo* erfolgt beim Hähnchen am 7.—8. Tage. Schweineembryonen von 2,8—3,2 cm Länge zeigten kein peptolytisches Spaltungsvermögen, einer von 3,3 cm zeigte Spaltung in der Leber, einer von 4,8 cm in der Niere, alle übrigen 5,9—18,9 cm in fast allen Organen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 312—16. 22/9. [12/8.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

**Olof Hammarsten**, *Vergleichende Untersuchungen über die Pepsin- und Chymosinwirkung bei Hund und Kalb*. Die früher (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 18; C. 1908. II. 428) dargelegte Nichtidentität von *Pepsin* und *Chymosin* wird durch vergleichende Unterss. der durch Hund- u. Kalbsmageninfusionen hervorgerufenen Pepsinverdauung und Gerinnung von Milch u. Gerinnung von Milch u. von Caseinlsgg. neuerdings geprüft. Eine Bestätigung der dualistischen Auffassung liegt im vollständigen Mangel an Parallelität zwischen Pepsin- und Chymosinwrkg. und in dem bei den beiden Infusionen verschiedenen Verhalten der Labwrkg. gegenüber dem Zeitgesetz (Kalbsinfusion folgt dem Gesetz, Hundeinfusion nicht). Dieser fehlende Parallelismus ist nicht auf Temperaturänderungen zurückzuführen. Auch

die Hydroxylionen der Milch sind hierfür nicht verantwortlich zu machen (vgl. VAN DAM, Ztschr. f. physiol. Ch. 58. 295; C. 1909. I. 865), da die verwendeten Infusionen 0,2% HCl enthielten. Durch Säurezusatz und Zusatz von  $\text{CaCl}_2$  läßt sich auch beim Hund das Zeitgesetz wieder herstellen. Durch diese Zusätze lassen sich Infusionen, von denen die eine mehr als 50- oder 60-mal soviel Pepsin wie die andere enthielt, in bezug auf Labwrkg. äquivalent machen. Hingegen war es nicht möglich, zwei Infusionen von gleichem Pepsingehalt auf gleiche Chymosinwrkg. zu bringen. — Bei den verwendeten neutralen u. sauren Caseinlsgg. wurde als Maß der Gerinnung die B. von Paracasein, als Maß der Verdauung die Ausfällung von Pseudonuclein verfolgt. Auch hier fehlt der vom unitarischen Standpunkt aus zu postulierende Parallelismus der Fermentwrkkg. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 119—59. 12/9. [3/8.])

GUGGENHEIM.

**A. J. J. Vandavelde** und **Edm. Poppe**, *Über die Wirkung von Fluornatrium auf Pepsin und Trypsin*. Es wurde die Wrkg. von NaF auf die Verdauung von Hühnereiweiß, Blutfibrin und Kuhmilchprotein durch Pepsin und Trypsin in der Weise untersucht, daß man Lsgg. der genannten Eiweißkörper in NaCl-Lsg. unter Zusatz von Chlf. + Aceton bei Ggw. und bei Abwesenheit von NaF der Einw. von Pepsin + HCl oder von Trypsin +  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  unterwarf, und von Zeit zu Zeit das unverdaut gebliebene Protein bestimmte. Eine Einw. des NaF auf die Verdauung konnte nicht festgestellt werden. (Biochem. Ztschr. 28. 134—37. 21/9. Gent.)

HENLE.

**Erwin Rohde**, *Stoffwechseluntersuchungen am überlebenden Warmblüterherzen. I. Mitteilung. Zur Physiologie des Herzstoffwechsels*. Es wird ein App. beschrieben, der die Leistung des überlebenden Herzens durch längere Zeiträume, gleichzeitig aber auch die einzelnen Faktoren seines Stoffwechsels — O-Verbrauch, B. von  $\text{CO}_2$  und Verbrauch zugesetzter Nährstoffe — zu bestimmen gestattete. Das völlig ausgespülte und von allen Nahrungsbestandteilen des Blutes befreite Herz wurde mit zuckerhaltiger RINGERScher Lsg. durchströmt. Trotz reichlichen Angebotes von Zucker verbrennt das Herz nach der Isolierung zuerst den mitgebrachten Vorrat an Eiweiß und Fett. In der zweiten Periode tritt die Zuckerverbrennung in den Vordergrund, und die Reservestoffe werden nur noch in geringer Menge verbrannt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 181—235. 22/9. [3/8.] Heidelberg. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

GUGGENHEIM.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**M. Rosenblatt** und **Frau M. Rosenblatt**, *Einfluß der Saccharosekonzentration auf die paralyisierende Wirkung gewisser Säuren bei der alkoholischen Gärung*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 861—65. 5/9. — C. 1910. II. 238.) DÜSTERBEHN.

**Arthur Harden** und **Roland V. Norris**, *Die Vergärung von Galaktose durch Hefe und Hefesaft*. Ließ man Reinkulturen von *Saccharomyces Carlsberg I* auf Galaktose einwirken, so erfolgte keine Gärung; kultivierte man aber die genannte Hefe in einem Medium, welches Galaktose enthielt, nämlich in Hefewasser, dem 20% hydrolysiertes Lactose und 0,15%  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  zugesetzt waren, so erlangte sie die Fähigkeit, Galaktose zu vergären. Auch durch den aus dieser Hefe gewonnenen Saft wurde Galaktose vergoren. Mit Phosphat reagiert die gärende Mischung von Hefesaft und Galaktose ebenso wie eine Mischung von Hefesaft und Glucose (vgl. S. 1075); die Gärung wird beschleunigt, und es wird eine dem zugefügten Phosphat äquivalente, besondere Menge  $\text{CO}_2$  entwickelt. Das Phosphat verwandelt sich



in eine organische, durch Mg-Citrat nicht fällbare Verb. — Durch geringe Mengen  $\text{Na}_3\text{AsO}_4$  wird die Vergärung von Galaktose durch Hefesaft gleichfalls beschleunigt. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 645—49. 23/9. LISTER Inst.) HENLE.

Marie Korsakow, *Über die Wirkung des Natriumselenits auf die Ausscheidung der Kohlensäure lebender und abgetöteter Hefe* ergaben die Verss., welche Beobachtungen von PALLADIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 81; C. 1908. II. 532) ergänzen sollten, daß  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  von starker Giftwrkg. auf die Zymase des Zymins, deren Reduktase es unbeeinflusst läßt, ist. Auf lebende Hefe wirkt das  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  ganz anders, indem es in schwächerer Konzentration (etwa 0,5%) die  $\text{CO}_2$ -Ausscheidung befördert und erst in stärkerer Konzentration hemmt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 334—38. 12/9. [18/7.] St. Petersburg. Botan. Lab. der Frauenhochschule.) KEMPE.

A. J. J. Vandeveld, *Über Invertaseeigenschaften in Malzextrakten*. Die Inversion des Rohrzuckers wird ebenso wie durch Organextrakte (Biochem. Ztschr. 23. 324; C. 1910. I. 938) auch durch Grünmalzextrakte sehr beschleunigt: versetzt man 20 ccm Malzextrakt mit 70 ccm 5%ig. Rohrzuckerlsg. u. mit Jodoform-Aceton, überläßt das Ganze bei 37° sich selbst und bestimmt nach 200 Tagen Polarisation und Reduktionsvermögen, so zeigt sich, daß der Grünmalzextrakt stark invertierend gewirkt hat. (Biochem. Ztschr. 28. 131—33. 21/9. Gent.) HENLE.

Hans Aronson, *Zur Biologie der Tuberkelbacillen*. Die spezifische Färbung der Tuberkelbacillen hat R. KOCH mit Recht auf die in den Tuberkelbacillen vorhandenen Fettsubstanzen zurückgeführt; Vf. hat diese als Wachs angesprochen. Die aus den Tuberkelbacillen mit fettlösenden Mitteln extrahierbaren Stoffe lassen sich nämlich nicht völlig verseifen; der ungel. bleibende Anteil ist ein höherer A., der durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid gel. werden konnte. Vf. stellte ferner fest, daß dieser A. kein Cholesterin ist, da er die für diesen Körper charakteristischen Rkk. nicht gibt, Feststellungen, die mit den im KOCHSchen Laboratorium gewonnenen Resultaten übereinstimmen. Es gelingt, durch ein 1% HCl enthaltendes A.-Ä.-Gemisch bei Siedetemp. den Tuberkelbacillen die Säurefestigkeit zu nehmen. Das *Tuberkelwachs* läßt sich selbst unter Druck mit alkoh. KOH nicht völlig verseifen; der unverseifbare Anteil, mit Carbofuchsin gefärbt, behielt die Färbung selbst nach tagelanger Einw. von 5% HCl enthaltendem A. bei. Der in h. A. l. Teil des Tuberkelwachses zeigt eine Säurezahl von 40,8 mg KOH, die in k. A. unl. Substanz eine Säurezahl von 4,5 mg KOH. Auf Palmitinsäure berechnet, enthält die Rohsubstanz 18,6% freie Fettsäure, die in A. unl. nur 0,38%; hier kann durch eine erneute Lsg. in sd. A., Abkühlenlassen und Filtrieren der Gehalt an freier Fettsäure noch weiter erniedrigt werden. Der in A. l. Teil stellt eine bräunliche M. vor und zeichnet sich durch einen reichen Gehalt an lecithinähnlichen Körpern aus. Es empfiehlt sich nicht, solche Mittel, die Fett lösen, wie Bzn., Lg., Xylol, Ätheracetone, zur Unters. tuberkuloseverdächtigen Materiales anzuwenden, da gerade dadurch die säurefest färbbaren Stoffe der Tuberkelbacillen entfernt werden. Auch die Alkalifestigkeit der Tuberkelbacillen kommt durch das Tuberkelwachs zustande.

Die völlige Entfernung des Wachses aus den Tuberkelbacillen gelingt mit Trichloräthylen; letzteres entfernt zugleich die *Muchschen Granula*. Diese können demnach nicht aus einer besonderen Art Eiweiß bestehen.

Was die *Auflösung der Tuberkelbacillen* durch 25%ig. Neurinlsg. bei 56° anlangt, so beruht diese Fähigkeit auf der außerordentlich stark alkal. Eigenschaft der Körperklasse, zu der Neurin gehört. Die Auflösung gelingt in gleicher Weise durch Tetramethylammoniumhydrat. Die bei der Einw. der Neurinlsg. zurück-

bleibenden, nach ZIEHL rot färbbaren Kügelchen bestehen aus dem selbst durch starke Alkalien unverseifbaren Anteil des Tuberkelwachses. (Berl. klin. Wechr. 47. Nr. 35. [13/7.\*] Berl. Med. Ges. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittellehemia.

**Hartwig Klut**, *Über die Verwendung der Bleiröhren zu Hausanschlüssen.* Neben der Frage der Gesundheitsschädlichkeit werden die Ursachen des Bleiangriffes durch W. erörtert (vgl. auch S. 173). Bei Bleileitungen ist stets zu empfehlen, das W., das längere Zeit, z. B. über Nacht in den Leitungen gestanden hat, vorher ablaufen zu lassen. Besitzt ein W. dauernd bleiauflösende Eigenschaften, d. h. fehlt ihm die Möglichkeit, einen allmählichen Schutzbelag auf der Innenwandung der Leitungen zu bilden, so wären am besten Bleiröhren von der Verwendung auszuschließen. Als Ersatz kommen zunächst Gußröhren in Betracht, dann asphaltierte Stahlröhren oder verzinkte schmiedeeiserne Röhren. Bei den engeren verzinkten Röhren ist es jedoch schwer festzustellen, ob die Innenwand auch durchweg mit einer genügenden Zinkschicht überdeckt ist. Für die Leitungen innerhalb der Häuser eignen sich, wenn Bleiröhren nicht verwendet werden können, insbesondere wiederum verzinkte (galvanisierte) schmiedeeiserne Röhren oder event. Röhren mit Zinnmantel. Innen geschwefelte oder verzinnte Bleiröhren bewähren sich infolge elektrolytischer Vorgänge nicht. Die schmiedeeisernen (verzinkten) Eisenrohre haben nach BUNTE, abgesehen davon, daß bei ihnen keine hygienischen Bedenken vorliegen, gegenüber den Bleiröhren noch den weiteren Vorzug größerer Widerstandsfähigkeit sowohl gegen äußere Verletzungen, als auch gegen Druck u. die in der Leitung auftretenden Stöße des W.

Enthält ein W. freie  $\text{CO}_2$  gel., u. beträgt seine Carbonathärte über 7 D. G., so können nach Entfernung dieser S. (durch Rieselung des W.) ungeschützte Bleiröhren verwendet werden. Ist dagegen solches W. weich, so muß die freie  $\text{CO}_2$  durch Ätzkalk, Kalkstein, Kalkspat, Marmor, Magnesit, Soda, NaOH etc. gebunden werden. (Vrtljshr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 40. 330—38. Oktober. [11/4.\*] Verein f. Wasserversorg. u. Abwässerbeseitig.) PROSKAUER.

**Henry C. Sherman, Arthur J. Mettler und J. Edwin Sinclair**, *Calcium, Magnesium und Phosphor in Nahrungsmitteln und Nahrung.* Der Bericht enthält nach einer allgemeinen Erörterung über das V. und die Verteilung der drei Elemente im Körper und ihren Wert für dessen Entw. und für den Stoffwechsel und nach einer Übersicht über die bisher hierüber vorliegende Literatur genaue Angaben über 6 von den Vff. angestellte Ernährungsverss. zur Erforschung des Bedarfs des Körpers an Ca, Mg u. P und über Analysen von 20 Rationen typischer amerikanischer Nahrung verschiedener Bevölkerungsklassen hinsichtlich deren Gehalts an Ca, Mg und P. Das wesentliche Ergebnis dieser Unterss. besteht darin, daß die Wichtigkeit von Ca, Mg und P für die Ernährung dargetan ist, und die Möglichkeiten gezeigt werden, wie diese 3 Bestandteile dem Körper durch geeignete Zus. der Nahrung in genügender Menge zugeführt werden können. Zum Teil wird bezug genommen auf SHERMANS Unterss. über den Gehalt der Nahrung an Eisen und dessen Wert für die Ernährung (U. S. Dept. Agr., Office Expt. Stas. Bull. 185).

Nach den Ernährungsverss., deren Ergebnisse erst noch durch zahlreiche weitere Verss. gestützt werden müssen, scheint der zur Erhaltung des Ca-Gleichgewichts im Körper erforderliche Betrag zwischen 0,58 und 0,77 g täglicher CaO-Aufnahme zu liegen, für Erhaltung des P-Gleichgewichts zwischen 0,9 und 1,5 g tägliche

P-Aufnahme. Da während der 6 Verss. die Abgabe von MgO größer war als die Aufnahme, so lassen sich daraus Folgerungen über den Mg-Bedarf des Körpers nicht ziehen. Nach den Analysen der 20 verschiedenen Kostrationen schwankt der Gehalt der Nahrung, berechnet auf 1 Person für 1 Tag, an:

Protein . . .	zwischen 44 und 179 g	CaO . .	zwischen 0,08 und 1,69 g
Eisen (Fe) . .	„ 0,07 „ 0,035 „	MgO . . .	„ 0,19 „ 1,21 „
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . .	„ 1,52 „ 5,88 „	Der Heizwert	„ 1,500 „ 6,780 Cal.

Aus den Analysen ist ersichtlich, daß der Gehalt der Nahrung an Protein nicht mehr als ausreichender Maßstab für den Gehalt der Nahrung an Eisen, Phosphor u. Calcium angesehen werden kann. Wegen aller Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (U. S. Department of Agriculture, Office of Experiment Stations, Bull. 227. 9/9. Sep. 10/10. 70 SS.) RÜHLE.

**E. Voisenet**, *Neue Untersuchungen über die bitteren Weine und die Acrolein-gärung des Glycerins*. Vf. hat durch das Eiweiß-Nitritreagens (vgl. S. 487) in vier mehr oder minder bitter gewordenen Weinen 0,002—0,12 g Acrolein pro l und in dem Absatz bitter gewordenen Weine nach vorausgegangener Dest. dieser Ndd. mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> bis zu 60 mg Acrolein pro 100 g Nd. nachgewiesen, macht aber darauf aufmerksam, daß diese gefundenen Acroleinmengen kein Maß für die Acrolein-gärung sei, da das Acrolein sich äußerst leicht oxydiert, polymerisiert und verharzt. Die sauren Umwandlungsprodd. des Acroleins sind Essigsäure, Ameisensäure und Acrylsäure. Das Acroleinharz dürfte einer der Hauptfaktoren des eigenartigen Geschmacks der bitter gewordenen Weine sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 518—20. [29/8.\*]) DÜSTERBEHN.

**Rubner und Kraus**, *Korn- und Malzkaffee*. Es handelt sich um eine Anfrage des Justizministers, betreffend die Einführung des X'schen kandierten Korn- und Malzkaffees an Stelle von echtem Bohnenkaffee in den Gefängnissen. Von einem Ersatz des Kaffees in seinen eigenartigen Wrkkg. kann nach Vf. dabei gar keine Rede sein; man erzielt durch Korn und Malz nichts anderes, als die Herst. einer dunklen, kaffeeartigen Fl. oder eine kleine Vermehrung der nährenden Bestandteile, was man ebensogut durch ein paar Bissen Brot — und billiger noch — erzielen kann. Für Bohnenkaffee können Surrogate nie gleichwertig sein, seine erfrischenden Wrkkg. fehlen den letzteren durchaus; aus diesem Grunde haben auch Preiswertvergleichen keine Berechtigung. (Vrtljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 40. 328—29. Oktober. [27/7.] K. Wissenschaftl. Deputat. für das Medizinalwesen in Preußen.) PROSKAUEB.

**A. J. J. Vandevelde**, *Einige Versuche über Sterilisierung von Mehl in Hinsicht auf die Brotgärung*. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 597—610. 15/9. [2/7.\*] — C. 1910. II. 992.) HENLE.

**Wilhelm Lenz**, *Ein neues peptisches Enzym aus Honig*. Ein durch Impfen von Honigsg. mit Weinhefe bereiteter Met war in Essigsäuregärung übergegangen und der Essig wegen seines angenehmen Geschmacks in der Küche verwendet worden. Als dieser Essig zur Bereitung von Rollmöpsen benutzt wurde, stellte es sich heraus, daß er ein peptisches Enzym enthielt, da sich die Heringe innerhalb 24 Stdn. in ihm gel. hatten, bezw. in ihm völlig zerfallen waren. Die vom Vf. unternommene Unters. dieses Metessigs ergab, daß das fragliche peptische Enzym dem Pepsin zwar ähnlich, aber nicht mit diesem identisch ist. Da das Enzym ohne Zweifel aus dem zur Herst. des Mets benutzten Honig stammt, ist es vielleicht



mit dem von E. ERLÉNMEYER und A. V. PLANTA durch Glycerin aus dem Hinterleibe der Bienen gewonnenen, Blutfibrin lösenden Enzym identisch. (Apoth.-Ztg. 25. 678—79. 7/9. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)  
DÜSTERBEHN.

## Pharmazeutische Chemie.

**Aufrecht**, *Untersuchungen neuerer Arzneimittel, Desinfektionsmittel und Mittel zur Krankenpflege. Feolathan.* Der Theorie nach müßte dem Feolathan folgende Zus. entsprechen: W. 24,28%, Milchsäure 60,13%, Ammonium 3,12%, Fe 12,47%. Durch Analyse wurden gefunden: Hygroskopisches W. 17,7%, gebundenes W. 24,3%, Milchsäure 48,34%, Ammonium 2,54%, Fe 7,12%. — *Gynin.* Die Analyse ergab folgende Bestandteile: Borsäure 31,7%, SO<sub>3</sub> 12,15%, Cl 7,25%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 6,47%, Natron 15,82%, Kali 4,75%, Glühverlust 9,7%, W. 12,16%. Gynin dürfte somit im wesentlichen aus einer Mischung von Borsäure, Borax, Kalialaun, NaCl, Weinsäure und einem phenolartigen Stoff bestehen. (Pharmaz. Ztg. 55. 707. 31/8. Berlin.)

HEIDUSCHKA.

**L. Spiegel**, *Über Vasotonin. Eine kritische und experimentelle Beleuchtung des Aufsatzes von Müller und Fellner.* Nach FRANZ MÜLLER (Therap. Monatsh. 24. Juni) ist das Vasotonin, ein neues, druckherabsetzendes Gefäßmittel, eine Doppelverb. von Yohimbinnitrat mit Urethan. Eine vom Vf. ausgeführte experimentelle Nachprüfung hat indessen ergeben, daß dieses Vasotonin keine einheitliche chemische Verb., sondern eine Mischung von Yohimbinnitrat mit der molekular 20-fachen Menge Urethan ist, daß ferner in 1 ccm der Lsg. nicht 10 mg, sondern höchstens 8,5 mg Yohimbin enthalten sind, und daß kein Beweis dafür erbracht worden ist, daß die Anwendung der als Vasotonin bezeichneten Mischung Vorzüge vor der gleichzeitigen Darreichung von Yohimbin und irgend einem anderen, harmlosen Sedativum besitzt. (Therap. Monatsh. 24. 3 SS. Juli. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.; Sep. vom Vf.)

DÜSTERBEHN.

**Erw. Richter**, *Forbil und Veril.* Das erstere ist ein Abführmittel, das zweite ein Wurmmittel der Firma Dr. v. GIMBORN. Nach den Angaben des Darstellers besteht das Forbil aus Schokolade mit Phenolphthalein, das Veril aus Schokolade mit dem Pulver der Arecanuß. Die Unters. bestätigte diese Angaben, bezw. führte zu Resultaten, welche diesen Angaben nicht widersprechen. Calomel konnte im Forbil, Santonin im Veril nicht aufgefunden werden. (Apoth.-Ztg. 25. 667—68. 3/9. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

**Foerster**, *Über die Verwendung der Hefe als Heilmittel.* Vf. bespricht die verschiedenen Arten der Anwendung. — Durch Zusatz von Zucker und Hefe lassen sich lebhaft u. lange moussierende CO<sub>2</sub>-Bäder herstellen, die vielleicht medizinisch verwertbar sind. (Wchschr. f. Brauerei 27. 519—21. 8/10.)

PINNER.

**R. Gaze**, *Über den Alkaloidgehalt von Tinctura Chinae simplex und composita.* Vf. stellte auf experimentellem Wege fest, daß bei der vorschriftsmäßigen Bereitung der beiden Chinatinkturen die Alkaloide aus der Rinde nur teilweise in die Tinktur übergehen, und eine längere Macerationsdauer auf den Alkaloidgehalt der Tinktur ohne Einfluß ist. So hielt eine Chinarinde von 7,058% Alkaloidgehalt nach der ersten Maceration noch 43,54, nach der zweiten noch 20,18% ihres Alkaloidgehalts zurück. Diesem Umstande trägt das D.A.B. durch seine Anforderungen Rechnung. (Apoth.-Ztg. 25. 669. 3/9. Marburg.)

DÜSTERBEHN.

## Agrikulturrechemie.

**W. P. Kelley**, *Die Nutzbarkeit im Boden enthaltener Phosphate*. Die im Boden enthaltenen nutzbaren Phosphate lassen sich durch Ausziehen des Bodens mit  $\frac{1}{5}$ -n. HCl oder, ohne erhebliche Differenzen, mit  $\frac{1}{5}$ -n. HNO<sub>3</sub> bestimmen; wird eine große Menge S. zur Neutralisierung der Bodenarten gebraucht, so haben diese auch entsprechend hohen Gehalt an löslichen Phosphaten. Die zur Neutralisierung nötige Menge  $\frac{1}{5}$ -n. HCl gibt gleichzeitig auch einen Anhalt, ob der Boden Kalk braucht, sowie ferner, ob ihm etwa Phosphat mangelt. Während Ca-Phosphate durch  $\frac{1}{5}$ -n. HCl gel. werden, werden die basischen Eisen- und Aluminiumphosphate kaum davon angegriffen; diese müssen mit 1%ig. NaOH, die nur geringes Lösungsvermögen für Ca-Phosphat besitzt, längere Zeit bei 40° digeriert werden, im Filtrate läßt sich dann die Phosphorsäure bestimmen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 277—80. Juni. Lab of the Hawaii Experiment Station.) HELLE.

**W. B. Bottomley**, *Die Assimilierung von Stickstoff durch gewisse stickstofffixierende Bakterien im Boden*. Im Anschluß an eine frühere Unters. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 81. 287; C. 1909. II. 742) wurden Reinkulturen von Azotobacter chroococcum und von Pseudomonas radicleola bereitet, und es wurde die Wrkg. von Azotobakter allein, von Pseudomonas allein und von Azotobakter + Pseudomonas in einer aus 0,5 g Maltose, 0,5 g Mannit, 0,1 g K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,02 g MgSO<sub>4</sub> und 100 ccm H<sub>2</sub>O hergestellten und mit NaOH neutralisierten Kulturlsg. bei 24° in der Weise untersucht, daß man den N-Gehalt der Lsgg. nach 10-tägiger Inkubation bestimmte. Azotobakter und Pseudomonas fixierten pro Kohlenhydrateinheit ebensoviel N, wenn sie gleichzeitig anwesend waren, wie sie zusammen fixierten, wenn sie jeder für sich wirkten. — Mischte man mit Azotobakter oder Pseudomonas infizierten Boden mit W. und etwas Glucose und ließ die nach 24-stdg. Inkubation resultierende Kulturlsg. 10 Tage lang bei 24° unter Luftzutritt auf Gartenboden einwirken, so wurde wesentlich mehr N von diesem letzteren aufgenommen als in Abwesenheit der Bakterienkultur. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 627—29. 23/9. [30/6.\*] London. King's College.) HENLE.

**A. Baumann und E. Gully**, *Die Humussäuren des Torfes*. Im Anschluß an die früheren Unters. (S. 827) wird ausgeführt, daß die angeblichen Säurewrkgg. im Moostorf Absorptionserscheinungen durch Kolloide sind. Das Emulsionskolloid des Sphagnummooses geht nach dessen Absterben nicht zugrunde, sondern wirkt weiter genau wie die kolloidalen Zellhäute des lebenden Moores. Erwiesen wird die Ggw. eines Kolloids durch die minimale elektrische Leitfähigkeit des Torfes und durch die wechselnde Menge an absorbierten Basen. Die Absorption stieg mit der Menge der freien Base, mit deren Wertigkeit und mit der Menge des angewendeten W. Aus verd. Lsgg. werden relativ mehr Basen absorbiert, als aus stärkeren. Von Basen zweiwertiger Elemente wird eine größere Anzahl von Molen absorbiert als von einwertigen. Als Gesetz gilt: Aus verd. äquivalenten Salzlsgg. der ein- und zweiwertigen Basen mit der gleichen S. wird durch Sphagnum und Moostorf der Säurewasserstoff nicht in gleicher Menge, sondern im Verhältnis des osmotischen Druckes abgeschieden, und diesem Verhältnis entsprechend findet die Absorption der Basenäquivalente statt. Im Moostorf, bezw. im Sphagnum, dessen Zellhaut mit absorbierten Basen nicht gesättigt ist, zieht negative Elektrizität positiv geladene Basen an. Infolge von Neubildungen beim Wachstum verarmt die Zellhaut allmählich an basischen Stoffen und kann nun neue Mengen von Basen aufnehmen. Ist das Bedürfnis an solchen gedeckt, dann ist die ursprünglich vor-

handen gewesene negative Elektrizität der Kolloide ausgeschaltet, ja es kann auch wie Verss. bei der Absorption mit Eisenhydroxyd ergaben, eine elektrische Umladung erfolgen, so daß nun die zur Ernährung nötigen SS. aufgenommen werden. Mit schwachen SS. (Kohlensäure, Phosphorsäure) verbundene Basen werden vom Sphagnum und Moostorf am besten absorbiert, weniger gut mit Schwefelsäure vereinigte Basen, noch schlechter werden Chloride zersetzt. Je stärker die S., desto schwieriger ist es für die Kolloide, dieselbe in Freiheit zu setzen und die Base zu absorbieren. Im Hochmoorboden wirkt das Kaliumcarbonat der Holzasche besser als das Kaliumsulfat u. dieses wieder besser als an Chloriden reiche rohe Kaliumsalze. Bei der Kultivierung des Hochmoors empfiehlt sich (die Begründung ist im Original nachzulesen): 1. Kali in reichlicher Menge zu geben, aber nur in Form von 40%ig. Kaliumsalz, nicht als Kainit oder Carnallit. — 2. Phosphorsäure in reichlicher Menge nur in Form von Thomasmehl zu verwenden. — 3. Nur so viel gebrannten Kalk zu nehmen, als zur Sättigung der aus den Kaliumsalzen im Hochmoor abgeschiedenen freien Mineralsäuren voraussichtlich nötig ist. Bei viel Thomasmehl ist der Kalkbedarf recht gering, häufig überhaupt nicht vorhanden. (Mitt. d. Kgl. Bayr. Moorkulturanstalt Heft 4. 1910; Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1760—61. 16/9. Ref. STUTZER.) ETZOLD.

**C. L. Hare**, *Einfluß des Futters auf die Eigenschaften von Schweinefett*. Zur Verfütterung gelangten Mais, Erdnüsse, Sojabohnen und Baumwollsaatmehl; das den getöteten Tieren entnommene Nierenfett wurde auf F. und Jodzahl untersucht, da diese Konstanten besser als alle anderen die erfolgten Veränderungen erkennen lassen. Die Verss. ergaben, daß bei Verfütterung von Sojabohnen und Erdnüssen das angesetzte Fett außerordentlich weich ist, härter wird es, wenn dann Mais und Baumwollsaatmehl verfüttert werden, bei deren alleinigem Verbrauch ungewöhnlich feste Fette erhalten werden. Vf. hält es für möglich, daß auch beim Verfüttern grüner Hülsenfrüchte das Fett weich wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 264—68. Juni. [11/4.] Alabama. Polytechnic. Inst.) HELLE.

## Mineralogische und geologische Chemie.

**Raphael Ed. Liesegang**, *Die Entstehung der Achate*. Vf. denkt sich, daß Hohlräume mit dem Kieselsäuregel erfüllt waren, und daß färbende Lsgg. diffundierten, welche als Schutzkolloid gegen die Krystallisation wirkten. Erfolgte die Diffusion langsam, so konnte die Kieselsäure zum Teil Krystallgestalt annehmen. Ähnliche rhythmische Ablagerungen von zahlreichen Niederschlagsschichten, wie sie in den Achaten vorliegen, sind bereits wiederholt beschrieben worden, man erhält sie am besten, wenn man eine mit etwas Kaliumdichromat versetzte Gelatine-lsg. in dünner Lage auf einer Glasplatte ausbreitet und nach dem Erstarren einen Tropfen Silbernitratlsg. aufsetzt. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1910. 593—97. 1/10. Frankfurt a/M.) ETZOLD.

**K. Zimányi**, *Über den Pyrit von Sajóháza*. Die schönen Krystalle sitzen auf Eisenspat u. weisen die neuen Formen {730} u. {14·9·4} auf. (Ztschr. f. Krystallogr. 48. 230—35. 4/10. Budapest.) ETZOLD.

**V. Dürrfeld**, *Herderit vom Epprechtstein mit neuen Formen und natürlichen Ätzfiguren*. Die Ätzfiguren befinden sich namentlich auf den Flächen {110} und {031}. Neu sind {395}, {364}, {241}. (Ztschr. f. Krystallogr. 48. 236—39. 4/10. Straßburg i/Els.) ETZOLD.



**K. Heydrich**, *Über die Beziehungen zwischen Dichte und optischem Brechungsvermögen bei festen, krystallisierten, isomeren, organischen Verbindungen.* Bei den Verss. ergab sich, daß bessere und größere Krystalle erhalten werden, wenn man nicht nur ein einziges Lösungsmittel anwendet, sondern einem solchen etwas von einem zweiten zusetzt, oder ein Gemisch von zweien oder mehreren verwendet.

*Oxalsäures Dimethyl.* F. 54,5—55°. Dünne, monokline, denen des Gipses ähnliche Tafeln, 1,0351 : 1 : 0,3346,  $\beta = 101^\circ 55'$ , sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {010},  $D^{15} 1,422$ , positive Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,1344$ . — *Bernsteinsäure*, F. 184 bis 184,5°. Die Krystallmessungen bestätigten WYROUBOWS Angaben. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}.  $D^{15} 1,562$ —1,567. Negative Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,1597$ . — *Brenzcatechin*, F. 103—105,5°. Die Krystallmessungen bestätigten BECKENKAMP'S Angaben. Vollkommene Spaltbarkeit nach {100}. Positive Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,1292$ .  $D^{15} 1,367$ —1,375. — *Resorcin*. Am besten aus A. bei 16°. Rhombische Säulen, 0,9110 : 1 : 0,5409 (ganz ähnliche Angaben von GROTH bereits vorhanden), hemimorph, wenig deutliche Spaltbarkeit.  $D^{15} 1,281$ —1,285. Negative Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,0492$ . — *Hydrochinon*. Am besten bei 16° aus ganz langsam verdunstendem, mit etwas Äthyläther versetztem Methylalkohol. Hexagonal-rhomboedrisch (ditrigonal-skalenoedrische Klasse), 1 : 0,668.  $D^{15} 1,328$ —1,332. Negative schwache Doppelbrechung,  $\omega_D - \varepsilon_D = 0,0063$ . — *Orthodinitrotoluol-1,2,4*, F. 69,5—71°. Am besten aus Äthyläther mit etwas Canadabalsam. Bereits von BODEWIG gemessen.  $D^{15} 1,518$ —1,521. Negative Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,3133$ . — *Paradinitrotoluol-1,2,6*. Aus Bzl. bei 18° brauchbare Krystalle. Rhombisch-bipyramidal, 0,5714 : 1 : 0,5407. Säulen oder Tafeln. Vollkommene basale Spaltbarkeit.  $D^{15} 1,538$ —1,540. Negative Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,2551$ . — *Kodein*,  $C_{18}H_{21}NO_3 + aq$ . Rhombisch-bipyramidal, 0,9595 : 1 : 0,8346. Aus Essigester bei 18°.  $D^{14} 1,309$ —1,315. Negative Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,141$ . — *Isokodein*, F. 171 bis 172°. Rhombisch-bipyramidal, 0,6322 : 1 : 0,5600. Prismen oder Tafeln. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010}.  $D^{15} 1,361$ —1,367. Negative Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,0684$ . — *Pseudokodein*. Aus Essigester monokline (sphenoidische) Tafeln, 2,1942 : 1 : 1,1036,  $\beta = 108^\circ 14'$ . Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {100}.  $D^{15} 1,288$ —1,290. Positive Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,0729$ . — *Dicyandiamid*,  $(CN \cdot NH_2)_2$ . Von HAUSHOFER bereits richtig krystallographisch bestimmt. Am besten aus W. bei 35°. Monoklin-prismatische Tafeln, 1,1109 : 1 : 1,4213,  $\beta = 115^\circ 20'$ . Ausgezeichnete Spaltbarkeit nach {100}, vollkommene nach {001}.  $D^{14} 1,404$ —1,405. Positive Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,3259$ . — *Melamin*,  $(CN \cdot NH_2)_3$ . F. über 250°. Am besten aus W. bei 60°. Monoklin-prismatisch, 1,4121 : 1 : 0,9728,  $\beta = 112^\circ 16'$ . Deutliche basale Spaltbarkeit.  $D^{14} 1,573$ . Negative Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,3815$ . — *o-Phenylsulfosaures Kalium*,  $C_6H_4(OH) \cdot SO_3K + 2H_2O$ . Rhombisch-bipyramidal, 0,7796 : 1 : 0,4621 (ziemlich abweichend von den Angaben bei S. ALLAIN LE CANN und A. OFFRET, sowie bei BREZINA). Sehr vollkommene Spaltbarkeit nach {100}.  $D^{15} 1,733$  : 1,734. Positive Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,1202$ . — *p-Phenolsulfosaures Kalium*. Aus wss. Lsg. bei 18° wasserfreie rhombisch-bipyramidale Krystalle, 0,8790 : 1 : 1,0017 (gute Übereinstimmung mit BODEWIGS Angaben). Positive Doppelbrechung,  $\gamma_D - \alpha_D = 0,1228$ .  $D^{15} 1,869$ —1,871.

Neu sind die Angaben über das oxalsäure Dimethyl, Paradinitrotoluol, Isokodein, Pseudokodein und Dicyandiamid. Wegen der optischen genauen Unters. ist das Original einzusehen. Als allgemeine Resultate gibt Vf. das Folgende an: Mit steigender  $D$ . nimmt auch das Brechungsvermögen (der mittlere Wert aus den Brechungsexponenten) zu. — Das von LANDOLT bei isomeren organischen Fll. gefundene Gesetz, daß die Gruppierung der Atome im Molekül von metameren Substanzen keinen oder nur geringen Einfluß auf das Brechungsvermögen hat, daß also die Glieder einer metameren Gruppe angenähert dasselbe spezifische Brechungs-

vermögen besitzen, gilt auch bei krystallisierten organ. Verbb. Auch LANDOLT'S Beobachtung, daß bei polymeren Substanzen die Abweichung im spezifischen Brechungsvermögen einer Reihe eine viel größere ist als bei den metameren, und zwar so, daß die spezifisch schwerere Substanz immer das kleinere spezifische Brechungsvermögen besitzt, wurde bei den untersuchten krystallisierten organischen Verbb. bestätigt gefunden. — Der Gang der Dispersion für den Mittelwert des Brechungsvermögens ist bei stellungsisomeren Körpern fast derselbe. — Die relative Dispersion ist bei Gliedern einer stellungsisomeren Gruppe annähernd gleich groß, nicht aber bei den Metameren im weiteren Sinne und bei den Polymeren. — Bei *Anwendung des Landolt'schen Gesetzes auf polymorphe Mineralien* ergibt sich, daß Kalkspat und Aragonit polymer, die 3 Titanmineralien Anatas, Brookit und Rutil miteinander metamer sind, daß ferner von den 3 Modifikationen des Aluminiumsilicats,  $Al_2SiO_5$ , Andalusit und Disthen zueinander im metameren, der Sillimanit zu beiden im polymeren Verhältnis stehen. — Das LINCKE'SCHE Rationalitätsgesetz gilt auch für metamere und polymere organische Verbb. — Zwischen den beiden Dinitrotoluolen, Stellung 1,2,4 und 1,2,6 besteht eine nahe morphotropische Verwandtschaft, ebenso zwischen den Polymeren Dicyandiamid und Melamin. — Bei dem wasserhaltigen orthophenolsulfosauren Kalium u. dem wasserfreien paraphenolsulfosauren Kalium wurde die noch nicht befriedigend erklärte merkwürdige Erscheinung gefunden, daß sich beide Salze in optischer Hinsicht genau so verhalten wie die normalen stellungsisomeren krystallisierten Körper. (Ztschr. f. Kristallogr. 48. 243—305. 4/10. Jena.) ETZOLD.

**A. Rakusin**, *Optische Untersuchung des Erdöls aus Maikop*. Das Rohöl hat  $D_{15}^{15}$  0,837, einen Entflammungspunkt unter  $-10^{\circ}$  und einen Harzgehalt von 0,20%. Es beginnt bei  $32^{\circ}$  zu sieden. Aus dem über  $275^{\circ}$  sd. Rückstand (mit 36% Harzgehalt) wurden 30% Maschinenöl von  $D_{15}^{15}$  0,912, Flammpunkt  $216^{\circ}$  und  $V_{50^{\circ}} = 29,4$  erhalten. Elementaranalyse des Masuts: H = 13,16%, C = 86,66%, S = 0,03%, O = 0,15%. Paraffin ist nicht darin enthalten. N ließ sich nicht nachweisen. Aus der Analyse ergibt sich ein calorischer Effekt von 10964 Calorien. Das Rohöl ist polarimetrisch halbdurchsichtig. Die heißen Fraktionen zeigen Rechtsdrehung. Das Erdöl weist die üblichen geogenetischen Kennzeichen auf. Das Verhalten gegen Trichloressigsäure beweist, daß das Rohöl keine Racemisationsprodd. enthält. (Petroleum 5. 1319—20. 3/8.) BLOCH.

**V. F. Herr**, *Zur Filtrationsfrage der natürlichen Erdöle*. Bei Gaseruptionen in Ssurachany werden mitunter gewaltige Mengen eines fein gepulverten, völlig trockenen Tones herausgeschleudert, ferner geben Sonden bei tieferem Bohren Eruptionen ungeheurer Mengen eines plastischen, erdölgetränkten Tones, aus welchem sich dunkles Erdöl abscheidet. Der Rückstand ist dem oben beschriebenen Ton analog. Der Vf. schließt daraus auf eine von unten nach oben stattfindende, durch Gasdruck hervorgerufene Filtration. Zur experimentellen Nachprüfung hat der Vf. Filtrationsverss. mit dem von Öl völlig befreiten, getrockneten und gepulverten Eruptionsschlamm angestellt, wobei er bei Bibi-Eibat-Rohöl völlige Entfärbung erzielte. Die Resultate waren ganz analog den mit Fullererde erhaltenen. (Petroleum 5. 1387. 17/8. Baku.) BLOCH.

## Analytische Chemie.

**A. Scholz**, *Beiträge zur vereinfachten Analysenberechnung*. Es wird gezeigt, wie bei der Best. der  $P_2O_5$ , des N nach TAURKE (Chem.-Ztg. 32. 1176; C. 1909.

I. 216) u. des Essigsäuregehalts im Speiseessig durch geeignete Einwage, sowie des Rohrzuckergehalts aus der Polarisation vor u. nach der Inversion mittels der LEHMANN'schen Formel Vereinfachungen der Berechnung möglich sind. (Chem.-Ztg. **34**. 1079—80. 11/10. Breslau.) RÜHLE.

**J. A. Fries**, *Elektrischer Verbrennungsofen für Methanbestimmung*. Zur Best. der Menge verbrennbarer Gase benutzt man mit Vorteil einen elektrischen Ofen. Er wird hier in seiner Form und Verwendung eingehend beschrieben. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 949—53. August. [13/6.] Inst. of Animal Nutrition Lab., State College, Pa.) LEIMBACH.

**Otto Matzdorff**, *Über ein Viscometer zur Vergleichung heißer Kleister*. Der von CAPPENBERG (Chem.-Ztg. **34**. 218; C. 1910. I. 1288) beschriebene App. wird nach Einrichtung und Handhabung genau beschrieben und die Beurteilung der Befunde erörtert. In der Prüfung der heißen Kleister ist im Zusammenhang mit der bequemen Handhabung des App. ein Vorteil gegenüber dem von SAARE zur Prüfung kalter Kleister benutzten, auf den gleichen Grundlagen beruhenden App. zu erblicken. Die von SAARE und MARTENS mit dem letzteren App. erzielten Ergebnisse führen zu dem gleichen Schlusse, wie ihn CAPPENBERG (l. c.) aus Verss. an seinem App. zieht, nämlich, daß tatsächlich Unterschiede in der Ausgiebigkeit der Stärken verschiedener Herkunft bestehen (vgl. PAROW und MATZDORFF, Ztschr. f. Spiritusindustrie **33**. 79; C. 1910. I. 1067). (Ztschr. f. Spiritusindustrie **33**. 420. 1/9.) RÜHLE.

**G. L. Spencer**, *Kontrollapparate in der Zuckerfabrikation für gemahlene Zuckerrohr*. Vf. beschreibt einen durch Abbildung erläuterten mechanischen Probenehmer für gemahlene Zuckerrohr und ausgepreßten Saft, sowie die Apparatur zur Analyse von Bagasse, einen Trockenofen zur Best. von Feuchtigkeit und Röhren zur Best. des Faser- (Mark-)gehaltes der Bagasse. Zur Best. des Zuckergehaltes der Bagasse digeriert Vf. 50 g Material mit 500 g W., denen 5 ccm einer 5%ig. Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zugesetzt worden sind, in kupfernen Bechern (von 4 Zoll Durchmesser bei 6 Zoll Tiefe) mit aufgesetztem Rückflußkühler; das Erhitzen erfolgt am zweckmäßigsten auf einer elektrischen Heizplatte, es kann aber auch vorteilhaft auf einem von Vf. modifizierten Digestionsapp. nach SACHS-LE DOCTE vorgenommen werden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 253—55. Juni. [1/4.] New York und Cuba. Cuban-American Sugar Comp.) HELLE.

**Charles A. Hackman**, *Ein verbesserter Warmwasserbehälter für Butterrefraktometer*. Der App., der an Hand von Abbildungen beschrieben wird, liefert schnell und so lange, als erforderlich ist, W. von beliebiger, konstanter Temp. und gestattet, die Temp. des W. innerhalb kürzester Zeit zwischen 20 und 60° wechseln zu lassen. Der App. ist leicht transportabel und nimmt sehr wenig Raum ein. Die Wirksamkeit des App. beruht darauf, daß in einem kleinen, gläsernen Mischgefäß, das unmittelbar mit dem Refraktometer verbunden ist, k. und w. W. selbsttätig in dem jeweils geeigneten Verhältnis gemischt wird. (Chem. News **102**. 192—93. 14/10.) RÜHLE.

**R. Gaze**, *Über das Gelbwerden der alkoholischen Kalilauge*. Vf. hat einige sich in der Literatur findende Angaben über die Herst. einer farblosen alkoh. Kalilauge nachgeprüft und gefunden, daß man am besten in der Weise verfährt, daß man einer erkalteten Lsg. von 66 g KOH (alcoh. depurat.) in 66 g W. in einem Literkolben unter Umschwenken allmählich absol. A. zufügt u. bis zur Marke auffüllt. Man schüttelt gut durch, filtriert nach 24 Stdn., stellt ein und bewahrt die



Lsg. in einer Flasche aus weißem Glase am Licht auf. Die Titerbeständigkeit ist eine sehr gute. — Um gelb, bezw. braun gewordene alkoh. Kalilauge wieder gebrauchsfähig zu machen, schüttelt man sie mit frisch ausgeglühter, bester Tierkohle während 12 Stdn. öfter durch, läßt absetzen, filtriert u. stellt ein. (Apoth.-Ztg. 25. 668—69. 3/9. Marburg.) DÜSTERBEHN.

**Hans Jakob Moeller**, *Internationale Farbenbestimmungen*. Vf. empfiehlt die Verwendung des „Code des Couleurs“ von KLINCKSIEK und VALETTE als internationales Handbuch für Farbenbest. (Pharm. Post 43. 777—79. 7/10. Kopenhagen. Vortrag vor dem X. internat. pharm. Kongr., Brüssel.) HÖHN.

**H. Pellet**, *Ersatz der gewöhnlichen Polarisationsröhre. — Benutzung der Röhre mit Durchfluß und der Inversionsröhre für alle polarimetrischen Untersuchungen*. Die Röhre mit Durchfluß für fortgesetzte Polarisation vermeidet die Fehlerquellen, die bei gewöhnlichen Röhren durch Veränderungen der Lage, Pressung der Glasverschlußplatten etc. eintreten. Die neue vom Vf. empfohlene Röhre besitzt Klammern, die die Verschlußplatten halten, und einen Eingußtubus. Durch diesen vermeidet man das häufige Abschrauben der Verschlußplatten und kann die Röhre rasch und ohne Luftblasen füllen. Zugleich zwingt der Tubus zu immer gleicher Stellung der Röhre. — Bei Inversionsmessungen ist wichtig, daß die Temp. vor u. nach der Inversion die gleiche ist. — Die Röhre kann für alle polarimetrischen Bestst. gebraucht werden. Hat man nur geringe Mengen Fl. zur Verfügung, so kann man ein engeres Rohr, das nur 4—5 ccm faßt, einlegen. (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 376—79. 15/10.) PINNER.

**A. D. Hall** und **E. J. Russell**, *Die Versuchsfehler bei analytischen Bodenuntersuchungen*. Sie beruhen auf Ungleichförmigkeiten des Bodens, auf ungleichartigen Wachstumsbedingungen u. auf Einww. der Jahreszeit. (Chem. News 102. 180. 7/10.) HENLE.

**Sherman Leavitt**, *Humus im Boden bestimmt nach verschiedenen Methoden*. Die offizielle, sich auf das Verf. von GRANDEAU gründende Methode — Extraktion der Bodenprobe mit 4<sup>o</sup>/ig. Ammoniak, Eindampfen eines aliquoten Teiles des klaren, tonfreien Filtrates u. Veraschen der organischen Substanz in einer Platinschale — gibt unbefriedigende und abnorm hohe Resultate, da es schwer hält, das Filtrat ganz tonfrei zu erhalten. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, ist die Methode mehrfach abgeändert worden, so von CAMERON u. BREAZEALE, PETER u. AVERITT MOOERS u. HAMPTON u. C. W. STODDART. CAMERON u. BREAZEALE filtrieren den Auszug durch ein Pasteur-Chamberlandfilter und bestimmen den Humus im tonfreien Filtrate; nach MOOERS u. HAMPTON ist diese Modifikation jedoch nicht von Bedeutung. PETER und AVERITT benutzen die offizielle Methode, bringen aber eine Korrektur an, indem sie 10% des Rückstandes, der nach dem Veraschen der organischen Substanz bleibt, vom gesamten Gewichtsverlust abziehen; nach MOOERS und HAMPTON ist dies Verf. aber nicht bei allen Bodenarten angebracht, wenn es auch in einigen Fällen gute Resultate gibt. MOOERS u. HAMPTON lassen den Auszug einige Tage lang absetzen, hebern die überstehende klare Fl. ab, dunsten davon einen aliquoten Teil ein, trocknen ihn einige Stunden lang auf dem Wasserbade, lösen den Rückstand abermals in 4<sup>o</sup>/ig. NH<sub>3</sub>, filtrieren, dampfen ein, trocknen, lösen wiederum, filtrieren und erhalten nun eine absol. klare Lsg.; Vf. fand, daß sich nach diesem Verf. ausgezeichnete Resultate erhalten lassen, besonders wenn man sich erst etwas eingearbeitet hat. STODDART schließlich will den Ton durch eine konz. Lsg. von NH<sub>4</sub>-Sulfat bei 12-stdg. Stehen niederschlagen, in einem aliquoten Teil des klaren Filtrates fällt er dann die Humussäuren durch Zusatz von

konz. HCl aus, filtriert sie ab, wäscht, trocknet bei 105° und wägt sie im tarierten GOOCHSchen Tiegel; die Methode ist einfach und leicht auszuführen, sie gibt aber, wie Vf. nachweist, zu niedrige Resultate, da ein Teil der Humusstoffe proteinartiger Natur ist, und dieser wird durch HCl nicht gefällt, ist dagegen aus dem durch Eindampfen u. Trocknen von HCl befreiten Filtrate als Kupfersalz fällbar. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 269—71. Juni [6/4.] Knoxville. Tennessee. Univ. of Tennessee. Agricultural Experiment Station. Lab. of Soil Chemistry.) HELLE.

**F. Foerster**, *Elektroanalyse. Sammelreferat.* Bericht über die Fortschritte, die auf dem Gebiete der Elektroanalyse im Jahre 1909 erzielt wurden. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 826—37. 1/10.) SACKUR.

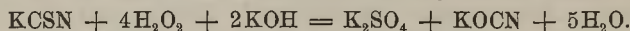
**George Borrowman**, *Probiermethoden bei Silber und Gold enthaltenden Pyriten.* Zur Wertbest. pyritischer Gold- und Silbererze, die wenig oder keine Gangart enthalten, sind drei Verff. gebräuchlich: man kann den Schwefel durch vorheriges Rösten entfernen, man schm. mit KNO<sub>3</sub> nieder oder entschweifelt unter Zuhilfenahme von Eisen (in Form von Draht oder Nägeln). Von diesen drei Verff. hat sich dem Vf. das Schmelzen mit KNO<sub>3</sub> als das brauchbarste bewährt. Eisen zers. stark schwefelhaltige Erze nicht ganz vollständig. Beim Schmelzen gerösteter argentithaltiger Erze gehen beträchtliche Mengen Silber in die Schlacke ein, wahrscheinlich weil Silbersulfat beim Rösten nur unvollkommen zers. wird. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 251—52. Juni. [22/3.] Lincoln. Neb. Univ. of Nebraska.) HELLE.

**Hermann Schreiber**, *Bestimmung des Gesamtschwefels in organischen Substanzen.* 1 g Substanz wird in einem Nickelschmelztiegel mit 10 ccm einer Lsg. von 100 g NaNO<sub>3</sub> und 150 g NaOH in 500 ccm W., mit 5 g krystallisiertem Magnesiumnitrat versetzt und mit einem Platindraht durchgemischt. Platindraht und die Seiten des Tiegels werden mit möglichst wenig W. abgespült. Das Gemisch wird eine Stunde lang auf einer Asbestplatte auf 130° erhitzt. Dann wird der Tiegel bedeckt, so daß aber der Dampf entweichen kann, und weiter auf 150—160° eine Stunde lang erhitzt, bis die Substanz vollkommen trocken ist. Wenn die Schmelze zu stoßen anfängt, wird die Temp. erniedrigt. Die trockene M. wird bei ganz bedecktem Tiegel langsam auf 180—200° erhitzt. Die Temp. werden gemessen, indem man das Thermometer auf die h. Platte legt. Der Tiegel wird dann in ein Loch in einer Asbestplatte gestellt und eine weitere halbe Stunde mit direkter Flamme erhitzt. Wenn die Schmelze fest geworden ist, und bevor der Tiegel ganz abgekühlt ist, stellt man ihn in ein 600 ccm fassendes Becherglas mit 150 ccm W., läßt aus einer Bürette 13 ccm HCl (spez. Gew. 1,19) hinzuzießen, mischt durch, stellt das Becherglas auf das Dampfbad, erhitzt 1/2 Stde., läßt dann über Nacht kalt stehen, filtriert, wäscht den Rückstand, erhitzt das Filtrat u. fällt mit 10%ig. BaCl<sub>2</sub>-Lsg.

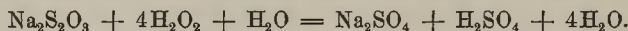
Analysen wurden sowohl nach der Peroxydmethode als nach der neuen Methode ausgeführt. Zur Unters. gelangten Eiweiß, Senf, vulkanisierter Kautschuk. Die Methode gibt ungefähr 1% niedrigere Resultate als die Peroxydmethode. Ferner wurden Analysen von Salzlsgg. gemacht, welche durch Lösen der Schmelzen nach der Peroxyd- und nach der neuen Methode hergestellt wurden.

Die Vorarbeiten, die zur Ausarbeitung der Methode führten, bestanden darin, die verschiedenen Methoden zu Schwefelbestst. in bezug auf Temp. und Zeit zu variieren. Sie führten zu dem Resultat, daß man Verluste an S hat, wenn man Reagenzien der Lsg. zufügt, dann trocknet und verascht, und daß die Substanz erhitzt werden muß, bevor der Schwefel durch das alkal. Reagens absorbiert werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 977—85. August. [7/6.]) BLOCH.

**A. Casolari**, *Beitrag zur quantitativen Analyse einiger anorganischer Thiosäuren*. Nach früheren Unterss. (Gazz. chim. ital. **37**. II. 601. 609; C. **1908**. I. 887. 888) sind die Moleküle  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die aus 1 Mol. eines Polythionats mit  $m$  Atomen S freigemacht werden, gleich  $m-1$ . Demzufolge ist die für 2 benachbarte Glieder der Polythionreihe gefundene Acidität bemerkenswert verschieden; während z. B. 10 cem  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  eine Acidität von 60 cem  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , geben 10 cem  $\text{Na}_2\text{S}_5\text{O}_6$  eine solche von 80 cem  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Analog wird Rhodansäure durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  in alkal. Mitteln unter B. von  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und  $\text{KOCN}$  zers., analog der Gleichung:

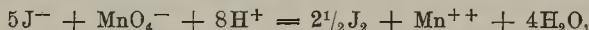


Auch Thiosulfat setzt 1 Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Freiheit:



Man kann ferner *Rhodanwasserstoff* und *Thioschwefelsäure nebeneinander acidimetrisch* bestimmen, indem man die bei der Oxydation eines bekannten Volumens der Lsg. der beiden SS. hervorgerufene Acidität ermittelt u. die der Thioschwefelsäure entsprechende, auf Grund der angewandten Menge der  $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. ermittelte Menge in Abzug bringt. (Gazz. chim. ital. **40**. II. 22—27. 9/9. 1910. [November 1909.] Reggio nell' Emilia. Städt. Chem. Lab.) ROTH-Cöthen.

**W. C. Bray** und **G. M. J. Mackay**, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Jodid in Gegenwart von Chlorid, Bromid und freiem Jod*. Die schon von SAMMET (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **53**. 684; C. **1906**. I. 432) benutzte, aber nicht im einzelnen ausgearbeitete Methode beruht auf der Oxydation des Jodids in saurer Lsg. mittels  $\text{KMnO}_4$ , der Entfernung des ausgeschiedenen Jods durch  $\text{CCl}_4$  und seiner Titration mit Thiosulfat. Ist freies J vorhanden, so titriert man es in der ursprünglichen Lsg. und zieht seine Menge vom Gesamt-J ab. Die Möglichkeit dieser Best. in Ggw. von Chlorid und Bromid beruht darauf, daß die Rk.:



in verd. Lsgg. außerordentlich viel rascher verläuft, als die entsprechenden Rkk. des Bromids u. Chlorids. Ist Bromid vorhanden, so dürfen jedoch die Konzentrationen der S. und der Überschuß des  $\text{KMnO}_4$  nicht zu groß sein, da sonst merkliche Mengen Br frei werden.

Die Ausführung der Analyse gestaltet sich folgendermaßen: In einem Scheidetrichter (250 cem) gibt man zu der zu analysierenden Jodid-Lsg. 3—15 cem  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,20, in Ggw. von Bromid nicht über 5 cem) und 25—30 cem  $\text{CCl}_4$ . Das letztere muß durch Behandlung mit J und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dann mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und Waschen mit W. gereinigt sein. Dann gibt man  $\text{KMnO}_4$  zu, schüttelt, trennt u. wiederholt dies unter Zugabe frischer Portionen  $\text{CCl}_4$ , bis die wss. Schicht durch einen Tropfen  $\text{KMnO}_4$  rot gefärbt und die  $\text{CCl}_4$ -Schicht farblos ist. Das  $\text{CCl}_4$  läßt man in eine mit wenigen Tropfen Essigsäure angesäuerte 10<sup>0</sup>/<sub>10</sub>ig. KJ-Lsg. fließen, in der alsdann das freie J mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  titriert wird. Hat man zuerst einen größeren Überschuß an  $\text{KMnO}_4$  zugefügt, so daß die B. von Jodsäure oder freiem Br zu befürchten ist, so gibt man etwas schweflige S. zu u. behandelt in gleicher Weise mit  $\text{KMnO}_4$ . — Eine Anzahl von Beleganalysen zeigen, daß die Methode in Ggw. von Bromid, Chlorid und  $\text{CuSO}_4$  anwendbar ist, u. daß der größte Fehler weniger als 0,1<sup>0</sup>/<sub>10</sub> beträgt (bei Einstellung gegen reines, trockenes KJ. Bei Einstellung gegen Na-Oxalat oder  $\text{CuSO}_4$ -Lsg. aus elektrolytischem Cu waren die Fehler etwas größer). Die Titration mittels  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  läßt sich nicht durch direkte Best. des verbrauchten  $\text{KMnO}_4$  ersetzen, da keine vollständige Reduktion zum Manganosalz stattfindet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 1193—1204. Okt. [Juli] Boston. Massachusetts Inst. of Technol. Research. Lab. of physik. Chem.) PINNER.



**W. C. Bray**, *Eine Fehlerquelle bei Titrationen mit Permanganat. Vorläufige Mitteilung.* Der bei der direkten Titration von Jodid mit  $\text{KMnO}_4$  auftretende Fehler (vgl. vorst. Ref.) beruht wohl darauf, daß sich die Reduktion des  $\text{KMnO}_4$  in mehreren Stadien vollzieht, und daß die letzten Stadien der Rk. langsamer verlaufen, als das erste, welches das Verschwinden des Permanganats bedingt. Da für andere Titrationen mit  $\text{KMnO}_4$ , die gleichen Verhältnisse vorliegen, hat Vf. die Oxydation der Oxalsäure untersucht. Der Überschuß an Permanganat wurde gemessen, indem nach Erreichung des Endpunktes KJ zugegeben und das ausgeschiedene J titriert wurde. Es zeigte sich, daß bei kleinem Volumen, bei geringer Konzentration der S. und einer Temp. von 70—80° der Fehler sehr klein ist, in der Kälte und bei höherer Konzentration der S. dagegen nicht vernachlässigt werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 1204—7. Okt. [Juli] Boston.) PINNER.

**A. Stutzer und J. Söll**, *Die Bestimmung des Stickstoffs, der im Kalkstickstoff in Form von Cyanamid und Dicyandiamid enthalten ist.* Es wird nach CARO zunächst das Cyanamid mit ammoniakalischer Ag-Acetatlg. als Ag-Verb. gefällt und im Filtrat davon durch Zusatz von KOH das Dicyandiamid als Ag-Verb. abgeschieden; die Ndd. dienen zur N-Best. Zur Bereitung des wss. Auszuges werden 10 g Kalkstickstoff mit 400—450 cem W. im Halbliterkolben 2½ Stdn. geschüttelt; ein Teil des N bleibt hierbei ungel. Um den Gehalt an Dicyandiamid unmittelbar zu finden, werden 10 g Kalkstickstoff im Halbliterkolben mit 250 cem 94%ig. A. 1 Stde. geschüttelt. 100 cem des Filtrats werden mit ammoniakalischer Ag-Acetatlg. versetzt, von wenig Cyanamidsilber abfiltriert und das Dicyandiamidsilber mit KOH abgeschieden. Die Löslichkeit des Dicyandiamids bei 13° ist in Wasser 22,6 g in 1 l, in absolutem Alkohol 12,6 g in 1 l (vgl. Vf., Biochem. Ztschr. 25. 215; C. 1910. I. 2126). (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1873—74. 7. 10. [6.7.] Königsberg. Agrikulturchem. Inst. d. Univ.) RÜHLE.

**S. E. Linder**, *Analyse von ammoniakalischen Flüssigkeiten.* (Vgl. 46. Annual Report on Alkali etc. Works for the year 1909. Pag. 1519.) Der Vf. bespricht die Analyse der Ammoniakwasser, wie sie sich mit Rücksicht auf die letzten Arbeiten von W. FELD, MAYER und HEMPEL und H. G. COLMAN verändert hat. Er beschreibt Methoden zur Best. von freiem und gebundenem  $\text{NH}_3$ , von Kohlensäure, Chloriden, Schwefel (als Sulfat, Sulfid, Sulfit, Thiosulfat, Thiocyanat), Ferrocyamid und Blausäure. Einzelheiten vgl. im Original. (The Analyst 35. 461—64. Okt.) BLOCH.

**T. E. Wallis**, *Phosphorsäure und Ammoniumphosphat.* Auf Grund seiner Unterss. macht Vf. folgende Vorschläge: 1. Bei der offiziellen Prüfungsmethode der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  wird das jetzt verwendete Bleioxyd besser durch Magnesiumoxyd ersetzt. 2. Die Reinheit von Ammoniumphosphat kann schnell und sicher durch Glühen mit Magnesiumoxyd erkannt werden und diese Methode ist an Stelle des umständlicheren offiziellen Verf. der Fällung mit Magnesiamischung zu setzen. 3. Es läßt sich Diammoniumphosphat von der Reinheit der Pharmakopöe herstellen und es rötet blaues Lackmuspapier nicht, und diese Lackmusprobe sollte in die Pharmakopöe aufgenommen werden. (Pharmaceutical Journ. [4] 31. 137—38. 30.7.) HEIDUSCHKA.

**C. E. Carlson**, *Eine neue Methode zum leichten Nachweis und zur raschen Ausscheidung von Arsen und gewissen Metallsalzen aus Flüssigkeiten.* Die mit  $\text{H}_2\text{S}$  sich kolloidal ausscheidenden kleinen As-Mengen lösen sich in Ä. mit gelber Farbe u. scheiden sich in kurzer Zeit, namentlich auf Zusatz von A. oder  $\text{Chlf.}$ , in Flocken aus. Dieser Nachweis läßt noch 0,005 mg As erkennen. Für die quantitative Best. wird das mit  $\text{Chlf.}$ -Ä. „extrahierte“  $\text{As}_2\text{S}_3$  in  $\text{As}_2\text{O}_3$  übergeführt, mit  $\text{SO}_2$  reduziert

und mit J-Lsg. titriert. — HgS, PbS und CuS zeigen gegenüber den organischen Lösungsmitteln ein ähnliches Verhalten wie As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 243—62. 22/9. [7/8.] Lund.)  
GUGGENHEIM.

**J. Rodenburg**, *Über Manganbestimmung in Leitungswasser*. Man kocht 50 ccm W. einige Minuten mit 5 ccm 50%ig. HNO<sub>3</sub>, fügt etwas mehr AgNO<sub>3</sub> hinzu, als zur Ausfällung des anwesenden Cl erforderlich ist, setzt 10 ccm einer 10%ig. Ammoniumpersulfatlsg. hinzu, erhitzt zum Sieden, läßt erkalten und vergleicht die Farbe der Lsg. mit der einer aus 50 ccm destilliertem W. und einer bestimmten Menge Mn-NH<sub>4</sub>-Sulfat durch gleiche Behandlung gewonnenen Standardlg. (Chemisch Weekblad 7. 877—79. 8/10. Enschede.)  
HENLE.

**E. Voisenet**, *Über eine neue Farbenreaktion des Acroleins*. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 2. 214—15. 1/9. — C. 1910. II. 487.)  
DÜSTERBEHN.

**J. M. Pickel**, *Eine Schnellmethode zur Bestimmung von Rohfaser*. Das Abweichende der Methode liegt in der Art des Sammelns u. Auswaschens der Rohfaser. Die mit verd. S. behandelten Materialien — Vf. machte Kontrollverss. mit Erdnußschalen u. -mehl, Kleie, Reisspreu, Maiskolben u. Cocosnußfaser — werden von der sauren Fl. mittels eines in ein Becherglas von 600—800 ccm Inhalt eingeführten, der PUKALLSchen Zelle nachgebildeten Leinwandfilters, das mit der Wasserstrahlpumpe verbunden ist, befreit; das Filter verfertigt man sich aus Glastrichtern verschiedener Form mit etwas umgelegtem Rande durch Überspannen mit Leinwand, der man gegebenenfalls durch Auflegen einer gelochten Kupferplatte auf die Trichteröffnung mehr Halt geben kann. Ist die saure Fl. abgesogen, so spült man die Faser mit 50—75 ccm sd. W. wieder in das Becherglas, rührt tüchtig um, läßt absetzen, saugt ab und wiederholt diese Operation drei- bis viermal. Dann digeriert man die Faser mit der nötigen Menge verd. (1,25%ig.) Alkalis, wäscht frei davon und spült schließlich die Faser mit dest. W. in eine kleine Porzellanschale; das W. verdunstet man auf dem Wasserbade, der Rückstand wird getrocknet, gewogen, verascht und die Asche gewogen. Aus der Differenz beider Wägungen ergibt sich die Menge der Rohfaser. Die vom Vf. angeführten Analysenwerte zeigen untereinander keine bedeutenden Abweichungen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 280—81. Juni. [17/1.] Raleigh, N. C. North Carolina Dept. of Agriculture. Chem. Lab.)

HELLE.

**G. M. Mac Nider**, *Die Bestimmung von Rohfaser*. Vf. digeriert die auf ihren Rohfasergehalt zu untersuchenden Materialien mit 1,25%ig. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder 1,25%ig. NaOH in 600 ccm fassenden Bechergläsern von Jenaer Glas, in die mittels eines breiten Kautschukstopfens ein Rückflußkühler und eine Vorrichtung zum Durchsaugen eines Luftstromes während der Digestion eingesetzt sind. Das Sammeln der Faser geschieht auf einem Leinwandfilter, wie es zuerst von J. M. PICKEL (s. vorst. Ref.) beschrieben worden ist; Vf. verwendet jedoch Saugtrichter aus Kupferblech, die mit einer gelochten Platte versehen sind, über die die Leinwand gespannt wird. Um die Menge des zur Entfernung der Rohfaser vom Filter nötigen W. möglichst zu verringern, benutzt Vf. Trichter von höchstens 3,5 cm Durchmesser. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 281—82. Juni. [17/2.] Raleigh, N. C. Dept. of Agriculture. Feed and Micro-Chemical Lab.)  
HELLE.

**L. Derlin**, *Zur Untersuchung des Sirup. Rubi Idae*. Die zur Prüfung des Himbeersirups auf Reinheit im D.A.B. angegebene einzige Probe (Ausschüttlung mit Amylalkohol) reicht nicht aus. Es muß nach SPAETH (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.-u. Genußmittel 4. 920; C. 1901. II. 1239) der Gehalt an Asche und deren Alkalität

noch hinzugenommen werden. Für erstere kann als Mindestwert 0,15% und für letztere 1,8 ccm n. Säure verlangt werden. Außerdem empfiehlt sich Prüfung auf Metalle, besonders auf Eisen, ferner auf Farbstoffe nach SPAETH (l. c.). (Pharmaz. Ztg. 55. 828—29. 12/10.) RÜHLE.

**Berthold Bachrach**, *Verwertung der spezifischen Überempfindlichkeitsreaktion zur biologischen Eiweißdifferenzierung, mit besonderer Berücksichtigung forensischer Zwecke.* Die Überempfindlichkeitsrk. könnte forensisch verwertet werden für die Blutunters., Unters. von Fleischwaren u. sonstigen Nahrungsmitteln. Bei dieser Rk. sowohl, wie bei der Präcipitirnk. u. dem Komplementbindungsverf. handelt es sich lediglich um eine Eiweißdifferenzierungsmethode, nicht um ein Verf., das dem Blutnachweis dient. Man ist also, genau wie bei den bisherigen Verf. der forensischen Blutunters., gezwungen, erst mit den bekannten chemischen und physikalischen Verf. ( $H_2O_2$ , Guajac, Benzidinprobe, Nachweis der Häminkristalle, spektroskopische Unters.) nachzuweisen, ob überhaupt Blut vorliegt. Erst dann vermag die nachfolgende biologische Unters. den Nachweis der Herstammung des Blutes zu erweisen.

Um die Überempfindlichkeitsrk. für die forensische Blutdifferenzierung verwerten zu können, ist zunächst die Beschaffung des geeigneten Materiales zur Sensibilisierung der Tiere erforderlich. Als Extraktionsmittel für verdächtige Blutflecke eignet sich die 0,85%ig. NaCl-Lsg.; den Auszug prüft man vor seiner weiteren Verwendung durch die Kochprobe bei Ggw. von  $HNO_3$ , ob die Lsg. viel oder wenig Eiweiß enthält, am zweckmäßigsten unter gleichzeitiger Zuhilfenahme von Kochproben genau hergestellter Blutverdünnungen von bekannter Konzentration. Dadurch erfährt man, mit wieviel Blut, bezw. Serum die Versuchstiere in den einzelnen Fällen zu behandeln sind. Hierzu eignet sich die subcutane Injektion. Die Auswahl der Tiere ist für das Gelingen der Rk. sehr wichtig; es müssen sog. normale Tiere benutzt werden, die weder selbst, noch deren Mütter zu Überempfindlichkeitsrkk. bereits vorher benutzt worden waren. Die Reinjektion hat 3—4 Wochen nach der Sensibilisierung zu erfolgen; für erstere kommt ausschließlich inaktiviertes, auf 50—60° 1 Stde. lang erwärmtes Serum in Betracht, das vorher an einer Anzahl unvorbehandelter Tiere kontrolliert werden muß. Die Reinjektion erfolgt direkt in das Blut. Es folgt genaue Beobachtung der Tiere an der Hand der Uhr auf das Eintreten eines typischen Überempfindlichkeitshocks und die Sektion des zugrunde gegangenen Tieres.

Vf. kommt zu dem Schlusse, daß an Spezifität, an quantitativer Leistungsfähigkeit und an Eindeutigkeit der Rk. die Überempfindlichkeitsmethode als Mittel der biologischen Eiweißdifferenzierung nichts zu wünschen übrig läßt. Der gewichtigste Einwand gegen die Brauchbarkeit der Rk. ist der, welchen UHLENHUTH und HANDEL schon hervorhoben, daß sie zu fein sei. Nach den Verss. des Vfs. liegt bei 0,1 Milliontel ccm Menschenserum als sensibilisierende Dosis ungefähr die Grenze, bei der wir durch Reinjektion noch den beweisenden Symptomkomplex erzielen können. Die Frage der Anwendung der Überempfindlichkeitsrk. als Mittel der biologischen Eiweißdifferenzierung für praktisch-forensische Zwecke ist also noch nicht völlig spruchreif. (Vrtiljschr. f. ger. Med. u. öffentl. Sanitätswesen 40. 235—71. Okt. Marburg. Inst. f. Hyg. u. exper. Therap.) PROSKAUER.

**Walter H. Schultze**, *Weitere Mitteilungen über Oxydasereaktionen an Gewebsschnitten.* Eine Modifikation der Rk. besteht darin, daß beim Zusammenwirken einer 1%ig. Lsg. von  $\alpha$ -Naphthol und einer 1%ig. Lsg. von Dimethyl-p-phenylen-diamin bei O-Zutritt allmählich ein Indophenolblau gebildet wird; bei Zusatz eines Oxydationsmittels, z. B. Kaliumferrieyanid tritt sofort Bläuung ein (ZIEGLERs Bei-



träge d. Pathol. Anat. 1909. Nr. 45). Ebenso erfolgt sofortige Bläuung an denjenigen Stellen des Gewebes, wo O-übertragende Stoffe vorhanden sind. Als solche konnte Vf. die Granula der leukocyären Zellen u. einige Drüsengranula feststellen. Das Gemisch obiger Reagenzien muß zur Anstellung der Rk. frisch bereitet werden. In neuerer Zeit wendet Vf. das  $\beta$ -Naphtholnatrium (Mikrocidin MERCK) zusammen mit dem Chlorhydrat des Dimethyl-p-phenylendiamins in 2%ig. Lsgg. zu gleichen Teilen an; das Gemisch wird filtriert. Granula färben sich nach kurzer Zeit, besonders nach Hinundherschwenken intensiv grün, in Brunnenwasser geht die Farbe allmählich in ein Dunkelviolett-schwarz über. Gleiche Teile einer alkal.  $\alpha$ -Naphthollsg. und einer wss. p-Nitrosodimethylanilinlsg. (filtriertes Gemisch) färben die granulierten Zellen braunschwarz. Auch dieser Farbstoff ist haltbarer als die Blaufärbung gegenüber A. und SS. Vf. empfiehlt, die an 2. Stelle beschriebene (Mikrocidin-Dimethyl-p-phenylendiaminrk.) vorzugsweise anzuwenden. Bei richtiger Ausführung dieser Modifikation färbt sich Fett niemals. Die O-Übertragung findet in den granulierten Leukocyten und einzelnen Drüseneithelien statt; die sie vermittelnde Substanz ist an die Granula gebunden. Die Leukocytengranula sind die Träger der Oxydasen. (Münch. med. Wchschr. 57. 2171—73. 18/10. Braunschweig. Pathol. Inst. d. Herzogl. Krankenh.) PROSKAUER.

**Casimir Funk und Albert Niemann**, *Über die Filtration von Lab und Pepsin*. Es wurde versucht, die von HOLDERER (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 790; C. 1910. I. 1796) eingeführte Filtriermethode zur *Trennung von Lab und Pepsinferment* in verschiedenen Magensäften, Lab- und Pepsinpräparaten anzuwenden. Eine Trennung der Fermente gelang nicht. Die Fermentwrkgg. der Filtrate zeigten vielmehr eine vollständige Parallelität. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 263—72. 22/9. [9/8.] Berlin. Chem. Lab. d. Univ.-Kinderklinik.) GUGGENHEIM.

**L. Rosenthaler**, *Bemerkungen zur Halphenschen Reaktion*. Der Vf. hat untersucht, wieweit Alkohole überhaupt zur HALPHENSchen Rk. auf *Baumwollsamönl* notwendig sind, indem er den Amylalkohol durch andere Stoffe ersetzte. Das Reaktionsgemisch wurde  $\frac{1}{4}$  Stde. lang nach der RUPP'schen Modifikation (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 13. 74; C. 1907. I. 846) erhitzt. Verss. mit Methyl-, Äthyl-, Propyl- u. Isobutylalkohol, Amylenhydrat, Benzylalkohol, Santalol und Allylalkohol fielen positiv aus. Mit Glycerin trat die Rotfärbung erst nach einer halben Stunde ein. Wurde gar kein Alkohol zugesetzt, so wurde die Rk. nach  $\frac{3}{4}$  Stdn. bemerkt. Wahrscheinlich tritt in diesem Falle infolge der Verseifung durch den Einfluß der Feuchtigkeit des Öls oder des Glases Glycerin in Rk. Negativ verlief die Rk. mit Phytosterin, Hyponon, Aldehyden, alkoholfreiem Essigester, Benzol, Phenol, Nitrobenzol, Anilin und Eisessig. Verss., den S oder CS<sub>2</sub> durch andere S-haltige Körper zu ersetzen, waren ohne Erfolg. H<sub>2</sub>S ist bei der Rk. nicht beteiligt, da unter den Bedingungen bei der Einw. von S auf A. kein H<sub>2</sub>S entsteht. Die von KÜHN u. BENGEN (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 12. 149; C. 1906. II. 1022) zur Erklärung der HALPHENSchen Rk. aufgestellte Hypothese kann deshalb in der von ihnen gegebenen Form nicht zutreffen. (Ztschr. f. Unters. Nahrsgs.- u. Genußmittel 20. 453—54. 1/10. [13/7.] Pharmazeut. Inst. d. Univ. Straßburg i/E.) BLOCH.

**Noel C. Cassal und B. Henry Gerrans**, *Ein schnelles Verfahren zur Bestimmung von Cocosfett im Gemisch mit Butterfett*. Das Verf. beruht auf der Titration der unlöslichen, flüchtigen Fettsäuren. Es werden 3 g Fett mit alkoh. NaOH [10 g absol. A. u. 2 ccm NaOH (50 g in 100 ccm W.)] verseift, die Seife nach dem Vertreiben des A. in 50 ccm sd. W. gelöst, mit 10 ccm konz. HCl angesäuert und

danach 50 g wasserfreies, granuliertes  $\text{CaCl}_2$  zugefügt. Dann werden im Wasserdampfstrom bei  $141\text{--}146^\circ$  ( $\text{CaCl}_2$ -Bad) 500 ccm abdestilliert; die Dest. währt  $1\frac{1}{2}$  bis  $1\frac{3}{4}$  Stdn. Zwischen Kühler und Vorlage ist ein Papierfilter eingeschaltet, das die unl., flüchtigen SS. aufnimmt. Kühler und Filter werden zunächst mit k. W. nachgewaschen, dann in Methylalkohol gelöst und mit  $\frac{1}{10}$ -n. Baryt titriert. Als Normalzahl für Butter werden unter den Bedingungen des Verf. 16 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Baryt angenommen, für Cocosfett 66 ccm. Unter Zugrundelegung dieser Zahlen läßt sich aus den zur Titration verbrauchten ccm der Gehalt eines Gemisches an Cocosfett berechnen (vgl. SHREWSBURY und KNAPP, S. 1168). (Chem. News 102. 190—91. 14/10.) RÜHLE.

**Ragnar Berg**, *Über Wachsuntersuchung*. Das Xylolverf. des Vfs. zur Best. der VZ. hat sich bei der Nachprüfung durch BOHRISCH u. KÜRSCHNER mit einigen Abänderungen durchaus bewährt und verdient somit allgemeine Anwendung an Stelle des bisher gebrauchten, als falsch anerkannten Verf. und Berücksichtigung bei der Neubearbeitung des D. A. B. (Apoth.-Ztg. 25. 784—85. 8/10.) RÜHLE.

**J. Hertkorn**, *Beitrag zur Prüfung des Weinessigs*. Handelsüblicher Weinessig soll aus 20 Tln. Wein u. 80 Tln. Essiggut hergestellt sein u. die der verwendeten Weinmenge entsprechende Menge Weinextrakt besitzen. Nach der Menge des gefundenen Weinextraktes wird entschieden, ob ein Weinessig verfälscht ist oder nicht. Dieses Prüfungsverf. ist als völlig verfehlt zu bezeichnen, da unter gewissen ungünstigen Umständen aus dem sowohl bei der Schnell essigfabrikation als auch nach dem Orléansverfahren gewonnenen Weinessig der Weinextrakt teilweise oder ganz verschwinden kann. Es tritt dies ein, wenn der fertige alkoholfreie Weinessig noch kürzere oder längere Zeit besonders bei hohen Temp. (im Hochsommer) mit dem Essigbildner oder der Essigmutter in Berührung bleibt. Da ein anderes zuverlässiges Verf. zurzeit nicht vorhanden ist, so empfiehlt Vf. die Buchkontrolle im Zusammenhang mit der für den verwendeten A. bereits geübten Steuerkontrolle. (Chem.-Ztg. 34. 1090—91. 13/10. Berlin.) RÜHLE.

**Anastas K. Dambergis** und **Telemachos Komnenos**, *Über die amtliche Prüfung des in Griechenland eingeführten Chininum bihydrochloricum und der daselbe enthaltenden Dragées*. Reinheitsproben für Chininum bihydrochloricum, aufgestellt vom K. griechischen Sanitätskomitee. A. Chininum bihydrochloricum. Versetzen der wss. Lsg. (8 : 60) mit 1-n. NaOH bis zur alkal. Rk., 2 Stdn. stehen lassen mit 5 g kryst.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , abfiltrieren und Best. des Chinins nach KERNER (Pharm. Post 42. 277). 0,1 g Salz soll beim Veraschen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen. — B. Dragées von Chininum bihydrochloricum. 50 Stück werden gepulvert und mit 30 ccm Bzn. ausgezogen. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels dürfen nur 0,5 g Paraffin restieren. Lösen der paraffinfreien M. in 50 ccm W., Zusatz von 30 ccm NaOH (15%ig) und dreimaliges Ausschütteln mit je 50 ccm Ä. Nach dem Verdampfen des Ä. sollen mindestens 8 g Rückstand bleiben. (Pharm. Post 43. 789. 11/10.) GRIMME.

**R. Goerlich**, *Zur Santoninbestimmung in Cinablüten und -tinkturen*. Nach einer Besprechung der einschlägigen Literatur berichtet Vf. über seine Verss. zur Ausarbeitung einer genügend genauen Methode, die in jedem mittleren Apothekenlaboratorium ausführbar ist. Das Verf. von KATZ (Arch. der Pharm. 237. 249; C. 99. II. 323) weist einige Mängel auf, so daß KATZ einen Korrektionsfaktor angibt. Auf Grund seiner umfangreichen Arbeiten stellt Vf. folgende Bestimmungsmethode auf: Erschöpfen des betreffenden Materials mit 15%ig. A., Verdampfen

des Lösungsmittels, Auflösen in wenig 90%ig. A., Ausfällen der Harze durch sukzessiven Zusatz von sd. W., Klären des Filtrats durch neutrales Bleiacetat und Ausschütteln mit Chlf. Weitere Verarbeitung nach KATZ. (Apoth.-Ztg. 25. 801—4. 15/10. 812—14. 19/10. 823—26. 22/10. [Juli.] Leipzig. Wissenschaftlich-pharmazeutisch-chemisches Lab. der homöopath. Zentralapoth. Dr. WILMAR SCHWABE.) GRIMME.

**V. F. Herr**, *Über die Kondensation von Erdöl und seinen Destillaten mit Methylal und Schwefelsäure*. Der Vf. hat mehrfach beobachtet, daß einige nach der Formalinreaktion von NASTJUKOW erhaltene Erdölkondensationsprodd. l. sind und wandte daher zu seinen Verss. statt des Formalins als Kondensationsmittel das Methylal an, in welchem sich Petrolkohlenwasserstoffe lösen. Ferner hat er festgestellt, daß auch Acetaldehyd kondensiert, Benzaldehyd hingegen nicht. Demnach scheint es, daß sich nur fette Aldehyde mit Petrolkohlenwasserstoffen kondensieren. Bei Anwendung von Methylal spielt die Temp. eine bedeutende Rolle. Kühlt man, so erhält man weit geringere Ausbeuten und das Kondensationsprod. ist in Chlorbenzol l., während das ohne Kühlung gewonnene unl. ist.

Der Vf. gibt eine genaue Beschreibung einer Kondensation von Bakuer Spindelöl mit Methylal und  $H_2SO_4$ . Die Rk. verläuft analog der Formalinrk., nur scheint ihre Empfindlichkeit größer zu sein. Benzin reagiert mit Formalin nicht, während Methylal mit leichtem Bakuer Benzin (spez. Gew. 0,715) kondensiert. Mit einer Mischung von 0,05 Vol.-% Benzol und genau bei 50° übergehendem Benzin, das die Rk. absolut nicht zeigt, erhält man lebhaft kirschrote Färbung. Man kann also fünf Hundertstel Prozent aromatischer Substanz in einem Petrolkohlenwasserstoff nachweisen, was für die Reindarst. von Naphthenen und Hexamethylenen wichtig ist. Einige der erhaltenen Kondensationsprodd. wurden analysiert und weiter untersucht. Ein Prod. aus Maschinenöl wurde trocken destilliert; Naphthene wurden dabei nicht erhalten.

Der Vf. schlägt vor, die von NASTJUKOW eingeführte Bezeichnung „Formolitzahl“ dahin zu erweitern, daß dafür der Name „Kondensationszahl“ gesetzt wird. (Chem.-Ztg. 34. 893—94. 23/8. Chem. Lab. d. Kais. Russ. Techn. Ges. Baku.)

BLOCH.

**G. Popp**, *Über Bomben-, Erdspuren- und Instrumentenprüfung. Mitteilungen aus der kriminalistischen Praxis*. (Nach einem Vortrag auf der Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands zu Erfurt am 26/9. 1910.) Die Art der Sprengwrkg. und Verbrennungsreste des Sprengstoffs an am Explosionsherd gesammelten Gegenständen lassen einen Rückschluß auf die Art des Sprengstoffs zu; dies wird an einigen Beispielen erläutert. Die mikroskopisch-mineralogische Unters. von Erdspuren an Stiefeln und Kleidern Verdächtiger, zur Feststellung, ob sie am Tatort waren, durch Vergleich mit der Erde des Tatortes oder der zum Zwecke des Alibis genannten Örtlichkeit, schafft häufig Klärung. Auch hier werden einige Beispiele angeführt. Der Nachweis von Metallspuren auf der Angriffsfläche von Werkzeugen geschieht zunächst auf mikroskopischem Wege; danach sind die Spuren chemisch zu identifizieren durch mikrochemische Behandlung und Fixierung an der Stelle, wo sie haften. Beispiele. (Chem.-Ztg. 34. 1080—81. 11/10. Frankfurt a/M.) RÜHLE.

## Technische Chemie.

**Jos. Hoffmann**, *Über Ultramarin*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 20. 568; C. 1907. I. 1816.) Der Vf. gibt nachstehende Zusammenfassung: Das Auftreten der Blaufärbung bei Boraten ist an eine wechselnde Anzahl von 3—5, nach Umständen



auch mehr  $B_2O_3$ -Gruppen gebunden. Unterhalb dreier  $B_2O_3$ -Gruppen tritt niemals Ultramarinbildung ein. Das Vorhandensein von Sauerstoffverb. des Schwefels im *Borultramarin* spricht für einen Substitutionsvorgang des Sauerstoffs durch Schwefel im Borat, da diese Verb. auch dann auftreten, wenn es bei Luftabschluß hergestellt wird. W. ist bei der Synthese des Borultramars nicht nötig; seine Ggw. verzögert nur die Ultramarinbildung. Da die Blaufärbung erst beim Einführen der dritten  $B_2O_3$ -Gruppe erfolgt, so erscheint dies von besonderer Bedeutung; es wäre daher eine Substitution anzunehmen, falls man es mit einer Verb. zu tun hätte. Eine völlige Substitution von  $B_2O_3$  zu  $B_2S_3$  ist ausgeschlossen, da eingeführtes  $B_2S_3$  eine Rotfärbung erzielt. Der Umstand, daß die Blaufärbung bei bestimmt liquiden Schmelzen von verschiedener chemischer Beschaffenheit auftritt, würde nur für einen „Lösungsvorgang im allgemeinen“ sprechen.

Die Synthese, die Rkk. und das Verhalten der schwarzblauen Bor- u. blauen Aluminiumultramarine beim Erhitzen im Wasserstoffstromen stimmen mit der Annahme überein, daß  $S_2O_3^{--}$ -Ionen darin vorhanden sind. Die in den Lsgg. vorhandenen Sulfite, die durch den Luftsauerstoff gebildet sind oder dem Sauerstoff der Beschickung entstammen, dürften zur B. von Thiosulfaten nötig sein.

Ultramarine im allgemeinen, besonders Borultramarine, sind mit Sicherheit als homogene Körper aufzufassen. Die mkr. Unters. in Form dünnster Fäden des Borultramars läßt eine homogene Färbung erkennen, die bei starker Vergrößerung schwindet und eine farblose M., welche von Blasen durchzogen ist, die jeglicher Einschlüsse entbehren, zeigt. Wäre Ultramarin ein einheitlicher chemischer Körper, so dürfte der Wechsel der Komponenten, wie  $SiO_2$ ,  $B_2O_3$ ,  $P_2O_5$ , die ihn zusammensetzen können, nicht ohne weiteres anzunehmen sein. Lösungs- und Auskrystallisationsverss. mit dem im W. l. Borultramarin sprechen dafür, daß ein einheitliches chemisches Individuum nicht vorliege. Die Annahme, Ultramarin sei eine verd. feste Lsg., in welcher Dissoziationsprodd. von Thiosulfat, vielleicht Schwefel selbst, in feinsten Form bei molekularer Durchdringung mit  $Al_2O_3$ ,  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  oder Oxyden des Schwefels enthalten wären, erklärt einerseits die Homogenität des Ultramars, andererseits den Wechsel der Bestandteile, ohne daß die Farbe sich im wesentlichen ändert.

Folgender Vers. sei noch angeführt: Trägt man in entwässertes Phosphorsalz Natriumsulfid und  $P_2O_5$  ein, so kann bei einem bestimmten Verhältnis der Substanzen die Schmelze bei der Temp. eines gewöhnlichen Bunsenbrenners eine himmelblaue bis schwach indigoblaue Färbung erlangen, welche beim allmählichen Erkalten der Schmelze ständig lichter wird u. schließlich vollkommen verschwindet. Neuerliches Erhitzen zeigt die beobachtete Erscheinung nochmals, wiederholtes erzielt Farblosigkeit. Dieses Verhalten spricht für einen Dissoziationsvorgang, wobei irgendwelche färbende Zerfallsprodd. gebildet werden. Beim Abkühlen, das mit einer Entfärbung der Phosphatschmelze verbunden ist, dürfte die Dissoziation wieder zurückgedrängt werden. (Chem.-Ztg. 34. 821—23. [4/8.] Wien.) BLOCH.

K. Arndt, *Das Rosten verschiedener Eisensorten an feuchter Luft. II.* Die früher (Chem.-Ztg. 34. 425; C. 1910. I. 1944) angestellten Verss. an Rohren aus Gußeisen u. Flußeisen und an Mannesmannrohr sind durch die Analyse der damals benutzten 3 Eisensorten (vgl. Original), und durch neue, über 122 Tage ausge-

	Gußeisen	Flußeisen	Mannesmann
nach 3 Tagen . . . . .	39	42	80
„ 30 „ . . . . .	161	437	549
„ 70 „ . . . . .	286	731	870
„ 122 „ . . . . .	416	949	1132

dehnte Verss., deren Ausführung beschrieben wird, an Rohren gleichen Materials ergänzt und bestätigt worden. Die verbrauchten cem O zeigt umstehende Tabelle.

Die graphische Darst. des Rostvorganges (auf dem täglichen Verbrauch an O beruhend) zeigt auffällige Maxima und Minima, die wahrscheinlich auf Temperaturdifferenzen und damit verbundene Kondensation von W. auf dem Metall zurückgeführt werden dürfen, da nach SPENNRATH (Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbetrießes 74. 245) d. W. zum Rosten erforderlich ist. (Chem.-Ztg. 34. 1078—79. 11/10.)

RÜHLE.

**J. O. Arnold** und **A. A. Read**, *Die chemischen und mechanischen Beziehungen zwischen Eisen, Mangan und Kohlenstoff*. Vff. isolierten (durch elektrolytisches Lösen in verd. HCl) aus einer Reihe geglühter Stähle mit verschiedenen Mangangehalt (0,41—19,59%) und annähernd gleichem Kohlenstoffgehalt (ca. 0,9%) die Carbide. Mit steigendem Mangangehalt des Stahles steigt auch der Mangangehalt des *Eisencarbids* (in Stählen mit ca. 4—13% Mn ist der Mangangehalt des Carbids nahezu konstant, entsprechend der Formel  $3\text{Fe}_3\text{C}\cdot\text{Mn}_3\text{C}$  mit 22,98% Mn). Die an Mn reicheren Carbide sind dunkelgrau, leicht oxydierbar und im trockenen Zustand selbstentzündlich, die an Mn ärmeren silbergrau. — Die *colorimetrische Bestimmung des Kohlenstoffs* gibt sowohl in Manganstählen, als in den *manganhaltigen Eisencarbiden* im Vergleich zu dem durch Verbrennung ermittelten zu wenig Kohlenstoff. — Außerdem werden Bestst. der Zugfestigkeit und des Widerstandes gegen alternative Beanspruchungen u. mkr. Unterss. mitgeteilt. (Metallurgie 7. 554—58. 8/9.; Journal of the Iron and Steel Institute 1910. Mai.)

GROSCHUFF.

**A. Mac William** und **E. J. Barnes**, *Über einige physikalische Eigenschaften von 2%igem Chromstahl*. Vff. untersuchten die mechanischen (Fließgrenze, Festigkeit, Härte) und thermischen Eigenschaften (Erhitzungs- und Abkühlungskurven) u. die Struktur von Stählen mit 0,1—0,86% C u. 2% Cr. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Metallurgie 7. 542—48. 8/9.; Journal of the Iron and Steel Institute 1910. Mai.)

GROSCHUFF.

**Harold Moore**, *Über den kritischen Punkt  $A_2$  beim Chromstahl*. Die Lage des Umwandlungspunktes  $A_{c1}$  wird durch Zusatz von Cr zum Stahl allmählich gehoben. Bei 3 und mehr % Cr tritt unterhalb  $A_{c1}$  bei ungefähr 777° ein neuer Punkt auf, welcher mit dem *magnetischen Umwandlungspunkt* zusammenfällt und daher mit  $A_{c2}$  identisch ist; die Reihenfolge der Umwandlungspunkte hat sich also durch den Cr-Zusatz umgekehrt. Dadurch wird die Ansicht, daß das *Eisencarbid*,  $\text{Fe}_3\text{C}$ , in  $\beta$ -Eisen unl. ist, unterstützt. (Metallurgie 7. 548—51. 8/9.; Journal of the Iron and Steel Institute 1910. Mai. Woolwich Arsenal.)

GROSCHUFF.

**H. Wüstenfeld**, *Die Bedeutung der mineralischen Salze im Gärungsgewerbe*. Zusammenstellung der wichtigsten literarischen Arbeiten der letzten 12 Jahre auf dem Gebiete der Mineralsalzfrage in der Gärung unter Berücksichtigung älterer Arbeiten, so weit sie in den bedeutenderen Werken der Gärungsliteratur Erwähnung gefunden haben. Die Abhandlung besteht aus den Abschnitten: I. Bedeutung der mineralischen Nährstoffe für Hefewachstum und Gärung; II. Praktische Bedeutung der Salze im Großgärbetriebe; III. Bedeutung der Salze beim Mälzen und Maischen; IV. Einfluß auf die rein enzymatischen Vorgänge der Hefezelle; V. Die Salze in der Essiggärung; VI. Mineralische Zus. der Rohstoffe. (Wechschr. f. Brauerei 27. 361—63. 23/7. 377—79. 30/7. 391—93. 6/8. 405 bis 409. 13/8. 417—18. 20/8. 432—34. 27/8. 454—56. 3/9.; Dtsch. Essigind. 14. 275 bis 276. 23/9.)

PINNEN.

**Lucien Lévy**, *Über den Gebrauch von Harz (résinose) bei der Brennerei*. Der Zusatz geringer Mengen von Harz — 6 g pro hl — zur gärenden Maische bei der Vergärung von Melasse u. Rüben hemmt die Bakterienwrkg., ohne die schädlichen Nebenwrkgg. der Antiseptica zu zeigen. Das Harz tritt nicht als Antisepticum auf, es schädigt die Entw. der Bakterien nicht, sondern beschwert nur die einzelnen Zellen und reißt sie dadurch nieder. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 195—97. Sept.) PINNER.

**Otto Pankrath**, *Untersuchung über Lösung der stickstoffhaltigen Verbindungen des Malzes beim Maischen*. Vf. hat die bei der Eiweißrast durch die Wrkg. der Peptase in Lsg. gehenden Eiweißmengen bestimmt, indem er in kalt bereitetem Malzextrakt einerseits sofort, andererseits nach 1-stdg. Digestion bei 51° die M. des nicht koagulierbaren N bestimmte. Bei einem Auszuge aus hellem Malz wurden 21% abgebaut, d. h. blieben auch nach dem Aufkochen in Lsg. Bei Auszug aus dunklem Malz erreichte der Abbau nur 2,5%. (Die Zahlen beziehen sich natürlich nur auf das koagulierbare Eiweiß.) Um den Einfluß der Temperatur auf die Lösung des Eiweißes festzustellen, untersuchte Vf. den N-Gehalt von Extrakten, die bei 20°, 51° (Optimaltemp. der Peptasewrkg.) und 70° (Abmischtemp.) digeriert waren. Die Verss. wurden zum Teil mit Extrakten gemacht, die aus sortiertem Malzschrot (abgesiebttes Mehl und N-reichere Spelzen) gewonnen waren. Bei den ungekochten Würzen war der N-Gehalt am größten in den bei 51° digerierten, bei den gekochten erreichten die bei 70° gemischten den höchsten N-Wert. Bei den Spelzenextrakten zeigte sich auch in der ungekochten Würze ein Ansteigen des Eiweißgehaltes bis zur Höchsttemp. Sofortiges Einsetzen hoher Temperaturen (Infusionsverf.) wirkt etwas vermindert auf die gelösten N-Mengen, doch ist der Unterschied nur gering. Das Maischekochen wirkt ebenfalls vermindert auf den N-Gehalt der Würzen; da die Hauptmenge der koagulierbaren N-Verbb. schon bei Temp. unter 70° ausfällt, so ergeben sich fast dieselben Bilder für gekochte und ungekochte Würzen.

Die Ergebnisse der Verss. sind nicht unmittelbar auf die Praxis zu übertragen, da sie unter anderen Bedingungen vorgenommen sind (destilliertes W., Filtrieren der Würzen in der Kälte etc.). — Tabellen und Kurven, sowie App. vgl. Original. (Wehschr. f. Brauerei 27. 526—32. 15/10.) PINNER.

**K. Ziselsberger**, *Die neuen Gersten*. Die Unters. von 25 Gersten ergab: Tausendkorngewicht bei bayerischen Gersten 44,6 g, bei böhmischen 44,8 g, bei mährischen 44,2 g, bei slowakischen 38,8 g, bei ungarischen 37,3 g. Der Eiweißgehalt war 12,9, bzw. 10,9, 11,7, 11,5 und 12,5%, der Extraktgehalt 75,05, bzw. 77,35, 76,3, 75,6 u. 74,4%. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 473—75. 1/10. Nürnberg. Betriebslab. der LEDERER-Brauerei.) PINNER.

**Carles**, *Das Caramel, seine Reinheit, seine Anwendung und seine Verfälschungen*. Vf. bespricht die Verwendung des Caramels zum Färben von Wein etc. Aus Rohrzucker erhält man besseres Caramel als aus Glucose oder Melasse, das reinste nach der Methode von EHRlich (vgl. Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 746; C. 1909. II. 1168). Das käufliche Caramel enthält häufig Verfälschungen, besonders Soda, da durch die Alkaliwrkg. die Farbe verdunkelt wird. Durch Zufügen von etwas S. kann man diese Verfälschung leicht erkennen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 197—99. Sept.) PINNER.

**Meister**, *Zur Kenntnis des Holzöles*. Nach BROUGHTON (Vortrag auf dem VII. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie, London 1909) ist die Ge-



wichtszunahme des Holzöles ganz bedeutend geringer als bei dem Leinöl, bei Warmtrocknung aber übertrifft die prozentuale Gewichtszunahme des Holzöles die des Leinöles. Der von BROUGHTON hierbei benutzten LIVACHESchen Methode ist nach Vf. das Glastafelverf. weit überlegen. Man muß nur die Aufstriche möglichst dünn und gleichmäßig machen, am besten so, daß 0,6—0,7 mg auf das qcm kommen, u. recht dünne und große Glastafeln, etwa 100 qcm, wählen, dann erhält man sehr gut übereinstimmende Resultate. Besonders bei der Warmtrocknung müssen die Fehlerquellen, welche bei der LIVACHESchen Probe durch die Ggw. des Metallpulvers entstehen, das Resultat jedenfalls sehr ungünstig beeinflussen. Bei Benutzung des Glastafelverf. kam Vf. nun zu anderen Ergebnissen als BROUGHTON. Nach den ausgedehnten Verss. vom Vf. beträgt die Gewichtszunahme von Holzöl beim Trockenprozesse rund 14%, liegt also nur rund 3% unter der durchschnittlichen relativen Sauerstoffzahl des Leinöls. Holzöl-Dicköle und Firnisse verhalten sich ähnlich wie die Rohöle, besonders liegen bei ersteren die relativen Sauerstoffzahlen nicht viel unter denjenigen der unbehandelten Öle, verhalten sich also anders als die entsprechenden Leinöle. Bei der Warmtrocknung ist erklärlicherweise die Gewichtszunahme geringer, jedenfalls aber nicht höher als bei gleichbehandeltem Leinöl. Eigenartig ist das Verhalten des Holzöles, auch nach dem Trockenwerden durchgängig noch bedeutend an Gewicht zuzunehmen, wodurch es sich von dem Leinöl unterscheidet, bei welchem Festwerden und Gewichtsmaximum annähernd zusammenfallen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 150—54. Juli. Leipzig-Reudnitz. Lab. der Chem. Fabrik von Dr. F. WILHELMI.)

ROTH-Cöthen.

**E. Noelting**, *Zur Kenntnis der Auxochrome*. Der auxochrome Charakter der Aminogruppe wird durch Acylierung stark zurückgedrängt, mit Ausnahme der Substitution durch Sulfophenyl, bezw. -tolyl; die Gruppe  $\text{NH}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$  verhält sich dem OH ähnlich und ist ausgesprochen sauer. Auxochrome Wrkg. haben ferner die sauren Gruppen *Pikrylamin*,  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{NH}-$ , *Dinitrophenylamin*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2\text{NH}-$ , wahrscheinlich auch schon *Nitrophenylamin*,  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\cdot\text{NH}-$ , *Hydrocylamin*,  $-\text{NH}\cdot\text{OH}$ , und *Hydrazin*,  $-\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ ; letzteres ist ein stärkeres Auxochrom als  $\text{NH}_2$ . Durch Substitution wird der auxochrome Charakter nicht zerstört; die Sulfosäuren der 3 orange bis rot gefärbter Benzalnitrophenylhydrazine sind wahre Säurefarbstoffe und färben Wolle und Seide aus saurem Bad orange. Trinitrophenylhydrazin und Trinitrophenylphenylhydrazin sind intensiver gefärbt als Trinitroanilin, bezw. Trinitrodiphenylamin. Trinitrophenylphenylhydrazin- und Trinitrodiphenylaminsulfosäure sind Säurefarbstoffe. — Das Nitrosamin des Triäthylrhodamins färbt bläulichrot, das Hydrazin violett, ebenso das Hydrazin des symm. Diäthylrhodamins. Durch Einführung von Hydrazingruppen in das schwach gelb gefärbte Chromogen Anthrachinon entstehen stark gefärbte, den Aminoanthrachinonen ähnliche Verbb. Stabilisierung von Hydrazinfarbstoffen durch Alkylsubstitution oder Überführung der Hydrazingruppe in Hydrazone dürfte zu praktisch verwendbaren Farbstoffen führen. (Chem.-Ztg. 34. 1016—17. 24/9. Mülhausen i. E.)

HÖHN.

**W. Suida**, *Studien über die Ursachen der Färbung animalischer Fasern*. II. Mitteilung: *Das Farbstofffüllungsvermögen der vom Guanidin sich ableitenden Substanzen*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 50. 174; Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2131; C. 1907. I. 677; 1909. II. 2211.) Salzsäures *Guanidin* gibt in wss. Lsg. mit Pikrinsäure und Farbsäuren wl. krystallinische Ndd. und ist anscheinend ein gutes Reagens auf s. oder basische Farbstoffe, besonders wenn noch eine freie S., wie Essigsäure, zugegen ist. Alle rein basischen, nicht sulfurierten Farbstoffe werden nicht gefällt. Bei Aminosulfosäuren nimmt die Fällbarkeit mit Zunahme der Amino- und Sulfogruppen im allgemeinen ab. Oxyazofarbstoffe, sowie Pikrinsäure und

Alizarinrot werden mehr oder minder quantitativ gefällt; enthalten sie noch freie oder alkylierte Aminogruppen, so werden sie mit Zunahme derselben immer schlechter gefällt. Farbstoffe mit Hydroxyl- und Carboxyl- oder Sulfogruppen geben Fällungen, gleichgültig, ob sie noch Aminogruppen enthalten oder nicht. Die Verss. zeigen, welche wichtige Rolle bei der Fixation von sauren Farbstoffen durch basische Substanzen einerseits den Phenylhydroxylen, andererseits den aromatischen Aminogruppen zukommt; die Carboxyl-, und besonders die Sulfogruppen spielen viel untergeordnetere Rollen.

Die B. der Guanidin-Farbsäureverb. läßt sich durch vorherige Fällung des Guanidins mit Phosphorwolframsäure verhindern, analog dem färberischen Verhalten von mit Phosphorwolframsäure behandelter Wolle (l. c.). In W. l. Guanidinsalze geben mit Phosphorwolframsäure einen dicken, weißen Nd., unl. in sd. W., l. bei Zusatz von  $\text{NH}_3$  oder Ammoniumcarbonat. Der Nd. verändert sich beim Kochen mit Farbsäuren, die l. Guanidinsalze fällen, nicht, wird aber bei Zusatz von etwas  $\text{NH}_3$  oder  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  sofort gefärbt und krystallinisch. — Da die Phosphorwolframsäure die basischen Eiweißspaltungsprodd. fällt, diese aber zum Teil auch die im Guanidin enthaltene Gruppe  $\text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{N}$  enthalten, so sind es zweifellos diese Spaltungsprodd., bezw. ihre  $\text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{N}$ -Gruppen, die die Farbsäuren auch in den Eiweißkörpern binden.

Alle untersuchten offenen oder cyclischen Substanzen, welche die Gruppe  $:\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}:$  oder  $:\text{N}:\text{C}(\text{OH})\cdot\text{N}:$  enthalten, sind nicht imstande, mit Farbsäuren wl. oder unl. Verb. einzugehen; dagegen geben alle Guanidinderivate mit offener Kette, welche nicht durch saure Gruppen substituiert sind, und alle untersuchten cyclischen Verbb. mit einem nicht an O gebundenen C-Atom zwischen 2 N-Atomen in wss. Lsg. mit Farbsäuren wl., teils krystallinische, meist fast unl. Verbb. Weitgehend parallel mit der B. von wl. oder unl. Farbsäureverbb. ist die Fällbarkeit oder Nichtfällbarkeit der untersuchten Substanzen durch Phosphorwolframsäure. — *Dicyandiamid* wird durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt, *Dicyandiamidin* vollständig; wird die wss. Lsg. von Dicyandimid mit Phosphorwolframsäure, dann mit etwas  $\text{HCl}$  versetzt und erwärmt, so entsteht in dem Maße, als Dicyandiamidin gebildet wird, ein immer stärker werdender Nd. Phosphorwolframsäure ist demnach ein gutes Mittel zur Unterscheidung von Dicyandiamid und Guanylarnstoff. — *N-Glycyl-N-phenylglycinanhydrid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ , wurde neben etwas unl. Diphenyldiazipiperazin durch Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von Phenylglycin und Glykokoll auf  $140\text{--}150^\circ$  dargestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 381—90. 5/10. 12/8.)

HÖHN.

L. Radlberger, *Studien über Verbindungen von Farbsäuren mit verschiedenen organischen Basen*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 29. 937; C. 1908. II. 2001.) Als Basen mit der charakteristischen Gruppe  $\text{N}\cdot\text{C}\cdot\text{N}$ , die nach SUIDA (s. vorst. Ref.) an der B. von wl. oder unl. Verbb. mit Farbsäuren hervorragenden Anteil nimmt, wurden *Malonylguanidin*,  *$\alpha$ -Methylbenzimidazol*, *Biguanid* und *Acetoguanamin* auf ihr Verhalten gegen Orange II und Krystallponceau-Farbsäure untersucht. Malonylguanidin und  *$\alpha$ -Methylbenzimidazol* liefern mit Orange II zwl., mit Krystallponceausäure ll. Salze, dagegen sind Biguanid und Acetoguanamin zur B. von wl. Farbsäureverbb. besonders geeignet; Biguanid hat unter den bis jetzt untersuchten Basen das energischste Fällungsvermögen für Farbsäuren. Die Farbsalze krystallisieren aus den h. wss. Lsgg. der Komponenten (geringer Überschuß an Farbsäure) beim Abkühlen. — *Biguanidsulfat*,  $(\text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5)\cdot\text{H}_2\text{SO}_4$ , krystallisiert aus W. mit  $1\text{H}_2\text{O}$  zunächst in großen Tafeln, dann in feinen Nadeln. — *Verb.*  $\text{C}_{34}\text{H}_{31}\text{O}_8\text{N}_9\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_7\text{N}_5\cdot 2\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , aus Biguanid und Orange II S., krystallinisch. — Mit Krystallponceausäure gibt Biguanidsulfatlg. die *Verb.*  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{N}_{12}\text{S}_2$ , die auf 2 Mol.

Base 1 Mol. S. enthält. — Verb.  $C_{20}H_{10}O_4N_7S + 2H_2O$ , aus 1 Mol. Acetoguanamin und 1 Mol. Orange II. S., oranger Nd., swl. in k. W., nach dem Trocknen bei  $105^\circ$  sehr hygroskopisch. — Etwas leichter l. ist der rote Nd. aus essigsäurem Acetoguanamin und Krystallponceau-Farbsäure. (Ztschr. f. physiol. Ch. 68. 391 bis 394. 5/10. [12/8.] Wien. Lab. f. chem. Technol. organ. Stoffe an der Techn. Hochschule.) HÖHN.

**Hans Rupe**, *Chemische Untersuchung einiger Bronze- und Eisenfunde der La Tènezeit*. Der Vf. hat in Gemeinschaft mit **Krzyzankiewicz** Bronze- und Eisengegenstände aus den Gräbern des Tessins analysiert. Ca. 11% der untersuchten Bronzen haben gleichen Kupfer- (90%) u. Zinngehalt (10%). Die in kleiner Menge gefundenen Metalle Eisen u. Blei sind als Verunreinigungen des Cu zu betrachten. 5% der Funde enthalten 1,5% und weniger Zinn; wahrscheinlich sind dies nicht Bronzen, sondern Kupfergegenstände aus zinnhaltigem Kupfererz. Der Zinngehalt einer Fibel deutet darauf hin, daß das Stück nicht der prähistorischen, sondern der Römerzeit angehört. — Die mitgeteilten Analysen von Eisengegenständen lassen Schlüsse auf Herkunft, Alter und Technik dieser Eisen zu. Eisensorten mit hohem Phosphor- oder Schwefelgehalt stammen aus dem Gebiet der heutigen Schweiz, solche mit geringem P- und S-Gehalt sind wahrscheinlich aus Etrurien importiert. Die Ätzbilder prähistorischer Eisen machen es wahrscheinlich, daß das Eisen der La Tènezeit niemals vollkommen geschmolzen war. (Verhandl. d. Naturforschenden Gesellschaft in Basel 21. 40 S. [9/5.] Sep. vom Vf.) BUGGE.

**W. Allner**, *Neues von der trockenen Schwefelreinigung*. Nachdem für die Bewertung des Gases allein die Heizkraft maßgebend geworden ist, tritt das Bestreben hervor, den Luftzusatz zum Gase allmählich etwas höher zu wählen, um eine möglichst vollkommene Regeneration im Reinigerkasten zu erzielen. Verss. der Deutschen Continental-Gas-Gesellschaft haben gezeigt, daß man den theoretischen Luftzusatz bei Anwendung des neuen Reinigerschaltverf. geben kann. Es beruht darauf, daß die Reiniger regelmäßig umgeschaltet werden. Bei der Vorwärtsschaltung rücken die Kasten nach dem Gegenstromprinzip dem Gasstrom entgegen. Dabei dienen die ersten Kästen wesentlich der Aufnahme von  $H_2S$  unter gleichzeitiger teilweiser Regeneration durch den zugeführten Luftsauerstoff, während sich in den letzten Kästen nur die Regeneration vollzieht. Der Gehalt des Rohgases vor den Reinigern an  $H_2S$  ist bei englischer Kohle fast doppelt so groß als bei schlesischer. Man bestimmt den Sauerstoffgehalt des Rohgases vor der Luftzuführung, hinter dem Cyanwäscher, und ferner hinter dem Nachreiniger. Der Gehalt an Sauerstoff erhöht sich dabei nur unwesentlich. Hinter dem Nachreiniger ist das Gas stets vollkommen  $H_2S$ -frei. Der Druckverlust ist bei dieser Schaltungsweise relativ gering. Bei der Rückwärtsschaltung wird vermieden, daß eine geringe Menge  $H_2S$ , wie bei der Vorwärtsschaltung bis zum Nachreiniger gelangt; sie hat aber den Nachteil, daß die Sauerstoffaufnahme unvollständiger ist.

Eine Selbstentzündung der ausgetragenen Masse oder eine stärkere Erwärmung konnte nie beobachtet werden. Eine Reihe von Verss. wurden ferner zur Feststellung der Schwefelaufnahme in den einzelnen Schichten der Reinigungsmasse unternommen. Diese bestand aus holländischem, einer Mischung von holländischem und polnischem Raseneisenerz oder künstlichem Eisenoxyd. In allen Fällen war die prozentuale Menge des Schwefels in den zuerst vom Gasstrom getroffenen Schichten höher als in den folgenden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 53. 733—37. 6/8. Dessau.) BLOCH.



Angelo Mosso, *Chemische Analysen von Metallen minoischer Zeit aus Ausgrabungen von Kreta*. I. Analysen von Bleiprobe von Haghia Triada bei Phaestos (Proben 1—5) und von Knossos (Probe 6) in Kreta in %:

	Probe 1	2	3	4	5	6
Blei . . . . .	99,900	99,666	99,978	99,970	99,966	98,415
Eisen . . . . .	0,021	0,014	0,014	0,014	0,014	0,035
Kupfer . . . . .	0,012	0,020	0,008	0,016	0,020	0,046
Bleihydrocarbonat .	0,067	—	—	—	—	0,050
Zinn . . . . .	—	—	—	—	—	1,46

Das Blei wurde in minoischer Zeit viel verwandt (vgl. Vf., *Escursioni nel Mediterraneo e gliscavi di Creta*, 2. Auflage, S. 117). — II. Zinnkrankheiten. Daß auf der Insel Kreta, wo die Bronzeindustrie in hoher Blüte stand, bis jetzt kein Zinngegenstand gefunden wurde, führt Vf. auf die sogenannte Zinnpest zurück, wie überhaupt wohl durch diese das Sn befallende Krankheit zu erklären ist, daß Zinngegenstände so selten in archäologischen Sammlungen sind. — III. Elektron. Ein Goldstückchen war mit 20% Ag legiert; dies ist das sogenannte Elektron, von den Alten so wegen seiner hellgelben, an Bernstein erinnernden Farbe genannt. Noch im Bronzezeitalter findet man in Italien Schmuckgegenstände, in denen Gold mit verhältnismäßig viel Silber legiert ist. — IV. Silber und Gold. Beide Metalle treten gleichzeitig in Kreta in den ältesten Zeiten auf, ähnlich wie in Ägypten. Ein Silberstückchen war mit 20% Cu legiert. Silber erscheint in Kreta zugleich mit Kupfer. — V. Korund. Eine Scheibe, wahrscheinlich ein Instrument, um Steinwaffen zu schärfen, da es eine höhere Härte (8—9) als Quarz aufwies, enthielt in %: 55,4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 38,6 Eisenoxyd (zum größten Teil als Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 3,7 SiO<sub>2</sub>, 1,5 CaO, 0,54 MgO und 0,26 andere Substanzen, Verlust etc. Es handelt sich um einen unreinen Korund, wie er als Schmirgel im Handel ist. (*Atti R. Accad. dei Lincei*, Roma [5] 19. II. 225—28. 4/9.)\*

ROTH-Cöthen.

## Patente.

**Kl. 8m. Nr. 227648** vom 28/4. 1910. [25/10. 1910].

Rudolf Hömberg, Charlottenburg, und Karl Jörns, Berlin, *Verfahren zum Färben in Lösungen von Farbstoffen in Kohlenwasserstoffen, Tetrachlorkohlenstoff und ähnlichen in der chemischen Wäscherei verwandten Mitteln*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Erzielung einer geeigneten Farbstofflsg. zu den Mischungen der Lösungsmittel mit Alkoholen noch Ester oder auch solche Körper, die eine oder mehrere saure Gruppen, wie Oxygruppen, Nitrogruppen, Sulfosäuregruppen, enthalten, bezw. aromatische SS. hinzugefügt werden, wobei die Mischung zur Erzielung einer klaren Lsg. und eines gesteigerten Farbeffektes zweckmäßig erwärmt wird. Man erhält auf diese Weise vollständig klare Farbstofflsgg., die zum Färben geeignet sind.

**Kl. 12k. Nr. 227780** vom 19/4. 1910. [27/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 223027 vom 19/8. 1909; C. 1910. II. 346.)

**Deutsche Gold- und Silber-Scheide-Anstalt vorm. Rössler**, Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung von Cyannatrium*. Es hat sich als vorteilhaft herausgestellt, zur Beseitigung der Kohle das Ammoniak nicht gemischt mit Trimethylamin, sondern getrennt von diesem später einzuleiten, so daß also zuerst die Einw. von Trimethylamin auf geschmolzenes metallisches Natrium unter B. von freien

Kohlenstoff enthaltendem *Cyannatrium* und dann die Einw. von Ammoniak auf den ausgeschiedenen Kohlenstoff und noch vorhandenes oder neu hinzuzusetzendes metallisches Natrium stattfindet. Man kann so den Kohlenstoff glatt beseitigen u. die nötige Menge Ammoniak gut abmessen.

**Kl. 21g. Nr. 227787** vom 25/2. 1909. [27/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 226347 vom 7/1. 1909; C. 1910. II. 1258.)

**Siegfried Hilpert**, Grunewald b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung magnetisierbarer Materialien von gleichzeitiger geringer Leitfähigkeit für elektrische und magnetische Apparate*. Um die Leitfähigkeit der einfachen Ferrite noch herabzumindern, wird ihnen vor der Pressung noch ein zweites Ferrit mit einem anderen Oxyd beigemischt. Durch rasches Abkühlen nach dem Erhitzen wird die Permeabilität gesteigert.

**Kl. 21g. Nr. 227788** vom 12/5. 1909. [27/10. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 226347 vom 7/1. 1909; C. 1910. II. 1258.)

**Siegfried Hilpert**, Grunewald b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung magnetisierbarer Materialien von gleichzeitiger geringer Leitfähigkeit für elektrische und magnetische Apparate*. Zur Erhöhung der Permeabilität wird den gepulverten Ferriten vor der Pressung feinst gepulvertes Eisen oder Ferrum reductum zugesetzt.

**Kl. 22b. Nr. 227790** vom 28/8. 1909. [27/10. 1910].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Küpenfarbstoffs*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Indanthrenblau oder die gemäß Patent 216 891 (C. 1910. I. 216) aus Indanthrenblau erhaltliche Monosulfosäure mit Schwefelsäure von geringem Wassergehalt, zweckmäßig in Ggw. von Borsäure, auf unterhalb der Sulfierungstemp. des Indanthrenblaus liegende Temp. erhitzt. Der so hergestellte Farbstoff färbt Baumwolle in bedeutend grünlichigeren Tönen als Indanthrenblau. Es bildet ein blaues Pulver, in W., Alkalien, SS. und A. unl.; l. im Gegensatz zu Indanthrenblau in kochendem Eg. und Dichlorbenzol, wenn auch schwer, mit blauer, und in hochsiedenden Mitteln, wie Nitrobenzol, Chinolin, leicht mit grünlichblauer Farbe. Der Farbstoff küpt sich leichter als Indanthrenblau u. läßt sich auch aus kaltem Bade und mit geringen Mengen Natronlauge färben.

**Kl. 40a. Nr. 227622** vom 25/1. 1910. [25/10. 1910].

**Wilhelm Borchers und Günzel von Rauschenplat**, Aachen, *Verfahren zum Raffinieren des Rohkupfers durch oxydierendes Verschmelzen mit Sauerstoff abgebenden und verschlackend wirkenden Oxyden und Vereinigungsprodukten derselben, beispielsweise Kupferoxydul, Kupferoxyd, Eisenoxyd, Kupferferriten, Kieselsäure, Kupfersilicaten*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man im Gegensatz zu der bisherigen Arbeitsweise, diese in geringen Mengen ganz oder teilweise aus dem Rohkupfer während des raffinierenden Schmelzens zu erzeugen, große Mengen solcher Oxyde und Verbb. aus Zwischen- oder Nebenerzeugnissen des Kupferhüttenbetriebes (z. B. aus Kupferstein durch oxydierendes Rösten) herstellt u. am besten durch elektrische Erhitzung schmilzt und auf möglichst hohe Temp. bringt und das Rohkupfer in geschmolzenem Zustande zuerst mit unreineren und kiesel-säurehaltigen Schlacken, dann mit reineren, noch viel Kupfer- und Eisenoxyd enthaltenden Schlacken mit möglichst großen, aber öfters wechselnden Oberflächen in Berührung bringt.