

Chemisches Zentralblatt.

1910 Band II.

Nr. 5.

3. August.

Apparate.

Erhard Glaser, *Thermometer als Thermoregulatoren*. Vf. beschreibt eine Vorrichtung, bei welcher bei einer bestimmten Temp. die Hg-Säule den Stromkreis schließt und dadurch die Gaszufuhr absperrt. Näheres vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **23**. 5—9. [19/10.] 1909. Wien. Chem. Lab. des K. K. Militär-sanitätskomitees.)
RONA.

C. A. Jacobson und S. C. Dinsmore, *Ein verbesserter Heber*. Der in Fig. 4 dargestellte Heber, der hauptsächlich zum Abhebern von nicht mischbaren Fl. dient, besteht aus einer Pipette, deren Kugel *C* 5 ccm faßt und in die das aus dickem Rohr mit 3 mm-Bohrung bestehende Stück *A* einmündet. Das Rohr *A* wird in dem Kolben durch einen Kork mit seitlicher Rinne festgehalten, jedoch so, daß es auf- und abwärts verschoben werden kann. Beim Gebrauche drückt man den Gummiball *D* zusammen, schließt den Quetschhahn *E* und saugt durch langsames Nachlassen des Druckes die Fl. nach *B*, so daß beim Öffnen von *E* die Heberwrkg. eintritt. Der App. kann auch benutzt werden, um langsam filtrierende Fl. auf das Filter tropfen zu lassen; man muß alsdann die Öffnung von *E* regulieren. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 810—11. Juni. Reno. Nevada Agricult. Exp. Stat.)
PINNER.

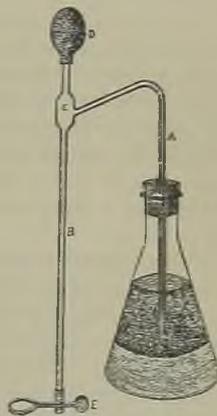


Fig. 4.

W. Alexandrow, *Eine Bürette ohne Glashahn und ohne Kautschukverbindung*. Die Bürette besitzt unten eine ausgezogene Spitze, oben ein umgebogenes Glasrohr (Spazierstockform). Über das Glasrohr ist ein Kautschukschlauch mit Hahn gezogen; der Schlauch endet in ein Glasrohr mit feiner Öffnung (0,5 mm). Dadurch dringt bei geöffnetem Hahn die Luft so langsam ein, daß die Fl. in Tropfen austritt u. eine genaue Titration möglich ist. Die Bürette wird durch Ansaugen gefüllt. Bezugsquelle PAUL ALTMANN, Berlin. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 436—37. 24/5. Kasan. Pulverfabrik Pryoxil.)
W. A. ROTH-Greifswald.

L. Kann, *Apparat zur Bestimmung der Konstanten elektrischer Schwingungskreise (wie der Frequenz, Dämpfung etc.) mittels Nullmethoden*. Die Arbeit enthält neben rein physikalischem die Beschreibung eines hübschen App., der zu Demonstrationen und Messungen auf dem Gebiet der Elektrizität u. Wärme dienen kann. Zwei gleich große, versilberte und schwach evakuierte Kugeln enthalten je zwei möglichst abgegliche Hitzdrähte und sind durch eine Capillare verbunden. In dieser bewegt sich als Index ein Alkoholtropfen. Die Capillaren sind außerdem durch ein Rohr mit Schwanzhahn verbunden, das zum Evakuieren, zum Druck-

ausgleich etc. dient. Der Index kann projiziert werden. (Physikal. Ztschr. 11. 503—7. 1/6. [24/2.] Berlin. Lab. der Gesellschaft für drahtlose Telegraphie.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. Thiele, *Ein einfacher Regulierwiderstand für hohe Belastung.* Als Widerstand für große Stromstärken benutzt der Vf. seit Jahren einen Holzbottich, der mit Bleielektroden u. fließendem Leitungswasser als Widerstandsmaterial beschickt ist. Durch Regulierung des Wasserstandes und der Strömungsgeschwindigkeit, die ihrerseits die Temp. bestimmt, kann man die Stromstärke in sehr weiten Grenzen regeln. Zur Unterbrechung des Stromes dient eine einfache Vorrichtung, die die rasche Entleerung des Kastens ermöglicht. Der im Institut des Vfs. benutzte Widerstand wird hauptsächlich zum Betriebe eines Lichtbogenofens, und zwar mit 200 Ampère (Wechselstrom) verwendet, doch hat er sich auch für Gleichstrom bewährt. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 442—44. 15/6. [3/5.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

Paul Jégou, *Ein sehr empfindlicher elektrolytischer Detektor, der ohne elektromotorische Hilfskraft funktioniert.* Die beiden Elektroden der elektrolytischen Detektoren bestehen meist aus Platin und erfordern die Anwendung einer geeigneten elektromotorischen Kraft. Man kann als „inaktive“ Elektrode ein anderes Metall wählen, das von dem angewandten Elektrolyten nicht oder nur wenig angegriffen wird. Mit Blei ist die Empfindlichkeit weniger groß als bei den gewöhnlichen Detektoren. Dagegen wurden gute Resultate erhalten mit einem Amalgam aus reinem Hg und reinem Sn; als Elektrolyt dient mit H_2SO_4 angesäuertes W., in das die „aktive“ Spitze hineintaucht. Die Empfindlichkeit ändert sich mit der Zeit nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1307—8. [23/5.*])

BUGGE.

Max Bamberger, *Ein neuer Apparat zur Darstellung flüssiger und fester Luft etc. für Demonstrationszwecke.* Der von P. Heylandt konstruierte Apparat gestattet in kurzer Zeit die Darst. fl. Luft in für Unterrichtszwecke etc. ausreichenden Quantitäten. Er besteht in der Hauptsache aus zwei übereinander angeordneten Kühlern aus dünnen Kupferröhren. Das in dem oberen, glockenförmigen Teil, dem Vorkühler, befindliche Rohrsystem wird mit einer Kältemischung aus CO_2 + A. oder kryst. $CaCl_2$ + Eis umgeben; der darunter befindliche zweite Kühler, der eigentliche Verflüssigungsapp., besteht aus 2 je 5 m langen, engen, dünnwandigen Kupferrohren, die in vielen eng umeinander liegenden, zu einem cylindrischen Körper geformten Windungen im unteren Ende sich wieder vereinigen. Letzteres Röhrensystem ragt in den Hals eines durch hermetische Kautschukdichtung angeschlossenen Dewargefäßes hinein. Der App. wird an eine mit 5 cbm möglichst CO_2 -freier, unter 120 Atmosphären Druck stehender Luft gefüllte Stahlflasche angeschraubt. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 13. 137—38. 1/6. [7/5.*])

HÖHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. Vosmaer, *Einiges über das periodische System.* Unter Bezugnahme auf die Veröffentlichung von SCHERINGA (S. 54) weist Vf. darauf hin, daß das periodische System von MENDELEJEV viele, insbesondere physikalische Eigenschaften der Elemente unerklärt läßt. (Chemisch Weekblad 7. 483—84. 28/5. de Bilt.) HENLE.

Newman Howard, *Das Atomgewicht eine strenge Funktion der Zahlenfaktoren, welche für die möglichen Arten der regelmäßigen Massenverteilung im Raum charakteristisch sind.* Weitere Zahlenspekulation zu der (Chem. News 101. 181; C. 1910.

I. 1947) referierten Arbeit, die sich aber jeder Wiedergabe entziehen. (Chem. News 101. 205. 6/5. 265. 10/6.) W. A. ROTH-Greifswald.

John Waddell, *Die Aufstellung komplizierter chemischer Gleichungen*. Der Vf. zeigt, wie man kompliziertere chemische Rkk. zerlegen kann und so die komplizierteren stöchiometrischen Gleichungen aus einfacheren aufbauen. (Chem. News 101. 253—54. 3/6. Kingston. Canada. Bergakad.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Fontein, *Gleichgewichte in ternären und quaternären Systemen, wobei zwei flüssige Schichten auftreten können*. (Auszug aus der Diss. [Unters. über die Abscheidung von Fuselöl aus alkoh. Fl.] Delft 1909.) I. und II. Die Systeme Amylalkohol-Äthylalkohol-Wasser und Amylalkohol-Methylalkohol-Wasser. Vf. studierte die im Entmischungsgebiet zwischen den beiden fl. Schichten vorhandenen Gleichgewichte nach der Methode von ALEXEJEV (Ann. der Physik [3] 28. 306 [1886]) und konstruierte die Binodalurven (Linien, welche die Zus. der im Entmischungsgebiet auftretenden fl. Schichten angeben) für 0 und 28° (bei A. auch für 15,5 und 150°). Die Mischbarkeit von Amylalkohol (im folgenden Am. abgekürzt) und W. wird durch den Zusatz von A., resp. Methylalkohol (Me. abgekürzt) gefördert. A. löst sich mehr in der amyalkoh. Schicht als in der wss., Me. mehr in der wss. Konjugierte Lsgg. von Am. und W. ohne Zusatz bei 0° obere Schicht 91,1% Am., untere 3,95% Am.; bei 15,5° obere 90,7% Am., untere 2,7% Am.; bei 28° obere 90,2% Am., untere 2,3% Am. Kritische Lsg. bei Zusatz von A. für 15,5° 20% Am., 27% A., 53% W.; für 28° 20% Am., 25% A., 55% W.; bei Zusatz von Me. für 28° 23% Am., 25% Me., 47% W.

Weiter arbeitete Vf. einige Methoden zur *indirekten Analyse von Gemischen aus Amylalkohol, Äthylalkohol, Wasser* aus. Man wägt die zu untersuchende Schicht (z. B. die an Am. reichere), fügt eine bestimmte Menge der Komponente, welche sich mit der Schicht nicht mischt (W.), zu und bestimmt die Temp., bei welcher sich beide Phasen mischen; darauf zeichnet man in dem bekannten Koordinatendreieck (für W.-A.-Am.) die Binodallinie für die Temp., bei der man die Schicht entnahm, sowie die Linie der geometrischen Örter aller Gemische, welche aus den dieser Binodalurven angehörenden Fl. durch den Zusatz (W.) entstehen können, und die Binodalurven für die gefundenen Mischtemp. Der Schnittpunkt der letzteren mit der Kurve der geometrischen Örter gibt die Zus. von Schicht + Zusatz der nicht mischbaren Komponente an. Die Gerade durch diesen Schnittpunkt und den Punkt für reines W. schneidet die erste Binodalurven in dem gesuchten Punkt (Zus. der Schicht). Das für diese Konstruktion erforderliche Stück der Binodallinie der Mischtemp. entnimmt man aus Hilfsdiagrammen, in denen die Mischtemp. in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt ist. — Ferner läßt sich die indirekte Analyse der Schichten ausführen unter Benutzung von Diagrammen, in denen die *Dichte* in der Abhängigkeit von dem Wassergehalt oder (falls die Zus. der einen der beiden zusammengehörigen Schichten schon bekannt ist) der *Verteilungskoeffizient* von Äthylalkohol in der Abhängigkeit von seiner Menge dargestellt ist (vgl. Tabellen und Diagramme des Originals).

III. *System Amylalkohol-Kochsalz-Wasser*. Vf. bestimmte die Gleichgewichte bei 28°. Durch Zusatz von NaCl wird die Mischungslücke bei den Gemischen von Am. und W. verbreitert. Zus. bei 28° und Sättigung an NaCl obere Schicht 95,45% Am. und 0,05% NaCl, untere 0,22% Am. und 26,36% NaCl. Die Best. des NaCl geschah durch Eindampfen zur Trockne, die der übrigen Stoffe bei der oberen Schicht durch Best. der D., bei der unteren durch Synthese.

IV. *System Amylalkohol-Äthylalkohol-Wasser-Kochsalz*. Vf. bestimmte die Gleichgewichte bei 28°. Die Gleichgewichte werden am besten in einem Tetraeder,

dessen Eckpunkte Am., A., W. und NaCl bedeuten, dargestellt. Die Binodalkurve des ternären Systems Amylalkohol-Äthylalkohol-Wasser erweitert sich im quaternären System zu einer Binodalfläche, bis sie sich mit der Sättigungsfläche von NaCl schneidet. Quaternärer kritischer Lösungspunkt bei 28° und Sättigung an NaCl ungefähr 10% Am., 32,5% A., 11% NaCl, 46,5% W. Die Analyse der Lsg. geschah, indem einerseits NaCl bestimmt und andererseits die beiden Alkohole quantitativ abdestilliert und ihre Menge im Destillat indirekt nach der Dichtemethode (vgl. I.) ermittelt wurde. — Bei Erniedrigung der Temp. dehnt sich im quaternären System das Entmischungsgebiet im allgemeinen aus und nimmt die Löslichkeit für NaCl ab. (Ztschr. f. physik. Ch. **73**. 212—51. 31/5. [16/3.] Delft.)

GROSCHUFF.

Harry Medforth Dawson, *Volumenänderungen bei der Bildung verdünnter Lösungen*. Unter der bisher allgemein gemachten, allerdings wenig wahrscheinlichen Annahme, daß nämlich die bei der B. einer Lsg. auftretende Volumenänderung allein die zu lösende Substanz betrifft, wurde das *molekulare Lösungsvolumen des Jods* bei 18° in einer Reihe *organischer Fl.* bestimmt. Dieses erwies sich bei den untersuchten verd. Lsgg. als unabhängig von der Konzentration und betrug im Maximum in Nitrobenzol 67,2 cem, im Minimum in Äthyläther 50,5 cem für ein Gramm Jod. Vergleicht man diese Werte mit dem auf 18° extrapolierten Molvolumen des fl. Jods, 58,5 cem, so sieht man, daß sowohl Dilatation wie auch Kontraktion eintritt; die maximale Differenz beträgt 16,7 cem oder 28,5% des Molvolumens des fl. Jods. Ähnliche Resultate erhält man für das *molekulare Lösungsvolumen des Naphthalins*; hier beträgt das Maximum in Äthylbromid 125,5 cem, das Minimum in Ä. 112,9 cem, das auf 18° extrapolierte Molvolumen des fl. Naphthalins 123,5 cem u. die maximale Differenz 12,6 cem oder 10,2%. Ein Parallelismus zwischen den beiden Versuchsreihen ergibt sich nicht; denn die Reihenfolge der nach der Größe des Lösungsvolumens der gel. Substanz geordneten Lösungsmittel ist in beiden Fällen ganz verschieden mit der Ausnahme, daß Ä. beide Male an letzter, Nitrobenzol einmal an erster, das andere Mal an zweiter Stelle steht, und ferner lassen auch die Differenzen oder Quotienten der Lösungsvolumina für dasselbe Lösungsmittel keine Gesetzmäßigkeit erkennen. Man wird daher annehmen müssen, daß in jedem Lösungsmittel die Volumenänderungen durch Kräfte verursacht werden, die ihrer Größe nach durch die Natur der gel. Substanz bestimmt sind, was mit der Annahme chemischer Kräfte, die eine Vereinigung von gel. Substanz und Lösungsmittel herbeiführen, gleichbedeutend ist.

Eine Zusammenstellung der von WALDEN (Ztschr. f. physik. Ch. **66**. 385; C. **1909**. II. 90), TRAUBE (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 289; C. **1910**. I. 400) u. WINTHER (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 685; C. **1908**. I. 97) ermittelten Werte des Binnendruckes der angewandten Lösungsmittel, die trotz erheblicher Differenzen in den einzelnen Werten doch parallel laufen, mit den molekularen Lösungsvolumen des Jods, Naphthalins und Weinsäureäthylesters (PATTERSON, Journ. Chem. Soc. London **79**. 447; C. **1901**. I. 1000), ergibt, daß zwischen Binnendruck des Lösungsmittels und dem molekularen Lösungsvolumen der gel. Substanz kein Zusammenhang besteht, womit WALDENS (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 385; C. **1907**. II. 507) Annahme eines Zusammenhangs zwischen letzterem und dem Kovolumen des Lösungsmittels widerlegt ist. Will man aber die bei der B. der Lsg. auftretende Volumenänderung allein einer durch Änderung des Binnendruckes bedingten Volumenänderung des Lösungsmittels zuschreiben, so würde bei mehr als der Hälfte der angewandten Lösungsmittel das Auflösen von Jod oder Naphthalin eine Änderung des Binnendruckes in entgegengesetzter Richtung, in den anderen Fällen gleichsinnige Änderung in erheblich verschiedenem Maße bewirken; das sind Feststellungen, die die gemachte Voraussetzung nicht als annehmbar erscheinen lassen. Ebenso wenig

gelingt es, einen Zusammenhang zwischen Kompressibilität und Volumenänderung beim Auflösen zu finden oder eine theoretische Erklärung der Erscheinungen mit Hilfe der molekularen Wirkungssphären zu geben.

Für diese Unters. wurden pyknometrische Bestst. der DD. der Lösungsmittel und der Lsgg. ausgeführt; erstere seien hier wiedergegeben: D.¹⁵ von Nitrobenzol: 1,2054; Essigsäuremethylester: 0,93508; Tetrachlorkohlenstoff: 1,596; Phenylacetnitril: 1,01812; Essigsäureäthylester: 0,902; Chlorbenzol: 1,108; Heptan: 0,733; Äthylenbromid: 2,18379; Toluol: 0,8677; Methylalkohol: 0,798; Schwefelkohlenstoff: 1,26618; Äthylalkohol: 0,7925; Pyridin: 0,971; Äthyljodid: 1,939355; Äthyläther: 0,716; die Reihenfolge der Lösungsmittel ist bestimmt durch das abnehmende Molvolumen des Jods in ihnen. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1041—56. Mai. Leeds. Univ. Physical. Chemistry Lab.)

FRANZ.

P. von Weimarn. *Die Hauptgrundlagen der Theorie der Dispersionsmethoden zur Darstellung disperser Systeme.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 214; C. 1910. I. 1909 u. f.) Vf. betrachtet hauptsächlich die Vorgänge der Peptisation. Nach seiner Auffassung tritt die Peptisation eines dispersen festen Stoffes durch ein Lösungsmittel jedesmal dann ein, wenn die Intensität der Lösungskräfte einen bestimmten Betrag erreicht, bei dem die Umkrystallisationsgeschwindigkeit noch sehr gering ist. Dabei müssen die Krystallkörner der festen Phase so klein sein, daß deren physikalische und chemische Eigenschaften von den Dimensionen dieser Körner abhängen. — Vf. unterscheidet *einfache und zusammengesetzte Peptisation*, und zwar auf Grund folgender Überlegungen: Ein disperser Krystall K (Fig. 5), der sich in einer schwach übersättigten Lsg. befindet, gleicht einem System zweier teilweise mischbarer Fl. Nämlich die Oberflächenschicht Δ des Krystalls, die eine gesättigte Lsg. des Lösungsmittels in der Krystallsubstanz darstellt, betrachtet Vf. als eine stark komprimierte Fl. Diese Schicht befindet sich in einem dynamischen Gleichgewicht mit der sie umgebenden, aber mit ihr nicht mischbaren Flüssigkeitsschicht δ , die eine gesättigte Lsg. der Krystallsubstanz in dem Dispersionsmittel darstellt. Hieraus folgt sofort, daß die D. und auch andere physikalische Eigenschaften der dispersen Krystalle von den physikalischen Eigenschaften des Dispersionsmittels abhängig sein müssen, daß mit anderen Worten ultramikroskopische Teilchen andere Eigenschaften als mikroskopische aufweisen werden. — Wird das Lösungsvermögen des Dispersionsmittels durch Zusatz eines dritten Stoffes, des Peptisators, erhöht, so werden die dispersen Krystalle allmählich aufgelöst, und falls deren Auflösungs geschwindigkeit bedeutend größere Werte als die entsprechende Umkrystallisationsgeschwindigkeit erreicht, wird dann auch der Dispersitätsgrad der Krystalle zunehmen; sie werden peptisiert. Dies ist der Fall der *einfachen Peptisation*.

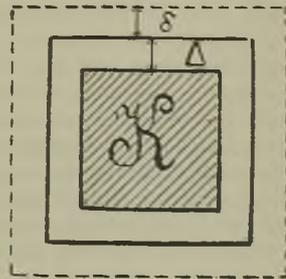
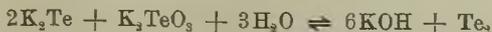


Fig. 5.

Als Beispiele dieser einfachen Peptisation führt Vf. folgende Fälle an: Man erhält *kolloide Tellurlsgg.* durch Eingießen einer in h. konz. Kalilauge gesättigten Tellurlsg. in eine große Wassermenge. Es findet dann die Rk.:



statt, und je nach der ursprünglichen Tellurkonzentration erhält man feinere oder gröbere Tellursuspensionen. Der Dispersitätsgrad dieser Suspensionen steigt mit

der Zeit, da durch Ggw. des K_2TeO_3 die Löslichkeit des Te im W. erhöht wird, und man erhält kolloide Tellurlsgg. und zuletzt molekular-disperse Lsgg.

Analog ist der Mechanismus der B. *kolloider Phosphorlsgg.* beim Eingießen einer alkoh. Phosphorlsg. in eine große Menge k. W. Der Übergang der anfänglich grobdispersen Phosphorsuspension in ein Sol dauert 3—4 Tage.

Die durch Zusatz eines Peptisators erzielte Löslichkeitserhöhung kann auch durch Temperaturerhöhung erreicht werden. Ein Beispiel hierfür bieten *Lsgg. des Schwefels* in 99,8%ig. A. Wird ein Probierröhrchen mit einer derartigen 0,02%ig. Schwefellsg. durch fl. Luft schnell abgekühlt, dann erstarrt die Lsg. zu einem vollkommen durchsichtigen Glase. Beim Eintauchen dieses Probierröhrchens in absol. A. von Zimmertemp. beobachtet man zuerst das Auftreten einer immer stärker werdenden Opaleszenz, die bei fortschreitender Erwärmung der Lsg. wieder allmählich abnimmt.

Anders verhält sich die Sache, falls zu einer Suspension ein dritter II. Stoff oder kolloidlöslicher Stoff zugesetzt wird, der sich in der Oberflächenschicht Δ auflöst, sonst aber die Löslichkeit der dispersen Krystalle nicht beeinflusst. Auch in diesem Falle wird eine Peptisation der betreffenden Krystalle stattfinden, da hierdurch die Intensität der Lösungskräfte in der Oberflächenschicht Δ erhöht wird. Dies ist der Fall einer *zusammengesetzten Peptisation*, deren Beispiel die Darst. *kolloider BaSO₄-Lsgg.* bietet. Zu dem Zwecke vermischt Vf. miteinander zwei Tropfen gesättigter Lsgg. von $MnSO_4$ und $Ba(CNS)_2$, setzt ihnen 3 ccm einer 0,1%ig. Agar-Agarlsg. hinzu und die so erhaltene weiße, durchscheinende Suspension gießt er in 500 ccm einer 0,1%ig. Agar-Agarlsg. hinein. Wird diese Suspension bis zum Aufkochen erwärmt und dann filtriert, so erhält man eine schwach opalisierende, kolloide Bariumsulfatlsg., die nach einigen Tagen weiße Flocken von $BaSO_4$ + Agar-Agar absetzt.

Im allgemeinen muß dem *Peptisator* die Fähigkeit zukommen, bei genügender Konzentration eine l. Verb. mit dem zu peptisierenden Nd. einzugehen. Dagegen darf der Nd. in seinen Dispersionsmitteln nicht merklich l. sein.

Die *Stabilität der Suspensionslsgg.* hängt ab von der Intensität des Bestrebens der dispersen Teilchen zur Aggregation, die zu Krystallaggregaten wie auch zu Capillaraggregaten führen kann. Lösungsmedien mit großem Peptisationsvermögen ergeben auch stabile Suspensionslsgg. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 453—74. 30/4. Petersburg. Lab. des Berginstituts.)
V. ZAWIDZKI.

P. von Weimarn, *Einleitung zu den Mitteilungen über Kolloidchemie*. Vf. teilt mit, daß es ihm gelang, eine *allgemeine Methode zur Darst. jedes beliebigen Stoffes im „amorphen“ Zustande* auszuarbeiten. Das Wesen derselben besteht in einer schnellen Abkühlung verd. Lsgg. verschiedener Stoffe in solchen Lösungsmitteln, die glasartig erstarren. Am besten eignen sich hierzu verschiedene aliphatische Alkohole. Weiterhin hat er eine *einfache Methode zur Darst. kolloidaler Lsgg.* angegeben, die auf schneller Kondensation der Molekeln gel. Stoffe beruht. Diese Kondensation wird erzielt durch Ersatz des ursprünglichen Lösungsmittels durch solche Dispersionsmittel, die das ursprüngliche Lösungsmittel auflösen, nicht aber den in ihnen molekular-dispers gel. Stoff. Beide Methoden werden in folgenden Mitteilungen eingehender besprochen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 476—80. 30/4. Petersburg. Lab. d. Berginstituts.)
V. ZAWIDZKI.

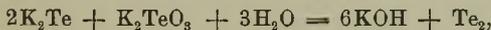
P. von Weimarn und J. Kagan, *Über eine einfache allgemeine Methode zur Überführung eines beliebigen Stoffes in den Zustand fester Lösungen beliebiger Dispersionsgrade*. P. VON WEIMARN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**, 214; C. 1910.

I. 1909) unterscheidet zwei Stadien des Kondensationsprozesses molekular-disperser Systeme, deren Geschwindigkeiten er durch die Gleichungen:

$$w = k \cdot \frac{Q-L}{L} \dots (I), \text{ und } v = k \cdot \frac{D}{\delta} \cdot \theta (c-l) \dots (II)$$

ausdrückt. Gewöhnlich kommen $(Q-L)$ kleine Werte zu, bei sehr kleinem L . Bei schneller Abkühlung von Dispersionsmedien, die zu Gläsern erstarren, bleibt die Kondensation, wegen rascher Abnahme der Diffusionsgeschwindigkeit, bei hohen Dispersionsgraden stehen. Man kann also, durch passende Wahl der anfänglichen Konz. der dispersen Phase, Suspensionslsgg. von beliebigem Dispersionsgrade erhalten. Beim darauffolgenden allmählichen Erwärmen solcher durchsichtiger Gläser findet infolge rascher Zunahme der Diffusionsgeschwindigkeit der dispersen Teilchen zunächst eine Kondensation derselben statt, die sich durch Auftreten einer blauvioletten Opalescenz kundgibt. Diese Opalescenz steigt anfänglich bis zur milchweißen, um später, infolge zunehmender Löslichkeit der dispersen Teilchen, wieder allmählich abzunehmen. — Diese Erscheinungen lassen sich sehr gut an fl. und festen *Suspensionslsgg. des Schwefels* beobachten. Eine 0,04%ige alkoh. Lsg. des Schwefels erstarrt, in fl. Luft eingetaucht, zu einem stark opalisierenden Glase, dessen Opalescenz beim langsamen Erwärmen immer schwächer wird. Dagegen eine 0,02%ige alkoh. Schwefellsg. erstarrt in fl. Luft zu einem vollkommen durchsichtigen Glase, das bei nachfolgender Erwärmung zuerst eine blauviolette, dann milchweiße und zuletzt wieder eine blauviolette Opalescenz aufweist. Ähnlich verhalten sich alkoh. Lsgg. von P, NaBr, KCl und NaCl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 480—84. 30/4. Petersburg. Lab. des Berginstituts.) V. ZAWIDZKI.

P. von Weimarn und B. Malyschew, *Einfache Darstellung des Schwefels, Selen, Tellurs und Phosphors in kolloidem Zustande*. Kolloide Lsgg. des Schwefels und Phosphors erhielten Vff. durch schnelles Eingießen von 5—25 ccm einer bei Siedetemp. gesättigten alkoh. Lsg. dieser Elemente in 1 l k. W. und energisches Durchmischen dieser Fl. Je nach der Menge der zugesetzten alkoh. Lsg. erhält man feindisperse bis ziemlich grobdisperse Suspensionlsgg. dieser Stoffe. *Kolloide Selenlsgg.* wurden auf ähnliche Weise, durch Eingießen heißer Selenlsgg. in CS₂ in 1 l k. Ä. erhalten. Die Lsgg. zeigen eine schöne rosarote Färbung mit einem Metallreflex. Zur Darst. *kolloider Tellurlsgg.* hatten Vff. das Tellur in 5 ccm siedender konz. Kalilauge aufgelöst u. diese Lsg. in 1 l k. W. unter kräftigem Durchmischen eingegossen. Infolge der eintretenden Rk.:



scheidet sich zunächst eine grobe Suspension des Te aus, die aber mit der Zeit immer feiner wird. Die auf solche Weise erhaltenen kolloiden Tellurlsgg. haben hellgraue Farbe und zeigen Metallreflex. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 484 bis 487. 30/4. Petersburg. Lab. d. Berginstituts.) V. ZAWIDZKI.

N. Castoro, *Über die Darstellung kolloider Metalle mit Hilfe von Acrolein*. (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 41. 126; C. 1904. II. 938.) Bei der Reduktion wss. Lsgg. von Metallsalzen mit Acrolein wirken sowohl die Aldehydgruppe, als die doppelte Bindung. Diese *Methode zur Herstellung von Metallhydrosolen* ist wegen der großen Empfindlichkeit des Acroleins bedeutend allgemeiner als die anderen Reduktionsmethoden und gibt beständigere Sole als nach dem elektrischen und dem Formaldehydverf. — *Goldsol*: Aus h. Goldchloridlsg. unter Zusatz einiger Tropfen K₂CO₃-Lsg. bis zu schwach alkal. Rk. Wird die Lsg. vor dem Acroleinzusatz alkal. gemacht, so ist das Sol rot, anderenfalls violett. Bei *Reduktion mit*

Allylkohol in saurer Lsg. entstehen hellrote Sole. — *Platinsol* schwarz; aus schwach alkal. Lsg. — *Osmiumsol* blaßrosa bis tiefviolett; aus h. oder (langsamer) k. wss. Lsg. von Kaliumosmiat, schwieriger von Osmiumnatriumchlorid. — *Palladiumsol* gelbbraun bis schwarz; aus neutraler h. oder k. Lsg. — *Rutheniumsol* dunkelbraun; aus h. wss. Rutheniumchloridlsg. — *Iridiumsol* grünviolett; aus neutralen oder sehr schwach alkal. wss. Lsgg. von Natriumiridiumchlorid. Anstatt mit Acrolein kann man auch mit *Allylkohol* reduzieren. — *Rhodiumsol* gelb; aus h. neutraler wss. Natriumrhodiumchloridlsg. Bei *Reduktion mit Allylkohol* ist die Lsg. gelbgrün bis dunkelbraun. — *Silbersol* gelb bis rotbraun, während das Silberhydrogel dunkelviolett ist; aus verd. wss. Silbernitratlsgg. Bei Reduktion ammoniakalischer Silbernitratlsg. mit Acrolein entsteht stets ein Nd., dessen B. durch Gelatinezusatz verhindert werden kann. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 283—89. Mai. [19/3.] Bari. Lab. der pharmazeut. Schule.) GROSCHUFF.

L. Michaelis und **P. Rona**, *Die Beeinflussung der Adsorption durch die Reaktion des Mediums*. Vff. untersuchten den Einfluß der Reaktion des Mediums bei der (elektrochemischen) Adsorption einiger Stoffe. Adsorption des *Albumins* durch Kohle wie durch Kaolin ist am vollständigsten bei einer leicht sauren Rk. Die Adsorption des Albumins durch Eisenhydroxyd ist ebenfalls bei einer schwach sauren Rk. am besten, hat aber einen weiteren Spielraum. Für pflanzliche *Amylase* läßt sich ein Minimum der Adsorption durch Kohle u. Kaolin bei einer spurweise alkal. Rk. nachweisen; bei Vermehrung u. Verminderung der H-Ionenkonzentration wird sie stärker. Bei Trypsin wird die Adsorption um so unvollkommener, je stärker alkal. das Medium ist. (Biochem. Ztschr. 25. 359—66. 19/5. [29/3.] Berlin. Biochem. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

P. Rohland, *Über die Adsorption durch Talke*. Die Adsorption der Talke ist im Gegensatz zu den Ionen auf wenige Stoffe beschränkt. Talke adsorbieren 1. die kolloid gel. Substanzen im Urin, in den Fäkalien, im Blut, im Bier, in konz. Seifenlsgg., ferner Stärke, Jodstärke, Dextrin etc., 2. komplizierter zusammengesetzte Farbstoffe. Ionen schwacher Säuren, kristalloide und einfach zusammengesetzte gefärbte Stoffe werden nicht adsorbiert. Über Ursachen der Adsorption vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 25. 420—24. 19/5. [4/4.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie u. techn. Chemie der Techn. Hochschule; Sprechsaal 43. 307. 26/5.) RONA.

William C. McC. Lewis, *Die Adsorption in ihrer Beziehung zur Gibbsschen Theorie*. Dritte Abhandlung: *Die absorbierende Quecksilberoberfläche*. Um den GIBBSschen thermodynamischen Ausdruck für die Zunahme der *Oberflächenkonzentration* einer der Komponenten eines zweiphasischen Systems von drei Komponenten an der die Phasen trennenden Grenzfläche experimentell zu prüfen, ist in zwei früheren Abhandlungen die Adsorption an der Grenzfläche Öl/wss. Lsg. bestimmt worden (Philos. Magazine [6] 15. 499; 17. 466; C. 1908. I. 1660; 1909. I. 1790). Jetzt werden die Resultate einiger an der *Grenzfläche Quecksilber/wässrige Lösung* vorgenommenen Bestst. mitgeteilt. Zuerst wurde die Spannung zwischen den beiden Phasen Hg/H₂O und Hg/wss. Lsgg. mittels der Tropfpipettenmethode gemessen. Aus den erhaltenen Daten wurde eine Kurve konstruiert, deren Koordinaten die Spannung u. die Konzentration waren. Die Tangente dieser Kurven, ausgedrückt in absol. Einheiten gab bei jeder gewünschten Konzentration *c* den Wert der Differentialquotienten $\frac{d\sigma}{dc}$, aus dem die Adsorption $\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$ berechenbar war. Das allgemeine Prinzip der Best. des Wertes Γ bestand darin, daß man Hg in einem feinen Strahl durch eine Lsg. der Stoffe, deren Adsorption gemessen

werden sollte, hindurchfließen ließ. Die dabei zustande kommende Konzentrationsänderung wurde durch die Änderung der Spannung Hg/Lsg. bestimmt, welche die Lsg. selbst infolge des Durchflusses des Hg-Strahles erfahren hatte. Aus der hervorgebrachten Konzentrationsänderung u. bei Kenntnis der gesamten Oberfläche des Hg-Strahles ließ sich dann leicht Γ als die pro qcm Hg-Oberfläche fortgeführte M. des Gelösten berechnen.

Aus Spannungsmessungen ergab sich für *Anilin* $\Gamma = 1,5 \cdot 10^{-8}$ u. $1,0 \cdot 10^{-8}$ g pro qcm, die direkte Best. der Adsorption von *Anilin* ergab $\Gamma = 2,1$ bis $3,2 \cdot 10^{-8}$ statt des berechneten Wertes $1,0 \cdot 10^{-8}$ und läßt wohl den Schluß zu, daß die Adsorption von *Anilin* auf der Hg-Oberfläche in quantitativer Übereinstimmung mit der von GIBBS auf thermodynamischer Grundlage berechneten steht; die Adsorption ist demnach eine rein physikalische. Eine direkte Best. von Γ für *Kaffein* erwies sich als unmöglich. *Natriumglykollat* zeigt ungefähr die gleichen Abweichungen wie an der Öberfläche. Offenbar beruht dies auf dem kolloidalen Zustand der Substanz. Für die Adsorption eines Elektrolyten wird

$$\Gamma = - \left\{ \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} + (a + b) \frac{d\sigma}{d\pi} \right\},$$

weil außer der reinen Kapillarität noch die Elektrokapillarität zu berücksichtigen ist. Eine Betrachtung der Tropfenelektrode zeigt, daß PALMAERS Messungen (Ztschr. f. physik. Ch. 59. 129; C. 1907. II. 121) auf einer zweifelhaften theoretischen Grundlage beruhen, u. daß dem von OSTWALD angegebenen Wert für die Normalkalomelektrode, 0,61 Volt, der Vorzug zu geben ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 129—47. 31/5. [21/1.] London W., Gower street. Chem. Lab. Univ.-College.)

LEIMBACH.

B. Fanto und M. J. Stritar, Schüttelemlulsionen. Emulsionen aus denselben Bestandteilen können unter verschiedenen Umständen verschiedenes Verhalten zeigen, indem aus zwei sich emulgierenden Bestandteilen, z. B. einer wss. Lsg. W und einem Lösungsmittel von lipoidem Typus L zwei verschiedene Emulsionsarten möglich sind, nämlich W in L und L in W , in einem Falle also L , im anderen W die Trennphase bildet. Schließlich ist auch noch eine Koexistenz von $WL + LW$ denkbar. Bezüglich der Beständigkeit der Emulsionen machten die Vff. die Beobachtung, daß schäumende Fl. als Trennphase die beständigsten Emulsionen ergaben, und daß Zusätze, die das Schäumen verhinderten, auch die Emulsionierung beeinträchtigen. Von den beiden möglichen Emulsionsarten zwischen zwei Fl. ist diejenige die beständigere, bei der die mehr zur Häutenbildung neigende, größere Oberflächenzähigkeit aufweisende Fl. die Trennphase bildet. Durch die zur Trennung von Emulsionen üblichen Zusätze wird die Viscosität der Trennphase herabgesetzt. Ein neues Verf. zur *Trennung von Emulsionen* fanden die Vff. in der Anwendung *elektrischer Ströme höherer Spannung*. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 564—68. 31/5. Wien. Chem. Lab. d. Hochschule f. Bodenkultur.)

POSNER.

P. Villard und H. Abraham, Über die Existenz zweier Explosionspotentiale. Für ein gegebenes Elektrodensystem existieren zwei *Explosionspotentiale*. Das erste Funkenpotential kann zufällig einen disruptiven Funken zum Überspringen bringen. Das zweite scheint das normale Explosionspotential zu sein; es wird stets in gewissen reinen Gasen beobachtet. Für jede Spannung zwischen diesen beiden Grenzen stellt sich ein Zustand einer stillen und zusammenhängenden Entladung ein, der charakterisiert ist durch die der Anode gegenüber auftretende Lumineszenz. Über die Konstitution dieser Lumineszenz müssen nähere Einzelheiten im Original nachgelesen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1286—89. [23/5.*].)

BUGGE.

Marcello von Pirani und Alfred R. Meyer, *Über das Verhalten von Platin- und Nickeldrähten gegen Wasserstoff bei hohen Temperaturen.* Bei der Ausführung von Widerstandsmessungen an Drähten von Nickel und Platin bei hohen Temp. in einer Atmosphäre von strömendem Wasserstoff wurde die Beobachtung gemacht, daß diese Metalle sich dauernd verändern. Bei Nickel nahm der Widerstand stark zu, bei Platin trat eine Erniedrigung des F. von 250—300° unter gleichzeitiger Abnahme der Duktilität ein. Die eingehende Unters. dieser Erscheinung ergab, daß sie mit der Aufnahme von Kohlenstoff aus dem strömenden Wasserstoff verknüpft war. Wahrscheinlich genügt das Strömen des Wasserstoffs durch Schläuche, Hähne und Ventile zu seiner Beladung mit geringen Mengen von Kohlenwasserstoff, die sich an den erhitzten Metallen zersetzen. In ruhendem Wasserstoff tritt diese Erscheinung nicht auf, da eine Anreicherung der Verunreinigung nicht möglich ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 444—47. 15/6. [25/5.] Charlottenburg. SIEMENS & HALSKE. Glühlampenwerk.) SACKUR.

Hermann Böhler, *Untersuchungen über Formamid als Lösungsmittel für anorganische Salze und über die Elektrolyse dieser Lösungen.* Nach WALDEN ist das Formamid ein gutes Lösungs- u. Ionisierungsmittel für anorganische Salze (Ztschr. f. physik. Ch. 55. 683; C. 1906. II. 483). Deshalb hat der Vf. eine eingehende Unters. dieses Lösungsmittels vorgenommen. Durch Ausfrieren, Trocknen u. fraktionierte Dest. bei 20 mm gelang die Darst. eines sehr reinen Präparates vom F. +1,8° und der spezifischen Leitfähigkeit $18,9 \cdot 10^{-5}$. Infolge der Ähnlichkeit des Formamids mit dem W. lag es nahe anzunehmen, daß auch dieses Lösungsmittel ein Dichtemaximum oberhalb des Schmelzpunktes durchläuft. Verss. mit dem Pyknometer bestätigten diese Vermutung nicht, sondern ergaben, daß das *spezifische Volumen* nach der Gleichung: $v_t = 0,8674 \cdot (1 + 0,000742 t)$ linear mit der Temp. wächst. Die elektrochemischen Verss. erstreckten sich zunächst auf die Elektrolyse der Lsgg. von Metallsalzen in Formamid. Wasserfreies *Kupfersulfat* ergab bei kleinen Stromdichten gute Metallabscheidung, bei höheren Stromdichten fiel das Metall ebenso wie in W. dunkel und schlecht haftend aus. Der Zusatz von Ameisensäuren begünstigte die Ausscheidung. Die Prüfung des FARADAYschen Gesetzes zeigte, daß das Kupfer zur Hälfte als 1-wertiges, zur Hälfte als 2-wertiges Metall ausgeschieden wird. Das Gleichgewicht zwischen Kupro- und Kuprionen liegt also in der Lsg. bei endlichen Konzentrationen. Metallisches Kupfer wird durch Formamid bei Ggw. von Luft ebenso wie durch Ammoniak aufgelöst. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Elektrolyse anderer Metallsalze, nämlich von *Blei, Zinn, Zink* erhalten. Die quantitativen Verhältnisse wurden dadurch gestört, daß bei Ggw. von Luft stets mehr Metall an der Anode gelöst, als an der Kathode ausgeschieden wurde. Mit den Metallen der Eisengruppe (Fe, Co, Ni, Al, Mg) konnte keine nennenswerte Metallabscheidung erhalten werden.

Beim Auflösen der Metallsalze in Formamid tritt eine Umsetzung ein, die unter Umständen zur B. fester *Metallformamide* führt. Für Kupfersulfat gilt z. B. die Gleichung: $\text{CuSO}_4 + 4\text{HCONH}_2 = (\text{HCONH})_2\text{Cu} \cdot 2\text{HCONH}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$. Die entstehende freie S. gebietet der Rk. nach einiger Zeit Halt. Die Zus. dieser Kupferformamidverb. wurde durch Analyse der aus der Lsg. entstehenden festen, blauen Verb. einwandfrei nachgewiesen. Auch die SS. bilden Verb. mit dem Formamid. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff und Formamid ließ sich z. B. eine feste Verb. von der Zus. $\text{HCONH}_2 \cdot 3\text{HCl}$ erhalten. Die Lsgg. dieser Verb. in Formamid leiten den elektrischen Strom gut. Das molekulare Leitvermögen nimmt mit wachsender Verdünnung stark zu. Ähnlich wie Kupfer bilden auch Nickel, Kobalt und Zinn Formamide von den Formeln: $(\text{HCONH})_2\text{Ni} \cdot 2\text{HCONH}_2$, $(\text{HCONH})_2\text{Co} \cdot 2\text{HCONH}_2$

und $(\text{HCONH})_2\text{Zn} \cdot 2\text{HCONH}_2$. Bleichlorid setzt sich dagegen nicht um, sondern bildet ein festes *Krystallformamid*, nämlich $\text{PbCl}_2 \cdot \text{HCONH}_2$.

Die eben beschriebenen Metallformamide sind wenig löslich. Ihre Löslichkeiten liegen bei 25° zwischen 0,02-n. und 0,005-n. Die Leitfähigkeiten der Lsgg. sind von derselben Größenordnung wie die des Lösungsmittels. Dagegen ließ sich durch Einw. von Natriumamalgal auf Formamid eine konz. Lsg. von *Natriumformamid* herstellen, welche 0,1-n. war und ein Äquivalent-Leitvermögen von 18,2 besaß. Aus dieser Zahl folgt, daß das dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel gemeinsame Ion HCONH' keine besonders große Wanderungsgeschwindigkeit besitzt. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 419—36. 15/6. [8/4.] Leipzig. Phys. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Richard Lorenz, *Beiträge zur Theorie der elektrolytischen Ionen. IV. Die Koinzidenz der Durchmesser der Atome und derjenigen der Ionen, welche dem Lösungsmittel fremd sind.* (III. Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 70. 230; C. 1910. I. 1095.) Vf. hat für *Caesium, Rubidium, Kalium, Natrium, Lithium, Silber, Thallium, Jod, Brom und Chlor* nach einer von EINSTEIN (Ann. der Physik [4] 17. 549; vgl. auch C. 1906. L. 1075) entwickelten Gleichung den *Durchmesser der elementaren Ionen* berechnet und mit den Durchmessern der Atome (aus den Atomvolumina) nach der Formel

von REINGANUM $\sigma = 2\varrho = 0,882 \cdot 10^{-8} \sqrt[3]{\frac{M}{S_s}}$ cm zusammengestellt. M ist das

Mol.-Gew., S_s die Dichte des Stoffes in fl. Zustand beim normalen Kp. Es ergibt sich, daß die Ionendurchmesser im allgemeinen von derselben Größenordnung sind wie die Durchmesser der freien Atome, $2,67 \cdot 10^{-8}$ cm und $2,61 \cdot 10^{-8}$ cm. Im einzelnen wurden entsprechend folgende Werte erhalten: Cs $2,22 \cdot 10^{-8}$, $336 \cdot 10^{-8}$; Rb 2,24, 3,38; K 2,34, 3,14; Na 3,48, 2,53; Li 4,52, 2,01; Ag 2,78, 1,91; Tl 2,28, 2,28; J 2,26, 2,60; Br 2,24, 2,52; Cl 2,30, $2,33 \cdot 10^{-8}$. Demnach können die Ionen nicht in dem Sinne hydratisiert sein, daß eine erheblich größere Menge von Hydratwasser in chemischer Bindung vorhanden ist, weil eine kompakte Kugel von zwölf Molekülen Hydratwasser den Ionendurchmesser schon etwa verdreifachen müßte. Nur das Li-Ion weist einen starken Hydratationsgrad auf.

Bei Ionen, welche dem W. nicht „fremd“ sind wie die genannten Metallionen, also bei dem H' und OH' -Ion, versagt die Koinzidenz der aus der Gastheorie und der Wärmebewegung berechneten Ionendurchmesser scheinbar vollständig. Man erhält für OH' 2,54, 0,87, für H' 1,99, $0,46 \cdot 10^{-8}$. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 252 bis 254. 31/5. [März.] Zürich. Lab. f. physik. Chemie u. Elektrochemie am eidgen. Polytechnikum.) LEIMBACH.

C. Chéneveau, *Über die Genauigkeit bei der Messung der magnetischen Suszeptibilitäten.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1046; C. 1910. I. 2055.) Der Vf. vergleicht einige Methoden der Messung der magnetischen Suszeptibilität (CURIE, PASCAL etc.) miteinander in bezug auf ihre Genauigkeit. Die CURIEsche Methode der Torsionswaage erlaubt mit geringen Magnetfeldern dieselbe Genauigkeit wie andere Methoden mit starken Magnetfeldern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1317—18. [23/5.*]) BUGGE.

A. Chassy, *Energieabgabe beim Durchgang eines Wechselstroms in einem Gas bei Atmosphärendruck.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 28; C. 1909. II. 957.) Ein Gas, das einem Wechselstromfeld von genügender Stärke ausgesetzt wird, erhält Leitfähigkeit. Es gehorcht aber in diesem „zweiten Zustand“ nicht dem OHMSchen Gesetz, indem mit wachsender Spannung der Strom rascher zunimmt. Der Vf. untersuchte, ob bei anhaltender Zunahme der Spannung das Gas sich dem

Zustand eines gewöhnlichen Leiters nähert. Zu diesem Zwecke wurde die vom Strom J erzeugte Wärme Q gemessen. Es zeigte sich, daß Q beinahe der Stromintensität (nicht dem Quadrat der Stromintensität) proportional ist. Über die theoretische Bedeutung dieses Resultats siehe das Original. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1305—7. [23/5.*])
BUGGE.

Otto Berg, *Über den Thomseffekt in Kupfer, Eisen und Platin*. Über den Thomseffekt liegen bisher nur wenig genaue Messungen vor, da er seiner Kleinheit wegen nur schwierig der exakten Beobachtung zugänglich ist. Der Vf. arbeitet eine möglichst genaue Methode aus, die vor allem die Wärmeverluste an die Umgebung verhindert und die Benutzung eines ausgedehnten Temperaturintervalls ermöglicht. Die Einzelheiten der Versuchsanordnung können im Referat nicht wiedergegeben werden, das Prinzip der Methode besteht darin, daß die durch den Thomseffekt erzeugten Temperaturdifferenzen durch Regulierung eines Heizstromes, der genau gemessen werden kann, kompensiert werden. Die Temperaturmessung erfolgte mit Thermoelementen, die aus Konstantan und dem zu untersuchenden Metall bestanden. Die Messungen an Kupfer ergaben einen kleinen positiven Wert mit kleinem Temperaturkoeffizienten für den Thomseffekt, bei Platin einen großen negativen Wert, ebenfalls mit kleinem Temperaturkoeffizienten, an Eisen einen auffallend großen, konstanten Temperaturkoeffizienten. Der Thomseffekt ist bei diesem Metall unterhalb -50° positiv, oberhalb dieser Temp. negativ. Das sogen. TAITsche Gesetz, das Proportionalität des Thomseffekts mit der absol. Temp. verlangt, ist auch nicht annäherungsweise erfüllt. Die Messungen erstreckten sich auf ein Bereich von -90 bis $+120^{\circ}$. (Ann. der Physik [4] 32. 477—519. 2/6. [28/4.] Göttingen. Phys. Inst. d. Univ.)
SACKUR.

W. P. Jorissen und N. H. Siewertsz von Reesema, *Über das Erlöschen von Flammen*. Wie schon früher (Chemisch Weekblad 6. 1053; C. 1910. I. 989) mitgeteilt, wird die Tatsache, daß Kohlendioxyd, CO_2 , ein größeres „auslöschendes Vermögen“ besitzt als Luft, durch die größere, molekulare spezifische Wärme und die größere Wärmeleitfähigkeit des CO_2 erklärt. Das Erlöschen der Flammen von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Methan, Acetylen bei bestimmter Zus. der Luft erinnert nun an die Explosionsgrenzen bei Mischungen von brennbaren Gasen und Luft oder Sauerstoff und regt zum Vergleich an. In beiden Fällen wird die Rk. langsamer und erlischt bald im umgebenden Medium, wenn die bei der Rk. gebildete Wärme nicht mehr genügt, um die umgebende Schicht zu der Temp. zu erhitzen, welche für eine schnelle Rk. nötig ist. Da die Nähe der Wand einen großen Einfluß auf die Verbrennungs- und Explosionsgrenzen ausübt, werden von den Untersuchungsergebnissen anderer Beobachter nur die oberen Explosionsgrenzen herangezogen für Wasserstoff, Methan, Äthylen, Kohlenoxyd. Außer bei Kohlenoxyd ist die Übereinstimmung des Sauerstoffgehaltes der Gasgemische bei der oberen Explosionsgrenze mit dem Sauerstoffgehalt in den Räumen, in welchen die Flammen derselben brennbaren Gase ausgelöscht werden, befriedigend. Für diese Abweichung des CO konnte eine Erklärung nicht gegeben werden, Unterschiede in der spezifischen Wärme der untersuchten brennbaren Gase kommen jedenfalls nicht in Betracht, denn für gleiche Volumina Luft, CO und H_2 ist die spezifische Wärme gleich groß und für Methan und Äthylen ca. 1,4 mal größer, und ebensowenig Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit und der Absorptionsfähigkeit für Wärmestrahlen. (Ztschr. f. physik. Ch. 73. 163—70. 31/5. 1910. [Nov. 1909.] Leiden. Anorg.-chem. Lab.)
LEIMBACH.

L. Derlin, *Schmelz- und Siedepunkt*. Der Vf. schildert die Unsicherheit, welche bezüglich der Angaben dieser Konstanten in den Arzneibüchern herrscht u. welche

der Willkür einen weiten Spielraum läßt. Für die Best. des Siedepunktes ist die Korrektur nach KOPP für die pharmazeutische Praxis zu zeitraubend, die RIMBACHsche entbehrlich, wenn man die Thermometerstellung so wählt, daß der ganze in Betracht kommende Hg-Faden vom Dampf des sd. Stoffes umfüllt wird. Der Vf. stellt dann ein Instrumentarium zusammen, wie es für die Best. der wirklichen und direkt vergleichbaren Kpp. vorzuschreiben wäre. In einer Anlage sollte eine Siedepunktstabelle angegeben werden, wie sie der Vf. bei einer mittleren Temp. von 17° und Drucken von 720, 730, 740, 750, 760, 770 u. 780 mm für Acid. carbol., Äther, Naphthol und Thymol gibt. — Zur Best. des Schmelzpunktes empfiehlt der Vf. den THIELESchen Kupferklotz und beschreibt einen etwas abgeänderten *Apparat*. Der Kupferklotz ist um etwa 1½ cm gekürzt, um das Bad auch für tieferliegende Temperaturgrade gekürzter Thermometer verwendbar zu machen. Ferner bringt er eine verstellbare Laufschiene für den Brenner, sowie eine Führung für die schornsteinbewehrte Flamme an. (Apoth.-Ztg. 25. 433—35. 15/6. Krankenhaus-Apotheke Stettin.)

BLOCH.

E. Beckmann und P. Waentig, *Kryoskopische Bestimmungen bei tiefen Temperaturen* (—40 bis —117°). (Nach Verss. mit **M. Niescher**.) Bei kryoskopischen Verss. zur Ergänzung des BECKMANNschen Thermometers für Temp., welche unterhalb des E. des Hg liegen, das *Pentanthermometer* heranzuziehen, erwies sich als nicht empfehlenswert, weil es leicht zu ungenauen Angaben führt. Einwandfreie Resultate lieferte das *Platinwiderstandsthermometer*, dessen Empfindlichkeit im Gegensatz zum Pentanthermometer mit sinkender Temp. zunimmt. Zu den Widerstandsmessungen diente die Kompensationsmethode unter Anwendung eines Galvanometers nach DEPREZ D'ARSONVAL als Nullinstrument. Bezüglich Konstruktion der Apparatur und Ausführung der Messungen s. Original. — Für die Best. der kryoskopischen Konstanten zeigten sich Toluol und Cymol geeignet. Die Anordnung des Gefrierapp. war ganz analog der früher (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 324; C. 1909. I. 819) für kryoskopische Bestst. in Schwefelchlorür verwendeten. — Die untersuchten Lösungsmittel ergaben folgende Konstanten:

	Gefriertemp.	Kryoskop. Konstanten	Latente g-Ver- dampfungswärme in cal.
<i>Tetrachlorkohlenstoff</i>	—24°	298	4,17
<i>Pyridin</i>	—40°	49,7	21,8
<i>Chloroform</i>	—61°	46,8	46,8
<i>Äther</i>	—117°	17,9	27,4
<i>Jodwasserstoff</i>	—51°	202,6	4,31
<i>Bromwasserstoff</i>	—86°	94,1	7,44
<i>Chlorwasserstoff</i>	—112°	49,8	10,3
<i>Schwefelwasserstoff</i>	—82,9°	38,3	18,8

Das Dissoziationsvermögen eines Lösungsmittels scheint in bemerkenswertem Grad von der Temp. unabhängig zu sein. Kohlenwasserstoffderivate wie CCl₄ und Chlf. gleichen in ihrer geringen dissoziierenden Kraft bei —24°, bezw. —61° durchweg dem Bzl. vom E. +5,4°. KW-stoffe geben in allen diesen Körpern normale Konstanten und Mol.-Geww., während A. kleinere Konstanten und entsprechend größere Molekularwerte liefert. *Äther*, der beim Sieden auch für OH-haltige Substanzen normale Mol.-Geww. zeigt, gab auch beim Gefrieren bei —117° mit KW-stoffen und A. die gleichen normalen Konstanten. — Acetessigester hat in gefrierendem Chlf. keine wesentliche Neigung zur Assoziation. Das Mol.-Gew. von *Jod* zeigte in seiner braunen Pyridinlsg. bei —40° die Größe J₂; dabei entsteht

ein Additionsprod. aus 1 Mol. Pyridin + 2 At. Jod, die sich durch Wasser ab-scheiden läßt.

Die Halogenwasserstoffe HCl, HBr u. HJ besitzen ebenfalls nur eine schwach dissoziierende Kraft; im Gegensatz zu den gel. KW-stoffen zeigen darin hydroxylhaltige Körper (Thymol, A., Eg., Benzoesäure) Neigung zur Assoziation. Eine Komplikation entsteht hier durch Auftreten von elektrischem Leitvermögen. Die spezifische Leitfähigkeit der reinen Lösungsmittel nimmt von HJ zu HBr und von diesem zu HCl zu, erreicht aber auch bei diesem noch nicht die Größe $0,2 \cdot 10^{-6}$. — Beim Auflösen von Stoffen, die kryoskopisch eine Vergrößerung des Mol. erkennen lassen, tritt vielfach Verstärkung des Leitvermögens auf. Während nach ARRHENIUS und OSTWALD in wss. Lsgg. bei Zunahme der Konzentration infolge gleichzeitigen Rückganges der Dissoziation geringere molekulare Leitfähigkeit zu erwarten ist, werden hier trotz größerer kryoskopischer Molekularwerte erhöhte molekulare Leitfähigkeiten erhalten. Dieses Verhalten scheint die Annahme zu bestätigen, daß die Leitfähigkeit von der Dissoziation komplexer Moleküle herrührt, die in der Lsg. entstehen und mehr als 1 Mol. des gel. Stoffes enthalten. — Die Annahme einer Assoziation von 2 Mol. Aceton unter Anlagerung von 1 Mol. HJ wird durch den kryoskopischen Befund gestützt. Benzophenon zeigt in HJ, weniger in HBr, mit der Konzentration zunehmende Assoziation u. Leitfähigkeit. In HCl ist die Neigung zur Assoziation gering, die Leitfähigkeit aber gleichfalls mit der Konzentration ansteigend.

Schwefelwasserstoff zeigte sich als ein Lösungsmittel von sehr geringer dissoziierender Kraft, in dessen Lsgg. auch elektrisches Leitvermögen nicht konstatiert werden konnte; KW-stoffe geben normale Konstanten, hydroxylhaltige Körper, wie Thymol, A., Eg., mäßige Assoziationen. Auffallend ist, daß Benzophenon in verd. Lsgg. Werte liefert, die auf Vermehrung der Molekülzahl gedeutet werden könnten.

Die Darst. des Jodwasserstoffs erfolgte durch Zers. des Reaktionsprod. aus 100 g J und 9 g gelbem P mit 13,7 g W. Jod ist in fl. HJ etwas mit dunkelvioletter Farbe löslich, aber nur in für Molekulargewichtsbest. unzureichender Menge; aus der Maximaldepression ($0,049^\circ$) ergibt sich die Löslichkeit von Jod (J_2) in gefrierendem HJ zu $0,0035\%$. Aceton löst sich in dem schwach violetten HJ erst citronengelb, dann wieder violett, schließlich braun unter B. von 2 Schichten, A. braun. Eg. ist wl., Benzophenon klar braunrot. — Bromwasserstoff, aus 60 g Br, 6 g rotem P und 12 g W. Während sich HJ mit A. ohne heftige Rk. mischt, vereinigt sich HBr mit A. fast explosionsartig; die Lsg. ist klar und farblos. — Chlorwasserstoff löst das in HBr farblos l. Thymol mit gelber Farbe, ebenso Benzophenon unter Zischen, A. explosionsartig. Aluminiumpulver reagiert nicht mit fl. HCl, trockenes NH_3 unter B. von NH_4Cl , W. heftig, ohne in Lsg. zu gehen. — Schwefelwasserstoff wird zur Verflüssigung zweckmäßig aus KSH-Lsg. mit konz. HCl dargestellt. Farblose Fl. vom Aussehen des dest. W., D. 1,004. Löst keinen S, verändert Silberfolie nicht, schwärzt aber Bleiweiß sofort. — Wesentliche Neigung zur Unterkühlung besteht unter den untersuchten Lösungsmitteln nur bei Pyridin und Äther. (Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 17—61. 18/5. [28/2.] Leipzig. Lab. f. angewandte Chemie d. Univ.)
HÖHN.

E. Brunn, *Das Leuchten des Phosphors*. Tränkt man, um die Selbstentzündung des Phosphors zu zeigen, ein Stück Filtrier- oder Asbestpapier mit der Lsg. des P in CS_2 und bringt das Papier auf einen Dreifuß, so leuchtet der Dreifußring, nachdem man das Papier entfernt hat, noch längere Zeit. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 23. 176. Mai. Sonderburg.)
W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Albert Wigand, *Der Zustand erstarrter Schwefelschmelzen.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **63**. 273; Ann. der Physik [4] **29**. 1; C. **1908**. II. 1803; **1909**. I. 1687; KRUYT, Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 539. 560; **67**. 337; C. **1909**. I. 127; II. 1911.) Der Vf. hat die Erstarrung an sehr dünnen Schwefelschichten (0,01 mm) studiert. Um solche herzustellen, läßt man einen kleinen Schwefelkrystall auf einem erwärmten Objektträger schmelzen, bedeckt den Tropfen mit einem anderen vorgewärmten Objektträger u. preßt ihn schnell möglichst stark zwischen den beiden Gläsern zusammen. Durch verschiedenes hohes Erhitzen des Tropfens kann man den S_{μ} -Gehalt beliebig variieren. Im Mikroskop erscheint die Schicht zunächst, so lange sie noch fl. ist, vollkommen klar und homogen. Erst beim Erstarren erhält sie eine Zellstruktur. Zur Behandlung der erstarrten Schicht mit CS_2 hebt man einen Objektträger ab und legt das Präparat längere Zeit in ein Glas mit viel CS_2 . Dann verschwinden die Krystalle und es bleibt ein Netzwerk von amorphem Schwefel zurück, das sich im Mikroskop mit blaßgelber Farbe abhebt. — Die mkr. Betrachtung ergibt, daß eine Entmischung der homogenen ineinander gelösten Modifikationen S_2 u. S_{μ} eintritt. In erstarrten Schwefelschmelzen ist die krystallisierte Phase von der amorphen getrennt, was an Mikrophotogrammen gezeigt wird. Es steht daher der Anwendung des Gesetzes der Gefrierpunktniedrigung auf dieses System nichts im Wege, da das Lösungsmittel S_2 rein ausfriert. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 752—58. 17/5. [März.] Physik. Inst. Techn. Hochschule. Dresden.) BLOCH.

F. C. Brown, *Selenzellen von großer Empfindlichkeit.* Um empfindliche Selenzellen herzustellen, mischt der Vf. zwei Selenmodifikationen, die amorphe, durch Lösen von glasigem Se in KCN und Ausfällen mit HCl nebst Waschen erhaltene, u. die rote krystallinische, die aus der vorigen durch Lösen in CS_2 u. Bestrahlen mit direktem Sonnenlicht erhalten wurde. Von der amorphen Modifikation wird etwa 10mal so viel genommen wie von der krystallisierten; das Gemisch — mit Ä. zu einer Paste verrieben — wird in eine Form mit Neusilberdrähten gepreßt u. 5 Stdn. auf 170° erhitzt, dann langsam abgekühlt. Die Widerstände schwanken stark (5×10^7 bis 1×10^{10} Ohm im Dunkeln), das Verhältnis der Leitfähigkeit im Licht zu der im Dunkeln, die „Empfindlichkeit“ ist 30 : 1 bis 300 : 1. Die Empfindlichkeit der Zelle, für welche letzteres sehr hohe Verhältnis gefunden wurde, schwankt stark mit der Temp. (z. B. bei 39° 80 : 1, bei 3° 300 : 1). (Physikal. Ztschr. **11**. 481—82. 1/6. [Febr.] Jowa City, Ja. State Univ. of Jowa. Phys. Lab.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. C. Brown, *Eine neue lichtelektrische Eigenschaft am Selen.* Der Vf. hat eine neue, äußerst labile Selenmodifikation erhalten, deren Widerstand durch Belichtung zunimmt, mit steigender Temp. abnimmt und deren Leitfähigkeit ca. 1000000mal so groß ist wie diejenige des Se in den gewöhnlichen Zellen. Die Oberfläche der auf 110° erhitzten, dann abgekühlten Proben ist anfangs dunkelrötlich grau und wird mit der Zeit röter und dunkler. Die Proben halten sich, wenn sie vor starkem Licht, großen Temperaturschwankungen u. Erschütterungen geschützt werden; andernfalls nimmt der Widerstand stetig zu. — Der Vf. schreibt die Eigenschaften dem Selen selbst zu, nicht Verunreinigungen, und glaubt, daß die Bestandteile der neuen Form des Selens die gleichen sind wie die der gewöhnlichen Selenzelle, von der sie sich nur durch die Mengenverhältnisse unterscheiden. (Physikal. Ztschr. **11**. 482—83. 1/6. [Febr.] Jowa City Ja. State Univ. of Jowa. Phys. Lab.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Marckwald und A. Foizik, *Über das Atomgewicht des Tellurs*. Anschließend an frühere Unterss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4730; C. **1908**. I. 341) haben Vff. neue Bestst. vorgenommen, und zwar auf titrimetrischem Wege. Ausgangsmaterial war *Tellursäure*, die durch Glühen in *Tellurdioxyd* übergeführt wurde; den hierbei eintretenden Gewichtsverlust fand man in Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen. — Besondere Sorgfalt verwendeten Vff. auf die *Urprüfung der Maßflüssigkeiten*; diese wie auch die Arbeitsweise werden genau beschrieben. — Zunächst titrierte man nach der BRAUNERSchen Methode (Monatshefte f. Chemie **11**. 526; **12**. 29). Man gab zu der alkal. Lsg. des Tellurdioxyds KMnO_4 im Überschuß, säuerte mit H_2SO_4 an, versetzte mit überschüssiger Oxalsäure und titrierte mit KMnO_4 zurück. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von BRAUNER fanden Vff. Werte, die mit dem internationalen Atomgewicht des Tellurs übereinstimmten. — Etwas zu niedrige Werte ergab die nach GOOCH, HOWLAND abgeänderte Methode (Ztschr. f. anorg. Ch. **7**. 132), bei der die alkal. Lsg. des Dioxyds erst mit H_2SO_4 angesäuert, mit KMnO_4 versetzt, mit Oxalsäure entfärbt u. schließlich mit KMnO_4 zurücktitriert wurde. — Um Nebenrkk. auszuschließen, modifizierte man die BRAUNERSche Methode, indem man nach erfolgter Oxydation des Dioxyds in alkal. Lsg. Natriumoxalat zugab; es ergab sich ein Mittelwert von 127,62.

NORRIS, FAY (Amer. Chem. Journ. **20**. 278) gestalteten die BRAUNERSche Methode um, indem sie die alkal. Lsg. des Tellurdioxyds nach dem Zusatz von KMnO_4 mit KJ, dann mit H_2SO_4 versetzten und das Jod mit *Thiosulfat* zurücktitrierten; sie erhielten nach dieser Methode gute Resultate (Atomgewicht im Mittel 127,67). Vff. erzielten bei dieser Arbeitsweise keine übereinstimmenden Ergebnisse. Eine Verbesserung wurde dadurch erreicht, daß man nach dem Ansäuern die Lsg. mit Na-Acetat versetzte und dadurch das freie HJ band. — Das Verf. von GOOCH, PETERS (Ztschr. f. anorg. Ch. **21**. 407) ist nicht einwandfrei; eine Fehlerquelle liegt in der Einw. des Jods auf das Dicarbonat.

Sämtliche Versuchsergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt; die als zuverlässig anzusehenden Titrationen ergeben für das Atomgewicht des Tellurs einen Mittelwert von 127,61, der mit den meisten Atomgewichtsbestst. des Te in Übereinstimmung steht. — Daß man bei der Überführung von Tellursäure in Tellurdioxyd einen so abweichenden Wert erhält, läßt sich vielleicht erklären mit Hilfe einer Beobachtung von GUYE, TSAKALOTOS, die feststellten, daß $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ wasserärmer ist, als der Formel entspricht, was sie durch konstante Beimischung einer kleinen Menge wasserfreien Salzes erklären. — Die Methode von BAKER, BENNET (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1848) zur Atomgewichtsbest. des Te gab keine befriedigenden Resultate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1710—21. 11/6. [3/1.] Berlin. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) JOST.

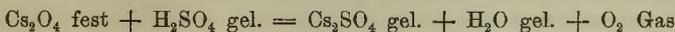
E. Ebler und R. L. Krause, *Über Hydrazin und eine allgemeine Methode zur Darstellung von Metallhydraziden*. Bei Luftabschluß wirken die meisten Metalle auf Diamid oder Hydrazinhydrat nicht ein; bei Luftzutritt dagegen entsteht z. B. aus Zn u. Hydrazinhydrat unter H_2 -Entw. das Zn-Salz der Hydrazinmonocarbonensäure, $\text{Zn}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2)_2, 2\text{N}_2\text{H}_4$ (EBLER, SCHOTT, Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 72; C. **1909**. I. 724). — Für die Darst. des Zinkhydrazids gibt es 2 Wege: Durch Einw. von wasserfreiem Hydrazin auf Zinkäthyl u. durch Einw. von wasserfreiem Hydrazin auf Zinkdiamid, $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2$. — *Hydrazinhydrat* reagiert mit Metallalkylen ungefähr ebenso wie W. — Das *wasserfreie Hydrazin* gewann man durch wiederholtes längeres Kochen von Hydrazinhydrat mit Bariumoxyd; aus dem Destillat wurde das wasserfreie Hydrazin bei 0° ausgefren; die Titration ergab einen Gehalt von 99,7% N_2H_4 . — Dieses wasserfreie Prod. ließ man, da es in Ä. nur swl. ist, in Dampfform auf die verd. äth. Lsg. von *Zinkäthyl* einwirken; es wurde in

N₂-Atmosphäre gearbeitet; der App. ist im Original abgebildet. — Durch den Hydrazindampf entsteht allmählich eine Trübung; schließlich bildet sich unter starker Gasentw. (Äthan) ein Nd., der abfiltriert und rasch mit Ä. gewaschen wird. Ist das Prod. nicht ätherfeucht, so erfolgt an der Luft unter Temperatursteigerung eine spontane, mit Feuerscheinung verbundene Zers. Dieses Verhalten wird nicht durch anhaftendes Zinkäthyl hervorgerufen, denn beim Übergießen mit W. findet keine Gasentw. statt. Der Körper wurde unter Ä. aufbewahrt; seine Zus. konnte nur durch Best. des Verhältnisses Zn : Hydrazin ermittelt werden. Man löste in Ä. aufgeschlämmte Substanz in n. H₂SO₄ und titrierte, nach Vertreiben des Ä. und Zugabe von Alkalicarbonat, das Hydrazin mit $\frac{1}{10}$ -n. Jod; das Zn wurde sodann als Carbonat gefällt u. als ZnO gewogen. Im Mittel ergab sich die Zus. Zn : N₂H₄ = 1 : 0,8; das Minus an Hydrazin ist auf die Zersetlichkeit der Substanz zurückzuführen. Für die Konstitution kommen $\text{Zn} \begin{matrix} \text{N} \cdot \text{H} \\ | \\ \text{N} \cdot \text{H} \end{matrix}$ oder Zn : N · NH₂ in Betracht.

Die gleiche Substanz wurde aus wasserfreiem Hydrazin und Zinkdiamid erhalten. Letzteres gewinnt man (FRANKLAND) durch Einleiten von trockenem NH₃ in eine äth. Zinkäthyllsg.; weißes, luftbeständiges Pulver. Vermischt man die Emulsionen von Zinkdiamid und von wasserfreiem Hydrazin in Ä., so entweicht NH₃; man erwärmt unter Rückfluß bis zur Beendigung der Rk., filtriert u. wäscht mit Ä. Die Substanz zers. sich an der Luft unter denselben Erscheinungen wie obiges Prod. u. hat die gleiche Zus. Ein Mehrgehalt an Hydrazin ist zu erklären durch die Schwerlöslichkeit des wasserfreien Hydrazins in Ä.; vielleicht verläuft auch die Rk. zum Teil nach: $\text{Zn}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{N}_2\text{H}_4 = \text{Zn}(\text{NH} \cdot \text{NH}_2)_2 + 2\text{NH}_3$. — NH₃ ist in keinem der Prodd. enthalten; nach dem Zers. mit k., natronalkal. HgO-Emulsion ließ sich kein NH₃ nachweisen. — Da fast von allen Metallen die Amide bekannt und verhältnismäßig leicht zugänglich sind, bietet die zuletzt beschriebene Darst. eine allgemeine Methode für die Gewinnung von Metallhydraziden. In der Tat konnte bei mehreren Metallamiden festgestellt werden, daß sie mit wasserfreiem Diamid analog reagieren, u. daß die Rk.-Prodd. sich wie das Zinkhydrazid an der Luft von selbst entzünden. Von den Metallhydraziden könnte man durch gelinde Oxydation zu den Diazometallen gelangen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1690—95. 11/6. [24/4.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

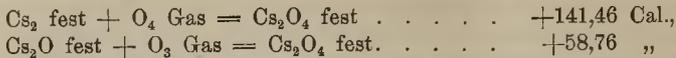
N. Pappadà und C. Sadowski, *Über die Gelatinierung der Kieselsäure*. (Vgl. PAPPADÀ, Gaz. chim. ital. **33**. II. 272; **35**. I. 78; **36**. II. 259; C. **1904**. I. 11; **1905**. I. 1209; **1906**. II. 1154.) (1. Mitteilung.) Vff. beabsichtigen, festzustellen, ob bei SiO₂ Unterschiede zwischen Koagulation und Gelatinierung bestehen. Die B. der Gelatinen hängt von der Konzentration der kolloiden Lsgg. ab; aus verd. Lsgg. fallen Elektrolyte Flocken; in konzentrierteren bilden sie Gallerten. Die Geschwindigkeit der Gelatinierung folgt den gleichen Gesetzen wie die Koagulation (vgl. l. c.). Vff. sehen die Lsg. als völlig gelatinirt an, sobald der Meniscus sich beim Umkehren nicht mehr ändert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 292—97. Mai. [28/3.] Cremona. Chem. Lab. des K. Techn. Inst.) GROSCHUFF.

de Forcrand, *Bildungswärme des Caesiumperoxyds*. Die Rk.:



entwickelt bei 10° 32,84 Cal. Diese Zahl steigt bei Berücksichtigung des H₂SO₄-Überschusses und der Verdunstung des W. durch den sich entwickelnden O auf +33,02 Cal. Aus den bekannten Werten +96,90 Cal. für Cs₂ fest + aq.,

+31,64 Cal. für 2CsOH gel. + H_2SO_4 gel. und +45,94 Cal. für $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{aq.}$
berechnen sich:



Da die Bildungswärme des Oxyds Cs_2O : $\text{Cs}_2 + \text{O} = \text{Cs}_2\text{O} + 82,7 \text{ Cal.}$ beträgt und sich aus der Dissociationstemp. des C_2O_4 von ca. 550° für die Rk.:



ungefähr +12,5 Cal. berechnen, so dürfte aus der Analogie mit anderen Alkali-peroxyden zu schließen sein, daß die Rk.: $\text{Cs}_2\text{O} + \text{O} = \text{Cs}_2\text{O}_2$ ca. +28,26, die Rk.: $\text{Cs}_2\text{O}_2 + \text{O} = \text{Cs}_2\text{O}_3$ ca. 18,0 Cal. entwickeln. — Da ferner die Rk.: $\text{Cs}_2\text{O} + \text{O}_3 = \text{Cs}_2\text{O}_4$ bei $300\text{--}400^\circ$ mehr Wärme entwickelt, als die Reaktion: $\text{Cs}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CsOH}$, so muß bei dieser Temp. O auf 2CsOH unter Abspaltung des W. und B. von Cs_2O_4 einwirken. Man könnte demnach Caesiumperoxyd sehr leicht durch Erhitzen von CsOH im O-Strom auf 500° darstellen, wenn die Schiffchen nicht zu sehr angegriffen würden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 1399 bis 1402. [30/5.*].) DÜSTERBEHN.

W. Oechsner de Coninck, *Eine Beobachtung über Bariumsulfat*. Ein aus sehr verdünnter Lsg. gefällter Nd. polymerisierte sich bei der Fällung im Licht ein wenig rascher, als in der Dunkelheit. Das dem Licht ausgesetzte BaSO_4 war körnig, das andere punktförmig ausgefallen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1910.** 267. 9/4. [24/3.] Montpellier.) BLOCH.

Otto Hauser und Fritz Wirth, *Zur Frage der sogenannten Euxenerde*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42.** 4443; C. **1910.** I. 150.) Alle früheren Verss., die *Zirkonerde* als nicht einheitlich darzutun, sind wenig zuverlässig. Vff. haben, zwecks Entscheidung der Frage nach dem Vorhandensein einer noch unbekanntem Erde, alle bisher bekannten Zirkonminerale und einige Gesteine geprüft. Vor der chemischen Unters. wurden diese genau mineralogisch und petrographisch identifiziert (W. MÜLLER). Vff. beschreiben zunächst die Darst. von annähernd reinem Zirkonhydroxyd. Im Gegensatz zu HOFMANN, PRANDTL konnte man bei keinem der 12 Präparate die Unlöslichkeit der Salze in überschüssigem, saurem Ammoniumcarbonat mit Sicherheit nachweisen; desgleichen ließ sich die Koagulation von Curcumalsg. nicht beobachten. — Um die Einheitlichkeit der Zirkonerde in den Präparaten mit voller Sicherheit nachweisen zu können, zerlegte man jedes derselben in eine Reihe von Fraktionen und bestimmte deren Äquivalentgewichte bei gleichzeitiger spektroskopischer Unters. Als Trennungsrk. benutzte man die hydrolytische Spaltung: $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + \text{aq.} \rightarrow 4\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{SO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (HAUSER, Ztschr. f. anorg. Ch. **45.** 185). Man gewinnt nach dieser Methode eine beliebige Anzahl gleichmäßig abgestufter Fraktionen als gut kristallisierende, unl. Ndd. — Die erhaltenen Resultate, sowie die spektroskopischen Befunde sind in einer Tabelle zusammengestellt, aus der man ersieht, daß sich die Verunreinigungen in der Mutterlauge anreichern; die basischen Ndd. sind davon frei u. stellen meist schon nach zweimaliger Wiederholung der Operation spektralreine Zirkonpräparate dar. Ein fremdes Element konnte nicht nachgewiesen werden. Demnach ist die Zirkonerde, wie sie aus den bisher bekannten Mineralien durch die gewöhnlichen analytischen Methoden abgetrennt wird, vollkommen einheitlich. — Manche der untersuchten Zirkonpräparate erwiesen sich als deutlich radioaktiv, auch wenn sie vom Thorium absolut frei waren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43.** 1807—12. 25/6. [30/5.] Berlin. Anorg. Inst. d. K. Techn. Hochschule.) JOST.

Driot, *Über die Zinkoxychloride*. Vf. hat die durch direkte Einw. von ZnO auf ZnCl_2 -Lsgg. entstehenden Oxychloride studiert, wobei er zunächst die Bildungsbedingungen der bereits beschriebenen Oxychloride: $2\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 11\text{H}_2\text{O}$, $2\text{ZnCl}_2 \cdot 5\text{ZnO} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 3\text{ZnO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{ZnO} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnCl}_2 \cdot 9\text{ZnO} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$ untersuchte. Bei der Unters. der Löslichkeit der Oxychloride in ZnCl_2 -Lsgg. von verschiedener Konzentration bei gewöhnlicher Temp. fand Vf. ein Maximum bei 125 g ZnCl_2 auf 100 g W. Die eine im Gleichgewicht mit der Lsg. befindliche feste Phase ist das Oxychlorid $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, weißes, amorphes Pulver, welches bei 200° 5 Mol. W., das letzte aber erst bei höherer Temp. zusammen mit HCl und ZnCl_2 verliert, die zweite das Oxychlorid $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, mikrokristallinisches Pulver, welches 1 Mol. W. bei 230°, den Rest zusammen mit HCl erst bei höherer Temp. verliert. — Weiter hat Vf. bei verschiedenen Temp. das Gleichgewicht des Systems: festes $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{ZnO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, festes ZnO und ZnCl_2 -Lsg., sowie des Systems: festes $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, festes, wasserhaltiges Zinkchlorid u. ZnCl_2 -Lsg. studiert, neue Oxychloride dabei aber nicht auffinden können. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1426—28. [30/4.*]) DÜSTERBEHN.

Otto von Baeyer und Otto Hahn, *Magnetische Linienspektren von β -Strahlen*.

HAHN und MEITNER hatten (vgl. z. B. Physikal. Ztschr. 10. 948; C. 1910. I. 330) die Ansicht durch Verss. gestützt, daß die nach einem Exponentialgesetz absorbierten β -Strahlen homogen sind. Um zwischen ihrer und der entgegengesetzten Ansicht von WILSON zu entscheiden, werden magnetische Ablenkungsverss. unternommen. Dabei muß darauf geachtet werden, daß man möglichst wenig β -Strahlengruppen u. möglichst wenig Sekundärstrahlen hat. Untersucht werden: der aktive Niederschlag des Thoriums (Th A + Th D), Radium E_2 , Mesothorium 2 und Radiumthorium + Zerfallsprodukte. Die aktive Substanz befindet sich auf einem Draht, 2 cm oberhalb ist parallel zu ihm ein enger Schlitz angebracht, der ein dünnes Strahlenbündel ausblendet, 2,5 cm darüber liegt die Platte. Die ganze Apparatur befindet sich in einem hoch evakuierten Gefäß. Das Magnetfeld ist etwa 100 Gauß stark. Stets wird ein deutlich diskontinuierliches magnetisches Spektrum erhalten, was für die Ansicht von HAHN und MEITNER spricht. Die Aktivität des mit dem aktiven Nd. von Th beladenen Drahtes entsprach 0,05 mg reinen Radiumbromids. Nach 12—15-stdg. Exposition zeigten sich neben dem intensiven unabgelenkten Streifen der α -Strahlen zwei schwächere β -Strahlenstreifen, von denen der weniger abgelenkte schwächer ist, weil die härteren Strahlen in der lichtempfindlichen Schicht wenig absorbiert werden. (Das Blendenmaterial ist von geringem Einfluß.) Es liegen also zwei einheitliche β -Strahlengruppen (Th A und Th D) vor, deren Geschwindigkeit zu 80, bzw. 90% der Lichtgeschwindigkeit geschätzt wird. Schließlich markieren sich noch drei sehr schwache Streifen, deren Ursprung noch nicht entschieden ist.

Das RaE_2 wird folgendermaßen gewonnen: 75 g PbCl_2 aus Pechblende werden in h. W. gel. u. bleiben beim Erkalten in Lsg. Beim Fällen mit NaOH bleibt das RaE_2 beim $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Nach mehrmaligem Fällen wird die Lsg. mit H_2S gefällt, wobei der geringe PbS -Nd. fast alles RaE_2 enthält. Die Aktivität entsprach 0,1 mg RaBr_2 . Die Platte zeigt nach 15-stdg. Exposition einen einzigen Streifen. Das Mesothorium 2 wird nach Zusatz von etwas Ferrisalz mit Ammoniak niedergeschlagen (Aktivität > 4 mg RaBr_2 ; Expositionszeit eine knappe Stunde). Es ergeben sich ein wenig abgelenktes unscharfes Band, das wohl durch Superposition zweier β -Strahlengruppen entstanden ist, u. 4 scharfe, stark abgelenkte Streifen. Letztere gehören vielleicht zu dem mit 6,2 Stdn. abfallenden Prod., das noch komplex zu sein scheint (Physikal. Ztschr. 9. 246; C. 1908. I. 1826).

Thorium X sendet (s. nachst. Ref.) leicht absorbierbare β -Strahlen aus, die

sich im Magnetfeld deutlich zeigen müssen, indem sich ein Streifen noch jenseits des dem Th A zugehörigen abzeichnen muß. Ein Radiothorpräparat, ca. 0,3 mg RaBr₂ entsprechend, wird nach dem Glühen untersucht. Der erwartete stark abgelenkte Streifen findet sich in der Tat. — Aktinium X soll in gleicher Weise untersucht werden.

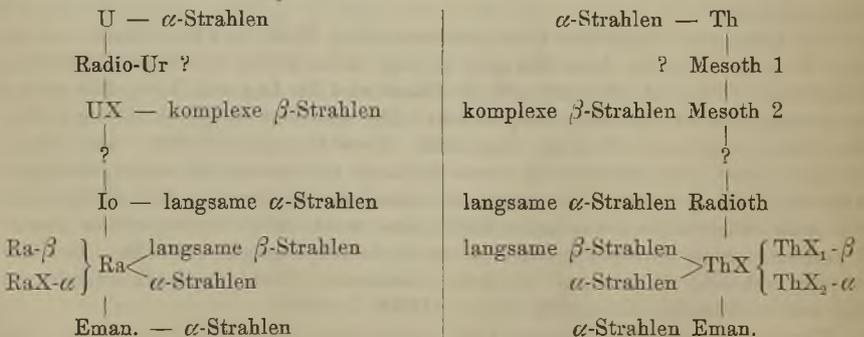
Die Verss. zeigen also, daß einheitliche Prodd. β -Strahlen von ganz bestimmter Geschwindigkeit emittieren. Die Resultate scheinen ferner dafür zu sprechen, daß β -Strahlen beim Durchgang durch Materie keine merkliche Geschwindigkeitsänderung erfahren. (Physikal. Ztschr. 11. 488—93. 1/6. [16/5.]; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 12. 468—74. 30/5. [13/5.*] Berlin. Phys. und Chem. Inst. der Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Hahn und Lise Meitner, *Eine neue β -Strahlung beim Thorium X; Analogien in der Uran- und Thoriumreihe.* Die Trennung des Ra von dem von den Vff. ermittelten, α -strahlenden RaX (Physikal. Ztschr. 10. 741; C. 1909. II. 1912) ist bisher nicht gelungen. Da auch das ThX (s. vorsteh. Ref) eine α - und eine β -Strahlung aussendet, müßte es nach den Anschauungen der Vff. ebenfalls komplex sein.

Radiothor emittiert keine β -Strahlen. Die untersuchten Präparate müssen, damit die Emanation nicht stört, mit einem absolut gasdichten Elektroskop untersucht werden oder selbst ganz luftdicht abgeschlossen sein. Bei der starken Absorption der gesuchten β -Strahlen kann man sie nur indirekt nachweisen, indem man prüft, ob die β -Strahlung eines möglichst von seinen Zerfallprodd. befreiten ThX-Präparates absorbierbarer ist als die des ThA. Das ist in der Tat der Fall. Durch das Glühen des Präparates kann nicht alles ThB entfernt werden, so daß man auch bei schnellem Arbeiten nie die weiche Strahlung des ThX rein erhält. Um ThB besser zu entfernen, wird das Filtrat der Radiothorfüllung (Ammoniaknd.) mit Tierkohle aufgeköcht, das Filtrat rasch eingedampft, geglüht u. mit einer Goldschlägerhaut luftdicht abgeschlossen. Die Aktivität wird, wie bei dem vorhergehenden Vers., ohne Al-Blatt und mit einem Al-Blatt bestimmt und die zeitliche Änderung des Durchdringungsvermögens berechnet. Durch Extrapolation auf die Zeit Null erhält man nur 8% Durchdringbarkeit, während man in gleicher Weise für reines ThA 26% erhält! Auch unter Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln kann man die β -Strahlen nicht zum vollständigen Verschwinden bringen. Der Nachweis so leicht absorbierbarer β -Strahlen bei Ggw. von α -Strahlen ist elektroskopisch sehr mühsam. Die im vorstehenden Ref. beschriebene magnetisch-photographische Methode ist leichter und sicherer, da die α -Strahlen dabei nicht stören.

Wie weit die schon früher bemerkte Analogie zwischen der Uranium- und Thoriumreihe geht, zeigt folgende Zusammenstellung:



Zu dieser Übereinstimmung im Typus und der ungefähren Geschwindigkeit der Strahlen kommt die fast in allen Fällen konstatierte Gleichheit der chemischen Eigenschaften der Prodd. Man muß auf eine sehr ähnliche Konstitution der homologen Atomgruppen schließen. Die Prodd. der U-Reihe bis zur Emanation sind beständiger als die der Th-Reihe. (Physikal. Ztschr. 11. 493—97. 1/6. [16/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Frederic Soddy und Alexander S. Russell, *Die Konstante von Uranium X*. Die Vff. haben mit einer Uranium X-Menge, welche aus 45 kg Uranylнитrat gewonnen wurde, die Zerfallskonstante bestimmt, und die Aktivitäten der β - und γ -Strahlen einzeln während einer Zeit von 230 Tagen verfolgt. Es ergab sich, daß beide Strahlen genau nach dem gleichen Gesetz abklingen, und zwar beträgt die Zerfallskonstante $\lambda = 0,0282 \text{ Tag}^{-1}$, d. h. die Halbperiode beträgt 24,6 Tage, 10% mehr, als früher angenommen wurde. Eine merkliche Restaktivität konnte nach Verlauf von 14 Tagen nicht mehr festgestellt werden, da die Aktivität nach der Theorie auf den 100000. Teil gesunken war. Daraus kann man schließen, daß zwischen Uranium u. Uranium X kein Mittelglied existiert. (Philos. Magazine [6] 19. 847—51. Juni. Physical Chem. Lab. Univ. of Glasgow.) SACKUR.

G. N. Antonow, *Radium D und seine Umwandlungsprodukte*. Die langsam abklingende Restaktivität des Radiums besteht aus Radium D, E u. F. Über die Zerfallsperiode herrscht noch einige Unklarheit, vor allem über die Frage, ob Radium E unmittelbar aus Radium D entsteht. Zur Entscheidung hat der Vf. einen Platindraht der Emanation von 150 mg Radium ausgesetzt, den aktiven Beschlag in Salzsäure gelöst und die Lsg. zur Trockne eingedampft. Die elektrometrischen Messungen mit diesem Körper ergaben, daß Radium E eine Halbperiode von 5 Tagen hat u. unmittelbar aus Radium D ohne Zwischenprodd. entsteht. In Übereinstimmung hiermit wurde im Anschluß an HAHN und METNER (Physikal. Ztschr. 9. 321; C. 1908. II. 23) gezeigt, daß die Absorption der β -Strahlen einem Exponentialgesetz folgt. Die Halbperiode von Radium D wurde zu etwa 16,5 Jahren bestimmt. Zur Abtrennung des Radiums E und des Radiums F (Polonium) von Radium und Radium D wurde mit Erfolg ein Nd. von Bariumsulfat verwendet, welcher diese beiden letzteren Stoffe vollständig mitreißt. (Philos. Magazine [6] 19. 825—39. Juni. Lab. von RUTHERFORD. Manchester.) SACKUR.

Nevil Vincent Sidgwick und Henry Thomas Tizard, *Die Farbe und Ionisation von Cuprisalzen*. In Fortsetzung früherer Verss. (Journ. Chem. Soc. London 93. 187; C. 1908. I. 1256) wurde gefunden, daß bei Zusatz von S. zu wss. Lsgg. von Cupriacetat oder -propionat eine Verminderung der Farbe eintritt, bis ca. ein Äquivalent S. hinzugegeben ist, was im Gegensatz zu den älteren Resultaten nur durch Einfluß der Hydrolyse auf die Farbe erklärt werden kann. Beim Cupriformiat tritt keine Änderung ein. Die durch den Säurezusatz hervorgerufene Farbänderung ist beim Cupriacetat unabhängig von der Konzentration; dies stimmt damit überein, daß bei einem Salz einer schwachen Base und S. bei vollständiger Ionisation die Hydrolyse konstant sein muß. Ähnliches gilt auch für das Propionat. Als dann diese Verhältnisse durch *Leitfähigkeitsmessungen* weiter untersucht wurden, ergab sich, daß bei hohen Konzentrationen durch Zusatz eines zweiten Äquivalents S. die Leitfähigkeit des Acetats und Propionats vermindert wird. Ursache dieser Erscheinung muß, da eine Verminderung der Ionisation nicht eintreten kann, Erhöhung der *Viscosität* sein. Korrigiert man die Leitfähigkeiten mit Hilfe der gemessenen Viscositäten, so ergibt sich für das zweite Äquivalent S. eine Erhöhung der Leitfähigkeit, die durch die größere, der Säuremenge proportionale H⁺-Konzen-

tration verursacht wird. Die Differenz der hiernach für die neutrale Lsg. berechneten und der gefundenen Leitfähigkeit entspricht dem Grad der Hydrolyse, der sich, wie bei den Farbmessungen, als unabhängig von der Verdünnung erweist. Dies würde, da die Hydrolyse jedenfalls viel schwächer als die Leitfähigkeit mit der Verdünnung wächst, das sehr unwahrscheinliche Resultat ergeben, daß die Hydrolyse mit der Verdünnung abnimmt. Aus der Erhöhung der Leitfähigkeit bei der Aufhebung der Hydrolyse durch Zusatz von S. kann angenähert der Grad der Hydrolyse gefunden werden, aus der hierbei eintretenden Farbverminderung die Mol.-Farbe des basischen Salzes abgeleitet werden.

Unter der Annahme, daß die Ionisation nur nach: $\text{CuA}_2 \rightleftharpoons \text{CuA}' + \text{A}'$ erfolgt, die Farbe der Ionen von der Verdünnung unabhängig ist, und die Ionen-geschwindigkeit nur von der Viscosität bestimmt wird, müßten Farbe und Leitfähigkeit in linearer Beziehung zueinander stehen. Daß dies nicht zutrifft, kann nicht erklärt werden, da die Annahme von Hydratbildung oder Vereinigung von Salz und S. wohl keine ausreichende Begründung sein dürfte. Für nicht zu große Verdünnungen lassen sich gut übereinstimmende Dissoziationskonstanten der Salze aus den Leitfähigkeiten berechnen, die aber ungewöhnlich niedrig sind, während gleichzeitig unerwartet große Geschwindigkeiten für die CuA' -Ionen gefunden werden. (Journ. Chem. Soc. London 97. 957—72. Mai. Oxford. Magdalen College. Daubeny Lab.) FRANZ.

J. W. Waters, *Die Zerfallsgeschwindigkeit der Radioaktivität des Poloniums*. Ob das Zerfallsprod. des Poloniums ein inaktives oder wieder ein aktives Element ist, ist noch nicht sichergestellt. Eine Aufklärung kann gewonnen werden, wenn man den Zerfall eines Poloniumpräparates während eines sehr langen Zeitraumes verfolgt; bezw. wenn man den Zerfall eines alten Präparates untersucht. Der Vf. führt diesen Vers. mit einem nur noch schwach aktiven Präparat, welches bereits 5 Jahre alt war, aus, und findet exakte Bestätigung des Exponentialgesetzes mit einer Halbperiode von 148 Tagen (140 Tage nach Mme. CURIE). Dies macht es überaus wahrscheinlich, daß das Endprod. der Radiumreihe ein inaktiver Stoff ist. (Philos. Magazine [6] 19. 905—6. Lab. von Prof. STRUTT.) SACKUR.

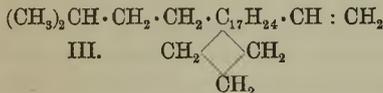
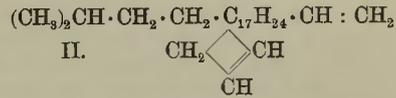
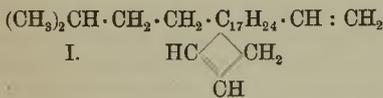
Heinrich Biltz und **Carl Kircher**, *Tantalsulfid*. Die Formel des Tantalsulfids ist noch nicht sichergestellt. Die Vf. haben die Darst. aus reinem Tantaloxyd und seine Analyse wieder aufgenommen. Die Unters. ergab, daß Tantaloxyd von H_2S nur wenig angegriffen wird; mit Schwefelkohlenstoff beladenem H_2S setzt es sich schon bei 650° weitgehend um. Oberhalb 700° erhält man lediglich reine Präparate und oberhalb 900° unschwer reines Tantalsulfid. Dieses hat die Formel TaS_2 . Es ist bis 1300° und wohl höher hinauf beständig und beginnt oberhalb 1200° — wahrscheinlich unter langsamer Sublimation — in Krystalle überzugehen. — Nach dieser Feststellung wächst die Wahrscheinlichkeit, daß das Niobsulfid (vgl. BILTZ, GONDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 4971; C. 1908. I. 614) die Formel NbS_2 hat. — Bemerkenswert ist, daß die Wertigkeit des Tantals im Oxyd und Sulfid verschieden ist. — Die dunkelmessinggelben bis tombakfarbenen Kryställchen sind nach R. KOLB Sechsecke oder Vierecke, Balken oder zuweilen runde Blättchen; u. Mk. waren sie metallisch grau und goldig glänzend. Es nimmt leicht Feuchtigkeit auf, hält sie fest und setzt sich damit bei hoher Temp. zu H_2S und Tantaloxiden um. Über die experimentellen Einzelheiten vgl. das Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1636—45. 11/6. [13/5.] Chem. Univ.-Lab. Kiel.) BLOCH.

L. Vanino und **L. Rößler**, *Über die Bildung von kolloiden Goldlösungen bei der Selbstoxydation von Aurochlorid*. Zur Herst. von Aurochlorid, AuCl , aus AuCl_3

ist eine Temp. von 300° (LEUCHS) nicht zweckmäßig; Vf. empfehlen, auf etwa 200° zu erhitzen. Reines W. gibt mit Aurochlorid blaue bis grünliche, auf Zusatz von etwas NaCl hellrosa bis tiefrote *Goldhydrosol*. Zusatz von KOH statt NaCl blieb ohne merkliche Wrkg. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 289—90. Mai. [5/4.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissenschaften.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

L. Tschugajew und W. Fomin, Über einige Derivate des Cholesterins. Bei der Zers. des Cholesterinanthogensäuremethylesters (TSCHUGAJEW und GASTEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4631; C. 1910. I. 250) entsteht nicht ein einziges Cholesterylen, sondern ein Gemisch von 2 Isomeren, welches durch wiederholte Krystallisation aus alkoholhaltigem Ä. getrennt werden kann. α -Cholesterylen, $C_{27}H_{44}$ (I.), Nadeln, F. 77°, $[\alpha]_D^{20} = -109,3^\circ$ (in Toluol, $p = 4,503$). β -Cholesterylen, $C_{27}H_{44}$ (II.), Krystalle, F. 59°, $[\alpha]_D^{20} = -76,68^\circ$ (in Toluol, $p = 3,785$). Beide



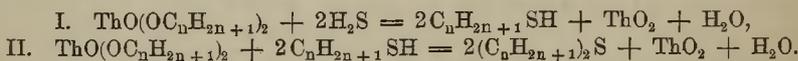
Isomeren zeigen sämtliche charakteristischen Farbenrkk. des Cholesterins, entfärben energisch Brom u. fixieren in Ggw. von Platinschwarz nach WILLSTÄTTER u.

MAYER H unter B. ein und desselben *Cholestan*s, $C_{27}H_{46}$ (III.), F. 79°, $[\alpha]_D^{20} = +24,59^\circ$ (in Chlf., $p = 6,283$, bezw. 3,280), welches mit dem von MAUTNER beschriebenen Prod. identisch ist. Unter Anlehnung an die WINDAUSSCHE Cholesterin-formel (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3770; C. 1909. II. 1631) erteilen Vf. dem α - und β -Cholesterylen und dem Cholestan die obigen Konstitutionsformeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1435—37. [30/5.*].) DÜSTERBEHN.

K. Langheld, Über Metaphosphorsäureäthylester und dessen Anwendung in der organischen Chemie. Als Ausgangsmaterial für die Darst. organischer Orthophosphorsäureester kann vielleicht der *Äthylester der Metaphosphorsäure*, $C_2H_5 \cdot O \cdot PO_2$, dienen. Derselbe wird durch Einw. von C_2H_5J auf entwässertes $AgPO_3$ erhalten, das sich aus dem nach v. KNORRE (Ztschr. f. anorg. Ch. 24. 369; C. 1900. II. 519) dargestellten Na-Metaphosphat gewinnen läßt. Dem auf diesem Wege gewonnenen Ester ist in seinem Verhalten das Prod. sehr ähnlich, daß man beim Kochen von überschüssigen absol. Ä. mit P_2O_5 erhält. Es stellt einen dickflüssigen Sirup dar, der in A., Eg., Aceton und Chlf. ll., in Bzl. wl. und in Ä. und Lg. unl. ist. In W. löst sich der Ester unter Erwärmen. Durch sehr verd. NaOH wird er unter B. von $NaPO_3$ verseift. Beim Kochen mit absol. A. entstehen ätherlösliche Verb., wahrscheinlich ein Gemisch von viel Diäthyl- mit wenig Triäthylphosphorsäureester. — Mit *Glucose* liefert der Ester in sd. Chlf. zwei Verb., vielleicht Phosphorsäureester der Glucose, die sich durch Kochen mit absol. A. trennen lassen. Beide Verb. reduzieren die FEHLINGSCHE Lsg., bilden Osazone, geben Ba-Salze u. unterscheiden sich nur durch die verschiedene Löslichkeit in W. — Das Additionsvermögen des Esters gegen *Amine* läßt sich mit Hilfe von Aminosäuren nachweisen. *Leucin* liefert mit einer Chlf.-Lsg. des Esters eine Verb., $C_8H_{16}NPO_3$, von der wahrscheinlich Zus., $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot PO(OH) \cdot O \cdot C_2H_5$. Dicker Sirup, l. in Chlf. und absol. A. Wird durch NH_3 unter Rückbildung von Leucin

zers. — Der Metaphosphorsäureester scheint auch als W., bezw. NH_3 entziehendes Mittel Verwendung finden zu können. Bei der Einw. des Esters auf Aceton tritt der Geruch nach Mesityloxyd auf. Benzaldehyd u. Dimethylanilin geben in Ggw. des Esters Malachitgrün; Propionaldehydphenylhydrazon liefert beim Erhitzen mit dem Ester Skatol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1857—60. 25/6. [11/6.] Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Allgemeine Methode zur direkten Darstellung von Thiolen ausgehend von den Alkoholen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 823; C. 1910. I. 1921.) Die Vff. haben nunmehr durch Einw. von H_2S auf die aus Alkoholen und katalytisch wirkender Thorerde sich bildenden Thorinate Mercaptane (Thiole), durch Einw. von Mercaptanen auf die Thorverb. neutrale Sulfide erhalten können. Die Rkk. dürften nach I. und II. verlaufen:



Die B. der Mercaptane erfolgt bei primären Alkoholen der Methanreihe in guter Ausbeute (Darstellungsweise derselben), bei sekundären Alkoholen entgeht ein Teil der Rk. infolge Abspaltung von W. aus dem Alkohol und B. des ungesättigten KW-stoffs; bei Thiophenolen ist die Ausbeute gering. Man leitet über eine auf $300\text{--}360^\circ$ erhitzte Schicht Thorerde ein Gemisch von H_2S (oder H_2S mit H) und Dämpfen des Alkohols, kühlt die entstehenden Dämpfe, trennt vom W. u. fraktioniert. Die Vff. erhielten so aus den betreffenden Alkoholen: Methylmercaptan (Kp. 6°), Äthylmercaptan (Kp. 36°), Propylmercaptan (Kp. 67°), Isobutylmercaptan (Methylpropanthiol-1; Kp. 88°); Isoamylmercaptan (Methyl-2-butanthiol-4; Kp. 116° ; Ausbeute über 75%); Allylmercaptan (Propenanthiol); Kp. 90° ; Benzylmercaptan (Phenylmethanthiol; Kp. 194°), letzteres begleitet von etwas neutralem Benzylsulfid. Aus sekundären Alkoholen erhielten sie Isopropylmercaptan (Propanthiol-2, Kp. 58°), Cyclohexylmercaptan (Cyclohexanthiol, Kp. 155°), *o*-Methylcyclohexylmercaptan (Kp. 161°), *m*-Methylcyclohexylmercaptan (Kp. 168°), *p*-Methylcyclohexylmercaptan (Kp. 169°).

Mit Phenol gibt auf 450° erhitzte Thorerde etwas Phenyläther (aus einer unbeständigen Verb. des Phenols mit Thorerde hervorgehend), aus Phenol u. Kresolen entstehen in Ggw. von H_2S bei $430\text{--}480^\circ$ die entsprechenden Thiophenole. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1217—21. [17/5.*]) BLOCH.

K. A. Hofmann und H. Hock, *Diazoaminotetrazolsäure.* Aminoguanidinnitrat gibt mit NaNO_2 Guanyldiazoguanyltetrazen, $(\text{HN} :)(\text{H}_2\text{N})\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C} : (\text{NH})\text{N}_3\text{OH}_2$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1087; C. 1910. I. 1921). Findet jedoch die Einw. in Ggw. von freier Essigsäure und unter Kühlung statt, so entsteht das Na-Salz der Diazoaminotetrazolsäure, $\text{HN}_4\text{C} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}_2\text{H}$. Diese sehr beständige, dreibasische S. ist so stark, daß sie die gebräuchlichen Indicatoren rötet und mit Lauge in Ggw. von Phenolphthalein glatt zum sekundären Salz titriert werden kann. Bei gewöhnlicher Temp. sind die S., wie auch ihre Salze monatelang beständig; über 250° erhitzt, zerfallen sie mit sehr kräftiger Explosion. — Die Konstitution ließ sich aufklären durch Spaltung mit $\text{SnCl}_2 \cdot \text{HCl}$, wobei neben Aminotetrazol das Tetrazylhydrazin erhalten wurde, sowie durch den Aufbau aus Aminotetrazol mittels halbseitiger Diazotierung in Ggw. von Na-Acetat.

Das Na-Salz der *Diazoaminotetrazolsäure*, $\text{Na} \cdot \text{C}_2\text{H}_2\text{N}_{11} + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet fast farblose, atlasglänzende, radial vereinte Nadeln; umkrystallisierbar aus 80% ig. Sprit unter Zusatz von einigen Tropfen Lauge; beim Kochen mit angesäuertem W. entweicht N_2 (nach Cyan riechend), während *Aminotetrazol* zurückbleibt. — KMnO_4

+ verd. H_2SO_4 macht mehr als 7 Atome N frei. — β -Naphthol liefert in alkal. Lsg. goldgelbe Färbung; β -Naphthylamin in A. + HCl wird allmählich rotgelb, α -Naphthylamin gelbrot. Mit Resorcin- H_2SO_4 tritt in der Wärme violette Färbung auf, die beim Eingießen in NH_3 -Wasser leuchtend rot wird. Das Salz reagiert gegen Lackmus stark sauer und ist in NaOH II. (gelb). Beim Krystallisieren im Vakuum über H_2SO_4 entsteht das sekundäre Salz, $\text{Na}_2 \cdot \text{C}_2\text{HN}_{11} + \text{H}_2\text{O}$, orangefarbene Spieße; wird im Vakuum über P_2O_5 unter Wasserverlust blaßgelb; l. in W. (gelb), reagiert schwach sauer; ist in wss. Lsg. weitgehend in Ionen gespalten. — Die freie Säure erhält man aus den Na-Salzen durch verd. HNO_3 oder unter bestimmten Bedingungen aus Aminoguanidinnitrat und KNO_3 in verd. Essigsäure; fast farblose, doppeltbrechende Lamellen; nach dem Trocknen über P_2O_5 ist die Zus. $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_{11} + \text{H}_2\text{O}$. — $\text{Ba}_3(\text{C}_2\text{N}_{11})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, schwefelgelbe Tafeln von rhombischem Umriß aus viel h. W.; verwittert schnell; explodiert beim Erhitzen nicht sehr stark. Das Salz ist verschieden von dem Ba-Salz, $\text{C}_2\text{N}_{10}\text{O} \cdot \text{Ba} + 4\text{H}_2\text{O}$ (THEILE, MARAIS, LIEBIGS Ann. 273. 154.)

Ammoniakkupfersalz, $\text{Cu}_3(\text{C}_2\text{N}_{11})_2 \cdot 2\text{NH}_3$ (mitbearbeitet von A. Thal); man fällt die alkal. Lsg. der Na-Salze mit Cu-Acetat und behandelt den dunkelgrünen Nd. mit NH_3 -Wasser; dunkelgrüne Platten von rhombischem Umriß, pleochroitisch von grün nach hellbraun; wl. in W. (grün); trocken u. unter W. beständig; explodiert durch stärkere Reibung, Schlag oder Erhitzen mit furchtbarer Heftigkeit. Durch Mengen mit KClO_3 u. etwas Gummilsg. erhält man fest zusammenhängende Stücke, die lufttrocken ebenso haltbar sind, wie die Knallquecksilbermischungen, diese aber an Explosivkraft bedeutend übertreffen. H_2S zers. das Salz in NH_3 -Lsg. nur zum Teil. — $\text{Ag}_2 \cdot \text{C}_2\text{HN}_{11} + \text{H}_2\text{O}$; man säuert die gelbe, alkal. Lsg. der S. mit verd. HNO_3 eben an u. setzt AgNO_3 -Lsg. hinzu; das vakuumtrockene Pulver explodiert beim Erhitzen oder durch starke Reibung sehr heftig mit hellem Schlag, pflanzt aber die eigene Explosion nur unvollständig fort. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1866—71. 25/6. [15/6.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

V. Grignard, *Über die Anwendung des Magnesiums in der organischen Chemie.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 453—54. 5/6. Chem. Inst. Nancy. — C. 1910. I. 2072.) BLOCH.

S. M. Losanitsch, *Über Elektrosynthesen. V.* (IV. s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4394; C. 1910. I. 16.) Aus *Methylal* bildet sich bei der stillen elektrischen Entladung *Kohlenoxyd*, *Methan*, etwas Wasserstoff und ungesättigte KW-stoffe, als Kondensat eine gelbliche, in W. unl. Fl. von starkem Aldehydgeruch u. starker Aldehydrk. Letzteres Prod. wurde in Fraktionen zerlegt vom Kp. 95—105°, 110 bis 120°, Kp.₁₆ 110—120° und Kp.₁₆ 140—150°. Die Analysen dieser Destillate entsprechen etwa den Formeln: $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_5$, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5$ und $(\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2)_n$. Vf. betrachtet die Körper als *Polymere von Acet- und Formaldehyd*: CH_2O , $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, H_2O ; CH_2O , $3\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $2\text{H}_2\text{O}$; $4\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, H_2O und $(\text{CH}_2\text{O}, \text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$. — *Acetal* liefert gleichfalls unter Gasabscheidung eine gelbliche, in W. unl. Fl., die nach Aldehyd riecht und Aldehydrk. zeigt. Die Fraktionen (Kp.₁₆ 100—200°) deuten auf die Formeln: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$; $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_5$; $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_4$, wahrscheinlich: $(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_n$; $4\text{C}_3\text{H}_6\text{O}, \text{C}_4\text{H}_6\text{O}$ u. $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$, $3\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$. — *Methylsulfid* gibt unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung unter Gasentw. eine dunkelgelbe, unangenehm riechende, in W. unl. Fl. Die Fraktionen (Kp.₁₄ 45—50°; 80—90°; 120—140° u. Rückstand) zeigen etwa folgende Zus.: $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_2 = \text{CH}_2\text{S}, 2\text{C}_2\text{H}_4\text{S}, \text{H}_2\text{S}$; $\text{C}_7\text{H}_{16}\text{S}_5 = \text{CH}_2\text{S}, 3\text{C}_2\text{H}_4\text{S}, \text{H}_2\text{S}$; $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{S}_4 = (\text{CH}_2\text{S}, 2\text{C}_2\text{H}_4\text{S}, \text{H}_2\text{S})_n$ und $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{S}_6 = 5\text{CH}_2\text{S}, \text{C}_2\text{H}_4\text{S}$.

Wenn *Isopentan* in einer *Ammoniakatmosphäre* der Entladung ausgesetzt wird, so bildet sich eine unangenehm riechende, gelbe Fl., welche in HCl unter Er-

wärmung teilweise l. ist, während der größere Teil als Öl zurückbleibt. Letzteres Prod. ist ein KW-stoff der Zus. C_nH_{2n} , also ein ohne Mitwirkung von NH_3 entstandenes Kondensationsprod. Der in HCl l. Teil ist eine dünne, gelbliche, unangenehm ammoniakartig riechende Fl.; Kp_{14} 90—95°; l. in W. Rechnet man die Analyse um unter Weglassung des aus der Luft absorbierten O, so gelangt man zu der Formel $C_6H_{13}N = C_6H_{11} \cdot NH_2$ (Hexylenamin?). — Auch bei Verwendung von *n. Hexan* wird der größte Teil des letzteren ohne Mitwirkung des NH_3 kondensiert, und zwar zu KW-stoffen C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} (Kp_{13} 40—100°). — Aus *Äther* und NH_3 wurde eine dicke, dunkelrote, klare Fl. von unangenehm, aminartigem Geruch erhalten; l. in W. Die Analyse deutet auf die Zus. $C_6H_{17}ON_3$.

Zum Schluß erwähnt der Vf. eine kleine Veränderung am *Verbrennungssofen*. Schneidet man ein Stück der eisernen Rinne heraus, auf welcher das Verbrennungsrohr liegt und füllt die leere Stelle mit Asbestpapier, so läßt sich die Erhitzung der Substanz besser regulieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1871—74. 25/6. [2/6.] JOST.

P. L. Vignier, *Über den α -Bromcrotonaldehyd*. Die Darst. des Bromcrotonaldehyds aus dem Bromcrotonacetal (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 404; C. 1909. II. 1420) ist recht langwierig. Rascher gelangt man zum Ziel, wenn man nach dem Verf. von PILOTY und STOCK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1385; C. 98. I. 178) 35 g Crotonaldehyd im Eis und Kochsalzmischung tropfenweise mit 80 g Brom versetzt, den gebildeten Dibrombutyraldehyd rasch in eine im Ölbad auf 150 bis 170° erhitzte Lsg. von 85 g Na-Acetat in 85 g W. einträgt u. die M. sogleich mit Wasserdampf behandelt. Ausbeute 35—40 g; das Prod. ist weniger rein, als das aus dem Acetal gewonnene. Wird durch Silberoxyd nach DELÉPINE und BONNET (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 39; C. 1909. II. 589) zur α -Bromcrotonsäure vom F. 106—107° oxydiert. Kondensiert sich mit Malonsäure in Ggw. von Pyridin bei 70—80° zu *Bromsorbinsäure*, $CH_2 \cdot CH : CBr \cdot CH : CH \cdot COOH$, farblose Nadeln aus verd. A., F. 133°, l. in A. und Ä., swl. in k. W.; K-Salz, farblose, wasserfreie Blättchen aus sd. A. Mit HCN verbindet sich der α -Bromcrotonaldehyd in reinem Zustande nicht, dagegen tritt sofort Kondensation zum Bromangelactinsäurenitril ein, wenn dem Gemisch 1—2% KCN zugesetzt werden. Dieses Nitril sd. selbst im Vakuum nicht ohne Zers. Die Isolierung des Reaktionsprod. erfolgte daher in Form der korrespondierenden S., der *Bromangelactinsäure*, $CH_2 \cdot CH : CBr \cdot CHO \cdot COOH$, Krystalle aus Essigester, F. 123—124°, ll. in W., A., Ä., swl. in k. Bzl.; K-Salz, farblose, wasserfreie Prismen; Ag-Salz, glänzende Nadeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1431—33. [30/5.*]) DÜSTERBEHN.

D. Holde, *Über hydrolytische Spaltungen von alkoholisch-wässrigen Alkaliseifenlösungen*. (Experimenteller Teil in Gemeinschaft mit H. Dörscher und G. Meyerheim.) Die Neutralisation einer *Fettsäure* durch Natriumhydroxyd ist eine umkehrbare Rk., da die entstehende Alkaliseife hydrolytisch gespalten ist. Nach KANITZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 400; C. 1903. I. 600) ist diese Hydrolyse bereits in 40% ig. alkoh. Lsg. zu vernachlässigen. Diese Beobachtung ist nicht ganz richtig, da man bei Zusatz eines mit dem wss. A. nicht mischbaren, die Fettsäuren lösenden Lösungsmittels, wie Bzn. oder Bzl., eine beträchtliche Menge Fettsäure auch nach Neutralisation der wss. Lsg. im zweiten Lösungsmittel erhält. Bei der Titration von Seifen in Ggw. von Bzn. muß man also beide Fl. einzeln titrieren. Durch ausführliche Versuchsreihen mit alkoh. Lsgg. von *Ölsäure* und *Palmitinsäure* wird diese hydrolytische Spaltung bis zu einer Konzentration von 80 Vol.-% A. hinauf erwiesen. Die Rolle des Bzn. besteht darin, daß es die geringe

hydrolytische Spaltung der wss. Lsg. infolge seines großen Verteilungskoeffizienten für Fettsäure nachweisbar macht.

Um den Hydrolysengrad zu berechnen, hat der Vf. den Verteilungskoeffizienten von Ölsäure zwischen Bzn. und verschieden starkem A. bestimmt. Eine Lsg. von z. B. 0,71 g Ölsäure in 25 ccm W. ist nach der Neutralisation zu 0,014% hydrolytisch gespalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 436—42. 15/6. [23/4.]) SACKUR.

H. Grossmann, Studien über Rotationsdispersion. I. Über die Abhängigkeit der Rotationsdispersion des Weinsäurediäthylesters und des Menthols vom Lösungsmittel. (Experimentell bearbeitet von Franz Rothgießer.) Vf. hält mit WALDEN die Rotationsdispersion für eine Eigenschaft der Stoffe, „welche besonders prägnant die Wrkg. der Natur der Radikale und Elemente am asymmetrischen Kohlenstoffatom veranschaulicht“, u. hat deshalb die Rotationsdispersion des Weinsäurediäthylesters in verschiedenen organ. Lösungsmitteln bei 20° bestimmt, in sämtlichen fl. Chlorderivaten des Methans, Äthans u. Äthylens, in den aliphatischen Alkoholen Methyl-, Äthyl-, Isobutylalkohol, in Benzol u. seinen Homologen Toluol und m-Xylol, in Chlor-, Brom- und Jodbenzol, in Benzylchlorid, Benzylalkohol, Benzaldehyd u. Benzoesäureäthylester, in Anilin und Dimethylanilin, ferner in Zimtaldehyd, Pyridin, Chinolin u. Furfurol. Als allgemeines Resultat aus den vorliegenden Messungen ergibt sich die Tatsache, daß der Einfluß des Lösungsmittels auf die Größe des spezifischen Drehungsvermögens ganz enorm ist. Zur Illustration der hier beobachteten Verhältnisse sind in Fig. 6 die Dispersionskurven von reinem Ester, sowie von Lsgg. desselben in Tetrachloräthan, Tetrachloräthylen, Aceton, Benzylalkohol, Anilin u. Pyridin bei einer Konz. von ca. 30 g Ester in 100 ccm dargestellt. In allen den Lsgg., wo die Drehung in Rot erheblich höher liegt als die des reinen Esters steigt die Dispersionskurve von Rot nach Blau ebenfalls erheblich, während umgekehrt bei Tetrachloräthylen und Tetrachloräthan die Drehung von Rot nach Blau ständig abnimmt.

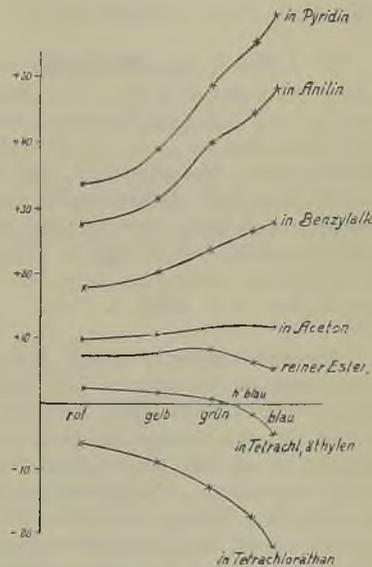


Fig. 6.

Den Eintritt des Chloratoms drückt im allgemeinen die spezifische Drehung des Esters bis zu einem Maximum der Linksdrehung aus. Anhäufung der Cl-Atome wie beim CCl_4 bewirkt wieder Rechtsdrehung. In der Äthanreihe wird das Maximum der Linksdrehung bei dem $\text{CHCl}_2\text{—CHCl}_2$ erhalten. Viel schwächer als Chlor wirken Brom u. Jod bei ihrer Einführung in Benzol. Die Amino- u. Nitrogruppe hat größeren Einfluß, ebenso wirkt relativ bedeutend die Substitution der Aldehyd- u. der primären Alkoholgruppe in das Bzl. Die Methylgruppe wirkt ähnlich wie die Halogene, nur in größerer Anzahl wie beim m-Xylol stark herabsenkend auf die Rechtsdrehung. Substanzen, welche wie Aceton, Essigester, Ameisensäure die spezifische Drehung des Esters wenig ändern, weisen ähnlich wie der Ester selbst ein Maximum in der Dispersionskurve auf.

Eine Unters. des Einflusses, den Änderungen in der Konzentration des Lösungs-

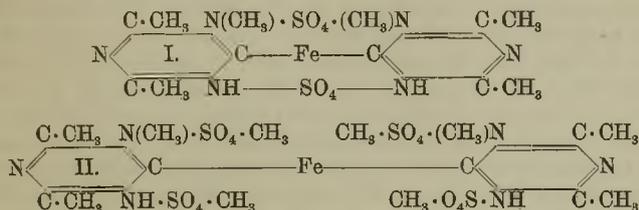
mittels auf die spez. Drehung des Weinsäurediäthylesters ausüben, zeigt recht erhebliche Verschiedenheiten der einzelnen Stoffe. Eine Reihe von Lösungsmitteln wie das Pentachloräthan, Dimethylanilin, Jodbenzol und Benzaldehyd zeigen einen durchaus normalen Verlauf der Konzentrationskurven. In den stark rechtsdrehenden Lösungsmitteln zeigt die Konzentrationskurve eine fallende, in den linksdrehenden Mitteln, wie den höher substituierten Chloräthanen u. den meisten untersuchten Benzyl- u. Phenylverb. zeigt sie eine steigende Tendenz. Abweichend verhält sich Chinolin u. Tetrachlorkohlenstoff. Für das Intervall von 6—30 g in 100 ccm steigt die Konzentrationskurve beim ersteren, beim letzteren fällt sie. Diese Veränderlichkeit der spezifischen Drehung des Esters beruht offenbar auf der B. von labilen Additionsverb. In Lsgg. von *Menthol* in A., Methylenchlorid, Bzl., Benzoesäureäthylester, Jodbenzol, Tetrachloräthan, Aceton, Anilin, Benzaldehyd und Pyridin bestehen keine ähnlichen Additionsprodd. (Ztschr. f. physik. Ch. **73**. 148—62. 31/5. [5/3.] Berlin. Inst. f. Zuckerind.) LEIMBACH.

W. Alberda van Ekenstein und J. J. Blanksma, *Über die Bildung von Lävulinsäure aus Hexosen*. Aus den Unterss. der Vf. und denen von KIERMAYER geht hervor, daß sich Pentosen, Methylpentosen und Hexosen beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren ganz analog verhalten: aus Pentosen bildet sich Furfurol, aus Methylpentosen Methylfurfurol, aus Hexosen ω -Oxymethylfurfurol. Während nun aber Furfurol und Methylfurfurol gegen h. verd. SS. beständig sind, wird ω -Oxymethylfurfurol sofort weiter zers. unter B. von Lävulinsäure und Ameisensäure: $C_6H_6O_3 + 2H_2O = HCO_2H + C_5H_3O_3$, so daß die Hexosen beim Erhitzen mit SS. scheinbar anders reagieren als Pentosen und Methylpentosen. (Nachtrag zu dem Referat in C. **1910**. I. 1961.) HENLE.

Armand Gautier, *Einige Bemerkungen über die Einwirkung der Hitze auf Kohlenoxyd in geologischer und chemischer Hinsicht*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 189; C. **1901**. I. 1063.) Um festzustellen, ob die Hitze befähigt ist, CO bei höheren Temp. zu zers., hat Vf. absolut trocknes, nach den Angaben von BERTHELOT aus der Kupferchlorürverb. gewonnenes CO durch eine Porzellanröhre, welche eine dünne, ziemlich weite, durch rasch fließendes W. gekühlte Glasröhre umschloß, bei Temp. von 560—1250° geleitet und dabei eine geringe B. von CO₂ und W., aber, ausgenommen in einem besonderen, auf die Ggw. einer geringen Menge organischer Substanz zurückzuführenden Falle, keine Abscheidung von freiem Kohlenstoff beobachtet. Ebenso wenig ließ sich die B. eines niederen Oxyds, wie sie BERTHELOT zur Erklärung der Entstehung von CO₂ aus dem CO ohne Abscheidung von freiem Kohlenstoff annimmt, nachweisen. Diese B. von CO₂ bei 560° ist vielmehr zum Teil durch die Ggw. einer Spur von H im CO im Sinne der Gleichung: $2CO + 4H = CO_2 + CH_4$ zu erklären. Wie Vf. später zeigen wird, kann der H bei Rotglut das CO teilweise unter B. von H₂O reduzieren, welches dann seinerseits auf dieses Gas unter B. von CO₂ reagiert. Der Kohlenstoff, welcher hierbei abgeschieden werden müßte, vereinigt sich dann mit dem H zu einem KW-stoff. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1383—88. [30/5.*].) DÜSTERB.

Ernald George Justinian Hartley, *Einige Derivate des Tetramethylferrocyanids*. Als bei einem Vers. zwecks Darst. des Tetramethylferrocyanids 15 g feingepulvertes, wasserfreies Kaliumferrocyanid mit 70 ccm Methylsulfat 4—6 Stdn. unter Umschütteln auf 80—90° erhitzt wurde, schied sich etwas Kaliummethylsulfat ab, von dem h. abfiltriert wurde. Aus dem Filtrat krystallisierte beim Abkühlen eine kleine Menge einer Verb. $C_{12}H_{20}O_6N_6S_2Fe = FeC_{12}H_{16}N_6(H_2SO_4)_2$, Krystalle aus Methylalkohol, die bei ca. 220° erweichen und sich dann langsam zers., sll. in

W., l. in Methylalkohol, unl. in A. und anderen organischen Fl.; die Gesamtmenge des SO_4 ist durch BaCl_2 fällbar. Das Hauptprod. der Rk. bleibt im Methylsulfat gel. und wird durch Eindampfen unter vermindertem Druck als krystallinische M. gewonnen; es ist ll. in W., Methylalkohol und A., unl. in anderen organischen Fl. und enthält kein durch BaCl_2 fällbares SO_4 ; beim Aufbewahren im Vakuum verwandelt es sich in eine in A. unl. Form der Zus. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{N}_6\text{S}_2\text{Fe}$, die nun mit BaCl_2 einen weißen Nd. gibt und mit obiger Verb. identisch ist. Die Beziehung zwischen diesen beiden Verbb. ist derart, daß das Hauptprod. 2 Mol. Methylsulfat mehr enthält als die in A. unl. Substanz, die beim Erhitzen auf 150° und langsam beim Aufbewahren abgespalten werden. Nimmt man an, daß die in A. unl. Sub-



stanz *Hexamethylferrocyanulfat* (I.) ist, dann wäre das Hauptprod. als das entsprechende *Methosulfat* (II.) anzusehen, dessen Methylschwefelsäuregruppen wohl durch anwesende Feuchtigkeit entstanden sind. Chloroplatinat, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{Fe}\cdot\text{H}_2\text{PtCl}_6$, Krystalle aus W. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1066—73. Mai. Foxcombe. Lab. bei Oxford.) FRANZ.

Martin Onslow Forster und Robert Müller, Die Triazogruppe. Teil XIII. *Triazomethylcarbimid* (*Triazomethylisocyanat*). (Teil XII: Journ. Chem. Soc. London 97. 254; C. 1910. I. 1247.) In Absicht auf eine Darst. des Triazomethylamins wurde Triazoacetylchlorid mittels Natriumazids in Triazomethylcarbimid umgewandelt; das hierbei als Zwischenprod. auftretende Triazoacetylazid (vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 433; C. 1909. I. 1655 und auch STÖRMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3133; C. 1909. II. 1330) konnte nicht isoliert werden. In dieser Verb. ist die Triazogruppe so lose gebunden, daß sie schon durch k. W. als N_3H abspalten wird. Diese durch das am gleichen C stehende N bewirkte Lockerung der Bindung der Triazogruppe macht es erklärlich, daß das Triazomethylamin auch durch Abbau des Triazoacetamids nicht erhalten werden kann. — Zur Darst. größerer Mengen *Triazoacetylchlorid*, Kp_{14} 43—44°, D.²³ 1,3640, erhitzt man, anfangs langsam, die aus 100 g Triazoessigester gewonnene und bei 60—70° unter 2—3 mm getrocknete Triazoessigsäure mit 87 g Thionylchlorid u. fraktioniert nach beendeter Rk. *Triazomethylcarbimid* (*Triazomethylisocyanat*), $\text{C}_2\text{H}_2\text{ON}_4 = \text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}:\text{C}:\text{O}$, aus 7 g Natriumazid und 10 g Triazoacetylchlorid in 40 ccm trockenem Ä.; man erhitzt nach 1-stünd. Stehen vorsichtig 3 Stdn. auf dem Wasserbade, dann nach allmählicher Entfernung des Ä. weitere 2 Stdn. und fraktioniert unter vermindertem Druck; fürchterlich riechende, farblose Fl., Kp_{32} 44—45°, Kp_{26} 39°, Kp_{19} 35,5°, D.²³ 1,2580; die Darst. verläuft nur selten glatt, weil oft entweder eine Explosion erfolgt, oder das Triazomethylcarbimid bereits wieder zers. ist.

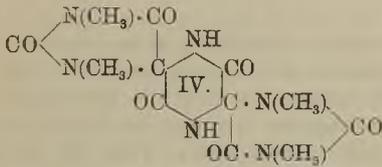
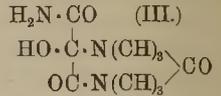
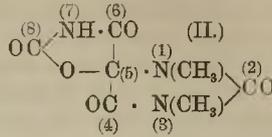
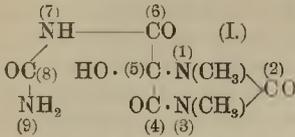
Mit W. liefert das Carbimid neben HN_3 ein explosives Öl und eine unl. feste Substanz; das mittels Ä. isolierte Öl konnte nicht gereinigt werden; es hat annähernd den N-Gehalt des *Triazomethylcarbamylazids*, $\text{C}_2\text{H}_2\text{ON}_7 = \text{N}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{N}_3$, und kann durch Anlagerung von HN_3 an das Carbimid entstanden sein; es ist unl. in verd. HCl oder Na_2CO_3 , letzteres spaltet langsam HN_3 ab; beim Erhitzen mit 30%ig. KOH entstehen Formaldehyd, NH_3 und KN_3 ; konz. H_2SO_4 zers.

120° unter Bläschenbildung aufklärte; sll. in Aceton und in W. (bei 70—80° ca. 13), l. in A., Methylalkohol, Ä., Essigester, wl. in Chlf., fast unl. in Bzl. und Lg.; zers. sich beim Erwärmen im Wasserdampftrockenschranke langsam und schm. zu einem dicken, farblosen Öle, das beim Erkalten glasig erstarrte. — *Monoäthylharnsäureglykol*, $C_7H_{10}O_5N_4$, B. aus Alloxan und Äthylharnstoff in w. W.; Krystallblättchen, aus W., beginnt bei 198° (k. Th.) zu schäumen, schm. unter Zers. bei 200°; Löslichkeit in sd. W. ca. 4, weniger in A. und Methylalkohol, kaum l. in den übrigen Lösungsmitteln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1511—19. 28/5. [6/5.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.)
BUSCH.

Heinrich Biltz, *Abbau der 7,9-Dimethylharnsäure*. (Bearbeitet in Gemeinschaft mit P. Krebs.) Außer dem Abbau von Harnsäure zu Alloxan u. Harnstoff u. den entsprechenden Spaltungen der substituierten Harnsäuren, die über die Harnsäureglykole (vgl. das vorstehende Ref.) gehen und analog der Spaltung des Diphenylglyoxalonglykols in Benzil und Harnstoff sind, gibt es noch andere Wege für den Abbau von Harnsäuren, die ebenfalls über die Harnsäureglykole gehen. In vorliegender Arbeit führt Vf. einen solchen Abbau, den er als *Kaffolidabbau* bezeichnet, am 7,9-Dimethylharnsäure-4,5-glykol aus. — Bei Erhitzen einer wss. Lsg. oder einer konz. Lsg. des Glykols in Eg. auf dem Wasserbade entsteht ein Isomeres des Glykols, das auf Grund seines Verhaltens als *1,3-Dimethyl-5-oxhydantoin-5-carbonsäureureid* (I.) aufzufassen ist, oder, wenn man den Rest der Hydantoin-5-carbonsäure mit dem Worte Hydantoyl bezeichnet, als *1,3-Dimethyl-5-oxhydantoylharnstoff*, $C_7H_{10}O_5N_4$ (I.); derselbe entsteht auch direkt aus Alloxan und Dimethylharnstoff in Eg. bei 70° und Erhitzen auf dem Wasserbade; Krystallrosetten, aus A. + Ä., F. 208° (k. Th.) unter Zers.; sll. in W., ll. in Eg., A. Methylalkohol, l. in Aceton, kaum l. in Ä., Bzl., Lg.; spaltet beim längeren Erhitzen mit diesen Lösungsmitteln oder über 100° NH_3 ab. — Durch wss. NaOH wird der Körper schon bei Zimmertemp. zerlegt; es spaltet sich unter Hydrolyse 1 Mol. NH_3 ab, und beim Ansäuern bildet die entstehende S. mit dem in p-Stellung stehenden Hydroxyl ein lactonähnliches Anhydrid (II.) Wie in den folgenden Arbeiten gezeigt wird, sind ähnliche Stoffe beim Abbau des Kaffeins gefunden worden, weshalb Vf. den methylfreien Stoff *Kaffolid* nennt; danach ist die Verb. II. als *1,3-Dimethylkaffolid*, $C_7H_7O_5N_3$ zu bezeichnen; tafelförmige Rhomboeder, aus Chlf. oder W., F. 163—164° ohne Zers.; monoklin (A. JOHNSEN); ll. in h. W., A., Eg., Methylalkohol, Aceton, wl. in k. W., Chlf., Ä., kaum l. in Bzl., Lg.; l. in NaOH unter B. eines unbeständigen Na-Salzes, dessen Na das Imidwasserstoffatom in 7 ersetzt hat; über das Ag-Salz vgl. die folgende Arbeit; Na und Ag lassen sich durch Alkyl ersetzen; in fast quantitativer Ausbeute erhält man den Stoff, wenn man eine Lsg. von Dimethyl-5-oxhydantoylharnstoff in absol. A. mit HCl unter Kühlung sättigt, vom NH_4Cl abfiltriert und das Filtrat eindunstet.

Beim längeren Kochen mit W. nimmt das Dimethylkaffolid 1 Mol. W. auf und spaltet 1 Mol. CO_2 ab, wobei die Verb. III. entsteht, die als *1,3-Dimethyl-5-oxhydantoylamid*, $C_6H_9O_4N_3$ zu bezeichnen ist; stark gerundete, spitz rhomboederartig aussehende Krystalle, monoklin oder triklin (R. KOLB), aus W. oder Essigester oder Aceton + Ä., F. 180—182° unter schwacher Zers.; ll. in W., Eg., A., Methylalkohol, Essigester, Aceton, kaum l. in Ä., Lg., Chlf., Bzl.; reduziert Silberammoniaksalzlg. unter B. eines Silberspiegels; optisch inaktiv. — *1,3-Dimethyl-5-äthoxyhydantoylamid*, $C_8H_{13}O_4N_3$, B. aus III. durch Veräthern mit A. u. HCl; sechsseitige Prismen, aus sd. Aceton, F. 189—190°. — *Diacetylverb. des 1,3-Dimethyl-5-oxhydantoylamids*, $C_{10}H_{13}O_6N_3$, flache, rechteckig abgeschnittene Prismen, aus sd. A., F. 172—173°, sintert einige Grade zuvor; ll. in w. W., A., Methylalkohol, Aceton, Eg., Chlf., Essigester, wl. in Bzl., Lg., Ä. Das eine Acetyl ist an Stelle des Hydroxylwasser-

stoffs in 5 getreten, das andere hat ein Säureamidwasserstoff ersetzt. — Bei der Oxydation des 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamids durch Kochen mit Kaliumpyrochromat u. konz. H₂SO₄ oder durch Einleiten von salpetriger S. in seine eisgekühlte



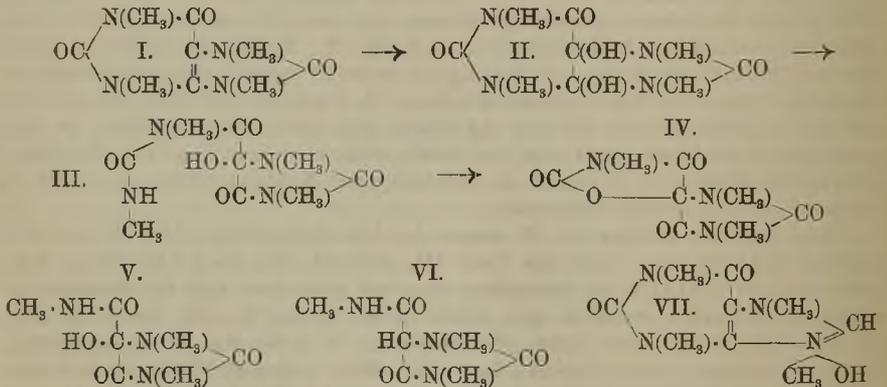
wss. Lsg. entsteht *Dimethylparabansäure* (*Cholestrophan*). — Durch Kochen mit Bariumhydroxyd wird das 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoylamid in Ammoniak, *Dimethylharnstoff* u. *Mesoxalsäure* (Phenylhydrazon, C₉H₈O₄N₂: hellgelbe Nadelchen, F. 160 bis 164° unter Zers.) gespalten, durch Über-

gießen mit 3%ig. H₂O₂ und NH₃-Lsg. in Cholestrophan und Formamid und durch Destillation in Cholestrophan, NH₃ und CO.

Beim Erhitzen des 1,3-Dimethylkaffolids im Ölbad setzt bei 210° unter Entw. von CO₂ eine lebhafte Rk. ein, wobei eine Verb. (C₈H₇O₃N₃)_x entsteht; unl. in den üblichen Lösungsmitteln, desgleichen beim Kochen mit konz. HCl; l. in NaOH unter Spaltung u. Entw. von NH₃: beginnt bei 310° zu sintern, F. ca. 330° (k. Th.) unter beginnender Zers. zu einer rotbraunen Fl. Vf. faßt den Stoff als ein Analogon zum Lactid, als das *Lactimid der 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoin-5-carbonsäure* (IV.) auf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1589—1600. 11/6. [13/5.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.)

BUSCH.

Heinrich Biltz, *Über den Abbau der Tetramethylharnsäure und über das Allokaffein*. Vf. hat in vorliegender Arbeit die Konstitution des auf verschiedene Weise dargestellten Allokaffeins aufgeklärt und dasselbe als 1,3,7-Trimethylkaffolid (IV.) (vgl. auch die vorstehende Arbeit) erkannt. Seine B. aus Tetramethylharnsäure (vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 3011; C. 93. I. 324) ist jetzt nach folgendem Schema verständlich (vgl. I. bis IV.):



Die B. von Allokaffein aus 1,3,7-Trimethylharnsäure ist völlig unklar; Vf. konnte dieselbe auch nicht beobachten und spricht deshalb die Vermutung aus, daß die Präparate von Trimethylharnsäure, aus denen früher (vgl. FISCHER, LIEBIGS Ann. 215. 275) Allokaffein erhalten wurde, Tetramethylharnsäure enthalten haben.

1,3,7-Trimethylkaffolid (*Allokaffein*), C₈H₇O₃N₃ (IV.), B. 1. Aus Dimethyl-

alloxan und Dimethylharnstoff a) durch vorsichtiges Zusammenschmelzen; b) in angesäuerter, wss. Lsg. in einer Ausbeute von über 95% der Theorie; das daneben entstehende *Methylammoniumchlorid* läßt sich in der theoretischen Menge isolieren; aus konz. A. oder Eg.-Lsg. + Ä., F. 231—232°; kaum l. in Bzl., Ä., Chlf., Essigester, ll. in W., Eg., A.; c) in neutraler, wss. Lsg. neben einem roten Nebenprod., das wohl aus methyliertem Murexid besteht und sich auch bei der Darst. nach b) bildet, wenn zu wenig HCl zugesetzt wird; durch Zusatz von H₂O₂ wird die B. dieses Nebenprod. vermieden; die Ausbeute an Allokaffein bleibt aber gering; d) in Ggw. von Eg. bei Zimmertemp. oder bei 70—80° neben geringen Mengen des roten Nebenprod. Die Verss. b) und c) zeigen, daß Tetramethylharnsäureglykol (II.) ein außerordentlich unbeständiger Stoff sein muß, was auf dem Vorhandensein von CH₃-Gruppen im Alloxankern beruht. — 2. Aus Monomethylalloxan und Dimethylharnstoff in W. + HCl. — 3. Aus 1,3-Dimethylkaffolid über dessen Silbersalz: *1,3-Dimethylkaffolid-7-silber*, C₇H₉O₅N₃Ag, B. aus 1,3-Dimethylkaffolid in konz. wss. Lsg. mit feuchtem Silberoxyd; vierseitige Säulen mit fast rechteckig aufgesetzter Endfläche, aus w. W.; gibt mit Methyljodid, zuletzt auf dem Wasserbade, Allokaffein. Auch durch direkte Methylierung von 1,3-Dimethylkaffolid mit Methylsulfat und NaOH entsteht es, aber in schlechter Ausbeute, weil Kaffolide in alkal. Lsg. sehr unbeständig sind. — 4. Aus 1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoylharnstoff (vgl. Formel I. der vorhergehenden Arbeit) durch vorsichtiges Methylieren in wss. Lsg. mit Methylsulfat. — Über die Darst. des Allokaffeins aus Apokaffin, vgl. das folgende Ref. — Das Allokaffein bildet anscheinend rhombische Krystalle, ist jedoch pseudohexagonal (A. JOHNSEN) mit Drillingsbildung nach (110); F. 205° (k. Th.) ohne Zers.; Löslichkeit in sd. A. ca. 1,6, in sd. W. ca. 0,5, in h. Eg. ca. 30, weniger in Bzl. (ca. 3,5) u. Aceton, Chlf., Anilin, swl. in Ä. und Lg.; kleine Mengen Allokaffein lassen sich ohne Zers. destillieren.

Beim Kochen von Allokaffein mit W. entsteht *1,3-Dimethyl-5-oxyhydantoylmethylamid* (*Allokaffursäure*) (V.) C₇H₁₁O₄N₃ (vgl. SCHMIDT u. SCHILLING, LIEBIGS Ann. 228. 171 und TORREY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2159; C. 98. II. 803); vierkantige, schräg abgeschnittene Säulen oder flache, dachförmig endigende Lamellen, aus Essigester, F. 168¹/₂—169¹/₂° (k. Th.) ohne Zers., vorausgesetzt, daß das Präparat vorher schon einmal geschmolzen war; bei einem aus Essigester kryst. Prod. beobachtet man von 155° ab leichtes Sintern, bei 165—166° Schmelzen; verwendet man dagegen Krystalle, die in ihrer Lsg. längere Zeit gestanden haben, wobei sie gewachsen sind, aber schlechter ausgebildet erscheinen, so findet man höhere FF., von 168° ab leichtes Sintern, von 175—185° unscharfes Schmelzen; beide Proben schm. aber nach dem Erstarren bei erneuter F.-Best. scharf bei 168¹/₂—169¹/₂°; Allokaffursäure ist sl. in W., Ä., Aceton, weniger in Essigester, kaum l. in Ä., Chlf., CS₂ u. Bzl.; wird beim Kochen mit konz. HCl nur sehr langsam unter Abspaltung von etwas Methylamin angegriffen; sie ist optisch-inaktiv. Bei der Dest. wird sie in Formamid und Cholestrophan gespalten. — *5'-Acetyllalkaffursäure*, C₉H₁₃O₅N₃; Prismen, die zuweilen zu schiefen Zwillingkreuzen zusammengelagert waren, aus wenig Aceton + Bzl. oder Chlf. + Bzl. oder W., F. 194¹/₂—195¹/₂° (k. Th.) ohne Zers.; kaum l. in Ä., swl. in Bzl., reichlich l. in Ä., Eg., Aceton (ca. 19), sl. in Chlf. — *1,3-Dimethyl-5-äthoxyhydantoylmethylamid*, *5'-Äthyllalkaffursäure*, C₉H₁₅O₄N₃, B. aus Allokaffursäure mit Ä. und HCl neben geringen Mengen eines Nebenprod., das wohl durch Verseifung der Säure-Methylamidgruppe entsteht; Prismen, monoklin (A. JOHNSEN) oder bei schneller Abscheidung Nadelchen, aus Chlf. + Ä., F. 112—113° ohne Zers., sintert vorher; sl. in Ä., Essigester, W., ll. in Bzl., Chlf., kaum l. in Ä., Lg.; eine Probe konnte ohne wesentliche Zers. dest. werden; verändert sich nicht beim Eindampfen seiner wss. Lsg. auf dem Wasser-

bade oder beim kurzen Kochen mit konz. HCl; wurde zweimal mit konz. HCl auf dem Wasserbade abgeraucht, so erfolgte Verseifung. — *1,3-Dimethyl-5-methoxyhydantoylmethylamid*, *5'-Methylallokaffursäure*, $C_8H_{13}O_4N_3$; aus Chlf. + Ä., F. 121 bis 122° (nicht sehr scharf).

1,3-Dimethylhydantoylmethylamid (Desoxyallokaffursäure), $C_7H_{11}O_3N_3$ (VI.), B. aus Allokaffursäure und HJ (D. 1,96) unter Zusatz von etwas Jodphosphonium, zuletzt auf dem Wasserbade; Prismen mit schräger oder dachförmiger Endigung, aus Ä., sintert von 170° ab, F. 180°; daneben entstand in geringer Menge ein Prod., Nadelchen, F. 220° (Zers.). Die Desoxyallokaffursäure ist ll. in sd. Ä. (ca. 17¹/₂), Methylalkohol, Aceton, Essigsäure, Chlf., wl. in Essigester, k. Ä., kaum l. in Ä., Bzl., Lg.; mit Bariumhypophosphitlsg. (auf dem Wasserbade) konnte Allokaffursäure nicht reduziert werden; als Ba(OH)₂ zugesetzt wurde, erfolgte Spaltung in Methylamin, Mesoxalsäure und Dimethylharnstoff. Bei milderer Einw. von Ba(OH)₂ (vgl. TORREY l. c.) auf Allokaffursäure entsteht Mesoxalsäuremethylamid und Dimethylharnstoff; das CO₂-Abspaltungsprod. vom Phenylhydrazon des Mesoxalsäuremethylamids (l. c.) ist zweifellos als *Phenylhydrazon des Glyoxylsäuremethylamids*, $CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, anzusprechen. Beim Eindampfen einer mit Cl gesättigten Lsg. der Desoxyallokaffursäure erfolgt Oxydation zu Allokaffursäure. Bei Verss. zur Spaltung der Desoxyallokaffursäure mit Ba(OH)₂ entwich $CH_3 \cdot NH_2$; Dimethylhydantoin konnte nicht isoliert werden.

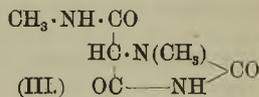
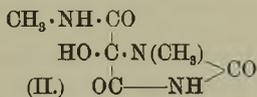
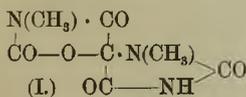
Bei der Einw. einer 33% ig. alkoh. oder wss. Methylaminlösung auf Allokaffein entsteht symm. Dymethylharnstoff u. Allokaffursäure; vollkommen analog verläuft die Umsetzung von Allokaffein mit Äthylamin und mit Ammoniak. — Die B. von Dimethylharnstoff erklärt Vf. so, daß zunächst ein Mol. Methylamin an Allokaffein tritt unter B. eines Tetramethyl-5-oxhydantoylharnstoffs; dieser geht dann mit einem zweiten Mol. Methylamin in Dimethylharnstoff u. Allokaffursäure über. — Zum Schluß seiner Ausführungen weist Vf. darauf hin, daß die Ergebnisse vorliegender Arbeit auch die Ansicht von SCHMIDT u. SCHILLING (LIEBIGS Ann. 228. 143) über die Konstitution des *Kaffeinmethylhydroxyds* (VII.) bestätigen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1600—18. 11/6. [13/5.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

Heinrich Biltz, *Über den Abbau der 1,3,7-Trimethylharnsäure und des Kaffains und über das Apokaffein*. (Bearbeitet in Gemeinschaft mit P. Krebs.) Die vorstehenden Arbeiten über den Kaffolidabbau der Harnsäuren machen es wahrscheinlich, daß bei der B. des Apokaffains im Verlaufe des Kaffeinabbaues (vgl. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 549. 559; 32. 496; C. 97. I. 746; 99. I. 834) aus 1,3,7-Trimethylharnsäureglykoläther das N-Atom 3 ausgetreten ist, Apokaffein, Kaffursäure und Hydrokaffursäure also die Formeln I, II, und III. haben. Diese Auffassung konnte dadurch bewiesen werden, daß sich Apokaffein und Kaffursäure in Ag-Verbb. und diese in Allokaffein und Allokaffursäure überführen ließen, indem Ag, resp. CH₃ an das N-Atom 3 des Glyoxalonringes treten. Die neue Formulierung wird der leichten Abspaltung von Methylamin beim Verseifen von Kaffursäure und Hydrokaffursäure gerecht. — Zu derselben Anschauung führt eine alte, experimentell nicht eingehend veröffentlichte Untersuchungsreihe (vgl. FISCHER, LIEBIGS Ann. 215. 305), nach der sich Bromtheobromin in 1-Äthyl-3,7-dimethylharnsäure und dieses über den Glykoläther in Apoäthyltheobromin überführen läßt, das beim Kochen mit W. ein Homologes der Kaffursäure gab. Diese Versuchsreihe beweist, daß aus der alkylierten Harnsäure beim Übergang in die Apoverb. das an Methyl gebundene N-Atom 3 und nicht das das Äthyl tragende 1 austritt.

1,7-Dimethylkaffolid (Apokaffein), $C_7H_7O_5N_3$, B.: 1. aus 1,3,7-Trimethylharnsäureglykoläther durch Erhitzen mit konz. HCl neben Hypokaffein (vgl. FISCHER, LIEBIGS Ann. 215. 277); 2. aus 1,3,7-Trimethylharnsäure durch Einw. von Halogen und W.

oder durch Oxydation in 5-n. HCl mit KClO_3 (l. c.); 3. durch Synthese aus Methylharnstoff und Dimethylalloxan in HCl-haltiger Lsg. neben Isoapokaffein (s. u.); ein 1,3,7-Trimethylharnsäureglykol wurde dabei nicht gefaßt; die Beobachtung bestätigt die bei der Einw. von Dimethylharnstoff auf Dimethylalloxan gemachten Erfahrungen, daß zwei Methyle im Alloxanringe die Festigkeit des Harnsäureglykolsystems lockern, so daß leicht Aufspaltung und Übergang zum Kaffolid erfolgt. Harnsäureglykole mit zwei Methylen in Stellung 1 und 3 scheinen also nicht existenzfähig zu sein oder sie sind sehr unbeständig. Darauf, daß bei der Synthese das Methyl des Methylharnstoffs an Stelle 7 tritt, beruht die inzwischen auch andererseits gestützte Vermutung, daß das Alkyl im Methyl- und Äthylharnsäureglykol ebenfalls in Stellung 7 steht. 4. Am besten eignet sich zur Darst. von Apokaffein die Oxydation mit KClO_3 und HCl auf dem Wasserbade nach dem Verf. von MALY und ANDREASCH (Monatshefte f. Chemie 3. 94), das durch einige Veränderungen wesentlich vereinfacht werden konnte; als Nebenprod. wurde hier *Amalinsäure* gewonnen. — Aus 15 Thn. W. + einem Tropfen HCl oder Essigester + Lg. krystallisiert, F. 154—155° (k. Th.), sintert von 148° ab; ll. in w., wl. in k. W., ferner in A., Methylalkohol, Aceton, Eg., schwerer in Essigester, Chlf., noch weniger in Ä. (3,16) und Bzl., kaum l. in Lg., CS_2 und CCl_4 ; läßt sich aus wss. Lsg. durch Ä. ausschütteln; der Habitus der Apokaffeinkristalle ist sehr verschieden, z. B. lanzettliche Blättchen, rechteckige Blättchen oder sechseckige Täfelchen; rhombisch (A. JOHNSEN), optisch negativ; der von HAUSHOFER (Ztschr. f. Krystallogr. 7. 291) gemessene, als monoklin beschriebene Krystall ist jedenfalls nicht Apokaffein gewesen. — *Apokaffein-3-silber*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_3\text{Ag}$, B. aus Apokaffein in W. + AgNO_3 und Ammoniak oder mit feuchtem Silberoxyd; Nadelchen. Gibt mit CH_3J , weniger gut mit Methylsulfat und Natronlauge *Allokaffein*.

1-Methyl-5-oxvhydanoylmethylamid (*Kaffursäure*) (II.) (vgl. FISCHER, l. c.), aus Methylalkohol + Essigester, oder konz. Eg.-Lsg., beginnt von 210° ab zu sintern, schm. bei 219—221° (k. Th.) unter Zers.; sll. in w. W., A., Methylalkohol, Eg., l. in Aceton, Essigester, wl. in Chlf., kaum l. in Ä., Bzl., Lg.; wird weder bei Zimmertemp., noch beim Erwärmen mit 3- oder 10%ig. H_2O_2 und Ammoniak verändert. Das schon von FISCHER beschriebene *Kaffursäure-3-silber* gibt mit CH_3J im Rohr bei 100° (6 Stdn.) *Allokaffursäure*. — 1-Methyl-5-äthoxyhydanoyläthylamid, 5-Äthylkaffursäure, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_4$, Prismen mit dachförmiger Endigung, manchmal tafelig ausgebildet, aus W., F. 220—221°; ll. in w. W., A., Eg., Methylalkohol, Aceton, swl. in Essigester, Chlf., kaum l. in Bzl., Ä., Lg.



Isoapokaffein, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_3$, ein Isomeres des Apokaffeins, bildete sich, als bei der Oxydation von Kaffein oder von Trimethylharnsäure mit KClO_3 mit HCl verdünntere HCl verwandt u. ein Überschuß von HCl vermieden wurde; es entstand ein Gemisch, das rund $\frac{4}{5}$ Apokaffein und $\frac{1}{5}$ Isoapokaffein enthielt; es entsteht auch bei der Darst. von Dimethylalloxan aus Kaffein nach FISCHER. Apokaffein u. Isoapokaffein können durch Umkrystallisieren aus wenig absol. A., weniger bequem aus W., am besten mittels Äthers getrennt werden. Es bildet aus W. + wenig HCl vierseitige, quergestreifte Pyramiden oder Sterne solcher Pyramiden oder vierseitige Prismen mit aufgesetzter vierseitiger Pyramide oder lanzettliche Blättchen mit Querstreifung; rhombisch (JOHNSEN); zers. sich bei ca. 176—177° (k. Th.); sll. in Aceton, Methylalkohol und Eg., ll. in Essigester, l. in W. u. A., wl. in Ä. (0,67), kaum l. in Bzl., Lg., Chlf.; seine Lsg. in konz. HCl kann auf dem Wasserbade ohne wesentliche

Zers. eingedampft werden; bei Kochen einer rein wss. Lsg. entweicht CO_2 , weiterhin auch CH_3NH_2 , Kaffursäure ließ sich aus den Umsetzungsprodd. aber nicht isolieren. In Apokaffein konnte es auf keine Weise übergeführt werden, gibt aber bei Behandlung mit feuchtem Silberoxyd und Erhitzen der Mg-Verb. im Rohr mit CH_3J auf 100° Allokaffein. Apokaffein, Isoapokaffein und Kaffursäure sind optisch inaktiv.

Vf. haben auch das *Hypokaffein* näher untersucht; es entsteht ebenfalls aus dem Trimethylharnsäureglykol, repräsentiert aber mit seinen Abbauprodd. einen völlig andersartigen Abbau der Harnsäuren, worüber später berichtet werden soll. — Eine Anzahl der beschriebenen Stoffe wurden von J. POHL auf pharmakologische Wirksamkeit untersucht; bei keinem war eine wesentliche Wirkg. nachzuweisen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1618—32. 11/6. [13/5.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

Heinrich Biltz, *Notiz zur Kenntnis der Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung*. Die in vorstehenden Arbeiten beschriebenen Tatsachen (vgl. auch frühere Beobachtungen: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2008; LIEBIGS Ann. 363. 156; C. 1902. II. 195; 1909. II. 1461) führen zu der Anschauung, daß die *Affinität*, die beim Zusammentritt von C und N wirksam wird, in gewissem Sinne der Affinität entspricht, die sich bei der Salzbildung geltend macht. An einer Reihe von Beispielen zeigt Vf., daß eine Verstärkung der Basizität des N durch geeignete Substituenten die Affinität dieses N-Atoms zum C steigert, so, wenn ein am N haftendes H-Atom durch Methyl ersetzt wird. Nach diesem Prinzip wird es z. B. verständlich, daß *Harnsäureglykole* sich besonders leicht dann bilden, wenn an Stelle 7 und 9 Alkyl tritt. Daß andererseits eine Herabsetzung der Affinität stattfinden kann, wenn die Basizität des N durch negative Substituenten gemindert ist, wurde früher (l. c.) gezeigt; auch wurde nachgewiesen, daß eine Verstärkung der Acidität des C durch acidifizierende Substituenten auf die Affinität des C zum N verstärkend, eine Verminderung abschwächend wirkt (vgl. auch v. BRAUN, WALLACH-Festschrift 303; C. 1909. II. 1992). — Auch bei *Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen* scheinen gelegentlich ähnliche Einflüsse sich geltend zu machen. Durch Eintritt negativer Substituenten (Hydroxyl, Halogene, Carbonyl, Carboxyl) an ein einem Carboxyl oder Carbonyl benachbartes C-Atom wird die Bindung dieses C-Atoms zum Carboxyl oder Carbonyl gelockert, so daß Spaltung eintreten kann. — Allerdings können die geschilderten Einflüsse durch andere beeinträchtigt werden, so daß das Bild des einzelnen Vers. stark verschoben erscheint. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1632—36. 11/6. [13/5.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) BUSCH.

Erling Schreiner, *Über einige Derivate von Äthyl- und Isopropylbenzol*. Im Anschluß an die Darst. von Halogen substituierten Benzolhomologen nach der FRIEDEL-CRAFTSSchen Rk. von BÖDTKER (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 965; 35. 825; C. 1904. II. 1112; 1906. II. 1724) u. GLEDITSCH (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 35. 1094; C. 1907. I. 463) versucht Vf., die entsprechenden Derivate des Äthylbenzols darzustellen, doch gestalteten sich hier die Verhältnisse wesentlich anders.

p-Äthylchlorbenzol, $\text{Cl}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, aus 240 g Äthylbromid, 600 g Chlorbenzol und 15 g AlCl_3 . Fl. Kp. $179\text{--}180^\circ$. D_{19}^{19} 1,0575. n_D^{19} = 1,52230. Aus Brombenzol entsteht in gleicher Weise ein Gemisch von *o*- und *p*-Äthylbrombenzol, das sich nicht trennen läßt. *Äthylbenzol*. Aus Äthylchlorid oder Äthylbromid mit Bzl. und AlCl_3 . Kp. $134\text{--}136^\circ$. Liefert mit rauchender HNO_3 ein Gemisch von *o*- u. *p*-Nitroverb., das sich durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck trennen läßt. *o*-Äthylnitrobenzol, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Kp. $227\text{--}228^\circ$. n_D^{19} = 1,54070. *p*-Äthylnitrobenzol, $\text{NO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Kp. $245\text{--}246^\circ$. n_D^{19} = 1,54583. *o*-Äthylaminobenzol, $\text{NH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Durch Reduktion der Nitroverb. mit Zinn u. Salzsäure. Kp. 210

bis 211°. $n_D^{22} = 1,55840$. *p*-Äthylaminobenzol, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, analog dargestellt. Kp. 213—214°. $n_D^{22} = 1,55292$. *o*-Äthyljodbenzol, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus dem *o*-Äthylaminobenzol durch Diazotierung u. Behandlung mit Jodkalium. Aromatisch riechende Fl. Kp. 226°. $D_4^{16} 1,6189$. $n_D^{22} = 1,59408$. *p*-Äthyljodbenzol, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, analog dargestellt. Anisartig riechende Fl. Kp. 230°. F. —11°. $D_4^{16} 1,6095$. $n_D^{22} = 1,59094$. Das von WILLGERODT u. BERGDOLT (LIEBIGS Ann. **327**. 288; C. **1903**. II. 351) dargestellte Präparat vom Kp. 204° kann demnach nicht reines *p*-Äthyljodbenzol sein. *o*-Äthylphenyljodidchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{JCl}_2$, aus eisgekühltem *o*-Äthyljodbenzol u. Chlor, gelbe Krystalle, zers. sich bei 63°, sehr unbeständig, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. *Di*-*o*-äthylphenyljodiniumjodid, $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}_2 = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2\text{J} \cdot \text{J}$, weißer Nd., zers. sich bei 126°.

Isopropyljodbenzol, $\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, aus 70 g Isopropylbenzol, 75 g Jod, 28 g Jodsäure 70 g W. und 350 g Eg. beim Kochen. Kp. 234—238°. *p*-Isopropylphenyljodidchlorid, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{JCl}_2 = \text{Cl}_2\text{J} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$, aus vorstehender Verb. in Chlf. mit Chlor, citronengelbes Pulver, zers. sich bei 110°, wl. in Chlf., Ä., Eg. *p*-Isopropyljodosobenzol, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{OJ} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{JO}$, aus dem Jodidchlorid beim Verreiben mit Natronlauge, weiße M., zers. sich bei 165°, unl. in den meisten Lösungsmitteln, ll. in Eg. *p*-Isopropyljodosobenzolacetat, $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{J} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{J}(\text{OOC} \cdot \text{CH}_3)_2$, beim Eindunsten der Lsg. der Jodosoverb. in Eg., weiße Krystalle, F. 89°. *p*-Isopropyljodobenzol, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{J} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{JO}_2$, aus dem Jodidchlorid beim Schütteln mit Natriumhypochloritlsg., weiße Nadelchen aus W., explodiert bei 191°. Bei Einw. von trockenem H_2S verpufft es unter Feuererscheinung, l. in Eg. *Di*-*p*-isopropylphenyljodiniumjodid, $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{J}_2 = [(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot]_2\text{J} \cdot \text{J}$, aus dem Jodidchlorid mit 5% ig. Natronlauge und Fälln. mit KJ, weiße Nadelchen aus W., zers. sich bei 140°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 557—64. 31/5. Christiania. Chem. Lab. d. Univ.)

POSNER.

K. A. Hofmann und H. Kirmreuther, Verbindungen von Trinitrobenzol mit Hydrazin, Phenylhydrazin und Azobenzol, ein Beitrag zur Kenntnis der Nebenvalenzen der Nitrogruppe. In den schön krystallisierten Verb. $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$; $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ dürften reine Molekülverb. vorliegen, in denen der Zusammenhalt durch die Nebenvalenzen zwischen den N-Atomen bewirkt wird; durch einfache Lösungsverf. erhält man die Komponenten zurück. Die Hydrazinsalze der Nitrophenole sind viel heller und auch schwächer gefärbt als obige Verb.; die Betätigung von Nebenvalenzen an den Nitrogruppen wirkt also stärker und tiefer färbend, als die von Hauptvalenzen in den Nitrophenolsalzen. — Trinitroxytol und Trinitromesitylen liefern mit Hydrazin keine Verb.; Trinitrotoluol gibt eine zwar rote Lsg., doch ließ sich eine Verb. nicht isolieren.

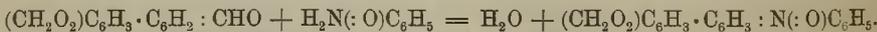
Trinitrobenzol-dis-hydrazin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot 2\text{NH}_2 \cdot \text{NH}_2$, aus den Komponenten in absol. A.; metallisch grün glänzende Prismen mit aufgesetzten Domen; im durchfallenden Licht tiefrot; F. 122—123° unter lebhafter Gasentwicklung; verpufft bei schnellem Erhitzen über freier Flamme; unl. in Ä. und Bzl.; l. in w. A. (rot); durch W. erfolgt Spaltung, die beim Erwärmen nach wenigen Minuten vollständig ist. — *o*-Nitrophenolhydrazin, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH} \cdot \text{N}_2\text{H}_4$, langgestreckte, rechteckige Platten aus A.; löschl. parallel der Längsachse aus; pleochroitisch von hellgelb nach orange; wl. in A. (ca. 1:100). Wird durch verd. H_2SO_4 in Gegenwart von Spirit gespalten. — *p*-Verb., langgestreckte, flache, orangefelbe Prismen aus A.; von orangefelb nach braungelb pleochroitisch; leichter l. in Spirit, als die vorige Verb. — *Trinitrobenzolphenylhydrazin*, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{N}_2\text{H}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus den Komponenten in absol. A.; dunkelrote, langgestreckte, flache Prismen, parallel der Längsrichtung auslöschend; von rot nach gelb pleochroitisch; sintert bei 75—80°

und zerfällt bei höherer Temp. mit Verpuffung; l. in Ä. (gelb), A. und Bzl. (gelbrot). Verd. HCl spaltet; verd. KOH löst gelbrot; dann erfolgt unter Gasentw. Zers. des Phenylhydrazins. — *Dis-Trinitrobenzolazobenzol*, $[\text{C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus den Komponenten in absol. A.; orange, viereckige Platten mit sehr lebhaften Polarisationsfarben; schm. bei 131–132° zu einer roten Fl., die beim Überhitzen verpufft; l. in A., Ä. und Bzl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1764–67. 25/6. [26/5.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) Jost.

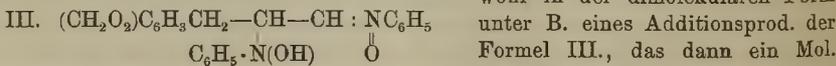
A. Angeli, Luigi Alessandri und Raffaello Pegna, Einwirkung von Nitrosoderivaten auf die ungesättigten Verbindungen. Wie das Dioxyammoniak, $\text{NH}(\text{OH})_2$, erweist sich auch das *Nitrosobenzol*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}$, das als Phenoläther des ersteren in seiner wasserfreien Form HNO aufgefaßt werden kann, als Reagens auf mehrfache Bindungen. Bereits beim Stehen von Nitrosobenzol in einem mit Kautschukstopfen verschlossenen Gefäß beobachtete Vf. ein Weichwerden des ja ebenfalls Doppelbindungen enthaltenden Kautschuks durch Einw. des Nitrosobenzols. Näher studiert wurde das Verhalten von Allyl- u. Propenylverb. gegen Nitrosobzl. Dieses löst sich in Anethol u. Isosafrol nur langsam unter B. undefinierter Verb. *Safrol* dagegen reagiert in der Wärme sehr heftig, bei Wasserkühlung im Dunkeln entsteht beim mehrtägigen Stehen äquimolekularer Mengen von Safrol u. Nitrosobenzol neben Azoxybenzol, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$, F. 36°, eine *Verb.* $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ (Mol.-Gew. gef. kryoskopisch in Essigsäure 273 und 274, ber. 267), im Dunkeln beständige gelbe Nadeln (aus A.), F. 193°, swl. in Bzl., wl. in k. Ä., w. A., die sich am Licht in *Nitrosobenzol* und *Carbylamin* zers., mit KMnO_4 in alkal. Lsg. *Piperonylsäure* geben und mit verd. Mineralsäuren (z. B. 4 g der Verb. in 360 ccm sd. 25%ig. H_2SO_4) die isomere SCHIFFSche Base $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, rote Krystalle (aus Xylol), F. 195°, auch in direktem Sonnenlicht beständig, ll. in A., wl. in sd. Bzl., mehr l. in Xylol (Sulfat, F. 175°), liefern. Bei dieser Isomerisierung handelt es sich offenbar um eine Wanderung eines O vom N zum C, analog der Umwandlung von Phenylhydroxylamin zum p-Aminophenol. Denn in überschüssiger 10%ig. NaOH gibt das Sulfat, F. 175°, mit Benzoylchlorid den *Dibenzoyl ester* des p-Aminophenols, $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, farblose Nadeln (aus Xylol), F. 229°, der zum Vergleich auch aus p-Aminophenol und $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ dargestellt wurde. Die SCHIFFSche Base wird durch SS. nur schwer hydrolysiert unter B. geringer Mengen des *Dioxy-methylenzimaldehyds* (s. u.). Dieser entsteht in besserer Ausbeute bei Einw. von salpetriger S. auf das aus der gelben Verb. $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ durch Hydroxylamin erhaltene *Oxim* $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{C}_3\text{H}_3 : \text{NOH}$, bei dessen B. die Abspaltung von *Anilin* festgestellt wurde. Nach ihrem Verhalten ist die gelbe Verb. als ein Phenyläther dieses Oxims der Formel I. oder wahrscheinlicher der Formel II. anzusehen.



In der Tat ließ sich diese gelbe Verb. aus dem Dioxy-methylenzimaldehyd durch Phenylhydroxylamin synthetisieren, wobei dieses wohl in der tautomeren Oxydformel reagiert nach dem Schema:



Bei der Rk. selbst zwischen Safrol und Nitrosobenzol reagiert dieses selbst wohl in der dimolekularen Form

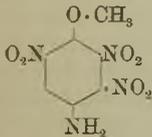


unter B. eines Additionsprod. der Formel III., das dann ein Mol. Phenylhydroxylamin abspaltet, das sekundär mit Nitrosobenzol Azoxybenzol (s. o.) ergibt.

Bei Einw. des Hydroxylamins auf die gelbe Verb. entstehen in neutraler alkoh. wie in essigsaurer Lsg. drei isomere Oxime des Dioxymethylenzimaldehyds, a) *Oxim- α* , $C_{10}H_6O_3N$, Nadeln (aus Bzl.), F. 195°, wl. in w. Bzl., etwas mehr l. in sd. A., b) *Oxim- β* , $C_{10}H_6O_3N$, Blättchen (aus A.), F. 191°, swl. in Bzl., in A. weniger l. als c) *Oxim- γ* , $C_{10}H_6O_3N$, kurze Nadelchen (aus Bzl.), F. 155°, die alle 3 die bekannten Oximrkk. zeigen und bei Einw. starker SS. den Dioxymethylenzimaldehyd liefern, der allerdings glatter aus den Oximen, so aus einem Gemisch von β - und γ -Oxim in wenig A. (3,6 g), durch Erhitzen mit 10,3 g Amylnitrit und wenigen Tropfen verd. H_2SO_4 erhalten wird. Dieser Aldehyd, $C_{10}H_8O_3$, gelbliche, rhomboidale Krystalle, F. 84°, wurde auch nach der Methode von LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 295S), der wohl ein durch Piperonal verunreinigtes Prod. unter den Händen gehabt, aus Piperonal und Acetaldehyd in wss.-alkal. Lsg., allerdings bei Ggw. von etwas \ddot{A} . und durch Reinigen des Reaktionsprod. über die Bisulfitverb., dargestellt.

Bei der Einw. von Nitrosobenzol (4 g) auf *Äthyleugenol* (6 g) wurde analog eine Verb. $C_{18}H_{18}O_3N$, gelbe, am Licht sich zers. Nadeln (aus A.), F. 155°, wl. in Bzl., erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 650—59. 22/5. Florenz. Chem.-pharmaz. Lab. des R. Ist. di Studi superiori.) ROTH-Cöthen.

Frédéric Reverdin, *Über ein Trinitro-p-anisidin*. (Mit A. de Luc.) Das von REVERDIN und DE LUC (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1523; C. 1909. I. 1810) beschriebene 2,3-Dinitrobenzoyl-p-anisidin gibt mit HNO_3 (D. 1,52) bei 60° neben einer bei 259° schm. Verb. (s. u.) das *m-Nitrobenzoat des 2,3,6-Trinitro-p-anisidins*, $C_6H(O \cdot CH_3)(NO_2)_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Nadeln aus Nitrobenzol, F. 247° nach vorherigem Sintern, l. in h. Essigsäure, A., unl. in Bzl. u. Lg. — Bei der Verseifung mit konz. H_2SO_4 liefert das Nitrobenzoat das 2,3,6-Trinitro-p-anisidin (s. nebenstehende Formel), das bereits von REVERDIN und DE LUC kurz erwähnt worden ist. Rotbraune Nadeln mit grünem Metallreflex aus W., rhombische (SABOT) Krystalle aus Aceton, F. 127—128°, l. in Bzl. u. \ddot{A} . — *Acetylverb.*, $C_9H_5O_8N_4$. Mittels Acetanhydrid in Ggw. von konz. H_2SO_4 gewonnen. Weiße Nadeln, F. 242°;



l. in Essigsäure und verd. Aceton, wl. in sd. W., unl. oder swl. in Bzl. und \ddot{A} . — In dem Trinitroanisidin ist eine der Nitrogruppen leicht beweglich. Bei der Einw. von Basen entstehen Verbb. von der Zus. $C_6H(O \cdot CH_3)(NO_2)_2(NH \cdot R) \cdot NH_2$. — *Anilin-derivat*, $C_{13}H_{12}O_5N_4$. Mittels Anilin auf dem Wasserbade neben einer bei 230° schm. Verb. erhalten. Braune Nadeln mit grünem Metallreflex, aus A., F. 148°, ll. in \ddot{A} , Bzl. — *p-Toluidinderivat*, $C_{14}H_{14}O_5N_4$. Braune Krystalle mit grünem Metallreflex, F. 139°. — *Methylaminderivat*, $C_8H_{10}O_5N_4$. Violette Nadeln, F. 199—200°, l. in Bzl., wl. in \ddot{A} . — Beim Erwärmen einer alkoh. Lsg. des Trinitroanisidins mit Na-Acetat auf dem Wasserbade entsteht ein *Dinitrooxy-p-anisidin*, $C_6H(O \cdot CH_3)(OH)(NO_2)_2 \cdot NH_2$, das in braunen, metallisch glänzenden Nadeln vom F. 161° erhalten wird u. ein in weißen Nadeln (F. 193—194°) kristallisierendes Acetat liefert. — Es sind theoretisch nur zwei Trinitro-p-anisidine möglich; die Konstitution der obigen Verb. ergibt sich aus ihrer Verschiedenheit von dem 2,3,5-Trinitro-p-anisidin von MELDOLA u. KUNTZEN (Journ. Chem. Soc. London 97. 444; C. 1910. I. 1602). Das oben erwähnte, bei der Nitrierung des Benzoyldinitro-p-anisidins entstehende Nebenprod. kristallisiert aus Nitrobenzol in blaßgelben Nadeln oder aus Aceton in schwefelgelben, prismatischen Nadeln vom F. 259°, ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unl., besitzt die Zus. $C_{14}H_{10}O_8N_4$ und kann die Benzoylverb. eines Trinitroanisidins oder die Nitrobenzoylverb. eines Dinitroanisidins sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1849—53. 25/6. [6/6.]; C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1433—35.

30/5.; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 29. 476—83. 15/5. Genf. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

J. J. Blanksma, *Über das System Phenylhydrazin-Wasser*. Phenylhydrazin (F. 19,6°) bildet mit W. ein Phenylhydrazinhydrat, $C_6H_5NHNH_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ (F. 26,2°); Eutektikum [$C_6H_5NHNH_2 + C_6H_5NHNH_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$] bei 16,6° u. einer Schmelze mit 99% $C_6H_5NHNH_2$; Eutektikum [$C_6H_5NHNH_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O + Eis$] bei -0,7° und 4,6%. Im fl. Zustand findet Entmischung statt; kritischer Lösungspunkt zwischen 55,2 und 57° bei 33,6%; Dreiphasengleichgewicht von [$C_6H_5NHNH_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$] mit den beiden Lsgg. (60,1% $C_6H_5NHNH_2$) u. (11,6% $C_6H_5NHNH_2$) bei 19,8°. Das Hydrat ist in der Schmelze teilweise, im Dampfzustand ganz in seine Komponenten dissoziiert. Bei der Dest. von Phenylhydrazin-Wassergemischen destilliert anfangs hauptsächlich W. über, wobei der Kp. nur wenig steigt (Zus. der Fl. bei 114° und 760 mm Druck 91,9%, des zugehörigen Dampfes 4,1% Hydrazin); sobald der größte Teil des W. überdestilliert ist, steigt der Kp. rasch bis zu dem des reinen Hydrazins (Kp.₇₆₀ 243°). — D.₄²⁰ von geschm. $C_6H_5NHNH_2$ 1,099; von geschm. unterkühltem Hydrat 1,096. Aus den für die D.D.₄²⁰ der Phenylhydrazin-Wassermischungen ermittelten Zahlen läßt sich die B. von Hydrat in fl. Zustand nicht ableiten. (Chemisch Weekblad 7. 417—25. 14/5. [März.] Amsterdam.) GROSCHUFF.

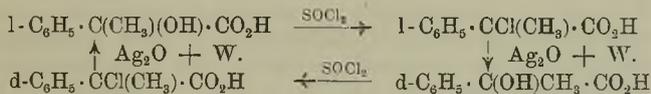
A. F. Holleman und **I. J. Rinkes**, *Über die Monohalogenierung des Phenols*. Über die relative Menge der bei Einführung eines Halogenatoms in Phenol sich bildenden isomeren Monohalogenphenole findet man in der Literatur keine zuverlässigen Angaben. Es wurden deshalb zunächst die Eigenschaften der reinen Monohalogenphenole festgestellt (vgl. Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 540; C. 1910. I. 1502), alsdann wurden Gemische von o- u. p-Chlorphenol, von o- u. p-Bromphenol u. von o- u. p-Jodphenol in wechselnden Mengenverhältnissen dargestellt u. die EE. dieser Gemische bestimmt, u. schließlich wurde die Chlorierung und Bromierung des Phenols unter verschiedenartigen Bedingungen in der Weise studiert, daß man die Reaktionsprodd. auf ihre physikalischen Konstanten untersuchte und aus denselben den Gehalt an o- u. p-Verb. berechnete, nachdem man sich davon überzeugt hatte, daß m-Verbb. bei der Chlorierung und Bromierung des Phenols nicht entstehen. Auch Verss. über die Jodierung des Phenols wurden ausgeführt, doch verliefen diese insofern resultatlos, als eine quantitative Jodierung zu Monojodphenolen nicht gelang; bei Zusatz von HgO oder Jodsäure bildeten sich höher jodierte Prodd., bei Abwesenheit von Oxydationsmitteln erfolgte überhaupt keine Einw.

Die Bromierung des Phenols bei Ggw. u. in Abwesenheit von Lösungsmitteln (CS₂, Eg., CCl₄, H₂O) und bei verschiedenen Temp. ergab, daß neben geringen Mengen höher bromierter Prodd. lediglich o- und p-Bromphenol entstehen, u. daß die relative Menge dieser beiden Verb. unabhängig von dem angewandten Lösungsmittel, aber abhängig von der Temp. ist, und zwar in der Weise, daß bei höherer Temp. mehr o-Bromphenol gebildet wird, als bei niedriger. — Die Chlorierung des Phenols (ohne Anwendung eines Lösungsmittels) ergab insofern andere Resultate, als hierbei verhältnismäßig viel o-Chlorphenol entstand (ca. 50% des Reaktionsprod.), und als ein Einfluß der Temp. auf den Verlauf der Rk. nicht nachzuweisen war. — Bei dieser Gelegenheit ausgeführte Bestst. des Brechungsindex (bei 40°) ergaben für Phenol 1,5409, für o-Chlorphenol 1,5473, für p-Chlorphenol 1,5579, für m-Chlorphenol 1,5565. — Die Darst. von o-Jodphenol geschah durch Umsetzung von o-Nitranilin zu o-Jodnitrobenzol, Reduktion des letzteren mittels Fe und HCl zu o-Jodanilin, Diazotierung dieser Verb. und Zers. der Diazoniumlsg. durch Erwärmen mit H₂SO₄. o-Jodphenol hat E. 40,4°, D.₄²⁰ 1,8757; das auf gleiche Weise

oder auch durch Behandlung einer wss. Phenollsg. mit einer wss. Lsg. von J und KJ, Zusatz von NaOH bis zur Entfärbung und Ansäuern mit HCl zu gewinnende *p*-Jodphenol hat E. 92°, D.^{12,1} 1,8573. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 67—77. 9/6. [28/5.*] Amsterdam. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

M. Nierenstein, *Über die Einwirkung von alkoholischen Ammoniak auf Acetyltannin und Triacetyl-gallussäure*. In der Absicht, die Acetylgruppen im Acetyltannin zu eliminieren, ließ Vf. schon vor längerer Zeit Ammoniak in alkohol. Lsg. auf acetyliertes Tannin einwirken. Dabei resultierte aber nur ein Gemisch von Acetylderivaten; ein kryst. Prod. wurde nicht erhalten. Bessere Erfahrungen machte Vf. später mit einer anderen Methode (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 628; C. 1910. I. 1604); vorliegende Publikation erscheint daher mehr oder weniger als Beitrag zu der Mitteilung von LEUCHS u. THEODORESCU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1239; C. 1910. I. 2081) über die Einw. von alkoh. Ammoniak auf Ester. — Beim Erwärmen von Acetyltannin mit alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade erhält man u. a. *Gallussäure*, F. 236—242° und *Gallamid*, C₇H₉O₄N, F. wasserfrei 251—253°. — Aus Triacetyl-gallussäure und 3 Mol. ammoniakalischer Alkohollsg. in der Kälte entsteht *Diacetyl-gallussäure*, C₇H₄O₅(CO·CH₃)₂; Nadeln, aus Toluol, F. 174—176°, färbt sich mit FeCl₃ dunkelgrün und mit KCN allmählich rot. Wahrscheinlich ist die in *p*-Stellung befindliche Acetylgruppe losgelöst worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1688—90. 11/6. [25/5.] Bristol. Chem. Lab. der Univ.) BUSCH.

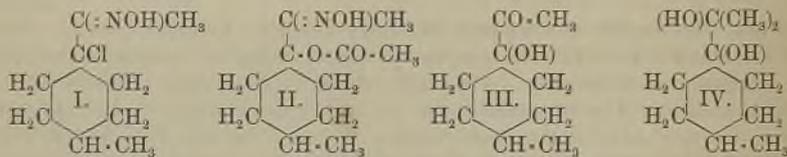
Alex. Mc Kenzie und **George William Clough**, *Versuche über die Waldensche Umkehrung*. Teil IV. *Die gegenseitige Umwandlung der optisch-aktiven Phenylmethylglykolsäuren ineinander*. (Teil III: Journ. Chem. Soc. London 97. 121; C. 1910. I. 1140.) Um zu untersuchen, ob auch optisch-aktive Verbb. ohne H am asymm. C ineinander übergeführt werden können, wurden die aktiven Phenylmethylglykolsäuren in die entsprechenden Cl-Derivate umgewandelt. Verwendet man als Chlorierungsmittel rauch. HCl, so tritt völlige Racemisierung ein; dagegen erhält man bei Anwendung von Thionylchlorid aktive α -Chlor- α -phenylpropionsäuren, welche dann bei Einw. von Ag₂O und W. Glykolsäuren entgegengesetzter Drehung liefern, während W. allein wieder völlige Racemisierung bewirkt. Man hat also das folgende Schema:



Experimentelles. *d,l*-Phenylmethylglykolsäure liefert bei der Krystallisation ihres Morphinsalzes aus W. das Salz der *l*-Säure, ihres Chininsalzes aus A. das Salz der *d*-Säure. — *l*-Phenylmethylglykolsäure, C₉H₁₀O₃ = C₆H₅·C(OH)(CH₃)·CO₂H, Nadela aus Bzl., F. 116—117°, l. in W., [α]_D^{13,8} = -37,7° (c = 3,354 in A.), [α]_D^{14,5} = -51,1° (c = 2,160 in W.), die Drehung nimmt mit abnehmender Konzentration zu; verliert schon bei 100° langsam W. — *d*-Phenylmethylglykolsäure, C₉H₁₀O₃, F. 116—117°, [α]_D^{10,5} = +37,7° (c = 3,5 in A.). Beide aktiven SS. werden durch k. wss. HCl (D. 1,2) in *d,l*-Chlor- α -phenylpropionsäure, F. 75—76°, verwandelt; eine Spaltung derselben ist wegen des leichten Austausches des Cl nicht möglich. — *d,l*- α -Chlor- α -phenylpropionsäurechlorid, C₉H₈OCl₂, aus *d,l*-Phenylmethylglykolsäure und Thionylchlorid bei 100°, Öl, Kp₁₅ 108°, liefert mit wss. Aceton *d,l*-Chlor- α -phenylpropionsäure, die auch aus der Glykolsäure und Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temp. erhalten wird. — *d*- α -Chlor- α -phenylpropionsäure, C₉H₉O₂Cl = C₆H₅·CCl(CH₃)·CO₂H, aus 10 g *d*-Phenylmethylglykolsäure und 28 g Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temp. in 24 Stdn., farblose Prismen aus PAe., F. 70—72°, sil. in

A., Ä., Bzl., $[\alpha]_D^{15} = +26,0^\circ$ ($c = 1,69$ in Bzl.). — *l*- α -Chlor- α -phenylpropionsäure, $C_9H_9O_2Cl$, F. $70-72^\circ$, $[\alpha]_D^{14} = -26,0^\circ$ ($c = 2,268$ in Bzl.). In den α -Chlor- α -phenylpropionsäuren wird das Cl beim Auflösen in W. sehr schnell durch OH ersetzt; die aktiven SS. werden hierbei völlig racemisiert. Dagegen erhält man in Ggw. von Ag_2O aus den aktiven α -Chlor- α -phenylpropionsäuren neben der racem. S. auch Phenylmethylglykolsäuren von entgegengesetztem Drehungssinn, verglichen mit den aktiven Ausgangsmaterialien. (Journ. Chem. Soc. London **97**, 1016—23. Mai. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 102. Abhandlung. 1. Über die Darstellung von Oxyketonen und 1,2-Glykolen aus den Nitroschloriden semicyclischer Kohlenwasserstoffe. Die stereoisomeren *Nitroschloride des Methyl-1-äthyliden-4-cyclohexans* (I.) sind mit Wasserdämpfen unzers. flüchtig, diese Eigenschaft kommt also nicht nur solchen Nitroschloriden zu, welche die beiden Komponenten des NOCl tertiär an Kohlenstoff gebunden enthalten; erwärmt man sie in Eisessigsig. mit wasserfreiem N-Acetat, so gelingt es, das Cl-Atom durch den Acetoxyrest zu ersetzen und somit zu einem Acetoxyloxim (II.) zu gelangen. Bei vorsichtigem Erwärmen mit verd. H_2SO_4 erhält man aus letzterem (neben ungesättigtem Keton) ein α -Oxyketon (III.) und aus diesem durch Einw. von überschüssigem Magnesiumjodmethyl in äth. Lsg. den ditertiären 1,2-Glykol (IV.)



Es ist gleichgültig, ob man von dem bei $117-118^\circ$ schm. oder dem stereoisomeren, bei $113-114^\circ$ schm. Nitroschlorid des Methyl-1-äthyliden-4-cyclohexans ausgeht, in beiden Fällen entsteht dasselbe Acetoxyloxim; man erwärmt daher zweckmäßig das Nitroschloridgemisch (20 g) mit gepulvertem wasserfreiem N-Acetat (20 g) und Eg. (100 cem) unter Umschütteln auf $60-70^\circ$, bis die anfangs blaugrüne Farbe der Fl. verschwunden und die Umsetzung beendet ist; nach dem Abkühlen neutralisiert man mit Na_2CO_3 , schüttelt mit Ä. aus u. treibt aus dem Rückstand der äth. Lsg. das als Nebenprod. entstehende Oxim des Tetrahydro-p-acetyltoluols mit Wasserdampf ab. Den vom W. befreiten nicht flüchtigen Rückstand bringt man durch Zugabe von Lg. in krystallinischen Zustand, saugt auf Ton ab und krystallisiert aus einem Gemisch von 1 Tl. Bzl. und 3 Tln. Lg. um. Die so erhaltene *Acetoxyverbindung des Hexahydroacetophenonoxims* (II.) schmilzt bei 111 bis 112° (vergl. PERKIN, WALLACH, Seite 80); beim Erhitzen geht sie unter Abspaltung von Essigsäure in das Oxim des Tetrahydro-p-acetyltoluols, beim Kochen mit 20%ig. H_2SO_4 dagegen wesentlich in das Tetrahydro-p-acetyltoluol selbst über. Erwärmt man die Acetoxyverb. mit sehr verd. (5%ig.) H_2SO_4 unter Einleiten eines starken Dampfstromes, so geht das gesättigte *Oxy-4-hexahydro-p-acetyltoluol* (III.) über, F. $21-22^\circ$ Kp. $223-224^\circ$; Semicarbazon, Blättchen aus Methylalkohol, F. 219 bis 220° ; Oxim, F. 128° . Erwärmt man das Oxyketon mit 20%ig. H_2SO_4 , so erhält man Tetrahydro-p-acetyltoluol. Läßt man überschüssiges Magnesiumjodmethyl auf eine äth. Lsg. des Oxyketons einwirken, gießt nach beendeter Rk. auf Eis, säuert mit H_2SO_4 an und schüttelt mit Ä. aus, so bleibt beim Verdunsten des Lösungsmittels ein Gemisch zweier stereoisomerer Alkohole zurück; durch Krystallisation aus Lg. oder einem Gemisch von Bzl. und Lg. erhält man daraus zunächst das

4,8-Menthandiol (4,8-Terpin) (IV.), Krystalle (aus verd. Methylalkohol), F. 97—98°, Kp. 245° (ohne Zers.), das mit Eisessig-HBr ein flüssiges Bromid gibt, in A., Ä., Bzl. und Chl. ll., in Lg. und W. wl. ist und durch angesäuerte 3%ig. KMnO_4 -Lsg. zu p-Methylcyclohexanon oxydiert wird. Aus den Mutterlaugen des bei 97—98° schm. Glykols erhält man die stereoisomere Modifikation vom F. 82—83°. Beide Glykole sind im Vergleich zu den schon bekannten Stellungsisomeren, dem nicht flüchtigen 1,8- und dem schwer flüchtigen 1,4-Terpin, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

2. Bemerkungen zur Terpinenfrage. Vgl. das Ref. nach Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen; C. 1910. I. 1716. (LIEBIGS Ann. 374. 217—35. 28/6. [19/5.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

Gustave Vavon, *Über das Drehungsvermögen des Pinenchlorhydrats.* (Vgl. S. 83.) Bekanntlich ist das aus französischem Terpentinöl gewonnene Pinenchlorhydrat linksdrehend u. stark opt.-akt., während die Pinenchlorhydrate des deutschen und amerikanischen Öles wenig opt.-akt. sind und sogar rechtsdrehend sein können. Behandelt man die zwischen 155 u. 165° sd. Fraktionen der drei Öle bei 30° mit HCl-Gas, so erhält man die gleiche Ausbeute (55%) an festem Chlorhydrat, dessen F. durch wiederholtes Umkrystallisieren aus A. zusammen mit dem Drehungsvermögen steigt. So erhielt Vf. aus einer Ölfraction vom $[\alpha]_D = -44^{\circ} 3'$ schließlich ein Chlorhydrat vom F. 133,5° und einem $[\alpha]_D = -34^{\circ} 5'$. Die α - und β -Pinene geben also dasselbe feste Chlorhydrat in der gleichen Ausbeute. Es läßt sich daher das Drehungsvermögen des durch ein bekanntes Gemisch von α - u. β -Pinen und deren optischen Antipoden gebildeten Chlorhydrats im voraus berechnen. — Das Gleiche gilt für das Studium der Bromhydrate. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1428—30. [30/5.*]) DÜSTERBEHN.

W. H. Perkin jun. und O. Wallach, *Über das Δ^3 -Menthenol-(8) und das $\Delta^{3,6(9)}$ -Menthadien.* (LIEBIGS Ann. 374. 198—216. 28/6. [19/5.] Göttingen u. Manchester. — C. 1910. II. 80.) HELLE.

G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen.* XVI. Mitteilung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 532—39. — C. 1910. II. 81.) ROTH-Cöthen.

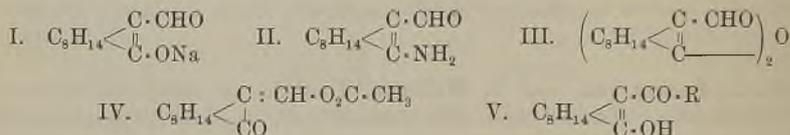
G. Ciamician und P. Silber, *Chemische Lichtwirkungen.* XVII. Mitteilung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 645—50. — C. 1910. II. 82.) ROTH-Cöthen.

Thomas Martin Lowry, Cecil Henry Desch und Herbert William Southgate, *Studien über dynamische Isomerie.* Teil X. *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und Isomerisation. Absorptionsspektren der Camphercarbonsäuren und ihrer Derivate.* (Teil IX: Journ. Chem. Soc. London 95. 1340; C. 1909. II. 1055.) Die Gruppe Camphercarbonsäure, ihr Methyl ester u. Methylcamphersäuremethylester bildet einen weiteren Beweis dafür, daß zwischen der Absorption u. der dynamischen Isomerie kein Zusammenhang besteht, da die drei Substanzen, von denen nur der Camphercarbonsäuremethylester tautomer reagiert, vollkommen ähnliche Absorptionskurven haben. Ebenso zeigen Oxymethylencampher u. seine Methyl- u. Äthyläther typisch ähnliche Absorption. Das von der Camphercarbonsäure, ihrem Na-Salz, ihren Estern, ihrem Amid und Piperidid und dem Methylcamphersäuremethylester gemeinsam gegebene Band $1/\lambda = 3450$ dürfte dem Carbonyl des Camphers zukommen, während die charakterisierenden Gruppen der einzelnen Verbb. ohne wesentlichen Einfluß auf die Absorption sind. In Nachbarstellung zum Carboxyl eintretendes Halogen übt beim Chlorcamphersäureamylester eine geringe, bei den Bromderivaten des Amids und

Piperidids eine etwas größere Wrkg. auf die Absorption aus. Dagegen ruft ein Zusatz von Alkali zu den enolisierbaren Estern eine enorme Verstärkung des an seiner Stelle bleibenden Bandes hervor, die bei der freien S. und dem Piperidid garnicht, beim Amid in geringem Maße erfolgt. Trotz analoger Konstitution zeigen die Acylderivate der enolisierbaren Ester überhaupt kein Band, sondern nur starke allgemeine Absorption im Ultraviolett, ein Unterschied, der von großer Bedeutung für die Erklärung der Absorption (vgl. das folgende Ref.) sein muß. (Journ. Chem. Soc. London 97. 899—905. Mai. Westminster. 130. Horseferry Road. Glasgow. Univ.)

FRANZ.

Thomas Martin Lowry und Herbert William Southgate, *Studien über dynamische Isomerie*. Teil XI. *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und Isomerisation. Absorptionsspektren der Acylderivate des Camphers. Oxymethylencampher*, sein *Methyl-* und *Äthyläther* unterscheiden sich vom *Methylencampher* durch ein kräftiges Absorptionsband bei $1/\lambda = 3800$, das auch beim *Benzalcampher*, nur etwas nach Rot verschoben, erscheint. Durch Zusatz von Alkali, das die Absorption der Äther unverändert läßt, muß Oxymethylencampher in ein Enolsalz (I.) verwandelt werden, das wegen der Ähnlichkeit der Absorption analog den Enolsalzen der Camphercarbonsäureester (vgl. vorst. Ref.) konstituiert sein muß. Derselbe Effekt tritt auch bei der Umwandlung des Oxymethylencamphers in *Aminocampher* ein, so daß letzterer die Formel II. haben muß. Diesen Verb. nähert sich das *Oxymethylencampheranhydrid* in seiner Absorption mehr als dem Oxymethylencampher, was dafür spricht, daß das Anhydrid die Formel III. hat, während das *Acetylderivat* (IV.) der Stammverb. ähnlich konstituiert sein wird.



Bromformylcampher verhält sich wie α, α' -Dibromcampher. Der Übergang vom Formylcampher zu *Acetyl-*, *Propionyl-* und *Butyrylcampher* läßt darauf schließen, daß die letzteren drei zum Unterschied vom ersteren hauptsächlich als Enole der Form V. vorliegen (vgl. hierzu BRÜHL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 761; C. 1904. I. 1085).

Für die Erklärung des Ursprungs der Absorptionsbänder ist es von Bedeutung, daß der *Campher* selektive Absorption besitzt, obwohl sein Carbonyl nur mit einem indifferenten gesättigten Radikal verbunden ist, während unter gleichen Umständen Alkohole, Äther und Carbonsäuren keine Bänder hervorrufen. Hieraus folgt, daß die Restaffinität des O im CO zusammen mit dem ungesättigten $>\text{C} : \text{O}$ Ursache der selektiven Absorption ist, die im Carboxyl durch das Zusammenwirken der Restaffinitäten von $:\text{O}$ und $\cdot\text{OH}$ wieder aufgehoben wird. Der Einfluß von eintretenden Substituenten auf die Absorption wird dann auf die Wrkgg. ihrer Restaffinitäten oder auf eine Verzerrung des Ringsystems (z. B. bei Stereoisomeren) zurückzuführen sein. An allgemeineren Regeln ergibt sich, daß zwei ungesättigte Radikale in α -Stellung das Band schwächen oder vernichten, während eine horizontale Erweiterung der Absorption oder ein enges Band auftreten, wenn einer der beiden Substituenten mehr oder weniger vollständig gesättigt ist. Die β -Diketone (*Acylcampher*) lassen kein Zusammenwirken der beiden CO erkennen; dies tritt erst beim *Campherchinon* ein. Nach Umlagerung in Enole, wobei Derivate des Oxycamphens oder des Methylencamphens entstehen können, zeigen die β -Diketone besondere selektive Absorption, doch sind die Wrkgg. bei

weitem nicht so groß wie beim Campherehinon. Hier liegt eben wieder eine Wrkg. der Restaffinitäten vor: trotz der konstitutionellen Analogie zwischen Campherchinon und Methylencampher fehlt dem letzteren die starke Absorption, weil die Methylengruppe keine Restaffinität hat, die aber durch Umwandlung in Oxymethylencampher eingeführt werden kann. Die Wrkg. der Oxygruppe wird durch Alkylierung nicht beeinflusst: dagegen bewirkt Veresterung eine starke Verminderung der Persistenz, ähnlich der Umwandlung eines Carbonyls in Carboxyl, der Ersatz von $\cdot\text{OH}$ durch $\cdot\text{ONa}$ oder $\cdot\text{NH}_2$, aber eine starke Erhöhung des Absorptionsvermögens durch Erhöhung der Restaffinität.

Als Maß der Intensität eines Bandes dient bisher allgemein die Persistenz. Da nun im allgemeinen eine Steigerung der Persistenz von einer Verminderung der Frequenz begleitet ist, so muß damit gerechnet werden, daß Bänder mit kleiner Persistenz an Stellen hoher Frequenz durch die von der ultravioletten Seite her sich ausbreitende allgemeine Absorption verdeckt werden, wie dies bei den hier untersuchten Enolverbb. der Fall zu sein scheint. In solchen Fällen könnte man die Absorptionsbänder durch ihre „Penetration“, d. h. den Logarithmus der Schichtdicke, in mm einer $\frac{1}{1000}$ -n. Lsg., bei welcher das Band zum letztenmal zu beobachten ist, charakterisieren, die bei den untersuchten Verbb. eine wesentlich konstante Größe ist. Die Beobachtungen ergeben, daß durch das Zusammenwirken dreier Absorptionszentren in diesen Verbb. eine bestimmte lokale Absorption konstanter Intensität hervorgerufen wird; eintretende Gruppen verändern die Frequenz des Maximums der Absorption u. bestimmen hiermit wesentlich auch die Persistenz. Diese Sätze werden durch eingehende Diskussion der Valenzverteilung in den untersuchten Verbb. demonstriert. (Journ. Chem. Soc. London 97. 905—21. Mai. Westminster. Horseferry Road.)

FRANZ.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Eksantalsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2$, Eksantalal, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}$, und Derivate)*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 445; C. 1910. I 822.) Santalol wurde durch KMnO_4 zu Eksantalsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_2$, oxydiert, deren Zus. durch Überführen in Dihydroeksantalsäure, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2$, ermittelt wurde. Hierzu wurde Eksantalsäure in methylalkoh. Lsg. mit HCl gesättigt und der Hydrochloreksantalsäuremethylester mit Na und A . zu Dihydroeksantalsäure reduziert. Kp. $164\text{--}166^\circ$. — Dihydroeksantalol, $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}$. Dihydroeksantalsäure wird in den Methylester übergeführt und dieser Ester, in A . gelöst, auf erwärmtes metallisches Na geträufelt. Kp. $130\text{--}132^\circ$; D_{20}^{20} 0,9659; $n_D = 1,489\ 05$. — Eksantalal, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}$. Ozonisiert man Santalol, so erhält man bei der Zers. des Ozonids mit Wasserdampf 2 Körper, die sich durch Bisulfit trennen lassen. Der eine ist Eksantaloxyl, F. 157° , der andere, fl., ist Eksantalal, Kp. $109\text{--}110^\circ$; D_{20}^{20} 0,9845; $n_D = 1,485\ 19$; $\alpha_D = +13^\circ\ 30'$ (100 mm-Rohr). — enol-Eksantalalacetat, $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}\cdot\text{OC}\cdot\text{CH}_3$; Kp. $130\text{--}132^\circ$, D_{20}^{20} 1,018. Dieses Acetat wurde in Aceton gelöst und mit KMnO_4 oxydiert zu Noreksantalsäure, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Kp. $143\text{--}145^\circ$; F. 93° ; optische Drehung in 50% ig., alkoh. Lsg. (D_{20}^{20} 0,9183) $= -12,3^\circ$ (100 mm-Rohr) (Eksantalsäure, Kp. $161\text{--}163^\circ$; F. $67\text{--}69^\circ$). — Noreksantalsäuremethylester, $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_2$, durch Behandeln des Ag-Salzes mit Jodmethyl. Kp. $102\text{--}104^\circ$; $n_D = 1,473\ 48$; D_{20}^{20} 1,0228; $\alpha_D = -25,5^\circ$ (100 mm-Rohr). Vf. bezeichnet die Reihe C_{12} , der Eksantalsäure und das Eksantalal angehören, als Eksantalreihe, die nächst niedere C_{11} als Noreksantalreihe. Beiden Reihen liegt ein tricyclischer gesättigter Kern zugrunde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1722—25. 11/6. [Mai.] Breslau. Techn. Hochschule.)

ALEFELD.

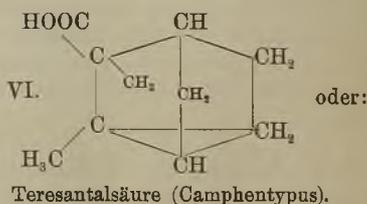
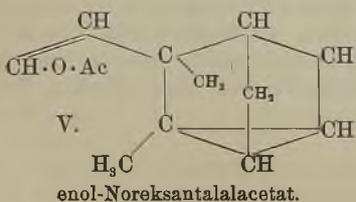
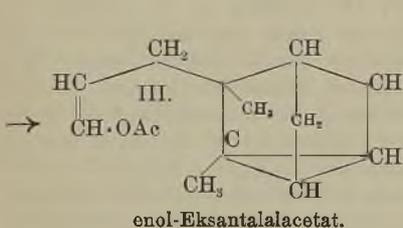
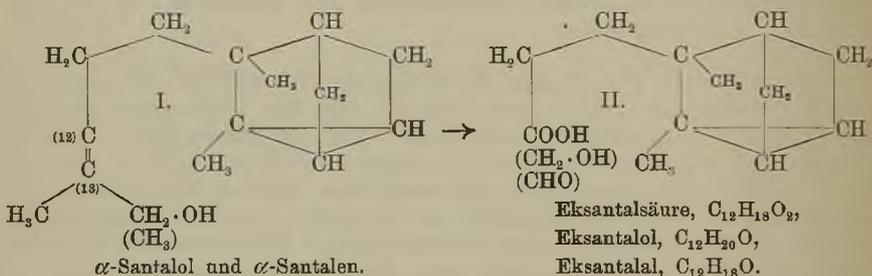
F. W. Semmler und B. Zaar, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Weiterer Abbau der Noreksantalsäure.)* Noreksantalsäuremethylester wurde in alkoh.

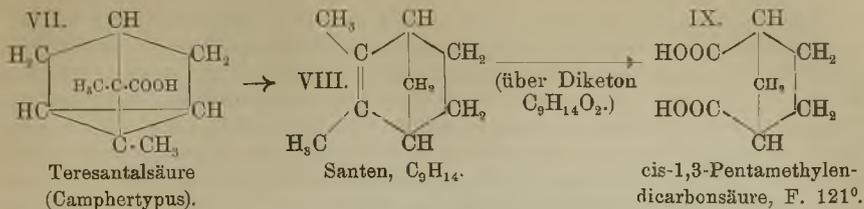
Lsg. mit Na zu *Noreksantalol*, $C_{11}H_{18}O$, reduziert. $K_{p_{10}}$ 114–117°; D_{20} 0,9958; $n_D = 1,49049$; $[\alpha]_D = -7^\circ$ (100 mm-Rohr). — *Noreksantal*, $C_{11}H_{16}O$. Durch Oxydation von Noreksantalol mit Kaliumbichromat und H_2SO_4 . $K_{p_{11}}$ 92–94°; D_{20} 0,9964; $n_D = 1,48301$; $[\alpha]_D = -30,8^\circ$ (100 mm-Rohr). — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{19}ON_3$; F. 224°. — *enol-Noreksantalalacetat*, $C_{11}H_{15}(O \cdot COCH_3)$; $K_{p_{10}}$ 110–113°; D_{20} 1,0270; $n_D = 1,48374$; $[\alpha]_D = -25,6^\circ$ (100 mm-Rohr). Dieses Acetat wurde in Aceton gelöst u. mit $KMnO_4$ zu *Teresantalsäure*, $C_{10}H_{14}O_2$, oxydiert. F. 156°; *Methylester*, D. 1,031. Durch Reduktion des Methylesters mit Na und A. wurde *Teresantalol*, $C_{10}H_{16}O$, gewonnen, K_p 114°. Durch Sublimieren lange Nadeln.

Durch diesen Abbau zur Teresantalsäure C_{10} ist bewiesen, daß der Noreksantalreihe 11 C-Atome, der Eksantalreihe 12 C-Atome zukommen. Letztere Reihe ist das erste Spaltungsprod. des α -Santalols. In allen 3 Reihen ist der tricyclische Kern erhalten geblieben, wie er ursprünglich im tricyclischen α -Santalol vorhanden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1890–92. 25/6. [Juni.] Berlin. Techn. Hochschule.)

ALEFELD.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (Konstitution der α -Santalol- und α -Santalenreihe: Die Konstitution der Sesquiterpenalkohole und Sesquiterpene)*. (Vgl. vorstehende Abhandlung.) Zusammenfassung der Resultate über die Konstitution des Santalols: 1. Das niedriger sd. α -Santalol ist dem höher sd. β -Santalol gegenüber einfach ungesättigt tricyclisch, während letzteres zweifach ungesättigt bicyclisch ist. 2. Die Eksantalsäure, $C_{12}H_{18}O_2$, ist ein Derivat der Teresantalsäure, also auch das α -Santalol ein Derivat der letzteren. 3. Wenn das Santalen, resp. das α -Santalol ein Derivat der Teresantalsäure ist, die ihrerseits





(vgl. SEMMLER und BARTELT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 385. 866; C. **1908**. I. 336. 1626) dem Camphertypus angehört, so ist damit erwiesen, daß sich ein Teil der Sesquiterpene, resp. Sesquiterpenalkohole vom Camphertypus ableitet.

Der Vf. formuliert die früher beschriebenen Verb. wie oben veranschaulicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1893—98. 25/6. [Juni.] Breslau. Techn. Hochschule.)

ALEFELD.

William Jackson Pope und John Read, *Die Spaltung racemischer Säuren und Basen*. Als Beitrag zum Unterschied zwischen leicht spaltbaren Racemverb. und pseudoracemischen Mischungen wird über die Spaltung von Campher- π -sulfosäure mittels Strychnin und die Trennung von *d*-Bornylamin und *d*-Neobornylamin mittels Bromcamphersulfosäure berichtet. — Die aus den aktiven Formen oder durch Sulfonierung von Campher (hierbei entstehen Nebenprodd., welche bei Einw. von PCl₅ α - und β -Chlorcamphersulfoclorid liefern, deren B. bisher einer sekundären Einw. des PCl₅ auf Camphersulfoclorid zugeschrieben wurde) erhaltene racemische *Campher- π -sulfosäure* kann durch Krystallisation des Strychninsalzes leicht gespalten werden. — *d*-Campher- π -sulfosaures Strychnin, C₂₁H₂₂O₃N₂·C₁₀H₁₅O·SO₃H, farblose Prismen mit 1H₂O aus A., schm. nicht bei 225°, wl. in k. W., A., ll. in Chlf., [α]_D = +11,3° (0,1067 g in 20,05 cem der wss. Lsg.), [α]_D = +23,9° (0,1050 g in 20,05 cem der Lsg. in A.). — *l*-Campher- π -sulfosaures Strychnin, C₂₁H₂₂O₂N₂·C₁₀H₁₅O·SO₃H, farblose Nadeln mit 1H₂O aus verd. A., schm. nicht bei 225°, wl. in A., W., ll. in Chlf., [α]_D = -50,8° (0,1006 g in 20,05 cem der wss. Lsg.), [α]_D = -48,4° (0,1036 g in 20,05 cem der alkoh. Lsg.). — *d*-Campher- π -sulfosaures Ammonium, NH₄·C₁₀H₁₅O₄S, farblose Nadeln aus A., sll. in W., [α]_D = +68,0° (0,5010 g in 20,05 cem der wss. Lsg.). — *l*-Campher- π -sulfosaures Ammonium, [α]_D = -68,3° (0,5003 g in 20,05 cem der wss. Lsg.)

Dagegen können sich *d*-Bornylamin und *d*-Neobornylamin in ihren *d*- α -Bromcampher- π -sulfonaten isomorph vertreten; die Neigung der Salze, feste Lsgg. zu bilden, ist so groß, daß eine wirksame Trennung durch Krystallisation nicht gelingt. — *d*- α -Bromcampher- π -sulfosaures *d*-Bornylamin, C₁₀H₁₉N·C₁₀H₁₅O₄BrS, aus *d*-Bornylamin dargestellt, Nadeln aus verd. A., F. ca. 225°, wl. in h. W., zl. in h. A., [α]_D = +67,3° (0,1534 g in 20,05 cem der wss. Lsg.). Auch mit anderen aktiven SS. gelang die Spaltung nicht. — *d*-Menthylamin- und *d*-Isomenthylaminchlorhydrat bilden ebenfalls durch Krystallisation nur schwer zerlegbare Mischkrystalle. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 987—97. Mai Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

O. Wiegand und K. Rübke, *Verfälschung von Bergamottöl mit Citronensäure-ester*. Esterarme Bergamottöle werden neuerdings in Italien durch vorsichtigen Zusatz von Citronensäureester auf richtigen Estergehalt gebracht, ohne daß die physikalischen Konstanten der betreffenden Öle dadurch wesentlich verändert werden. Dieser Ester bleibt beim Abdunsten des Öles im Wasserbade beinahe quantitativ im Rückstande u. kann hierin an der Zunahme der VZ. erkannt werden; die VZ. des Abdampfrückstandes schwankt bei reinem Bergamottöl zwischen 136 und 180, bei Ölen, die mit Triäthyleitrat verfälscht sind, ist sie erheblich höher

(1% Triäthylcitrat erhöht die VZ. um den Wert 47,7). Bemerkenswert ist, daß normales und verfälschtes Bergamottöl sich ziemlich deutlich schon bei der Verseifung unterscheiden, normale Öle geben mit alkoh. KOH völlig klare Lsg., während die mit Citronensäureester versetzten infolge Abscheidung von in A. wl. Kaliumcitrat sich zu Beginn der Verseifung deutlich trüben. Nach beendeter Verseifung kann man die Citronensäure als solche abscheiden oder sie durch das Ca-Salz oder nach dem Verf. von DENIGES (C. 98. II. 135) nachweisen; letzteres ist wesentlich empfindlicher als der Nachweis durch das Ca-Salz, jedoch muß man, um Täuschungen zu vermeiden, mit dem Zusatze von KMnO_4 -Lsg. äußerst vorsichtig sein. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 1018—19. 3/6. [13/5.]) HELLE.

Ernst Deussen, Zur Kenntnis der Sesquiterpene. 4. Abhandlung, in Gemeinschaft mit Hans Philipp. A. Über Gurjunbalsamöl (sog. ostind. Copaivabalsamöl). Vff. haben bereits angegeben (LIEBIGS Ann. 369. 41; C. 1909. II. 2000), daß aus Gurjunbalsamöl beim Oxydieren mit KMnO_4 in Acetonlsg. eine Verb. von Keton- (oder Aldehyd-) charakter erhalten wird, die ein bei 234° schm. Semicarbazon der Zus. $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ON}_3$ liefert. Diese Verb. ist weiter untersucht worden. — Das verwendete Gurjunbalsamöl, D.¹⁷ 0,922, $\alpha_D = -44^\circ 25'$, ließ sich beim Destillieren in sowohl stark nach links, als auch schwach nach rechts drehende Anteile zerlegen, die durchweg die Zus. eines Sesquiterpen-KW-stoffes besaßen. Aus der Best. der Mol.-Refr. einer Anzahl Fraktionen schließen Vff., daß in den niedrigstd. Anteilen des Gurjunbalsamöles ein bicyclisches, in den höhersd. dagegen ein tricyclisches Sesquiterpen enthalten sei; das erste, das Kp.₁₂ etwa 119° hat und stark linksdrehend ist, wird als α -Gurjunen, das andere, schwach rechtsdrehende mit Kp.₁₂ etwa 122,5—123,5°, als β -Gurjunen bezeichnet. Beide KW-stoffe, das β -Gurjunen jedoch etwas schwieriger, werden durch KMnO_4 zu dem gleichen Keton oxydiert; die an Keton reiche Fraktion, Kp.₁₂ etwa 160—190°, enthält stets neben dem rechtsdrehenden Keton stark linksdrehendes, sauerstoffhaltiges Öl. Das aus dem Keton dargestellte Semicarbazon erwies sich in konz. wss. Chloralhydratlsg. (2 Tle. Chloralhydrat, 1 Tl. W.) als sehr stark rechtsdrehend, im Mittel $[\alpha]_D = +317^\circ$; das daraus mittels verd. H_2SO_4 regenerierte Keton, Kp.₁₂ 175—178°, D. 1,0160, $n_D = 1,5303$, scheint die Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ zu haben und liefert mit Semicarbazid wiederum das Semicarbazon vom F. 234°, mit Phenylhydrazin ein halbfestes, gefärbtes Hydrazon und mit Hydroxylamin ein amorphes, hellgelbes Oxim, Kp.₁₂ 204°. Nach dem Verhalten gegen CrO_3 in Eisessiglsg. scheint die als Keton angesprochene Verb. tatsächlich eher ein Keton, als ein Aldehyd zu sein. — Sättigt man rektifiziertes Gurjunbalsamöl, also ein Gemisch von α - und β -Gurjunen, in äth. Lsg. mit HCl-Gas, läßt 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temp. stehen, entfernt dann A. und überschüssige HCl und spaltet aus dem in Eg. gel. Rückstand mittels Na-Acetat HCl ab, so resultiert ein bicyclischer KW-stoff $\text{C}_{15}\text{H}_{24}$, Kp.₁₂ etwa 129,5 bis 132°, D. 0,9183, $n_D = 1,5057$, den Vff. *Isogurjunen* nennen.

B. Über Caryophyllen. Aus den bei der Darst. des α -Caryophyllennitroschlorids abfallenden Mutterlaugen wurde früher (LIEBIGS Ann. 369. 43; C. 1909. II. 1999) eine Verb. vom F. 125—125,5° erhalten, die die Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$, resp. $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ haben sollte. Dieser in HCl l., in HNao unl. Körper hat sich, wie eine Best. nach ZEISEL ergab, als ein *Äthoxynitrosocaryophyllen*, $\text{C}_{15}\text{H}_{24}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{NO} = \text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}$, entstanden durch Ersatz des Cl-Atoms im Nitroschlorid durch die Oxäthylgruppe, erwiesen. Auch die ebenfalls aus Mutterlaugen bei der Darst. des α -Caryophyllennitroschlorids isolierte Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$, F. 162,5—163,5°, scheint eine äthoxilierte Verb. zu sein.

Untersuchungen in der Monoterpenreihe. 1. Über die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Pinennitroschlorid. Spaltet man aus Pinen-

nitrosochlorid mittels Na-Methylat HCl ab, so entsteht neben dem bekannten Isosnitrosopinen eine bei 101—102° schm. Verb. $C_{11}H_{10}O_2N$, die als Pinennitrosochlorid aufgefaßt worden ist, in dem an Stelle des Cl-Atoms eine Methoxylgruppe steht (LIEBIGS Ann. 369. 62; C. 1909. II. 2000). Die in einer Ausbeute von rund 5% des angewandten Nitrosochlorids entstehende, durch Krystallisation aus Lg. völlig rein erhaltene Verb., das *Methoxyhydroisositrosopinen*, F. 102°, ist optisch inaktiv und ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen PAe.; nach Bestst. in Bzl. und Eg. ist sie monomolekular, sie addiert in Eisessiglg. kein Brom und nach dem Verf. von ZEISEL läßt sich in ihr eine Methoxylgruppe nachweisen. Für das Vorhandensein einer Oximidogruppe spricht sowohl die Löslichkeit der Verb. in HCl u. HNaO, als auch die in trockner äth. Lsg. erfolgende B. eines *Phenylurethans*, rosettenförmig angeordnete Nadeln (aus Lg. oder Ä. + A.), F. 102°. Ein bei fast der gleichen Temp., 101—102°, schm. Phenylurethan erhält man übrigens auch bei Einw. von Carbanil auf in trockenem Ä. gel. Nitrosopinen, jedoch sind die beiden Urethane nicht miteinander identisch. Läßt man die methoxylhaltige Verb. mit alkoh. HCl bei gewöhnlicher Temp. in verschlossenen Gefäße stehen, so resultiert i-Hydrochlorcarvoxim, F. 124,5—125,5°.

2. Über den Nachweis von Pinen als Pinennitrolbenzylamin und Pinennitrolpiperidid. Löst man mit A. ausgewaschenes Pinennitrosochlorid zu 6% in Chlf., so zeigt die Lsg. schwaches Drehungsvermögen, dem inaktiven Pinennitrosochlorid ist also eine geringe Menge einer optisch aktiven Verb. beigemischt. Ward ein solches Präparat mit Benzylamin umgesetzt, so entstand ein zunächst glatt bei 122—124° schm. Nitrolbenzylamin, aus dem sich jedoch durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester ein bei 148—149° schm., N-haltiger Körper mit hohem spez. Drehungsvermögen (in Essigester) abtrennen ließ; das bekannte inaktive Nitrolbenzylamin vom F. 122—123° zu erhalten, gelang Vf. nicht. Bei der Umsetzung des Pinennitrosochlorids mit Piperidin beobachteten Vf. dagegen keine Unregelmäßigkeit im F. des umkrystallisierten Präparates. — *Pinennitrolbenzylamin* enthält eine Oximidogruppe, denn es liefert mit überschüssigem Carbanil zu etwa 80% ein, in Eisessiglg. monomolekulares *Phenylurethan*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NO \cdot C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$, Krystalle (aus Chlf. oder Bzl.), F. 189,5—190° (Zers.). (LIEBIGS Ann. 374. 105—20. 21/6. [10/5.] Leipzig. Inst. von E. BECKMANN. Lab. f. angew. Chem.)

HELLE.

Thomas Hill Easterfield und James Bee, Die Harzsäuren der Coniferen.

Teil II. *Matairesinol*. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 85. 1238; C. 1904. II. 1308.) Der in A. wl. Anteil des Harzes von *Podocarpus spicatus* (Matai) ist dem Pinoresinol isomer und soll daher *Matairesinol* heißen; $C_{19}H_{20}O_8$ bildet Prismen aus Aceton oder etwas verd. Eg., F. 119°, oder farblose Nadeln mit C_2H_6O aus A., F. 77—78°; 100 g Aceton l. bei 12° 179 g; 100 g A. bei 18° 9 g; 100 g Ä. bei 12° 0,8 g; 100 g W. bei 100° 0,19 g; $[\alpha]_D^{15} = -4,89^\circ$ (22 g, 10 g oder 5 g in 100 ccm der Lsg. in Aceton); kann bei 20 mm dest. werden; die alkoh. Lsg. ist neutral. Beim Erwärmen mit Alkali wird 1 Mol. hiervon neutralisiert; aus dieser Lsg. wird durch Mineralsäuren das ursprüngliche Lacton wieder gefällt. Dagegen entsteht beim Ansäuern der k. alkal. Lsg. mit Essigsäure *Matairesinolsäure*, $C_{19}H_{22}O_7 + 3H_2O$, als ein amorpher Nd., der sich in überschüssiger Essigsäure wieder l. und nun in hexagonalen Schuppen krystallisiert, ll. in A., wss. NH_3 , Na_2CO_3 , $[\alpha]_D^{20} = -3,04^\circ$ (14,45 g in 100 ccm der Lsg. in Aceton). Die alkoh. Lsg. von Matairesinol wird durch $FeCl_3$ tiefgrün gefärbt; es enthält zwei Methoxyle. — *Monoacetylmatairesinol*, $C_{21}H_{22}O_7$, entsteht bei Einw. von Acetylchlorid, Nadeln aus verd. A., F. 110°. — *Dibenzoylmatairesinol*, $C_{33}H_{28}O_8$, Krystalle aus verd. A., F. 133°. — *Matairesinoldisulfosäure* entsteht beim Auflösen von Matairesinol in k. konz. H_2SO_4 ; das Ba-

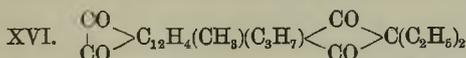
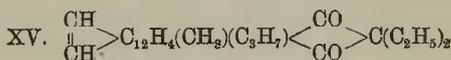
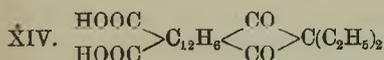
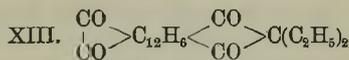
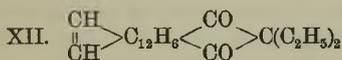
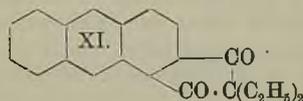
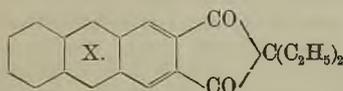
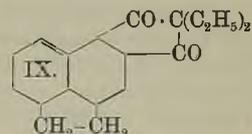
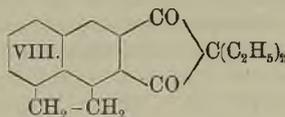
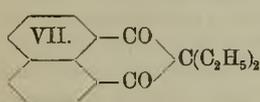
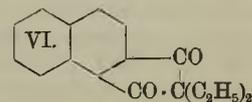
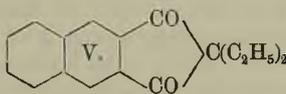
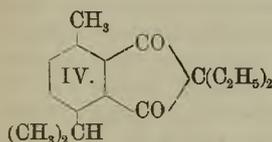
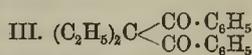
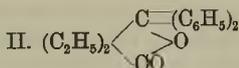
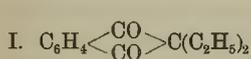
Salz, Ba-C₁₉H₁₈O₁₂S₂, bildet Prismen mit 5H₂O. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1028—32. Mai. New Zealand. Wellington. Victoria College.) FRANZ.

Martin Freund und Karl Fleischer, *Synthese höherer Indandione*. Die Vff. haben versucht, durch Einw. von Säurechloriden vom Typus des Malonylchlorids auf aromatische KW-stoffe bei Ggw. von Aluminiumchlorid direkt Körper vom Typus des Indandions darzustellen, und zwar zunächst unter Benutzung des *Diäthylmalonylchlorids*. Bei der Einw. dieses Chlorids auf *Benzol* entstehen drei verschiedene Körper. Das Hauptprod., ein Öl, ist das *Diäthylindandion* (I.). Daneben entstehen zwei feste Körper, die wahrscheinlich das *Lacton der α-Diäthyl-β-diphenyl-β-oxypropionsäure* (II.) und *Diäthylidibenzoylmethan* (III.) sind. Das *Diäthylindandion* reagiert nicht mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid u. nur sehr schwer mit Hydroxylamin. In dem *Diäthylidibenzoylmethan* (III.) gelang der Nachweis der Ketogruppen nicht. Das Auftreten der beiden Isomeren II. u. III. zeigt, daß nicht nur Säurechloride, deren Carbonyle in γ -Stellung zueinander stehen in symmetrischer und asymmetrischer Form reagieren. Aus *Cymol* und *Diäthylmalonylchlorid* entstand als einziges Prod. das entsprechende Indandion (IV.). Bei der Kondensation von *Diäthylmalonylchlorid* mit höheren Ringsystemen gestaltet sich die Konstitutionsermittlung der Produkte schwierig. Die näheren Ausführungen hierüber müssen im Original nachgelesen werden. *Naphthalin* liefert die drei möglichen Indandione (V., VI. u. VII.). *Acenaphthen* liefert zwei isomere Indandione (VIII. und IX.). Aus *Anthracen*, *Phenanthren* und *Reten* entstand nur je ein Indandion. Die Konstitution dieser Körper konnte nicht sicher ermittelt werden, doch zeigt die Oxydierbarkeit zu Chinonen, daß die Mesostellungen unbesetzt geblieben sind. *Pyridin* und *Chinolin* konnten nicht mit *Diäthylmalonylchlorid* kondensiert werden. *Thiophen* liefert kein Indandion, sondern anscheinend *Diäthylthiophenoylmethan*, C₄H₃S·CO·CH(C₂H₅)₂, und *Diäthylidithiophenoylmethan*, (C₄H₃S·CO)₂:C:(C₂H₅)₂. Mit Nitrobenzol u. Phenylsenföl konnte *Diäthylmalonylchlorid* nicht kondensiert werden u. mit Acetanilid entstand nur *Diäthyllessigsäureanilid*.

Experimenteller Teil. *Diäthylmalonanilid*, C₁₉H₂₂O₂N₂, Nadeln aus verd. A. F. 216—217°. — *Diäthylmalon-α-naphthylamid*. Weiße Nadelchen aus A. F. 227°. Benzol liefert mit *Diäthylmalonylchlorid* und AlCl₃ je nach den Mengenverhältnissen in wechselnden Mengen folgende drei Körper: *Benzdiäthylindandion*, C₁₃H₁₄O, (I.). Hellgelbes Öl. Kp.₁₀ 143—156°. D.¹⁵ 1,062. H₂SO₄ gibt schwach gelbliche, dann bräunliche Färbung. Reagiert weder mit Phenylhydrazin, noch mit Semicarbazid. — *Oxim*, C₁₃H₁₆O₂N₂. Weiße Krystalle aus A. F. 142—144°. Liefert bei der Oxydation mit HNO₃ Phthalsäureanhydrid, bei der Spaltung mit Alkali Benzoesäure. — *Diäthylidibenzoylmethan*, C₁₉H₂₀O₂ (III.). Aus der Fraktion vom F. 103—104°; zwl. in k. A. — *Lacton der α-Diäthyl-β-diphenyl-β-oxypropionsäure*, C₁₉H₂₀O₂ (II.). Aus der gleichen Fraktion. Weiße Spieße aus A. F. 89—90°; zll. in A. Beide Körper liefern bei der Spaltung mit starkem Alkali Benzoesäure. *Cymol* gibt bei der Kondensation mit *Diäthylmalonylchlorid* und AlCl₃ *Cymol-diäthylindandion*, C₁₇H₂₂O₂ (IV.). Schwierig erstarrendes Öl. Kp.₁₅ 174,5—180°. Weiße Spieße aus Methylalkohol. F. 37—38,5°. H₂SO₄ gibt gelbliche dann bräunliche Färbung. Liefert mit Salpetersäure bei 130° anscheinend *Methylisopropylphthalsäure*, C₁₂H₁₄O₄, und *p-Benzoltetracarbonsäure*, C₁₀H₆O₈, die aber beide nicht rein erhalten werden konnten.

Aus *Naphthalin* u. *Diäthylmalonylchlorid* entstanden drei isomere Indandione: *2,3-Naphthdiäthylindandion*, C₁₇H₁₆O₂ (V.). Weiße Nadeln aus A. F. 120,5—122°. H₂SO₄ gibt goldgelbe Färbung und gelbgrüne Fluorescenz. Liefert kein Oxim. — *1,2-Naphthdiäthylindandion*, C₁₇H₁₆O₂ (VI.). Hellgelbe Nadeln aus verd. A. F. 79

bis 81°. H_2SO_4 gibt gelbrote Färbung. — 1,8-Naphthdiäthylindandion, $C_{17}H_{16}O_2$ (VII.). Gelbes Öl. Kp. 210—212°. H_2SO_4 gibt rotgelbe Färbung. Sehr beständig gegen Alkali. Das 1,2-Naphthdiäthylindandion liefert bei der Oxydation mit HNO_3 1,2,3,4-Benzotetracarbonsäure, $C_{10}H_6O_8$. Weißes Pulver. Zers. sich bei 236—237°. Das 2,3-Naphthdiäthylindandion liefert beim Kochen mit Kalilauge (1:1) β -Naphthoyldiäthylelessigsäure, $C_{17}H_{16}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C(C_2H_5) \cdot COOH$. Weiße, mkr. Nadeln aus verd. A. F. 128—130°. H_2SO_4 gibt intensiv gelbe Färbung und gelbgrüne Fluorescenz. Aus dem 1,2-Naphthdiäthylindandion entsteht in gleicher Weise α -Naphthoyldiäthylelessigsäure, $C_{17}H_{16}O_3 = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C(C_2H_5) \cdot COOH$. Feine Nadelchen aus verd. A. F. 165—166°. H_2SO_4 gibt Rot- dann Gelbfärbung. Bei der Oxydation der β -Naphthoyldiäthylelessigsäure mit HNO_3 entsteht Trimellithsäure (1,2,4-Benzotricarbonsäure), $C_9H_6O_6$. Gelbliche Krystalle aus verd. A. F. 221° unter Zers.



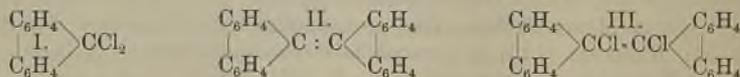
Aus Acenaphthen, Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ entstanden zwei isomere Acenaphthendiäthylindandione: α -Acenaphthendiäthylindandion, $C_{19}H_{18}O_2$ (VIII.). Schwach gelbliche Spieße aus Methylalkohol. F. 153—155°; zwl. in Methylalkohol. H_2SO_4 gibt rotgelbe Färbung und gelbgrüne Fluorescenz. — β -Acenaphthendiäthylindandion, $C_{19}H_{18}O_2$ (IX.). Gelbes Pulver. F. 109—111°. H_2SO_4 gibt hochrote Färbung; zll. in Methylalkohol. Das α -Acenaphthendiäthylindandion liefert beim Kochen mit Kalilauge (1:1) α -Acenaphthendiäthylindandionsäure, $C_{19}H_{20}O_3$. Hellbraune Nadeln aus A. Erweicht bei 159°. F. 163—164° zu einer roten Fl. H_2SO_4 gibt goldgelbe Färbung und gelbgrüne Fluorescenz. Aus Anthracen und Diäthylmalonylchlorid entsteht nur ein Anthracendiäthylindandion, $C_{21}H_{18}O_2$ (X. oder XI.). Gelbrote, alkoholhaltige Tafeln aus Methylalkohol. Verwittert im Exsiccator zu

einem gelben Pulver. F. alkoholhaltig ca. 80°, alkoholfrei 104°. H_2SO_4 gibt unbeständige Violettfärbung. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eg. *Anthrachinondiäthylindandion*, $C_{21}H_{18}O_4$ (analog X. oder XI.). Gelbes Pulver. Rötliche Nadeln aus Chlorbenzol. F. 193—194°; swl. in den meisten Lösungsmitteln. Anthracendiäthylindandion liefert beim Kochen mit starker Kalilauge *Anthracendiäthylindandionsäure*, $C_{21}H_{20}O_3 = C_{14}H_6 \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot COOH$. Goldgelbe Nadeln aus A. F. 209—210° unter Zers. H_2SO_4 gibt hochrote Färbung und gelbrote Fluorescenz.

Auch aus Phenanthren entsteht mit Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ nur ein *Phenanthrendiäthylindandion*, $C_{21}H_{18}O_2$ (XII.). Kp.₁₀ 254—273°. Citronengelbe Nadelchen aus A. F. 137—139°. H_2SO_4 gibt rotgelbe Färbung. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure und Eg. *Phenanthrenchinondiäthylindandion*, $C_{21}H_{16}O_4$ (XIII.). Kupferfarbige Nadeln aus A.; swl. in A. F. 223—224° nach vorheriger Sinterung. Aus dieser Verb. entsteht durch weitere Oxydation mit Chromsäure *Diphensäurediäthylindandion*, $C_{21}H_{16}O_6$ (XIV.). Hellgelbe Nadelbüschel aus verd. A. F. 235°. Beim Kochen mit starkem Alkali liefert das Phenanthrendiäthylindandion eine *Phenanthrendiäthylindandionsäure*, die nicht analysiert wurde. Hellgelbe Nadelchen aus verd. A. F. ca. 155°. — *Retendiäthylindandion*, $C_{25}H_{26}O_2$ (XV.). Aus Reten, Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$. Fahlgelbes Krystallpulver aus A. + Chlf. F. 134—135°. H_2SO_4 gibt hochrote Färbung. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eg. *Retenchinondiäthylindandion*, $C_{25}H_{24}O_4$ (XVI.). Ziegelrotes Pulver aus A. + Methylalkohol. F. 193—194°; swl. in A.

Thiophen liefert mit Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ kein Indandion, sondern nur folgende beiden Verb.: *Diäthyläthiophenoylmethan*, $C_{15}H_{16}O_2S_2 = (C_2H_5)_2C(CO \cdot C_4H_9S)_2$. Kp.₃₀ über 234°. Goldgelbe Nadelchen aus A. F. 152—153°. — *Diäthylthiophenoylmethan*, $C_{10}H_{14}OS = C_4H_9S \cdot CO \cdot CH(C_2H_5)_2$. Hellgelbes, aromatisch riechendes Öl. Kp.₂₂ 146—147°. D.¹⁹ 1,058. Reagiert nicht mit Semicarbazid. H_2SO_4 gibt gelbe, dann rotviolette und schließlich rosa Färbung. $n_D^{22} = 1,53153$. Acetanilid liefert mit Diäthylmalonylchlorid und $AlCl_3$ nur Diäthyllessigsäure und Diäthyllessigsäureanilid. (LIEBIGS Ann. 373. 291—336. 3/6. [21/4.] Frankfurt a/M. Chem. Inst. d. Physikal. Vereins u. d. Akad.) POSNER.

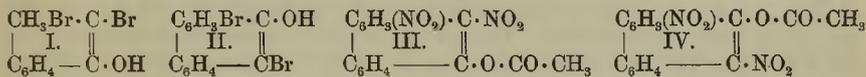
Julius Schmidt und Hans Wagner, *Über 9,9-Dichlorfluoren und seine Überführung in Dibiphenylenäthen*. Das 9,9-Dichlorfluoren (I.) wird durch Erhitzen eines Gemisches von Fluorenon und PCl_5 auf 160° in einem auf diese Temp. vorgewärmten Bade erhalten. Quadratische Säulen aus Ä., F. 99°, meist sl. Die violette Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Erhitzen bläulichgrün und färbt sich auf Zusatz von W. gelb; durch Nitrate wird sie hellgrün und dann hellgelb, durch $NaNO_2$ rot, durch $FeCl_3$ gelb gefärbt und gibt mit $SnCl_2$ unter fast vollständiger Entfärbung einen graugrünen Nd. — Bei der Einw. von 4 g Naturkupfer auf 2 g Dichlorid in sd. Bzl. entsteht das von GRÄBE und STINT (LIEBIGS Ann. 291. 2; C. 96. I. 1190) dargestellte *Dibiphenylenäthen* (II.); l. in konz. H_2SO_4 mit grünblauer Farbe. — Wendet man bei dieser Rk. eine geringere Menge Cu (2,5 g) an, so erhält man das von GRÄBE und v. MANTZ (LIEBIGS Ann. 290. 243; C. 96. I. 754) beschriebene *synm. Dibiphenyldichloräthan* (III.), das auch bei allmählichem



Erhitzen von Fluorenon mit PCl_5 auf 190° erhalten wird. Die blaue Farbe der Lsg. in konz. H_2SO_4 geht auf Zusatz von Nitraten in Grün u. dann in Gelb über. — 9,9-Dichlorfluoren gibt beim Kochen mit W., A. oder wasserhaltigem Ä. Fluorenon

und liefert mit Hydroxylaminchlorhydrat, bezw. Phenylhydrazin oder Semicarbazidchlorhydrat das Oxim, bezw. Phenylhydrazon oder Semicarbazon des Fluorenon (SCHMIDT, SÖLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4257; C. **1907**. II. 1846). — *p*-Nitrophenylhydrazon des Fluorenon, $C_{13}H_9 : N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$. Aus Fluorenon oder 9,9-Dichlorfluorenon in A. mittels *p*-Nitrophenylhydrazon. Orangegelbe Nadeln aus A., F. 269°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1796—1802. 25/6. [2/6.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. reine u. pharm. Chemie.) SCHMIDT.

Julius Schmidt und Otto Spoun, *Über die Bromierung und Nitrierung des 9-Oxyphenanthrens. Studien in der Phenanthrenreihe*. 28. Mitteilung. (27. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 787; C. **1910**. I. 1614.) Bei der Bromierung, bezw. Nitrierung des 9-Oxyphenanthrens und seines Acetats treten sofort zwei Bromatome, bezw. zwei Nitrogruppen in den Phenanthrenkern ein, und zwar je ein Substituent in die Brücke und in die 3-Stellung, während beim Phenanthren selbst zunächst die Substitution in der Brücke u. dann in der 2- oder 2,7-Stellung erfolgt. — *3*-Brom-9,10-bromoxyphenanthren (I. oder II.). Aus dem 9-Oxyphenanthren oder seinem Acetat mittels Br in CS_2 . Krystalle aus CS_2 , F. 135°. — *Acetat*, $C_{16}H_{10}O_2Br_2$. Aus der Bromverb. durch sd. Acetanhydrid. Nadeln aus A., F. 177°.

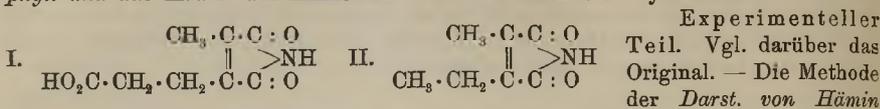


— Bei der Oxydation mit CrO_3 in Eg. gibt das Dibromoxyphenanthren das *3*-Bromphenanthrenchinon. — *3*-Nitro-9,10-nitroacetoxypheanthren (III. oder IV.). Man kocht 9-Oxyphenanthren mit Acetanhydrid und gibt zu der erkalteten und mit Eis gekühlten Lsg. konz. HNO_3 (D. 1,35). Gelbes Pulver aus A., F. 137—138°. Gibt bei der Oxydation mit CrO_3 + Eg. das *3*-Nitrophenanthrenchinon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1802—7. 25/6. [2/6.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. für reine u. pharm. Chem.) SCHMIDT.

Richard Willstätter, *Untersuchungen über Chlorophyll*. IX. Richard Willstätter und Yasuhiko Asahina, *Oxydation der Chlorophyllderivate*. (VIII. vgl. WILLSTÄTTER, FRITZSCHE, LIEBIGS Ann. **371**. 33; C. **1910**. I. 829.) Nach W. KÜSTER (LIEBIGS Ann. **315**. 174; Ztschr. f. physiol. Ch. **61**. 164; C. **1901**. 745; **1909**. II. 1342) führt die Oxydation des Hämatins zum Imid $C_8H_9O_4N$ der dreibasischen Hämatinsäure. MARCHLEWSKI (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1902**. 1; C. **1902**. I. 1017) erhielt aus Phylloporphyrin u. Chromsäure die Hämatinsäure $C_8H_9O_6$. Dieses Ergebnis sprach für die nahe Verwandtschaft der basischen Spaltprodd. des Chlorophylls mit dem Hämin. Die Vff. haben nun eine Reihe von Chlorophyllderivaten (*Phylloporphyrin*, *Pyrrorporphyrin*, *Rhodoporphyrin* u. *Phytochlorin*) nach verschiedenen Methoden (mit PbO_2 + H_2SO_4 , Chromsäure oder CAROSCHER S.) oxydiert u. dabei das Unterscheidende zwischen Chlorophyll und Hämin ermittelt. Die Oxydation führt zu einem Gemisch aus zwei Hauptprodd., dem *Imid der Hämatinsäure*, $C_8H_9O_4N$ (I.), und dem *Methyläthylmaleinimid*, $C_7H_9O_2N$ (II.). Sie erfolgt am glattesten durch Chromsäure, und zwar in stark schwefelsaurer Lsg. bei tiefer Temp. (auch beim Hämin geben die Vff. dieser Methode den Vorzug). — KÜSTER nimmt auf Grund der Ausbeute von Hämatinsäure an, daß drei oder vielleicht sogar vier Moleküle Hämatinsäure aus ebensoviel Pyrrolkernen des Hämatins gebildet werden, während nach PILOTY (LIEBIGS Ann. **366**. 237; C. **1909**. II. 216) nur zwei Mol. Hämatinsäure entstehen. Die Verss. der Vff. sprechen mehr zugunsten der Auffassung von PILOTY. Die Ausbeute an roher Hämatinsäure wird durch Beimischungen gesteigert. — Die Porphyrine aus Chlorophyll liefern annähernd ein

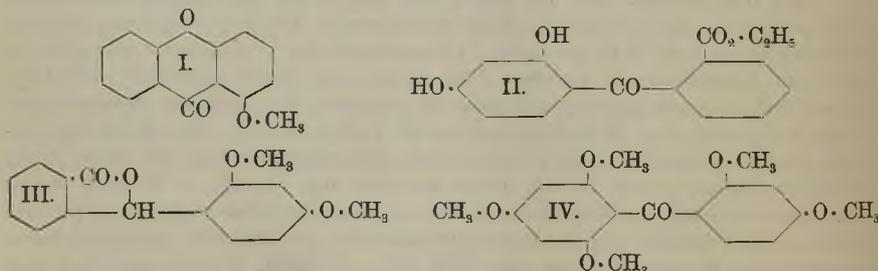
Mol. Hämatinsäure, dagegen mehr als ein Mol. Methyläthylmaleinimid (etwa gegen $1\frac{1}{2}$ Mol.), so daß die B. des Maleinimids aus zwei Pyrrolkernen anzunehmen ist.

Demnach erstreckt sich der Unterschied zwischen den Porphyrinen aus Chlorophyll und aus Hämin auf mindestens zwei von ihren vier Pyrrolkernen.



nach SCHALGEJEFF und NENCKI-ZALESKI haben die Vff. etwas abgeändert; zum Umkrystallisieren lösen sie je 5 g Hämin in 15 ccm Pyridin, verd. mit 50 ccm Chlf. und tragen die Lsg. in 700 ccm auf 105° erhitzten Eg. ein, der mit 4 ccm konz. HCl u. 5 ccm Kochsalzlg. versetzt ist. (LIEBIGS Ann. **373**. 227—38. 20/5. [14/4.] Chem. Lab. schweiz. Polytechnikum Zürich.) BLOCH.

J. Tambor, Über vollständige Methylierung mit Dimethylsulfat. In Oxyanthonen (DREHER, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 71; C. **93**. I. 422), Oxyanthrachinonen (GRAEBE, LIEBIGS Ann. **349**. 204; C. **1906**. II. 1336) u. Oxyflavonen (vgl. unter anderem TAMBOR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 789; C. **1908**. I. 1553) ist das der Carbonylgruppe benachbarte Hydroxyl mit Alkylhalogeniden und Alkali nicht ätherifizierbar. Das gleiche ist bei den o-Oxyketoncarbonsäuren der Fall. Der Vf. teilt einige Fälle mit, in denen die vollständige Methylierung einiger Verbh. obiger Körperklassen durch energische Einw. von Dimethylsulfat und Alkali erzielt worden ist (vgl. HERZIG, HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 155; C. **1909**. I. 659; HERZIG, KLIMOSCH, Monatshefte f. Chemie **30**. 536; C. **1909**. II. 1568; WALIASCHKO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 726; C. **1909**. I. 1099). — Das von ULLMANN und PANCHAUD (LIEBIGS Ann. **350**. 113; C. **1907**. I. 172) beschriebene 1-Methoxyanthon (I.) wird aus 1-Oxyanthon, überschüssigem Dimethylsulfat und NaOH in der Siedehitze erhalten. — 2-Methoxy-4-äthoxyacetophenon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Aus Resacetophenonmonoäthyläther in h. A. mittels 2 Mol. Dimethylsulfat und 2 Mol. NaOH. Nadeln aus A., F. 49° . — 2-Äthoxy-4-methoxyacetophenon, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. Aus Päonol, Diäthylsulfat und NaOH. Nadeln aus verd. A., F. 7° . — Resacetophenondimethyläther (PERKIN, Journ. Chem. Soc. London **93**. 1115; C. **1908**. II. 606), $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Durch Methylierung des Päonols. Nadeln aus A., F. 44° . — Bei der Methylierung des 1,3-Dioxydesoxybenzoin in sd. A. mittels 4 Mol. Dimethylsulfat und 4 Mol. NaOH entsteht stets nur das 2-Oxy-4-methoxydesoxybenzoin, $\text{C}_8\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2$. Nadeln aus A., F. 90° . — Aus dieser Verb. entsteht mit 2 Mol. Dimethylsulfat und 2 Mol. Alkali das 2,4-Dimethoxydesoxybenzoin, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$. Nadeln aus A., F. 56° .



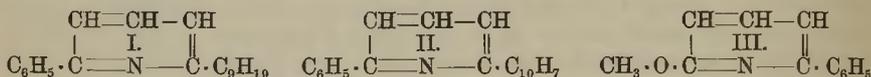
Monoresorcinphthaleinäthylester (II.). Gelbe Nadeln aus verd. A., F. 133° . — Der Ester gibt in sd. A. mit CH_3J und NaOH die 2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzoylbenzoesäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (QUENDA, Gazz. chim. ital. **20**. 128;

PERKIN, ROBINSON, Journ. Chem. Soc. London **93**. 489; C. **1908**. I. 1699) und ihren *Methylester*, $C_{16}H_{14}O_5$. Die Säure krystallisiert aus verd. A. in Blättchen vom F. 164° , der Ester in Prismen vom F. 103° . — *2'-Oxy-4'-äthoxy-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{16}H_{14}O_5$. Neben ihrem Äthylester aus Resorcinphthalinäthylester, C_2H_5J und NaOH. Nadeln aus verd. A., F. 173° . — *Äthylester*, $C_{18}H_{18}O_5$. Nadeln aus verd. A., F. 78° . — *2'-Oxy-4'-methoxy-2-benzylbenzoesäure*, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_5(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Aus der entsprechenden Benzoylbenzoesäure in alkoh. KOH mittels Zinkstaub. Nadeln aus Bzl., F. 140° . — *2',4'-Dimethoxy-2-benzylbenzoesäure*, $C_6H_3(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$. Aus der zuletzt beschriebenen Säure in sd. A. mittels Dimethylsulfat und KOH. Nadeln aus verd. A., F. 149° . — *Chlorid*, $C_{16}H_{15}O_5Cl$. Aus der S. und PCl_5 in CS_2 . Grünliche Nadeln aus Chlf.-Lsg., F. 166° . — *2',4'-Dimethoxy-2-benzoylbenzoesäuremethylester*, $C_{17}H_{16}O_5$. Aus dem Resorcinphthalein, 3 Mol. Dimethylsulfat und 3 Mol. Alkali. Nadeln aus verd. A., F. 100° . Gibt bei der Verseifung die von PERKIN und ROBINSON beschriebene *2',4'-Dimethoxy-2-benzoylbenzoesäure*, $C_{16}H_{14}O_5$. Blättchen aus verd. A., F. 164° . — *2,4-Dimethoxyphenylphthalid* (III). Aus der Dimethoxybenzoylbenzoesäure mittels Zinkstaub u. Alkali. Nadeln aus verd. A., F. 107° ; l. in A. mit blauer Fluorescenz. — Bei der Methylierung des Resorcinphthaleins mit weniger als 3 Mol. Dimethylsulfat entsteht der *2'-Oxy-4'-methoxybenzoylbenzoesäuremethylester* neben der entspr. freien Säure.

β -Resorecylsäure (p-Oxysalicylsäure) gibt mit Dimethylsulfat leicht die p-Methoxysalicylsäure, in der bei nochmaliger energischer Behandlung mit Dimethylsulfat auch das o-ständige Hydroxyl ätherifiziert wird. Beide Phasen der Rk. lassen sich auch in eine einzige zusammenziehen (vgl. dazu Original). Als Endprod. wird der von PECHMANN und COHEN beschriebene β -Resorecylsäuredimethyläther erhalten. Nadeln aus verd. A., F. 108° . — Der Dimethyläther gibt mit PCl_5 ein nur schwer zu reinigendes Chlorid, das sich mit Phenoläthern in Ggw. von $AlCl_3$ zu Benzophenonderivaten kondensieren läßt. — *2,4,6,2',4'-Pentamethoxybenzophenon* (IV). Mittels Phloroglucintrimethyläther erhalten. Schwach gelbe Blättchen aus verd. A., F. 138° . — *2,4,6,2',4'-Pentamethoxybenzhydrol*, $C_{18}H_{22}O_6$. Aus der vorigen Verb. mittels Zinkstaub in alkoh.-alkal. Lsg. Rhomboeder aus verd. A., F. 104° . Die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist orangefarben. Die alkoh. Lsg. färbt sich mit konz. HCl fuchsinrot. — *2,4,2',4'-Tetramethoxybenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_5$. Schwach gelbe Blättchen aus A., F. 130° , l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *3,4,2',4'-Tetramethoxybenzophenon*, $C_{17}H_{18}O_5$. Gelbe, prismatische Nadeln aus absol. A., weiße Blättchen aus verd. A., F. 124° ; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *4,2',4'-Trimethoxybenzophenon*, $C_{16}H_{16}O_4$. Nadeln aus verd. A., F. $73-74^\circ$; Lsg. in konz. H_2SO_4 gelb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1882—89. 25/6. [10/6.] Bern. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

M. Scholtz und W. Meyer, Über Kondensationen des Methylnonylketons, Methyl- α -naphthylketons und p-Methoxyacetophenons mit Aldehyden und die Überführung der Kondensationsprodukte in Pyridinderivate. Oxime der $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ -ungesättigten Ketone, die die Atomgruppierung $—CH : C : C : C \cdot C(: NOH) \cdot C—$ aufweisen, gehen bei der trockenen Dest. in α, α' -substituierte Pyridine über (vgl. unter anderem SCHOLTZ, WIEDEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 845; C. **1903**. I. 974). Das Verf. ist auf die Ketone, die bei der Kondensation von Methylnonylketon, Methyl- α -naphthylketon und p-Methoxyacetophenon mit Zimtaldehyd entstehen, angewandt worden. — *Chlorhydrat des γ -Benzalmethylnonylketons*, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CHCl \cdot C_6H_5) \cdot C_8H_{17}$. Beim Sättigen eines Gemisches von Methylnonylketon und Benzaldehyd mit HCl. Nadeln aus A., F. 77° . — *γ -Benzalmethylnonylketon*, $C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot C_8H_{17}$. Aus dem Chlorhydrat durch Erwärmen auf dem Wasserbade oder durch Auflösen in k. alkoh. KOH. Hellgelbes Öl, zers. sich bei der Dest. im Vakuum. — *Semicarbazon*, $C_{18}H_{29}N_3O$. Blättchen, F. 130° . — *Semicarbazon des*

α -Benzalmethylonylketon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$. Gelbliche Nadeln, F. 121°. — α -Cinnamalmethylonylketon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Zimtaldehyd u. Methylonylketon in A. mittels 10%ig. NaOH. Gelbe Blättchen aus A., F. 83°. — Semicarbazon, $C_{21}H_{31}ON_3$. Hellgelbe Nadeln, F. 154°. — Oxim, $C_{20}H_{29}ON$. Hellgelbe Nadeln aus A., F. 89°. — α -Nonyl- α' -phenylpyridin (I), Bei der trocknen Dest., des eben beschriebenen Oxims. Hellgelbes Öl, Kp.₃₀ 165 bis 170°. — $(C_{20}H_{27}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellrote Nadeln aus W., F. 201°. — α -Piperonylmethylonylketon, $CH_3 : O_2 : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Aus Methylonylketon und Piperonal in alkal. Lsg. Blaßgelbe Nadeln, F. 56°. — Semicarbazon, $C_{20}H_{29}O_3N_3$. Farblose Nadeln, F. 151°. — α -p-Methylbenzalmethylonylketon, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Mittels p-Tolylaldehyd dargestellt. Blättchen, F. 129°. — α -p-Methoxybenzalmethylonylketon, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Mittels Anisaldehyd gewonnen. Blättchen, F. 63°. — Semicarbazon, $C_{20}H_{31}O_2N_3$. Gelbe Nadeln, F. 114°. — α -p-Isopropylbenzalmethylonylketon, $C_6H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_5$. Mittels Cuminal dargestellt. Nadeln, F. 144°.



Semicarbazon des Methyl- α -naphthylketons, $C_{10}H_7 \cdot C(:N : NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Krystalle, F. 205°. — Cinnamalmethyl- α -naphthylketon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. Aus Methyl- α -naphthylketon und Zimtaldehyd in alkal. Lsg. Auch unter vermindertem Druck nicht unzers. destillierbares Öl. — Oxim, $C_{21}H_{17}ON$. Gelbe Nadeln, F. 123°. — α -(I)-Naphthyl- α' -phenylpyridin (II). Bei der trockenen Dest. des Oxims. Hellgelbes, dickfl. Öl, Kp.₁₂ 190—192°. — $(C_{21}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Hellrote Nadeln aus W., F. 109°. — p-Nitrobenzalmethyl- α -naphthylketon, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_{10}H_7$. Mittels p-Nitrobenzaldehyd dargestellt. Gelbe Nadeln, F. 131°. — Semicarbazon des p-Acetylanisols, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$. Blättchen, F. 198°. — Cinnamalmethyl-p-methoxyphenylketon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Aus p-Acetylanisol u. Zimtaldehyd in alkal. Lsg. Gelbe Nadeln, F. 93°. — Semicarbazon, $C_{19}H_{19}O_2N_3$. Gelbe, körnige Krystalle, F. 189°. — Oxim, $C_8H_{17}O_2N$. Gelbe Nadeln, F. 147°. — α -Phenyl- α' -p-methoxyphenylpyridin (III). Bei der trockenen Dest. des Oxims. Hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 119°. — Piperonylen-p-methoxyacetophenon, $CH_3 : O : C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$. Aus Piperonal und Methoxyacetophenon. Hellgelbe Nadeln, F. 129°. — Cinnamalmethylbenzylketon, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Aus Phenylacetone und Zimtaldehyd in alkal. Lsg. Gelbe Nadeln aus A., F. 119°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1861 bis 1866. 25/6. [13/6.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

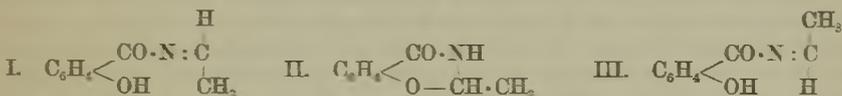
John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren des Nicotins, Coniins und Chinolins als Dämpfe und Flüssigkeiten und in Lösung*. In Fortsetzung früherer Unterss. (Journ. Chem. Soc. London 97. 692; C. 1910. I. 2102) wurde gefunden, daß eine alkoh. Lsg. von Nicotin das ultraviolette Absorptionsband der Pyridinderivate zeigt; doch fehlen dem Dampf die engen Bänder des Pyridins; fl. Nicotin besitzt wie das Pyridin keine selektive Absorption. Coniin gleicht dem Piperidin insofern es in alkoh. Lsg. keine selektive Absorption hat und als Fl. hervorragend durchlässig ist, doch fehlt seinem Dampf die Absorption des Piperidindampfes. Die alkoh. Lsg. von Chinolin zeigt die drei schon von HARTLEY beobachteten ultravioletten Streifen; dampfförmiges Chinolin besitzt ein breites Absorptionsband, aber keins von den engen Bändern des Bzl. oder Pyridins; fl. Chinolin läßt nur allgemeine Absorption erkennen. Die erhaltenen Resultate weisen wieder auf den l. c. diskutierten Einfluß der molekularen Symmetrie und des physikalischen Zu-

standes der absorbierenden Substanz hin; hierzu dürfte sehr wahrscheinlich noch ein Einfluß der Strahlungsenergie der verwendeten Lichtquelle kommen. (Journ. Chem. Soc. London 97, 1035—41. Mai. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Paul Horrmann. *Über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Pikrotin.*

Bei der Einw. von PCl_5 auf Pikrotin in sd. Chlf. entsteht neben einer Verbindung $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_6 : \text{POCl}$ das *Anhydropikrotin*. — Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{P}$, Nadeln. Löst sich in k. Methylalkohol unter B. der Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_8 : \text{PO} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$; Prismen aus Methylalkohol, F. 211° , ll. in Chlf., l. in A., wl. in Bzl. — *Anhydropikrotin*, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_6$. Krystalle aus A. F. 317° (Zers.); fast unl. in Aceton, CS_2 , CCl_4 , Bzl. Enthält wie das Pikrotin zwei Hydroxylgruppen und ein lactonartig gebundenes Sauerstoffatom, besitzt aber im Gegensatz zu diesem keine reduzierenden Eigenschaften. — *Mono-benzoylanhydropikrotin*, $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_7$. Aus Anhydropikrotin und sd. Benzoylchlorid. Krystalle aus A., F. 250° . — *Monoacetat des Anhydropikrotins*, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_7$. Neben dem Diacetat aus Anhydropikrotin, Acetanhydrid und Acetylchlorid. Nadeln aus A., F. 237° ; l. in Bzl., Aceton, Chlf. — *Diacetat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_8$. Prismatische Nadeln aus A., F. $192,5^\circ$, meist leichter l. als das Diacetat. — Beim Erwärmen des Anhydropikrotins mit $\frac{1}{12}$ -n. NaOH auf dem Wasserbade entsteht die einbasische *Anhydropikrotinsäure*, $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Krystalle, zers. sich bei 221° , nach dem Trocknen bei 100° bei 233° , ll. in A., Methylalkohol, Essigsäure. l. in Aceton u. W., unl. in Bzl., Chlf. — *Pikrotin* läßt sich mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH tirrieren; es kann aber kein kristallisierendes Salz gewonnen werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1903—7. 25. 6. [13. 6.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

William Longton Hicks. *2-Methyl-1,3-benzoxazin-4-on und verwandte Verbindungen.* (Vgl. TITHERLEY. Journ. Chem. Soc. London 91. 1419; C. 1907. II. 1340.) Salicylamid und Acetaldehyd kondensieren sich je nach den Bedingungen zu anti-Äthylidensalicylamid (I) oder zu 2-Methyl-1,3-benzoxazin-4-on (II), das durch Alkali zu syn-Äthylidensalicylamid (III) aufgespalten wird.



2-Methyl-1,3-benzoxazin-4-on, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$ (II), aus 50 g Salicylsäureamid und 50 g Paraldehyd bei kurzem Einleiten von HCl, Auflösen der heftigen Rk. bei 50° und weiterem 2-stünd. Erhitzen auf $75-80^\circ$; der in k. 10% ig. wss. NaOH unl. Rückstand bildet Nadeln aus Methylalkohol, F. 146° , l. in A., Aceton, Bzl., wl. in A., unl. in P.Ae.; zerfällt beim Erhitzen mit wss. NaOH in Acetaldehyd u. Salicylamid; CrO_3 oxydiert zu N-Acetylsalicylsäureamid. — *syn-Äthylidensalicylamid*, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}$ (III), aus 10 g 2-Methyl-1,3-benzoxazin-4-on in 60 cem Pyridin u. 20 cem 50% ig. wss. NaOH bei $1\frac{1}{2}$ -stünd. Schütteln, Verdünnung der gelb gewordenen Lsg. auf 2 l und Ansäuern derselben mit verd. HCl bei 0° ; öliges erstarrender Nd., F. $170-180^\circ$. — *anti-Äthylidensalicylamid* (I), aus 15 g Salicylamid, 15 g Natriumacetat u. 30 g Paraldehyd bei 5-stünd. Erhitzen im Rohr auf $150-180^\circ$, amorpher Nd. aus alkal. Lsg. durch HCl gefällt, F. ca. 170° ; gibt starke FeCl_3 -Rk.; zerfällt beim Kochen mit W. in die Komponenten. (Journ. Chem. Soc. London 97. 1032 bis 1034. Mai. Liverpool Univ. Organ. Lab.) FRANZ.

Tullio Gayda, *Calorimetrische Untersuchungen bei der Eiweißfällung durch Salze der Schwermetalle.* Bei der Behandlung einer Eiweißlg. mit CuSO_4 -Lsgg. von wechselnder Konzentration tritt eine negative Wärmetönung auf. Wenn dabei

ein Nd. entsteht, so ist die Wärmetönung gleich der algebraischen Summe aus der Verdünnungswärme und der Fällungswärme des Kupfersulfats u. einem negativen Wärmetönungsrest, der der B. des Nd. zuzuschreiben ist. Dieser Rest ist gleich der algebraischen Summe aus der Fällungswärme des Eiweißes u. der Adsorptionswärme des CuSO_4 durch das Eiweiß. Die Fällungswärme des Eiweißes bei der Fällung mit CuSO_4 ist gleich $+0,4025$ cal. für 1 g Eiweiß; sie ist unabhängig von dem Volumen der Lsg., aus der das Eiweiß gefällt wird. — Die *Adsorptionswärme des Cuprisulfats durch das Eiweiß ist gleich $-20,1621$ cal.* für 1 g CuSO_4 ; sie hat dasselbe Vorzeichen wie die Lösungswärme. — Tritt bei dem Prozeß kein Nd. auf, so ist die beobachtete Wärmetönung gleich der algebraischen Summe aus der Verdünnungswärme der CuSO_4 -Lsg. und einem Wärmetönungsrest, der auch hier negativ ist; dies beweist, daß auch in diesem Falle sich ein Komplex von Eiweiß und CuSO_4 bildet. — Bei Behandlung einer Eiweißlg. mit verschiedenen konzentrierten HgCl_2 -Lsgg., wobei sich stets ein aus Eiweiß und HgCl_2 bestehender Nd. bildet, tritt eine positive Wärmetönung auf. Diese Wärmetönung ist gleich der algebraischen Summe aus der Verdünnungswärme und der Fällungswärme des HgCl_2 und einem Wärmetönungsrest, der von der B. des Nd. herrührt; dieser Rest hat ein negatives Vorzeichen bei den höheren Konzentrationen der Salzlsg., ein positives bei den niedrigeren. Dieser Rest seinerseits ist gleich der algebraischen Summe aus der Fällungswärme des Eiweißes und der Adsorptionswärme des HgCl_2 durch das Eiweiß. Die Fällungswärme des Eiweißes bei der Fällung mit HgCl_2 ist gleich $+14,2858$ cal. für 1 g Eiweiß; sie ist unabhängig vom Volumen der Lsg., aus der das Eiweiß gefällt wird. Die Adsorptionswärme von 1 g *Mercurichlorid*, als Funktion der gefällten Eiweißmenge x , ist: $c - 2\sqrt{676 \cdot 801 x + 43 \cdot 6259}$. (Biochem. Ztschr. 25. 341—58. 19/5. [26/3.] Turin. Physiol. Inst. d. Univ.) ROMA.

L. Michaelis und B. Mostynski, *Die innere Reibung von Albuminlösungen*. Vff. bestimmten die innere Reibung von dialysiertem Serum unter Zusatz von wechselnden Mengen HCl u. NaOH u. haben gleichzeitig in diesen Gemischen die H -Ionenkonzentration mit Konzentrationsketten gemessen. Es zeigt sich, daß die innere Reibung des gel. Serumalbumins bei der isoelektrischen H -Konzentration (um $\text{H} = 10^{-5}$) ein Minimum besitzt. (Biochem. Ztschr. 25. 401—10. 19/5. [31/3.] Berlin. Biol. Lab. d. städt. Krankenhauses am Urban.) ROMA.

Physiologische Chemie.

A. Müntz, *Der Kampf um das Wasser zwischen den lebenden Organismen und der natürlichen Umgebung*. (Vgl. MÜNTZ und GAUDECHON, C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 377, C. 1909. II. 2032.) Vf. schildert an einer Reihe von Beispielen, an Samen, Mikroben etc., daß eine Lebenstätigkeit nur dort möglich ist, wo das Feuchtigkeitsgleichgewicht zwischen dem Keim und der diesem als Unterlage dienenden, indifferenten Umgebung durch den Zutritt einer die Sättigungsgrenze der Umgebung übersteigenden Wassermenge aufgehoben wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1390—95. [30/5.*].) DÜSTERBEHN.

Paul Becquerel, *Experimentelle Untersuchungen über das latente Leben der Sporen von Mucorineen und Ascomyceten*. Die früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1052; C. 1909. II. 227) an Samen festgestellte *Diskontinuität des Lebens* bestätigte sich auch an den Sporen der oben genannten Pflanzenfamilien. — Entzug von O und W. während 25 Monaten, tiefe Temp. (fl. H und fl. Luft) während

24 Tagen vernichtete ihre Keimfähigkeit nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1437—39. [30/5.*])
GUGGENHEIM.

W. W. Lepeschkin, *Zur Kenntnis der Plasmamembran*. (Vgl. Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26. 198 u. 27. 129; C. 1908. I. 2105 u. 1909. II. 136.) Vf. sucht die physikalisch-chemische Zus. der Plasmamembran, unter der die ganze, zwischen Zellwand und Vakuole befindliche Schicht verstanden wird, aufzuklären. Unter ihrer Permeabilität ist nur ein mittlerer Wert für die ganze Dicke und Oberfläche zu verstehen, wobei zu berücksichtigen ist, daß schon die äußerste Schicht das Eindringen der das Plasma nicht passierenden Stoffe verhindert. Nach dem bisher bekannt Gewordenen würde die Plasmamembran als eine kolloidale (wahrscheinlich zugleich auch molekulare) Lsg. verschiedener Stoffe, unter denen sich auch W. befindet, in einem fl. Stoffe unbekannter Natur zu denken sein. Diese Lsg. besitzt nur temporärflüssige Eigenschaften und Neigung zum Erstarren. Die durch verschiedene Eingriffe bewirkte Aufhebung der Homogenität der äußersten Schicht, wonach auch die übrige Plasmamasse körnchenreicher wird, erstarrt und ihre selektiv permeablen Eigenschaften verliert, stellt offenbar eine *Koagulationserscheinung* dar. Eine vollständige Koagulation der Plasmastoffe ist fast ausnahmslos irreversibel; sie ist zugleich eine Denaturierung der letzteren und führt allgemein wohl infolge chemischer Veränderungen zum Absterben der Zellen.

Die Koagulation der Plasmamembran kann auch durch mechanische Einww. (Druck) zustande gebracht werden, was sich besonders gut an plasmolysierten Zellen (Spirogyrafäden) beobachten läßt. Die Koagulation durch Deformierung des Protoplasten wird durch einen kleinen Zusatz von Alkalien zur plasmolysierenden Zuckerlsg. erschwert, durch Zusatz von S. begünstigt. Bei Anwendung von Wärme koaguliert die Plasmamembran gewöhnlich bei höherer Temp. als die Chloroplasten. Die Koagulationstemp. ist im Einklang mit den bei Eiweißlsgg. erhaltenen Ergebnissen bei alkal. Rk. höher als bei saurer. Sie ist ferner unabhängig von der Stärke der Plasmolyse, was darauf hinweist, daß die Plasmolyse von keiner Entwässerung der Eiweißkörper der Plasmamembran begleitet wird. Man kann aus den Vers. folgern, daß die Plasmamembran eine bedeutende Menge von Eiweißkörpern enthält, und daß ihre selektiv permeablen Eigenschaften mit dem Gehalt an Eiweißkörpern oder lockeren Eiweißverb. unmittelbar zusammenhängen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 91—103. 26/5. [März.] St. Petersburg.)
MACH.

T. Klobb, *Die Cholesterinalkohole pflanzlichen Ursprungs oder Phytosterine*. Ein ausführliches Referat über fremde und eigene Arbeiten auf dem Gebiete der Cholesterinforschung, eingeteilt in die folgenden 12 Abschnitte. — 1. Linksdrehende Phytosterole von C_{25} bis C_{30} . — 2. Niedere linksdrehende Homologe. — 3. Einwertige rechtsdrehende Phytosterole. — 4. Inaktive Phytosterole. — 5. Zweiwertige Phytosterole. — 6. Erkennung der Phytosterole. — 7. Prozentuale Zus. u. Bruttoformeln. — 8. Botanische Herkunft der Phytosterole. — 9. Natürlicher Zustand u. Ablagerung. — 10. Beziehungen zu den anderen Bestandteilen. — 11. Physikalische Eigenschaften der Phytosterole. — 12. Chemische Eigenschaften. — Aus dem gesamten, bisher bekannt gewordenen Material zieht Vf. folgende Schlüsse. Das Mol. des Sitosterols und wahrscheinlich auch anderer Phytosterole besitzt die gleiche Konstitution, wie das tierische Cholesterin. Ein derart komplexes Mol. kann natürlich eine große Anzahl von Isomeren bilden, die bei den zweiwertigen Alkoholen dieser Klasse noch weiter anwachsen muß. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 160 bis 165. März. 228—38. April. 273—88. Mai. Nancy. Ecole sup. de Pharm.)
DÜSTERBEHN.

Em. Perrot, *Pharmakognostische Studie der Myrica Gale L. (Gale palustris [Lamk.] A. Chev.)*. Die Arbeit zerfällt in einen botanischen, chemischen und pharmakologischen Teil. — Die frischen Zweige lieferten bei der Dest. im doppelten Boden ohne direkten Wasserdampf 0,0452% äth. Öl, und zwar wurden 0,0369% dekantiert, 0,0083% durch PAe. aus dem wss. Destillat extrahiert. Das extrahierte Öl besaß die D_{25}^{25} 0,9190 und im 100 mm-Rohr ein Drehungsvermögen von etwa -6° . Das dekantierte Öl zeigte folgende Eigenschaften. Grünlichgelbe Fl. von feinem Myrthengeruch, D_{25}^{25} 0,8984, $[\alpha]_D^{20} = -5^\circ 16'$, l. im halben Vol. 90%ig. A., die Lsg. scheidet auf Zusatz von 5 und mehr Vol. A. Paraffine ab, unl. in 80%ig. A., bezw. l. in 80%ig. A. erst bei etwa 50° . VZ. 17,98, SZ. 3,48, EZ. 15,5, Ester, ber. als Linalylacetat 5,1%, veresterte Alkohole, ber. als Linalool 3,9%, VZ. des acetylierten Öles 50,23, Gesamt-Alkohole, ber. als Linalool 14,4%. Das Öl trübt sich bei $+5^\circ$ und ist bei -5° völlig trübe, ohne aber bis -17° zu erstarren oder sich merklich zu verdicken.

Die von CHEVALIER ausgeführte pharmakodynamische Unters. des Extraktes und äth. Öles ergab folgendes. Das wss.-alkoh. Extrakt enthält kein Alkaloid und kein Glucosid, dagegen größere Mengen eines bräunlichen, in W. unl., in verd. Alkalien und A. l. Harzes von bitterem, unangenehmem Geschmack. Dieses Harz wirkt drastisch, ähnlich wie Aloe, und ruft durch Kongestion der Unterleibsorgane Abortus hervor. Das äth. Öl zeigt eine betäubende Wirkung. Die Gesamtwirkung der Droge ist eine noch weit energischere, als die Wrkg. des Harzes und äth. Öles im einzelnen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 253—62. Mai. Paris. École sup. de Pharm.)
DÜSTERBEHN.

T. Jamieson, *Die Haare von Stellaria media und die Stickstoffaufnahme durch die Pflanze*. Vf. erhebt eine Reihe von Einwänden gegen die Arbeit von KNY (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 532; C. 1910. I. 457), der einen Fehler in den Unterss. des Vfs. nicht nachgewiesen hat. Vf. hat keine Schwierigkeiten gehabt, in den kolbenförmigen Haaren von Stellaria media Albumen in ziemlich großen Mengen nachzuweisen, was KNY nicht gelang. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 28. 81—83. 26/5. [6/4.])
MACH.

Pierre Girard, *Elektrostatistischer Mechanismus der Semipermeabilität der lebenden Gewebe gegenüber Elektrolyten*. Mittels der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1047; C. 1909. II. 3) beschriebenen Methode wird festgestellt, daß der Mechanismus der Semipermeabilität der lebenden Gewebe (Haut- und Bauchdecke des Frosches) gegenüber Elektrolytsgg. im wesentlichen ein elektrostatistischer Vorgang ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1446—49. 30/5. [17/5*])
GUGGENHEIM.

G. Krönig, *Der morphologische Nachweis des Methämoglobins im Blut*. Unter Anwendung der EHRLICHschen Methylenblau-Eosin- u. sauren Hämatoxylin-Eosinfärbung wurden gefärbte Trockenpräparate hergestellt von dem Blute von Personen, die an Kaliumchlorat- u. an Phenacetinvergiftung gestorben waren. Die Präparate lassen außerhalb des Zelleibes der roten Blutkörperchen deutlich dunkelbraune Klümpchen und Körnchen von *Methämoglobin* erkennen, entweder freiliegend oder in vakuolisierten Protoplasmatücken der weißen Blutkörperchen abgelagert. Innerhalb der roten Blutkörperchen scheint demnach eine B. von Methämoglobin nicht einzutreten; dieselbe dürfte vielmehr ausschließlich durch Läsion der roten Blutkörperchen auf dem Wege der Auslaugung des Hämoglobins zustande kommen. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 539—47. 16/6.)
HENLE.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen. XV. Mitteilung. Theodor Karaulow, Untersuchungen über die Beziehungen zwischen physikalisch-chemischen*

Eigenschaften von Drüsenproteiden und dem Scheidevermögen der Drüsen. (Vgl. Biochem. Ztschr. 25. 36; C. 1910. I. 1841.) Die Unterss. zeigen, daß die aus zwei Drüsen mit sehr verschiedener Sekretion gewonnenen Proteide, Pankreas u. Nierenprotein, ganz bestimmte physikalisch-chemische Unterschiede zeigen, die in naher Beziehung zur sekretorischen Funktion der betreffenden Drüsenzelle zu stehen scheinen. Dies wird durch die Annahme erklärt, daß die untersuchten Proteide eine gewisse Bindung mit den Elektrolyten eingehen. Das Pankreasprotein hat ein größeres Bindungsvermögen für KOH, das Nierenprotein für NaCl, KCl, Na_2HPO_4 und Na_2SO_4 . Eine physiologische Bedeutung dieser Tatsache liegt darin, daß die physikalisch-chemischen Verhältnisse in ihren Unterschieden vollkommen übereinstimmen mit den Unterschieden im Scheidevermögen von Pankreas und Niere. (Biochem. Ztschr. 25. 305—27. 19/5. [24/3.] Bern. Physiol. Inst.) RONA.

G. Fienga, Neue Untersuchungen über die glatten Muskeln. (I. vgl. BOTTAZZI, Ztschr. f. allg. Physiol. 9. 368.) II. *Wirkung der Kationen auf die glatten Muskeln.* (Hühnerösophagus.) Die Wrkg. der Kationen auf die glatten Muskeln betreffend ergibt sich, daß K, Ca, Ba, Sr, Hg den Tonus erhöhen, Li, NH_3 , Na, Mg, Mn, Co, Ni, Zn, Cd den Muskeltonus herabsetzen. Näheres vgl. Original. (Ztschr. f. Biologie 54. 230—48. 3/6. Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

G. Buglia, Neue Untersuchungen über die glatten Muskeln. III. Über die Ersetzbarkeit des Calciums in den sog. „physiologischen Flüssigkeiten“. (Experimente an glatten Muskeln. Hühnerösophagus.) Aus den Verss. ergibt sich, daß die günstige Wrkg. des Ca auf die spontane Kontraktion des Hühnerösophagus durch Cäsium ersetzt werden kann. Die Zus. der betreffenden Nährflüssigkeit ist: Äquiv. g 0,1538 NaCl + äquiv. g 0,00536 KCl + äquiv. g 0,00238 NaHCO_3 + äquiv. g 0,00750 CsCl in 1000 ccm W. (Ztschr. f. Biologie 54. 249—68. 3/6. Neapel. Inst. f. exp. Phys. d. Univ.) RONA.

Sabato Visco, Beitrag zur Biologie der Enzyme. Die Einwirkung der Wärme auf die Lipase und Amylase des Pankreassaftes. Aus seinen Verss. folgert Vf.: I. Bei gewöhnlicher Temp. verändert sich die *Pankreaslipase* langsam, während sie, wenn sie im Thermostaten bei 39—41° gehalten wird, in wenigen Stunden vollständig ihre Aktivität verliert. II. Die *Pankreasamylase* zeigte dagegen, im Thermostaten bei 39—41° gehalten, eine größere Beständigkeit und manchmal sogar eine gewisse Verstärkung ihrer Aktivität in einer Zeitperiode, in der das lipolytische Vermögen fast ganz bereits verschwunden ist. III. Allmählich jedoch verschwindet auch die amylytische Aktivität, jedoch weit langsamer als die lipolytische Aktivität. IV. Die im Thermostaten bei 39—41° gehaltene Lipase erleidet nicht den zerstörenden Einfluß der Temp., wenn sie schon ihre Einw. auf Öl — zur Best. des lipolytischen Vermögens diente süßes Mandelöl — auszuüben begonnen hat. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 597—603. 1/5. Rom. Physiol. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

A. E. Porter, Über die Inaktivierung von Fermenten und die Entstehung von Antifermenten in Gegenwart von Kollodium- und anderen Membranen. Vf. studierte die Wrkg. von Kollodiummembranen auf eine Anzahl von Fermentlsgg.: Pepsin, Trypsin, Lab, Steapsin, Ptyalin, Emulsin und Takadiastase, u. hat gefunden, daß alle diese Fermentlsgg., mit Ausnahme der Takadiastase, in Berührung mit einer Kollodiummembran ihre Fermentwrkg. verlieren u. mit Ausnahme des Ptyalins eine hemmende Wrkg. erwerben. (Biochem. Ztschr. 25. 301—4. 19/5. [21/3.] Edinburgh. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Unna und Golodetz, *Die Cholesterinester der Hornschicht*. Vff. halten den Nachweis von Palmitinsäureestern in der menschlichen Hornhaut durch E. SALKOWSKI (vgl. Biochem. Ztschr. **23**. 361; C. **1910**. I. 1038) für nicht sicher erbracht. (Biochem. Ztschr. **25**. 425—26. 19/5. [11/4.]) RONA.

E. Salkowski, *Erwiderung auf die Mitteilung von Unna und Golodetz: „Über die Cholesterinester der Hornschicht.“* (Siehe vorstehendes Referat.) Vf. zeigt, daß er den vollgültigen Beweis für das Vorkommen des Palmitinsäureesters des Cholesterins in der menschlichen Epidermis geliefert hat. (Biochem. Ztschr. **25**. 427—28. 19/5. [21/4.]) RONA.

C. Gordon Douglas und J. S. Haldane, *Die Ursachen der Absorption des Sauerstoffs durch die Lunge*. Es wurde der Partialdruck des Sauerstoffs im arteriellen Blut von Mäusen gemessen, die mit wechselnden Mengen CO vermischte Luft einatmeten. War der Prozentgehalt der Luft an CO sehr gering (weniger als 0,02%), so war der arterielle O-Druck etwas niedriger als der O-Druck in der Luft der Lungenalveolen; wurde aber ein höherer Prozentgehalt von CO eingeatmet (0,2% oder mehr), so stieg der O-Druck im arteriellen Blut auf fast das Doppelte des O-Druckes der Alveolarluft und beträchtlich über den der äußeren Luft. Während also unter normalen Verhältnissen die O-Absorption in der Lunge durch Diffusion erfolgt, so tritt bei in den Geweben eintretendem O-Mangel eine aktive sekretorische Tätigkeit der Lunge in Erscheinung, durch welche O aus der Alveolarluft in das Blut hinein absorbiert wird. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. **82**. 331—33. 10/5.)

HENLE.

Georg Grund, *Organanalytische Untersuchungen über den Stickstoff- und Phosphorstoffwechsel und ihre gegenseitigen Beziehungen*. Die hauptsächlichsten Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Stoffwechsellverss. sind durch Aufstellung von Einfuhr- und Ausfuhrbilanzen nicht in stande, die Frage, ob außer in Form von vollwertigem Organeiweiß, N noch in anderer Form angesetzt werden kann, hinlänglich aufzuklären. Unterss. der Organe auf die Verteilung des N u. P in ihnen sind am ehesten geeignet, die Fragen nach Form und Art des Eiweißansatzes zu fördern. — Die Leber nimmt im Zustande der Eiweißmast mehr Eiweiß auf und gibt im Hunger mehr Eiweiß ab als Nieren und Muskulatur (durchschnittlich um 30—60%). — Das Verhältnis von Gesamt-P zu Gesamt-N bleibt beim Hunde in jedem der untersuchten Organe unter verschiedenen Ernährungszuständen im Durchschnitt konstant. Beim Huhn ist derselbe Quotient für die Muskulatur ebenfalls konstant, für die Leber ist ein geringes Sinken derselben bei Eiweißmast, ein mäßiges Steigen bei phosphorreicher vegetabilischer Nahrung zu konstatieren. — Die Organunterss. geben den bis jetzt fehlenden Nachweis dafür, daß im bilanzmäßigen Stoffwechsellverss. das Verhältnis zwischen dem auf „Körperfleisch“ zu beziehenden P und N praktisch als konstant anzusehen ist. Für den Hund ist der Quotient $P_2O_5 : N = 1 : 7,1$, wenn man Muskulatur und Drüsen in ihrem relativen Anteil an der Körpermasse u. am N-Stoffwechsel in Betracht zieht. — Der Quotient von Eiweißphosphor zu Eiweiß-N zeigt bei der Hundeleber im Mastzustande ein zwar geringes, aber in allen Einzelfällen vorhandenes Absinken. Möglicherweise ist dies auf Zelleinschlußeiweiß zu beziehen. Jedenfalls ist in Anbetracht des Verhaltens des Quotienten von Gesamt-P zu Gesamt-N der Ansatz von irgendwie beträchtlicheren Mengen von Zelleinschlußeiweiß oder N-haltigen Nichteiweißkörpern beim Hunde und Huhn auszuschließen. — Der Quotient von Rest-N zu Gesamt-N der Organe zeigt große Schwankungen und ungesetzmäßiges Verhalten; jedenfalls aber weisen Mast- u. Hungerzustand nur mäßige Differenzen in demselben auf. — Der Quotient von Eiweiß-P zu Gesamt-P zeigt für die Hundeleber im Mastzustand

ein geringes Absinken und verläuft auch sonst dem Quotienten von Eiweiß-P zu Eiweiß-N fast parallel. Im allgemeinen kann gesagt werden, daß bei den untersuchten Organismen, soweit N und P in Betracht kommen, eine große Tendenz besteht, im Hunger wie im Mastzustande, trotz aller Veränderung der absoluten Mengen beider Körper, dieselbe relative Zus. beizubehalten. (Ztschr. f. Biologie 54. 173—229. 3/6. Halle a/S. Med. Univ.-Klinik.)
 RONA.

Vittorio Scaffidi, *Untersuchungen über den Purinstoffwechsel. II. Mitteilung. Über das Harnsäurezerstörungsvermögen der Organe von Scyllium catulus: Milz, Nieren, Wolffscher Körper, Magen, Darm.* Von den untersuchten Organen sind Nieren, Magen, Darm, Muskelgewebe zur Harnsäurezerstörung befähigt, Milz und WOLFFScher Körper nicht befähigt. Die Uricolyse scheint bei der Leber nach dem Typus einer monomolekularen Rk. zu verlaufen. Die Wrkg. kommt nicht zustande, wenn der Organbrei zuvor gekocht wurde. (Biochem. Ztschr. 25. 296—300. 19/5. [21/3.] Neapel. Physiol. u. chem. Abt. d. zoolog. Station.)
 RONA.

Vittorio Scaffidi, *Untersuchungen über den Purinstoffwechsel. III. Mitteilung. Über den Gesamtstickstoff und den Purinstickstoff in den Organen von Scyllium catulus.* In der Leber von *Scyllium catulus* scheint eine Nuclease vorhanden zu sein, die ihre Wirksamkeit hauptsächlich in der Zeit zwischen der 6. und 24. Stde. der Autolyse entfaltet. Die durch die Nuclease aus den Nucleoproteiden der Leber abgespaltenen Purinbasen erleiden weiterhin teilweise Veränderungen, durch die sie den Charakter von Purinstoffen vollkommen verlieren; auch diese Veränderungen spielen sich vorwiegend zwischen der 6. und der 24. Stde. der Autolyse ab. Harnsäure tritt selbst bei lange (bis zu 96 Stdn.) fortgesetzter Digestion der Leber nicht auf. (Biochem. Ztschr. 25. 411—19. 19/5. [2/4.] Neapel. Physiol. u. chem. Abt. d. zoolog. Station.)
 RONA.

Mabel Purefoy Fitzgerald, *Ursprung der Salzsäure in den Magendrüsen.* Durch subcutane, an Kaninchen u. Meerschweinchen ausgeführte Injektionen eines Gemisches von Fe-NH_4 -Citrat u. $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ u. mkr. Unters. der Magenschleimhaut ließ sich nachweisen, daß die HCl-Bildung in den Belegzellen erfolgt, indem sich daselbst Ndd. von Berlinerblau abschieden. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 82. 346—48. 10/5. Univ. of Toronto.)
 HENLE.

H. D. Dakin, *Eine neue Bildungsweise von β -Oxybuttersäure im tierischen Organismus.* In einer früheren Mitteilung (WAKEMAN u. DAKIN, Journ. of Biol. Ch. 6. 373; C. 1909. II. 1731) wurde gezeigt, daß β -Oxybuttersäure durch ein in der Leber vorkommendes Enzym zu Acetessigsäure oxydiert wird. Es hat sich nun gezeigt, daß auch der umgekehrte Vorgang, die Reduktion von Acetessigsäure zu β -Oxybuttersäure, im tierischen Organismus sich abspielt. Wurde Hunden oder Katzen intravenös acetessigsäures Na in 8%ig. Lsg. injiziert, so ließen sich im Harn der Tiere beträchtliche Mengen l - β -Oxybuttersäure nachweisen. (Journ. Amer. Medical Assoc. 54. 1441. Sep. vom Vf.)
 HENLE.

Fr. Kutscher, *Die physiologische Wirkung einer Secalebase und des Imidazolyl-äthylamins.* Aus dem *Extractum Secalis cornuti* ließen sich durch AgNO_3 Basen abscheiden, die sich durch NH_3 in eine durch $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_3$ und eine durch $\text{AgNO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2$ fällbare Fraktion trennen ließen. Aus der 1. Fraktion wurde das wl. Pikrolonat (F. 225°) und das Chlorid (hygroskopische Krystalle) dargestellt. Die Base gibt die PAULYSche Diazoreaktion, aber keine Biuretreaktion. Am Kaninchen bewirkte sie nach intravenöser Injektion Blutdrucksenkung, Verlangsamung

des Herzschlages u. Atemstillstand. Einige Milligramme vermögen ein Kaninchen zu töten. Hierdurch unterscheidet sie sich vom physiologisch unwirksamen Histidin. Es zeigt sich auch keine Identität mit dem *Imidazolyläthylamin*, das in seiner physiologischen Wrkg. (Blutdrucksteigerung und Atembeeinflussung, Dosen bis zu 0,2 g werden gut vertragen) ein abweichendes Verhalten zeigt. (Zentrablatt f. Physiol. 24. 163—65. 28/5. [17/5.] Marburg. physiol. Inst.) GUGGENHEIM.

J. E. Abelous und **E. Bardier**, *Einfluß des Aderlasses auf die Widerstandsfähigkeit der Tiere gegen Urohypotensin*. Der Widerstand gegen die toxischen Wrkgg. des *Urohypotensins* (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1395; C. 1910. I. 1159) wird durch einen Aderlaß 24 Stdn. vor der Injektion bedeutend erhöht. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1439—40. [30/5.*]) GUGGENHEIM.

Takaoki Sasaki, *Über das Verhalten der Furfurpropionsäure im Tierkörper*. Bei Verfütterung von *Furfurpropionsäure* oder subcutaner Application des Na-Salzes derselben an einen Hund konnte aus dem Harn *Furfuracrylursäure* (21,5% der eingeführten *Furfurpropionsäure* entsprechend) und *Pyromykursäure* (18,4% der *Furfurpropionsäure* entsprechend) isoliert werden, so daß sich 39,9% der verfütterten *Furfurpropionsäure* der Zerstörung im Tierkörper entziehen. Die Verss. zeigen, daß man in der Prüfung des Verhaltens der Furanderivate im Tierkörper ein Mittel besitzt, um über die Stellung der α - β -ungesättigten Säuren im intermediären Stoffwechsel Auskunft zu erhalten. Synthese der *Pyromykursäure*. 10 g Glykokoll in 133 cem 1-n. NaOH gel. werden in der Kälte allmählich mit 170 cem 1-n. NaOH u. 15 g Pyroschleimsäurechlorid versetzt, filtriert; zu dem Filtrat fügt man dann 35 cem 5-n. Säure. Es scheiden sich bald Krystallnadeln der *Pyromykursäure* aus. Ausbeute 82,8% der Theorie. Ist swl. in Ä., fast unl. in PAe., Bzl., Chlf., ziemlich wl. in W. u. absol. A. in der Kälte, ziemlich ll. in W. u. A. in der Wärme, gut l. in Essigäther; ll. in Methylalkohol Aceton. — Synthese der *Furfuracrylursäure* erfolgte durch Wechselwirkung von *Furfuracrylurechlorid* (aus 15 g *Furfuracrylsäure* mit 75 g Thionylechlorid) u. Glykokoll. — 3 g Glykokoll in 40 cem n. NaOH gel. werden mit 3,2 g *Furfuracrylsäurechlorid* (in 40 cem Ä. gel.) ca. 2 $\frac{1}{2}$ Stdn. unter weiterer Zugabe von zweimal 20 cem n. NaOH geschüttelt, die wss. grüne Fl. von Ä. getrennt, filtriert, mit 17 cem 5-n. HCl versetzt. Die ausfallenden Krystalle werden mit Ä. gewaschen. Ausbeute 46,1% der Theorie. Aus sd. W. schwach gelbe, feine Nadeln. F. 218—219° (unkorr.), fängt an, sich bei ca. 215° zu bräunen. Swl. in Ä. u. k. W., fast unl. in PAe., Bzl., Chlf. wl. in absol. A., l. in 93% ig. A., ll. in Aceton, in Methylalkohol, ziemlich wl. in Essigäther. Erwärmen der Lsg. mit konz. HCl zeigt intensive Grünfärbung. Synthese des *Furfurpropionylglycins*. 2 g *Furfuracrylursäure* in 50 cem $\frac{1}{5}$ -n. NaOH gel., werden mit 2% ig. Natriumamalgam so lange versetzt, bis nach Neutralisation, resp. Ansäuern keine Fällung mehr entsteht. Die Fl. wird filtriert, mit verd. H₂SO₄ neutralisiert, auf 15 cem eingengt, mit 5 cem verd. H₂SO₄ angesäuert u. mit Ä. extrahiert; der kristallinische äth. Rückstand wird in A. gel. Beim Erkalten erstarrt die eingeeengte Fl. zu einer drusigen Krystallmasse. Ausbeute 96,5%. F. 118° (unkorr.). L. in W., A., ziemlich wl. in Ä., swl. in PAe., Chlf., Bzl.; sl. in Aceton, Methylalkohol. (Biochem. Ztschr. 25. 272—83. 19/5. [19/3.] Berlin. Lab. 1. med. Universitätsklinik.)

RONA.

Thomason, *Das Verhalten von Bleiverbindungen im menschlichen Magen*. Es wurde die Einw. von sehr verd. HCl (0,15—0,25% ig.) auf Bleiweiß, rohe Glasur und gefrittete Glasur bei Körpertemp. in Ggw. und in Abwesenheit von Nahrungsmitteln u. von Pepsin untersucht. Die Verss. lehren, daß die prozentuale Löslichkeit des *Bleiweißes* im Magen mit Abnahme der vorhandenen Nahrung steigt, daß

die Bleilöslichkeit umgekehrt proportional ist der Menge der vorhandenen Protein-nahrung, und daß die Löslichkeit des Bleiweißes proportional dem Säuregehalt der Lsg. ist. (Sprechsaal 43. 325—27. 26. Lambeth, England.)

HENLE

Gärungschemie und Bakteriologie.

Eduard Buchner und Jakob Meisenheimer, *Die chemischen Vorgänge bei der alkoholischen Gärung*. IV. Mitteilung (III. Mitteilung: vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 3201; C. 1906. II. 1449). Die vorliegende Unters. bezweckt im wesentlichen, die Rolle der *Milchsäure als Zwischenprod.* der alkoh. Gärung, sowie das eventuelle Auftreten anderer Zwischenprodd. festzustellen. Die Verss. ergaben, daß die Annahme von Milchsäure als Zwischenprod. nicht mehr haltbar ist, machen aber die intermediäre B. von Dioxyceton wahrscheinlich. — Über die Einw. von Hefe auf Milchsäure vgl. Landw. Jahrb. 38. Erg. V. 265; C. 1909. II. 730. Da der Unterschied zwischen lebender Hefe und Preßsaft möglicherweise darauf beruht, daß die schädliche Milchsäure nur langsam ins Innere der Zellen diffundiert, wurde sie auch in Form von Salzen zugesetzt. In diesem Falle verschwindet die Milchsäure unter B. von CO_2 , jedoch nur bei Luftzutritt. Die Menge des gebildeten A. ist geringer. — Gegen die Annahme von Milchsäure als Zwischenprod. spricht auch der Umstand, daß sich der Übergang von Milchsäure in A. und CO_2 unter Wärmeaufnahme vollziehen müßte.

Mögliche Vorstufen der Milchsäure. Als Zwischenprodd. des Zuckerzerfalles kommen ferner *Methylglyoxal*, *Glycerinaldehyd* und *Dioxyaceton* in Betracht, deren leichte Umwandlung ineinander und in Milchsäure das Auftreten der letzteren bei der zellfreien Gärung erklären würde. — Reines Methylglyoxal ($1,4\%$) gerät bei Zusatz zu Preßsaft nicht in Gärung, sondern bewirkt Gelbfärbung und Gerinnung des letzteren. Auch in den flüchtigen Prodd. der Zuckergärung konnte Methylglyoxal nicht nachgewiesen werden. — *Glycerinaldehyddiäthylacetal* ist nicht vergärbbar, da keine Spaltung eintritt. Freier Glycerinaldehyd wird sowohl durch lebende Hefe, wie durch Preßsaft langsam, aber deutlich vergoren (etwa $10-25\%$). Im Preßsaft bewirkt Glycerinaldehyd allmählich Braunfärbung und B. eines Nd. — Dioxyaceton wird in 2° ig. Lsg. von konz. Preßsaft bei Zusatz von Kochsaft ohne Trübung des Saftes bis zu $80-90\%$ vergoren. Konz. Lsgg. von Dioxyaceton schädigen den Preßsaft (Braunfärbung und Nd.) wahrscheinlich infolge der B. von Glycerinaldehyd. Die Gärung des Dioxyacetons setzt viel langsamer ein als die des Zuckers, auch wenn man es durch Erhitzen der Lsg. aus dem dimolekularen in den monomolekularen Zustand überführt. Durch lebende Hefe werden in 2° ig. Lsg. nach 1 Tage 50% des Dioxyacetons vergoren. — Diese Verss. sprechen für die Annahme von Dioxyaceton als Zwischenprod.

Die Bildung von Glycerin bei der zellfreien Gärung wurde durch Glycerinbestimmungen nach ZEISEL und FANTO (Ztschr. f. anal. Ch. 42. 551; C. 1903. II. 1148) näher untersucht. Durch Kontrollversuche mit Preßsaft ohne Zusatz von Zucker wurde festgestellt, daß das gebildete Glycerin etwa $5-6\%$ der zugesetzten Zuckermenge entspricht, also nicht aus Eiweißabbauprodd. herkommt. — Zur Prüfung der Hypothese von SCHADE (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 1; C. 1906. II. 1774) die Acetaldehyd und Ameisensäure als Zwischenprodd. annimmt, wurde die Einw. von Preßsaft auf *Äthylidenoxyformiat* untersucht. Gärung trat nicht ein. — Sterilisierte 10% ig. wss. Glucoselsg., die 5 Jahre bei Zimmertemp. im Einschmelzrohr aufbewahrt war, zeigte sich völlig unverändert.

Die Verss. über Methylglyoxal etc. sind zum Teil volumetrisch durch Best. des gebildeten CO_2 in Endiometerröhren über Hg. teils gravimetrisch (vgl. III. Mitt.)

angestellt. Einzelheiten der Versuchsanordnung und Tabellen vgl. im Original. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1773—95. 25/6. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.)

PINNER.

Arthur Slator und **Henry Julius Salomon Sand**, *Studien über Gärung*. III. Teil. *Die Rolle der Diffusion bei der Gärung durch Hefezellen*. (Teil II.: Journ. Chem. Soc. London 93. 217; C. 1908. I. 1569.) Vf. haben die Grenzbedingungen festgestellt, unter denen die Diffusion in einer Zuckerlsg. die Hefe nicht mehr hinreichend mit Zucker versorgen könnte, so daß irgend ein Konvektionsvorgang einen Einfluß auf die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit haben würde. Mathematisch läßt sich zeigen, daß unter Ausschluß mechanischer Bewegung die maximale Konzentrationsdifferenz im stationären Zustand zwischen der Oberfläche einer Hefezelle u. irgend einem anderen Punkt der Lsg. durch $C - C_1 = F/4\pi\kappa R$ bestimmt ist, wenn F die von der Zelle in der Zeiteinheit verbrauchte Zuckermenge, R ihr Radius und κ der Diffusionskoeffizient des Zuckers ist. Im Innern der Hefe besteht die maximale Konzentrationsdifferenz $C_1 - C_0 = F/8\pi\kappa R$, die gleichzeitig die maximale Konzentrationsdifferenz des ganzen Systems ist, wenn durch Umrühren die Konzentration der Lsg. außerhalb der Zelle überall gleich groß gemacht wird. Geschieht das nicht, so ist die größte Differenz im System $C - C_0 = 3F/8\pi\kappa R$. Nun kann F für Brauereihefe mittels eines früher beschriebenen App. (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 653; C. 1908. II. 1279) zu 3×10^{-14} g/sec bestimmt werden. Ist dann $R = 4 \times 10^{-4}$ cm u. $\kappa = \text{ca. } 7 \times 10^{-6}$ qcm/sec, so wird $C_1 - C_0 = 0,43$ mg per 1 l u. $C - C_0 = 1,29$ mg per 1 l. Also wird die Hefe durch Diffusion ausreichend mit Zucker versorgt, bis die Konzentration auf 1,3 mg per 1 l sinkt; zwei Drittel hiervon können noch durch Umrühren ausgeglichen werden. Um in einer Lsg. von 5 g Zucker per 100 ccm den in die Zelle eindiffundierenden Zucker bei Vermeidung äußerer mechanischer Bewegung zu vergären, müßte die Hefe 40000 mal stärker sein, oder bei gleicher Aktivität $R = 0,8$ mm haben, wobei natürlich gleiche Verteilung des Enzyms in der Hefe vorausgesetzt ist; letzterer Wert erhöht sich auf $R = 1,4$ mm, wenn die FL. gerührt wird. (Journ. Chem. Soc. London 97. 922—27. Mai. Burton-on-Trent. Nottingham. Univ. College.)

FRANZ.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Theodor Paul, **Gustav Birstein** und **Anton Reuß**, *Beitrag zur Kinetik des Absterbens der Bakterien in Sauerstoff verschiedener Konzentration und bei verschiedenen Temperaturen*. Die Geschwindigkeit des Absterbens (*Desinfektionsgeschwindigkeit*) trockener Bakterien (Staphylokokken) in Sauerstoff-Stickstoffgemischen erfolgt nach der Gleichung einer monomolekularen Rk. Die nach dieser Gleichung berechneten Desinfektionskonstanten sind der Quadratwurzel der Sauerstoffkonzentration annähernd proportional. Der Temperaturkoeffizient der Desinfektionsgeschwindigkeit für eine Temperatursteigerung von 10° liegt zwischen 2 und 3; dieser Koeffizient ist jedoch nicht konstant, sondern nimmt im untersuchten Temperaturgebiete von $+18$ bis 37° mit steigender Temp. ab. Die beobachtete Abweichung vom HENRYschen Gesetz läßt sich entweder auf das Dissoziationsgleichgewicht des Sauerstoffs $O_2 \rightleftharpoons 2O$ oder auf Adsorptionsvorgänge zurückführen. Für letztere spricht die Abnahme des Temperaturkoeffizienten der Desinfektionsgeschwindigkeit bei höheren Temp. (Biochem. Ztschr. 25. 367—400. 19/5. [31/3.] München. Lab. f. angew. Chemie d. Univ.)

RONA.

D. Gilmour, *Fäulniswidrige und andere Eigenschaften ätherischer Öle*. Vf. bespricht die bekanntesten äth. Öle, die entweder als solche oder in Zubereitungen

Verwendung in der Zahnheilkunde finden, nach dem Grade ihrer antiseptischen Wirksamkeit; das wirksamste von ihnen ist Cassiaöl — selbst ein damit bereitetes Wasser findet gelegentlich Verwendung bei Behandlung fistulöser Abscesse —, dann folgen das dem Cassiaöl in der Wrkg. sehr nahestehende Zimtöl, ferner Nelkenöl, Bayöl, Pfefferminzöl, Eucalyptusöl mit dem stark wirkenden Hauptbestandteil Cineol, Thymianöl mit dem Phenol Thymol, Cajeput- und schießlich das hauptsächlich zum Wohlriechendmachen benutzte Gaultheriaöl. (Pharmaceutical Journ. [4] 30. 644. 21/5.) HELLE.

Julius Wohlgenuth und Michael Strich, *Untersuchungen über die Fermente der Milch und über deren Herkunft*. Vf. zeigen, daß es in der Milch ein peptolytisches Ferment gibt, das vom Magensaft wenig angegriffen wird, dagegen außerordentlich empfindlich ist gegen Temp. mäßig hohen Grades. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß darin die Erklärung zu suchen ist der besseren Verdaulichkeit ungekochter Milch. — Diastase ist im wesentlichen ein Prod. der Milchdrüse, wenn auch ein Übertritt aus dem Blute statthaben kann. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1910. 520—24. [12/5.*] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.) RONA.

Bertainchand und Gauvry, *Vorkommen von Bor in den tunesischen Weinen*. Vf. haben in allen von ihnen untersuchten tunesischen Rot- und Weißweinen von Bir-Kassa und Potinville Bor in Spuren nachweisen können. Auch die roten Bordeauxweine gaben ein positives Resultat. (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 179—80. 15/5.) DÜSTERBEHN.

H. Van der Waerden, *Borsäure, schweflige Säure und Präparate aus schwefliger Säure als Konservierungsmittel*. An Hand der Literatur und auf Grund eigener Unters. wird gezeigt, daß die Verwendung dieser Substanzen zur Konservierung von Nahrungsmitteln zwecklos ist, da sie eine wirklich konservierende Wrkg. nicht ausüben, und daß sie überdies als gesundheitsschädlich zu betrachten sind. (Pharmaceutisch Weekblad 47. 626—39. 4/6. 649—60. 11/6.) HENLE.

W. D. Kooper, *Untersuchungen über die schwefelhaltigen Verbindungen in Allium cepa*. Allylsenföhl liefert beim Erhitzen mit K_2S im Rohr Allylsulfid, u. umgekehrt entsteht bei der Behandlung von Allylsulfid mit Rhodankalium Allylsenföhl. Der Vf. konnte nun im schwachsauer reagierenden, schleimigen, frisch ausgepreßten Saft der *Zwiebel* (*Allium cepa*) mittels COLASANTIS Rkk. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 21. II. 188—92; C. 92. I. 37) bedeutende Mengen von *Rhodanwasserstoff* nachweisen. Dieses V. macht es sehr wahrscheinlich, daß auch im Pflanzenkörper eine Beziehung zwischen Allylsulfid u. Allylsenföhl besteht, wie sie oben geschildert ist. Außerdem fand der Vf. Schwefelcyanallyl (Thiocyansäureallyläther, *Allylrhodanid*), dagegen keine Spur von Acet-, Form- oder Allylaldehyd, wie sie SEMMLER (LIEBIGS Ann. 241. 90; C. 87. 1258) in *Allium ursinum* nachwies. — Zum Studium der Rolle dieser schwefelhaltigen Stoffe bei der Keimung und im Pflanzenleben überhaupt untersuchte er die große gelbe Varietät von *Allium cepa*. Vor der Einpflanzung hatte sie folgende Zus.: W. 87,351%, von der Trockensubstanz waren Gesamt-N 1,812%, Rohprotein 11,328%, Reinprotein 8,050%, Zucker 35,115%, sonstige N-freie Extraktstoffe 37,380%, Fett 0,924%, Rohfaser 11,008%, Asche 4,232%, Senföhl 0,375%, Schwefel organisch gebunden 0,120%; Durchschnittsgewicht einer Zwiebel 156,5 g. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs. u. Genußmittel 19. 569—71. 15/5. Chem. Abt. Pomolog. Inst. Proskau.) BLOCH.

Gabriel Bertrand und **T. Devuyt**, *Die chemische Zusammensetzung des Maté aus Brasilien und des Matéaufgusses*. Die Matéblätter kommen neuerdings in fein zerschnittener, abgeseibter Form, in Holz oder Metall verpackt in den Handel und liefern einen leicht filtrierbaren, schwach gefärbten Aufguß von angenehmem Geschmack und Aroma. 100 Tle. dieses Maté enthielten: 10,50 W., 16,57 in Ä. l. Stoffe, 30,79 in W. l. organische Stoffe, 3,78 in W. l. anorganische Stoffe, 2,02 Kaffein, 6,08 Zucker, ber. als Glucose, 11,22 Tannin, 52,73 in W. unl. organische Stoffe, 2,20 in W. unl. anorganische Stoffe, 2,13 Gesamt-N, 5,98 Gesamtsäure. 5 g Maté wurden dreimal mit je 500 ccm sd. W. übergossen, wobei der erste Aufguß nach 3 Min., der zweite nach 10 und der dritte nach 15 Min. abgesehen wurde. Auf 100 g Maté berechnet, enthielten die 3 Auszüge 21,80, 10,00, 2,20 gel. Gesamtsubstanz, darunter 19,40, 9,40, 2,10 organische Stoffe, 2,40, 0,60, 0,10 anorganische Stoffe, 7,68, 3,40, 0,05 Tannin, 1,39, 0,31, 0,26 Kaffein. Durch den ersten Aufguß wurden dem Maté also 63,0, durch den zweiten 28,9, durch den dritten 6,3% seiner l. Stoffe entzogen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 249—53. Mai.) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

K. Bürker, *Über eine neue Theorie der Narkose und über die oxydativen Prozesse in der lebenden Substanz*. Auf Grund der VERWORNschen Theorie der Narkose (Erstickung des Nervensystems) und unter der Annahme, daß der O an der Anode eines Voltameters sich in ähnlich aktiver Form wie in der lebenden Substanz vorfindet, untersuchte Vf. das *elektrolytische Verhalten verschiedener Narkoticis*, namentlich in Hinsicht auf die bei der Elektrolyse erfolgende O-Absorption. Bei der elektrolytischen Oxydation des Äthers zeigte sich in der Anode u. in der Anodenflüssigkeit CO, CO₂, Acetaldehyd und Essigsäure. Je stärker ein Narkoticum biologisch wirkt, um so intensiver ist die O-Absorption. Dieser Satz bestätigte sich durch Verss. in der Reihe der einwertigen Alkohole, durch das Verhalten von Glycerin, der Chlorhydrine, von Chlf., Chloralhydrat, Aceton und Urethan. Auf Grund dieser Befunde stellt Vf. folgende *Theorie der Narkose* auf. Die Narkose kommt dadurch zustande, daß sich zunächst das Narkoticum, seiner großen Lipoidlöslichkeit wegen, im Nervengewebe anhäuft und der O-bedürftigen nervösen Substanz den aktiven O entzieht, was zur temporären Erstickung mit Lähmung der physiologischen Funktionen führt. Die bei der Oxydation des Narkoticums entstehenden Prodd. können für die üblen Nachwirkungen der Narkose mitverantwortlich gemacht werden. (Zentralblatt f. Physiol. 24. 103—5. 30/4. [25/4.] Tübingen.)

GUGGENHEIM.

Maurice Nicloux, *Zersetzung des Chloroforms im Organismus*. Bei der Anästhetisierung des Hundes wird ca. 50% des durch Blut und Gewebe fixierten Chlfs. zers. Das Prinzip der Verss. besteht in der Best. des Chlf.-Gehaltes der Respirations- u. Espirationsluft des abgeschlossenen Versuchstieres. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1260—62. [17/5.*])

GUGGENHEIM.

Egidio Pollacci, *Die chemischen Veränderungen des Kalomels nach Einführung in den Organismus*. Die *Schädlichkeit gesalzener Speisen oder größerer Mengen KBr oder KJ während Kalomelkuren*. Die therapeutische Wirksamkeit des Kalomels wird zurückgeführt auf eine Reaktion mit den Rhodaniden ($2\text{HgCl} + 2\text{KCNS} = \text{Hg}(\text{CNS})_2 + \text{Hg} + 2\text{KCl}$), die sich nach den Befunden des Vfs. im ganzen Organismus verbreitet vorfinden. Das bei dieser Rk. freiwerdende Hg bedingt die pharmakologische Wrkg. — $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ gibt mit Eiweiß Koagula, die in NaCl, NaJ und NaBr l. sind. $\text{Hg}(\text{CNS})_2$ ist ll. in Alkalihalogeniden. Deshalb kann eine Ver-

abreichung größerer Mengen der letzteren bei gleichzeitiger Kalomeladministration schädlich wirken. (Boll. Chim. Farm. **49**. 273—85. April. [20/4.*]). GUGGENHEIM.

Gudzent, *Tatsächliche Berichtigung auf die Erwiderung von Bechhold und Ziegler zu meinen „kritischen Bemerkungen“ über ihre Arbeit: Vorstudien über Gicht.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **24**. 146; C. **1910**. I. 1630.) Polemik. (Biochem. Ztschr. **25**. 429—30. 19/5. [26/3.])
RONA.

Hugo Popper und Emil Zak, *Über die klinische Bedeutung des Essigsäure-körperrnachweises in serösen Flüssigkeiten.* MORITZ (Münch. med. Wchschr. **49**. 1748) hat auf dem Nachweis eines durch verd. Essigsäure fällbaren Eiweißkörpers eine Unterscheidung zwischen Transsudaten und Exsudaten gegründet. PIEPER (Münch. med. Wchschr. **57**. 11) führt den Nachweis in der Weise aus, daß er zu ca. 2 ccm Punktionsflüssigkeit 1—2 Tropfen 5%ig. Essigsäure zusetzt. In Exsudaten tritt eine deutlich sichtbare, mehr oder weniger dichte Trübung auf, die sich oft zu einem flockigen Nd. verstärkt. In Transsudaten bleibt diese Trübung aus oder sie tritt erst bei weiterem Säurezusatz als leichte Opalescenz auf. Nach Vf. verstärkt sich zuerst die bei Exsudaten entstehende Trübung auf weiteren Zusatz von S., verschwindet aber dann bei fernerer Ansäuerung mit Essigsäure zum Teil. Vf. kritisiert das Verf. und kommt zu dem Schlusse, daß die Rk. eine wertvolle Bereicherung der Diagnostik vorstellt, wenn auch, wie bei jeder derartigen Rk., Grenzfälle vorkommen, die der Beurteilung Schwierigkeit bieten, und der Ausfall der abdominellen Ergüsse nur mit Vorsicht verwertet werden darf. (Wien. klin. Wchschr. **23**. 763—66. 26/5. Wien. Pathol.-chem. Lab. der Rudolfstiftung.)
PROSKAUER.

Pharmazeutische Chemie.

M. Lesueur, *Einfluß der Bereitungsweise auf die Zusammensetzung und Beständigkeit der Alkoholaturen und alkoholischen Tinkturen. Sterilisierung durch siedenden Alkohol. III. Aconitwurzel.* (Forts. von Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 239; C. **1910**. I. 1543.) Vf. hat aus frischen, bezw. in ganzem Zustande bei 30 bis 32° getrockneten Aconitwurzeln je eine Alkoholatur und eine Tinktur mit k. und h. A. hergestellt und diese 4 verschiedenen Präparate nach der biochemischen Methode von BOURQUELOT untersucht, sowie deren Aconitingehalt nach der Silicowolframsäuremethode des Codex von 1908 bestimmt. Es ergab sich, daß die h. Alkoholatur, sowie die h. und k. bereitete Tinktur sehr gute Präparate sind, deren Alkaloidgehalt nahezu der gleiche ist. Die Droge erleidet während des Trocknens ziemlich erhebliche, teilweise recht interessante Veränderungen, unter anderem bildet sie während dieser Zeit neue Mengen von Rohrzucker. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 432—38. 1/5. 484—90. 16/5. Lab. von BOURQUELOT.)
DÜSTERBEHN.

G. Arends, *Methylalkohol zu pharmazeutischen Präparaten.* Dem Vf. erscheint es nicht als gerechtfertigt, wenn der Methylalkohol als Konkurrent des Äthylalkohols unter allen Umständen verworfen wird. Er schlägt vor, Verss. mit reinem, permanganatbeständigem Methylalkohol zu machen, und empfiehlt ihn zur Darst. äußerlicher Arzneimittel. (Pharmaz. Ztg. **55**. 489—90. 15/6.)
HEIDUSCHKA.

Elias Elvove, *Eine Bemerkung über den Ersatz des wasserhaltigen schweflig-sauren Natriums der U. S. Pharmakopöe durch das wasserfreie Salz.* Es wird empfohlen, an Stelle des $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ das haltbarere wasserfreie Salz in die Pharma-

kopöe aufzunehmen und dieses zur Herst. von SO_2 zu verwenden. Mit Hilfe des wasserfreien Salzes kann man leicht eine wss. Lsg. der SO_2 von 14,5% herstellen. Fügt man zu dieser Lsg. die äquivalente Menge des wasserfreien Salzes, so entsteht das saure Salz, das sehr rein durch Hinzufügen von genügend A. isoliert werden kann. Auch wäre es wünschenswert, das Bisulfit von der Liste der Stoffe mit einem bestimmten Reinheitsgrade zu streichen. (Amer. Journ. Pharm. **82**. 211 bis 218. Mai. Washington Hyg. Lab. des Marinespitals.) HEIDUSCHKA.

Dante Rossi, *Beitrag zum Studium der Cocainlösungen für den subcutanen Gebrauch*. Vf. sterilisierte Cocainlsgg. bei verschiedenen Temp. und prüfte dann die Lsgg. kryoskopisch. Er kommt zu folgenden Resultaten: 1. Bei 70° erleidet das Cocain auch bei längerer Einw. keine nennenswerte Zers. 2. Die Zers. beginnt bei 100° und wächst mit der Zeit und der Temperatur. 3. Der %-Gehalt an zersetztem Cocain ist so gering, daß er für die zu therapeutischen Zwecken dienenden Lsgg. direkt vernachlässigt werden kann. — Diese Ergebnisse stimmen vom praktischen Standpunkt, aber nicht vom theoretischen aus mit denjenigen von LESURE (Journ. Pharm. et Chim. [6] **27**. 474; C. **1908**. II. 433) überein. Vf. hält auch den von LESURE benutzten Nachweis des zersetzten Cocains für nicht einwandfrei. (Boll. Chim. Farm. **49**. 165—69. März. 1910. [Oktober 1909.])

HEIDUSCHKA.

M. J. Schröder, *Über isotonische und sterile Lösungen von Cocainchlorhydrat*. Unters. über die Beständigkeit wss. Lsgg. von Cocainchlorhydrat ergaben, daß dieselben, entgegen den in der Literatur sich findenden Angaben, durch 5 Min. langes Kochen oder durch einstündiges Sterilisieren in Wasserdampf bei 100° nicht merklich zers. werden, u. daß sie auch ihre physiologische Wirksamkeit bei diesem Prozeß nicht verlieren. Auch durch längeres Aufbewahren wird die physiologische Wrkg. steriler Cocainchlorhydratlsgg. in keiner Weise beeinträchtigt. (Pharmaceutisch Weekblad **47**. 600—12. 28/5. Groningen.)

HENLE.

Epaminonda Federici, *Gegen die angebliche Unverträglichkeit des Kalomels mit Natriumchlorid*. Vf. beobachtete, daß sich in mit überschüssigem NaCl versetzter Quecksilberchloridlsg. befindliches HgCl_2 auch bei hohen Temp. nicht veränderte, u. er nimmt daher an, daß eine Unverträglichkeit zwischen HgCl_2 u. NaCl nicht besteht. (Boll. Chim. Farm. **49**. 169—70. März. [Jan.] Florenz.) HEIDUSCHKA.

P. Yvon, *Über den Arsenanilimbrechweinstein*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1910**. I. 1984.) Nachzutragen ist folgendes. 100 g W. lösen bei 15° 41,84, bei 20° 47,73, bei 35° 188,18, bei 100° 733 g. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 473—80. 16/5. Lab. f. biolog. Chem. des Inst. Pasteur.) DÜSTERBEHN.

Pierre Eugène Thibault, *Über die Erhaltung der Pepsinwirkung in den Pepsinelixieren*. Vf. hält den Ausführungen PETITS (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 150; C. **1910**. I. 1544) gegenüber seine früheren Schlußfolgerungen (Journ. Pharm. et Chim. [6] **15**. 161; C. **1902**. I. 824) aufrecht und führt aus, daß PETIT unter Versuchsbedingungen gearbeitet habe, die einen direkten Vergleich mit den von ihm (Vf.) erhaltenen Resultaten nicht zuließen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 480—84. 16/5.)

DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

James O. Handy, *Ein bequemes Verfahren zur Abkühlung für analytische und industrielle Untersuchungen bei niederen Temperaturen (-75°)*. Das Verf., das mannig-

facher Anwendung fähig erscheint, besteht darin, Kohlensäureschnee mit Aceton zu mischen; bei Anwendung eines Überschusses von Kohlensäureschnee erreicht man eine Temp. von -78° , man kann aber bequem durch Änderung des Verhältnisses beider Ingredientien auch jede andere, minder tiefe Temp. einhalten. Mit PAe. erreicht man, wegen dessen größerer Flüchtigkeit, noch schneller niedrige Temp.; PAe. schäumt aber mehr auf als Aceton, wenn Kohlensäureschnee hinzugegeben wird. Will man jede Feuersgefahr vermeiden, dann lassen sich auch Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform und Kohlensäureschnee in beschränktem Umfange verwenden. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 92—94. März. [10/1.]) HELLE.

C. Wolters, Selbsttätiger Probenehmer. Die heute allgemein angewandte Diagonaleitung ist durchaus nicht einwandfrei. Der an Hand einer Abbildung beschriebene Probenehmer (DRP. 178711) besteht im wesentlichen aus 4 übereinander angeordneten Transportschnecken; um eine gute Durchmischung zu erzielen, wird die Drehung einer jeden Schnecke gegenüber der vorhergehenden verlangsamt. Zu beziehen von Dr. ROB. MUENCKE, G. m. b. H., Berlin, Luisenstr. 58, und von den Vereinigten Chemisch-metallurgischen und metallographischen Laboratorien, G. m. b. H., Berlin, Adlerstr. 7. (Chem.-Ztg. 34. 579. 2/6.) RÜHLE.

N. Gerbers Co. m. b. H., Katalase. Der äußerlich den Butyrometern ähnlich gestaltete *Apparat* gestattet, den durch die *Katalase der Milch* aus H_2O_2 abgespaltenen Sauerstoff seinem Volumen nach zu messen, und somit einen Schluß auf die Güte der Milch. Die Einrichtung und Handhabung des App. (Dr. LOBECKs Katalasegläschen) wird an Hand einer Abbildung erläutert. (Milch-Ztg. 39. 255. 28/5.) RÜHLE.

W. P. Jorissen, Über die Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs. (Vgl. Chemisch Weekblad. 6. 123; C. 1909. I. 873.) Die Methode von ROMIJN ist bei der Unters. von Süßwasser, das nur wenig Mg u. Ca enthält, sehr bequem, darf aber nicht ohne vorherige Prüfung auf nichtanalysiertes W., Meerwasser oder stark verunreinigtes W. (z. B. Kanalwasser) angewendet werden. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 424—27. 24/5. Leiden. Anorganisch-chem. Lab. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Elias Elvove, Eine Bemerkung über eine geeignete Urtitersubstanz für die volumetrischen Lösungen der U. S. Pharmakopöe. Vf. empfiehlt, für die nächste Ausgabe der U. S. Pharmakopöe reines metallisches Ag als allgemeine Urtitersubstanz aufzunehmen. Auf folgende Weise ist das Ag zu verwenden: 0,5 g werden mit ca. 10 ccm 32%ig. HNO_3 gel., die Lsg. mit 25 ccm W. verd. und durch Kochen die salpetrige S. verjagt. Mit Hilfe dieser Ag-Lsg. wird nun eine Rhodanlsg. genau auf $1/10$ -n. eingestellt und die Silberlsg. selbst auf $1/10$ -n. verd. Mittels der letzteren kann man zu einer $1/10$ -n. HCl gelangen, durch diese zu einer $1/10$ -n. Alkalilsg., durch diese zu einer $1/10$ -n. Oxalsäure, durch diese zu einer $1/10$ -n. $KMnO_4$, durch diese zu einer $1/10$ -n. Thiosulfat etc. (Amer. Journ. Pharm. 82. 203—10. Mai. Washington. Hygienisches Lab. des Marinehospitals.) HEIDUSCHKA.

A. H. Maude, Gewichtsanalytische Bestimmung von Phosphaten. Das Verf. nach WOY ist schneller und genauer als die Best. als $Mg_2P_2O_7$. Es beruht auf der doppelten Fällung der P_2O_5 mittels Ammoniummolybdat, Sammeln des Nd. im Goochtiiegel, Glühen u. Wägen. Es entspricht: Gewicht des Nd. $\times 0,039467 =$ Gewicht P_2O_5 . Die einzuhaltenden Bedingungen u. die Ausführung werden genau beschrieben. Außer organischen Substanzen u. Chloriden scheinen keine anderen Stoffe die Ergebnisse zu beeinflussen. (Chem. News 101. 241. 27/5.) RÜHLE.

D. J. Demorest, *Die Analyse von Babbitmetall, Lot- und Achsenmetallen*. Da die Trennungen, die bei der Analyse von Legierungen, die Blei, Kupfer, Antimon und Zinn enthalten, vorkommen, so wie sie gewöhnlich ausgeführt werden, zeitraubend u. langwierig sind, und auch nicht allemal befriedigende Resultate geben, so empfiehlt Vf., *Antimon und Zinn von Blei u. Kupfer mit Hilfe von Alkalisulfid zu trennen*. Metazinnsäure kann man durch Auflösen in NH_4HS reinigen, die gebildeten Sulfide des Kupfers und Bleis werden abfiltriert und aus der NH_4HS -Lsg. kann man das Zinn elektrolytisch niederschlagen. Antimon und Zinn kann man genau und schnell zusammen elektrolytisch abscheiden aus einer Lsg. ihrer Sulfide in NH_4HS ; den Nd. von Antimon u. Zinn löst man von der Elektrode ab u. oxydiert das Antimon zu H_2SbO_4 , die sich genau titrimetrisch bestimmen läßt. Schnell-elektrolysen mit ausgezeichnet haftenden Ndd. lassen sich ausführen, wenn man Netzelektroden verwendet und während der Elektrolyse die Lsg. mechanisch aufrührt. Legierungen aus den oben namhaft gemachten Metallen sollen sich in der angegebenen Weise genau in 3—4 Stdn. analysieren lassen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 80—83. März. [22/1.] Ohio State University, Dept. of Metallurgy.)

HELLE.

D. Charnass, *Zur Methodik der Eisenbestimmung im Blute*. Vf. findet, daß die *Eisenbest.* nach A. JOLLES in ihrer neuen Ausführungsart nach längerer Übung für klinische Unterss. gut brauchbar ist. Durch eine kleine Abänderung in der Ablesevorrichtung, wie auch andere technische Verbesserungen (siehe Original) können wesentlich genauere Resultate erzielt werden. (Biochem. Ztschr. 25. 333 bis 340. 19/5. [26/3.] Wien. I. Med. Klinik.)

RONA.

Pretner, *Kohlenstoffbestimmung im Stahl mittels Allihn'scher Filtrierrohre*. Das Verf. der C-Best. im Stahl durch Abscheidung des elementaren C auf nassem Wege und Verbrennung im Verbrennungsofen läßt sich bei gleichbleibender Genauigkeit wesentlich abkürzen und vereinfachen durch Verwendung eines ALLIHN'schen Filtrierrohres, in dem der C gesammelt u. verbrannt wird. Die Ausführung dieser Abänderung des Verf. wird an Hand einer Abbildung eingehend erläutert. (Chem.-Ztg. 34. 578—79. 2/6.)

RÜHLE.

Z. Karaoglanow, *Über die maßanalytische Bestimmung des Mangans*. Die VOLHARD'sche Mangantitration hat Übelstände, die der Vf. beseitigen oder verkleinern will. Sie werden geringer, wenn man statt Mangansulfat mit Salpetersäure angesäuertes Nitrat und als Zusatz statt Zinksulfat Silbernitrat verwendet. Der Nd. wird dann fast schwarz und setzt sich schnell ab.

Ohne HNO_3 -Zusatz verläuft die Rk., selbst in konz. Lsg. nur unvollständig; Zusatz von HNO_3 allein hilft nichts. Zusatz von Nitraten (Ba, Zn, Al, Fe, Ag) befördert die Rk., man darf aber von den dreiwertigen Nitraten nicht zu viel verwenden, da sonst durch Hydrolyse zu viel hemmende, freie S. entsteht. Mit Ferrinitrat findet der Vf. im Durchschnitt 99,0% der angewendeten Menge, mit AgNO_3 nur 98,7%, mit letzterem Salz arbeitet man aber rascher. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 419—24. 24/5. Sofia. Chem. Inst. d. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. Pinerna Alvarez, *Elektrolytische Trennung des Nickels und Kobalts*. (Vgl. Ann. Chim. analyt. appl. 15. 129; C. 1910. I. 2035.) Versetzt man eine kalte, mit ausgekochtem W. bereitete, bei 0° frisch mit SO_2 gesättigte Lsg. eines geeigneten Gemisches von Ni- und Co-Salzen mit KCN, so scheidet sich gelbes, beim Trocknen grün werdendes *Nickelkobaltocyanid*, Ni_2CoCy_6 , ab, in welchem das Co als komplexes, schwer zers. Anion, das Ni dagegen als einfaches, leicht charakterisierbares Kation enthalten ist. Löst man 0,5 g dieser Verb. und 5 g Ammoniumsulfat in

100 ccm W. und 40 ccm wss. NH_3 , D. 0,927, und unterwirft die Fl. in der Kälte der Elektrolyse mit Hilfe eines Stromes von 0,40 Amp. und 3,7—4 Volt, so erhält man einen glänzenden Nd. von Co-freiem Ni. Dieses Ni enthält Kohlenstoff, zum Teil in organischer Bindung, welcher mit HCl eine intensive grüne Färbung gibt. — Löst man 1 g des Nickelkobaltocyanids und 10 g Ammoniumsulfat in 100 ccm W. und 50 ccm NH_3 und elektrolysiert die Fl. bei 50—60° durch einen Strom von anfangs 1, später 1,5 Amp. und 3,8 Volt, so werden beide Metalle im Laufe einer Stunde niedergeschlagen. (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 169—70. 15/5. Madrid. Fak. der Wiss.) DÜSTERBEHN.

P. Carles, *Bestimmung des Bleies in den Verzinnungen*. Vf. hält das Verf. von KNÖPFLE (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 670; C. 1909. II. 475) zur Beseitigung des durch die Ggw. von Fe in den Verzinnungen verursachten Fehlers für kompliziert und unsicher und weist darauf hin, daß er bereits früher (Journ. Pharm. et Chim. 1883. 287) zwei Möglichkeiten gezeigt habe, diese Fehlerquelle zu beseitigen. Am besten fällt man zunächst das Sn und Pb durch H_2S aus, trennt dann die beiden Sulfide durch Schwefelammonium und überführt sie in SnO_2 , bezw. PbSO_4 . (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 179. 15/5.) DÜSTERBEHN.

Conrad Siebert, *Über die Bestimmung des Quecksilbers in Harn und Faeces*. Der Harn wird mit 15% des Volumens rauchender HNO_3 auf $\frac{1}{3}$ Volumen eingengt, dann in einem Jenenser Kolben von 1—1,5 l gespült und weiter bis auf ca. 100 ccm eingengt, dann mit dem Säuregemisch nach NEUMANN zersetzt, der größte Teil der Schwefelsäure u. die Salpetersäure verjagt, dann starke Ammoniaklsg. hinzugefügt, mit konz. HCl wieder vorsichtig angesäuert, die salzsaure Lsg. etwa 20 Min. gekocht, nach 24 Stdn. filtriert, durch das mäßig angewärmte Filtrat etwa 20 Min. H_2S geleitet, dann die Fl. bis zur vollständigen Vertreibung des H_2S erwärmt. Der Nd. wird durch einen gewogenen Goochtiiegel filtriert, der Schwefel durch Extraktion des Nd. mit Schwefelkohlenstoff entfernt, mit A., Ä. gewaschen, bei 100—110° getrocknet, gewogen. — Bei der Unters. der Faeces werden diese durch Behandlung mit A. vorher in ein trockenes Pulver verwandelt. (Biochem. Ztschr. 25. 328—32. 19/5. [26/3.] Breslau. Chem. Lab. des physiol. Inst. u. dermat. Klinik.)

RONA.

G. Armani und J. Barboni, *Über den qualitativen Nachweis kleiner Mengen von Gold und Silber*. Alkal. Formaldehyde geben in verd. Silber- und Goldlsgg. violette Färbungen, welche auch noch auftreten, wenn andere Rkk. negativ ausfallen und in der Wärme u. beim Stehen intensiver werden; Ag ist noch in einer Verdünnung von 1 : 200 000, Au beim Erwärmen in einer Verdünnung von 1 : 100 000 nachweisbar. Da sich nach GÉRAUD Ag quantitativ in einer Mischung von 1 Tl. HNO_3 (D. 1,41) u. 9 Tln. konz. H_2SO_4 löst, Cu nicht, so läßt sich Ag leicht auch auf versilbertem Cu, bezw. Messing nachweisen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 290—92. Mai. [13/4.] Rom. Lab. chim. centr. delle Gabelle.)

GROSCHUFF.

Edwin Ackermann, *Antwort auf die Veröffentlichung von Auzinger: „Über Trockensubstanzberechnungen der Milch und den Rechenautomaten nach Dr. Ackermann.“* (Vgl. AUZINGER, Milch-Ztg. 39. 169; C. 1910. I. 1852.) Der Rechenautomat gibt bei richtiger Anwendung stets zuverlässige Werte. Die Abweichungen, die AUZINGER (l. e.) festgestellt hat, sind nicht auf den Rechenautomaten als solchen, sondern auf falsche Verwendung dieses, sowie auf Rechenfehler zurückzuführen. Es besteht nur eine Auflage des Automaten, die sich seit Jahren bewährt hat. (Milch-Ztg. 39. 256. 28/5.; Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 48. 422—23. 9/7. Genf. Kantonaes Lab.)

RÜHLE.

C. J. Koning, *Die scheinbare Diastasereaktion von Wasser auf Stärke.* (Vgl. Chemisch Weekblad 7. 377; C. 1910. I. 1852.) Eine erneute Prüfung der vom Vf. angegebenen Methode zur *Best. der Diastase in Milch* hat ergeben, daß die von VAN HAARST betonte hydrolytische Einw. von H_2O auf Stärke nur eine scheinbare ist, u. daß die Methode zur Best. von Diastase in Milch durchaus brauchbar ist. (Chemisch Weekblad 7. 484—85. 28/5. Bussum.) HENLE.

Ed. Moufang, *Läßt sich aus dem Tausendkörnergewicht der Mälzungsschwand bestimmen?* (Vgl. Wehschr. f. Brauerei 27. 157; C. 1910. I. 1561.) Das als Grundlage für exakte Vergleichen erforderliche „relative Tausendkorngewicht“ wird folgendermaßen erhalten. Man sortiert die *Gerste* und bestimmt das jeder Korngröße entsprechende absolute Tausendkorngewicht. Die Summe der mit dem Prozentgehalt an der betr. Korngröße multiplizierten absol. Tausendkorngewichte stellt das relative Tausendkorngewicht dar. Vf. zeigt an einem Beispiel, daß die Anwendung der gleichen Methode für Malz zu richtiger Best. des Mälzungsschwandes führt. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 257—59. 21/5.) PINNER.

Jaenicke, *Über den Nachweis von Tuberkelbacillen im Urin.* Es wird zunächst das gewöhnliche Verfahren, Tuberkelbacillen im Harn nachzuweisen, geschildert. Von den neueren Methoden verdienen zwei Beachtung: Die Corallimethode von PAPPENHEIM und die Eosin-Alkalimethode von JASIS. — Die Antiformin-Ligroin-anreicherungs-methode ist nach der von STEPHAN (Apoth.-Ztg. 25. 250; C. 1910. I. 1900) angegebenen Weise auszuführen, nur ist dazu Katheterharn zu nehmen. (Pharmaz. Ztg. 55. 491—92. 15/6. Bad Wildungen.) HEIDUSCHKA.

M. G. Seliber, *Bestimmung der flüchtigen Säuren in den Gärungsprodukten einiger Mikroben nach der Methode von Duclaux.* Aus den an *Bacillus butyricus*, *perfringens*, *putrificus* ausgeführten Verss. geht hervor, daß die Natur der gebildeten flüchtigen SS. in einigen Fällen zur *Charakterisierung des Bacillus* dienen kann. Doch müssen sich die Kulturen in einem geeigneten und bestimmten Medium entwickeln. So verlangt der *B. butyricus* die Ggw. von $CaCO_3$, bei *B. perfringens* muß man die Anwesenheit von Eiweißkörpern (Casein) ausschließen. Dann bildet *B. butyricus* vorzugsweise Butter- und Essigsäure, *B. perfringens* Essig- und Ameisensäure. Bei *B. putrificus* scheinen höhere, nicht näher definierte Fettsäuren zu entstehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 1267—70. [17/5.].) GUGGENHEIM.

John B. Rippetoe, *Die Prüfung der weißen Quecksilbersalbe.* Vf. schlägt folgendes Verf. vor: 2,5—3 g Salbe werden zuerst mit 50 cem Ä. u. darauf mit 10 cem 10% ig. HCl u. 10 cem W. geschüttelt. Dann trennt man die das Hg enthaltende Lsg. von der Fettslg., leitet in erstere H_2S , filtriert das Sulfid ab, wägt es nach dem Trocknen bei 100° und multipliziert die gefundene Menge mit 1,0837. — Diese Methode läßt sich auch bei Salben mit Quecksilbernitrat, gelben und rotem Quecksilberoxyd anwenden. (Amer. Journ. Pharm. 82. 223. Mai. New-York. Analyt. Abt. d. Firma SCHIEFFELIN & Co.) HEIDUSCHKA.

C. Lenormand, *Über die Titration des Senfmehles.* Vf. hat festgestellt, daß Senfmehl mit 0,7% Senföl sehr wohl im Handel zu haben ist, und daß die vom Codex angegebene Bestimmungsmethode, nach welcher die Dest. des mit W. angerührten Senfmehles abgebrochen werden soll, sobald ungefähr 50 cem übergegangen sind, etwas ungenau ist und leicht zu niedrige Werte liefern kann. Vf. empfiehlt daher, das Verf. wie folgt abzuändern. Sobald etwa 50 cem Fl. übergegangen sind, gibt man zum Destillat, ohne die Dest. zu unterbrechen, 20 cem

$\frac{1}{10}$ -n. Silberlsg., mischt und setzt die Dest. fort, bis die Marke von 100 ccm nahezu erreicht ist. Man bricht die Dest. ab und füllt mit W. auf 100 ccm auf. Auf diese Weise wird sämtliches Öl übergetrieben. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 17. 263—64. Mai. Rennes. École de Méd. et de Pharm.) DÜSTERBEHN.

Alfredo Espinosa Tamayo, *Methode zur Analyse des Magensaftes*. Freie HCl wird durch das GUNZBURGSche Reagens, Milchsäure durch das BERGSche Reagens, Essigsäure durch FeCl_3 u. Lab durch Koagulierung der Milch nachgewiesen. — Zur Bestimmung des Pepsins versetzt man 10 ccm Magensaft mit 10 ccm Eiweißlsg. (2 g reines, trocknes Eiweiß und 0,8 ccm HCl gel. in 100 ccm W.), erwärmt die M. gleichzeitig mit einem blinden Vers., in dem der Magensaft durch 10 ccm W. ersetzt ist, 1 Stde. auf 37° , füllt mit diesen Fl. zwei ESBACHSche Zylinder bis zur Marke U an, setzt 20% ig. HNO_3 bis zur Marke R zu, läßt absetzen und liest die Höhe der Schichten ab. — Zur Bestimmung der Gesamtsäure und des organischen Chlors titriert man 10 ccm filtrierten Magensaft in Ggw. von Phenolphthalein mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, dampft die Fl. in einer flachen Porzellanschale ein, glüht, gibt zum Rückstand einige ccm W. und so viel $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , als vorher $\frac{1}{10}$ -n. NaOH verbraucht worden sind, verjagt die CO_2 durch Erhitzen und titriert die überschüssige H_2SO_4 zurück. Die Differenz zwischen beiden Bestst. gibt die organische Acidität an; zieht man von den zuletzt verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH den Wert für freie HCl ab, so erhält man den dem gebundenen oder organischen Chlor entsprechenden Wert.

Zur Bestimmung des Gesamtchlors dampft man 10 ccm Magensaft mit überschüssiger Soda zur Trockne, glüht den Rückstand, wäscht die M. mit W. aus und titriert nach MOHR oder CHARPENTIER-VOLHARD. — Zur Bestimmung der freien HCl versetzt man 10 ccm Magensaft mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH, bis die Fl. die GUNZBURGSche Rk. nicht mehr gibt. — Zieht man vom Gesamtchlor das organische und freie Cl ab, so erhält man das mineralische Cl. (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 172—73. 15/5. Guayaquil. Lab. d. allg. Krankenhauses.) DÜSTERBEHN.

Carl G. Schwalbe, *Zur Bestimmung des Bleichgrades*. Die beim Kochen von oxy- u. hydrocellulosehaltiger Cellulose mit NaOH verbrauchte Alkalimenge (Säurezahl; vgl. VIEWEG, Papierztg. 34. 149; PIEST, Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1222; C. 1909. II. 1090) ist kein zuverlässiges Maß für den Bleichgrad, unter anderem weil Alkali kleine Mengen Cellulose löst; die Menge des alkalilösl. Zellstoffs kann sehr schwanken und ist unabhängig von der Menge der vorhandenen Oxy- und Hydrocellulosen. Auch hinsichtlich der Dauer der Best. bietet diese Methode gegenüber der Best. der Kupferzahl keine wesentlichen Vorteile. — Vf. macht dann auf einige leicht vermeidbare Fehlerquellen bei der Best. der Kupferzahl aufmerksam. Während des $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit FEHLINGScher Lsg. muß die Baumwolle völlig von Fl. bedeckt sein, da bei Zutritt von Luft Schwärzung erfolgt und die Cu-Zahl zu hoch gefunden wird; Trichterbildung beim Rühren ist zu vermeiden. Bei der Zusammenstellung des App. sollen keine Gummistopfen verwendet werden, da diesen der Wasserdampf andauernd reduzierende Substanzen entzieht. Zweckmäßig hängt man in den weiten Kolbenhals einen gläsernen Wasserkühler, durch den die Rührerschnecke geht (zu beziehen von EHRHARDT & METZGER Nachf., Darmstadt).

Die zur Darst. der Fehlingschen Lsg. erforderliche Seignettesalzlsg. ist, wenn erforderlich, durch Glaswolle, nicht durch Papier zu filtrieren. Filtration durch Papier bewirkt unter Umständen, daß die später gefertigte FEHLINGSche Lsg. beim Erhitzen eine schwarzbraune Trübung abscheidet. Zum Absaugen nach beendigter Kochung sind keine gehärteten Filter zu verwenden, da diese FEHLINGSche Lsg. als Hydratkupfer zurückhalten. — Bei der Best. des „Hydratkupfers“ läßt sich das

langwierige Ausziehen des reduzierten Kupfers mit Essigsäure umgehen, wenn man es durch Einlegen einer neuen Probe in k., FEHLINGScher Lsg. ermittelt. Etwas „Hydratkupfer“ findet man in jeder Cellulose, weil beim Einlegen in die, wenn auch nur schwache alkal. FEHLINGSche Lsg. eine gewisse „Mercerisation“ erfolgt. — Bei der Entfernung des reduzierten Kupfers mit HNO_3 bleibt in hydratisierten Cellulosen immer etwas Cu zurück, das jedoch durch Übergießen mit NH_3 und Übersättigen mit HNO_3 leicht in Lsg. zu bringen ist. — Schließlich gibt Vf. eine genaue Vorschrift zur *Best. der Kupferzahl*. (Ztschr. f. anorg. Ch. **23**. 924—28. 20/5. [30./3.] Darmstadt. Inst. f. organ. Chemie d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Technische Chemie.

William G. Toplis, *Schnelle chemische Filtration, verglichen mit der langsamen Sandfiltration*. Es wird zunächst die Sandfiltration der Wässer beschrieben und sodann an Beispielen gezeigt, daß vielfach eine chemische Filtration, die durch Erzeugung von Ndd., durch Zusatz von Alaun, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaCl etc. wirkt, besser ist. Eine Oxydationswrkg., die dabei nicht stattfindet, kann durch Hinzufügen von Calciumhypochlorit ersetzt werden, das dann den Harnstoff in der bekannten Weise zersetzt. (Amer. Journ. Pharm. **82**. 227—31. Mai.) HEIDUSCHKA.

Jean Billiter, *Technik der elektrolytischen Kochsalzzerlegung*. Die Maßregeln zur Erzielung hoher Stromausbeuten zum Zwecke besserer Energieausnutzung sowie der Erhöhung der Lebensdauer der meist als Anoden verwendeten Kohlen, werden besprochen. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 1072—73. 10/6.) RÜHLE.

O. Kröhnke, *Analytische Methoden zur vergleichenden und absoluten Messung des Rostfortschrittes*. Die Arbeit bezweckt lediglich die Festlegung eines Bestimmungsverfs.; die beigegebenen Zahlen dienen nur dazu, die Brauchbarkeit des Verfs. darzutun, zu irgendwelchen Schlüssen auf die Rostfähigkeit der einzelnen Eisensorten sind sie wegen der geringen zeitlichen Ausdehnung der einzelnen Verfs. nicht geeignet. Das Verf. von HEYN u. BAUER (Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West **28**. 62; C. 1910. I. 1653) ist brauchbar, wenn es sich um blankpolierte Eisenplättchen, nicht aber, wenn es sich um eiserne Versuchsstücke mit rauher Oberfläche handelt. Vf. hat zweierlei Arten von Verff. angewendet u. damit brauchbare Ergebnisse erzielt und zwar 1. solche, die die Best. ohne Änderung der Versuchsanordnung, also ohne Entfernung des Versuchsstückes und somit ohne Störung des Verfs. gestatten und 2. solche, die eine Entfernung des Versuchsstückes bedingen. Die Verff. der ersten Art beruhen auf der Tatsache, daß der Rostfortschritt einer entsprechenden Sauerstoffabsorption direkt proportional ist; der nach vielen Verfs. konstruierte App., der nach Einrichtung und Handhabung an Hand einer Abbildung genau beschrieben wird, gestattet die Messung des in bestimmten Zeitabschnitten absorbierten Sauerstoffvolumens. Bei den Verff. der zweiten Art wird entweder der Rost nur soweit mechanisch entfernt, als eine Verletzung des Eisens nicht zu befürchten ist und das auf dem Eisen verbliebene Oxyd bestimmt (Reduktion im H-Strome), oder es wird der Rost soweit entfernt, daß überall die blanke Metallfläche erscheint und dann in dem mechanisch entfernten Teile das Eisen bestimmt (magnetische Scheidung oder Umsetzung mit CuSO_4). Auf letzterem Wege sind bisher verlässliche Werte noch nicht erzielt worden. (Metallröhren-Ind. **3**. Heft 13. Sep. v. Vf. 11 Seiten.) RÜHLE.

H. Pellet, *Studie über die Fällung von Lävulose durch Bleisubacetat bei der Klärung von Rohrzuckerfabrikprodukten mit einem erheblichen Gehalt an reduzierenden*

den Zuckern. Das aus Lsgg. unreiner Rohrzuckerfabriksp. beim Klären mit Bleiessig mitgefällte *Bleilävulosat* kann dem Nd. durch h. W. wieder entzogen werden. Beim Arbeiten in verdünnter Lsg. wird die Menge der ausgefällten Lävulose vermindert. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 945—48. April. 1070—76. Mai.)
FRANZ.

H. Schreib, *Reisstärke*. Bericht über Fortschritte in der Fabrikation. (Chem.-Ztg. 34. 522—23. 19/5.)
BLOCH.

Fritz Emslander, *Weitere Beiträge zur Erkenntnis kolloidchemischer Vorgänge bei der Bierbereitung*. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 276—78. 28/5. 285—90. 4/6. Regensburg. — C. 1910. I. 1995.)
BLOCH.

A. Wlokka, *Einige Versuche über den Einfluß niedrigerer und höherer Abdarrtemperaturen auf Wassergehalt, Extraktausbeuten, 1000-Korngewicht und Farbentiefe bei Malzen von Dortmund Charakter*. Die Vers., die im wesentlichen technischen Interesse haben, ergaben, daß bei Abdarrtemp. von 70—72° R. gegenüber Temp. von 65—67° R. folgende Differenzen in der Zus. des Malzes eintraten: Der Gehalt an W. war bei der höheren Temp. im Mittel um 0,47% vermindert, der Extraktgehalt nur um 0,06—0,09% vermehrt, also die lufttrockene Ausbeute fast gleich. Das Tausendkorngewicht war beim höher abgedarrten Malz im Mittel um 0,05 g niedriger, die Farbentiefe lag um 0,34 ccm $\frac{1}{100}$ -n.-J.-Lsg. für die 10%ige Würze höher. Eine andere Versuchsreihe bei 54—56, bzw. 65—66° R. ergab ein ähnliches Resultat. (Wechschr. f. Brauerei 27. 268—71. 4/6. Erfurt. Malzfabrik FRITZ WOLFF.)
PINNER.

E. Niemczyk, *Der Einfluß einiger Isolationsmittel auf die Wasseraufnahme des Malzes unter spezieller Berücksichtigung der Bodenlagerung*. Vf. bespricht die Mittel, sich vor der Aufnahme von W. durch das lagernde Malz (vgl. Wehschr. f. Brauerei 27. 62; C. 1910. I. 968) zu schützen. Am besten wirken Verschaltungen der Wände mit Blech oder Ruberoid. (Wechschr. f. Brauerei 27. 289—90. 11/6. Aktien-Malzfabrik Landsberg, Bez. Halle.)
PINNER.

O. Neumann, *Bitterstoffbestimmungen in Hopfen verschiedener Qualität*. Vf. teilt die Ergebnisse der Best. in 12 verschiedenen Hopfen mit. Der Gehalt an W. schwankt zwischen 7,2 u. 9,7%, der an Bitterstoff zwischen 8,4 u. 18,5% (der Trockensubstanz). Die Prüfung auf Schwefelung erfolgte nach PRIOR („Die Chemie u. Physiologie des Malzes u. des Bieres“, S. 270), die Best. von W. durch 3-stdg. Trocknen bei 70—75°, die Best. des Bitterstoffs durch Titration des PAe.-Auszugs mit KOH nach HAYDUCK-LINTNER (vgl. LINTNER, Ztschr. f. ges. Brauwesen 1898. 407; C. 98. II. 684). Vor der Extraktion mit PAe. (Kp. 30—50°) muß man den Hopfen mittels einer Fleischhackmaschine zerkleinern. (Wechschr. f. Brauerei 27. 281—84. 11/6. Berlin. Rohstoff- u. Stickstoffabteilung der Versuchs- u. Lehranstalt f. Brauerei.)
PINNER.

Walther Schrauth, *Über seifenfeste Desinfektionsmittel aus der Carbonsäuregruppe und ihre praktische Verarbeitung zu desinfizierenden Seifen*. Vf. hat bereits früher (Seifensieder-Ztg. 36. 1437. 1500. 1523; C. 1910. I. 583) darauf hingewiesen, daß die geringprozentigen Carbol- oder Phenolseifen jeglicher Desinfektionskraft entbehren, da die Carbonsäuren zu den „nicht seifenfesten“ Desinfektionsmitteln gehört. So wird Carbonsäure speziell durch das im Seifenkörper oft vorhandene freie Alkali oder zum wenigsten durch das während des Waschprozesses hydro-

lytisch abgespaltene Alkali in ihr nicht mehr desinfizierend wirkendes Alkalisalz umgewandelt. Für die Herst. desinfizierend wirkender Phenolseifen sind nach Vf. Derivate der Carbonsäure heranzuziehen, deren Desinfektionswert durch innere Substitution soviel wie möglich erhöht und gekräftigt ist. Außer Halogen-naphtholen (vgl. BECHHOLD, Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 64. 113; C. 1909. II. 1937) kommt vor allem das *Tetrabrom-o-kresol* in Betracht. Bisher war man nun gezwungen, da derartige Verbb. nur in freiem Zustande im Handel sind, die für die Fabrikation desinfizierender Seifen nötigen Na-Salze durch Lösen der Präparate und Einengen der erhaltenen Lsgg. im CO₂-freien Luftstrom, bezw. im Vakuum sich selbst herzustellen. Vf. empfiehlt nun als Lösungsmittel für derartige Kresole und dergl. das ricinolsaure, ricinolsulfosaure und dioxystearinsaure Kalium. Zur Herst. desinfizierender Seifen werden 5 Tle. des zu verarbeitenden Desinfektionsmittels mit 5 Tln. einer dieser Kaliseifen im Dampftopf zusammengeschm., wobei klare, hellgelbe bis braune ölige Fl. erhalten werden, die mit destilliertem W. klare, hellgelbe, mit Leitungswasser leicht opaleszierende bis milchig getrübe Lsgg. liefern. Das so bereitete Desinfektionsgemisch wird dann in der üblichen Weise auf der Pelotuse mit 90 Tln. einer trocknen Toilettegrundseife vermischt, so daß das Endprod. 5% des beigegebenen Desinfektionsmittels enthält. Derartige Prodd. besitzen im Gegensatz zu den Carbolseifen wirklichen Desinfektionswert, da die Alkyl-, bezw. Halogenphenole und -naphthole Desinfektionsmittel sind, die auch in Verb. mit Seife noch eine vorzügliche Desinfektionskraft besitzen. (Seifensieder-Ztg. 37. 541—42. 18/5. u. 563—64. 25/5. Berlin.) ROTH-Cöthen.

M. Lohmann, *Neuere Mercerisierverfahren*. Besprechung neuerer Patente betreffend die Mercerisation vegetabilischer Fasern in losen Zustände, die Erzeugung reliefartiger Muster auf glatten Geweben und die Reinigung und Rückgewinnung der beim Mercerisieren resultierenden Laugen. (Ztschr. f. Farbenindustrie 9. 157 bis 161. 15/5.) HENLE.

Kurt Gebhard, *Wirkung des Lichtes auf Farbstoffsysteme. 3. Mitteilung: Nachweis der primären Bildung von Farbstoffperoxyden*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2484; C. 1910. I. 1303.) Die B. von Farbstoffperoxyden ließ sich sowohl bei der Belichtung von Farbstofflsgg. als auch bei der gefärbter Gewebe nachweisen. Näher untersucht wurden *Dianilblau*, *Malachitgrün* und *Alizarin*, letzteres in Lsg. als Na-Salz, auf der Faser als Al-Ca-Salz. Für Nachweis und Best. der Peroxyde eignen sich KJ, KMnO₄ und Diphenylamin + H₂SO₄; in allen Fällen sind Vergleichsverss. mit im Dunkeln aufbewahrten Lsgg. zu machen. — In rein wss. Lsg. hängt die Erzielung genügender Peroxydmengen hauptsächlich von der Lichtquelle ab; auf der Faser spielen außerdem außer der Natur des Gewebes, Feuchtigkeitsgehalt, Ggw. von Beizen und Salzen eine Rolle. Unter den Farben des Spektrums sind es die dem Farbstoff komplementären Strahlen, die die B. von Peroxyden in gut nachweisbarer Menge ermöglichen. Die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen zers. die Peroxyde oder übertragen den aktiven O auf noch unangegriffene Moleküle des Farbstoffs. Sehr starke Peroxydbildung ließ sich beim Arbeiten in einer Platinschale erreichen.

Meist sind die Farbstoffperoxyde haltbar, oft in fester Form zu gewinnen; in einigen Fällen läßt sich aus ihnen der ursprüngliche Farbstoff regenerieren. Ihr Farbton ist häufig dunkler als der des Farbstoffs. Die auch durch Erwärmen von Malachitgrünlsg. mit H₂O₂ auf dem Wasserbad darstellbare *Malachitgrünperoxydlsg.* ist grünschwarz und undurchsichtig. — Die größere Haltbarkeit von Farbstoffen auf der Faser in trockener Luft im Gegensatz zu feuchter ist nur scheinbar; es erfolgt B. von Peroxyden, und das vorher in trockener Luft belichtete und dabei

nur wenig veränderte Gewebe bleicht beim Weiterbelichten in feuchter Luft äußerst schnell aus. — Daß der Sauerstoffverbrauch beim Belichten von Farbstoffen größer ist, als einer einfachen Oxydation entspricht, läßt sich unter anderem durch anodische Oxydation von Farbstofflsgg. im Licht und im Dunkeln nachweisen.

Gegen eine primäre B. von H_2O_2 sprechen folgende Gründe: Man erhält beim Ausbleichen von Farbstoffen wohl sämtliche Rkk. auf organische Peroxyde, nicht aber die typischen auf H_2O_2 . Das Verhalten von Zusätzen dem Farbstoff gegenüber in wss. und H_2O_2 -Lsg. ist oft entgegengesetzt. Der Farbstoff bleicht bei Ggw. von H_2O_2 am stärksten in denjenigen Lösungsmitteln, in denen dieses am meisten dissociiert ist, in Abwesenheit von H_2O_2 am schnellsten in organischen Lösungsmitteln, die ihm gegenüber als Acceptor dienen können. In Ggw. vieler Körper erfolgt das Ausbleichen rascher als in Ggw. von H_2O_2 . Während durchschnittlich Zusatz von Alkalien das Bleichen beschleunigt, tritt häufig auf Zusatz größerer Mengen Alkali Verzögerung ein. — Durch Elektrolyse von Alizarinlsg. unter bestimmten Bedingungen ließ sich der Nachweis erbringen, daß es die Perhydroxylionen sind (OOH^{\cdot}), die für die Zerstörung der Farbstoffe verbraucht werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 820—27. 6/5. [21/2.*] München. Chem.-techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

A. Granger, *Photographie*. Bericht über Fortschritte. (Moniteur scient. [4] 24. I. 361—81. Juni.) BLOCH.

Paul Jeancard und **Conrad Satie**, *Die Chemie der Riechstoffe*. Bericht über den Stand im Jahre 1909. (Revue générale de Chimie pure et appl. 13. 185 bis 197. 29/5.) BLOCH.

P. Heermann, *Über den Schwefelsäuregehalt von Nitrokunstseiden*. Bei einer Chardonnatkunstseide traten in dem fertigen Prod. von Zeit zu Zeit milchige oder kalkartige Flecken, verbunden mit Brüchig- und Mürbewerden der Faser auf. Ursache dieser Erscheinung war Auftreten von *Schwefelsäure*. Die nicht denitrierte Kunstseide enthielt zwar keine in W. l. Bestandteile mit H_2SO_4 -Gehalt, doch ließen sich solche nach der Zers., z. B. Schmelzen mit NaOH, in beträchtlicher Menge nachweisen. Wahrscheinlich enthielt die Faser Celluloseschwefelsäureester, die sich allmählich unter Freiwerden von H_2SO_4 zers. Durch Denitrierung wurde der H_2SO_4 -Gehalt der Nitrocellulose nicht entfernt. Beim Erwärmen eines noch nicht schadhafte Strangs auf 120 — 130° trat ziemlich schnell Abspaltung der H_2SO_4 ein, nach einiger Zeit teilweise Verkohlung. Gute Nitrokunstseide des Handels gibt beim Verschmelzen mit KOH nur Spuren von H_2SO_4 ab und verkohlt beim Erhitzen auf 140° nicht. (Mitt. K. Materialprfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 23. 227—28. Abteil. f. papier- u. textiltechn. Prüf.) HÖHN.

Bertelsmann und **Hörmann**, *Feste Brennstoffe*. Bericht über den Stand im Jahre 1909. (Chem.-Ztg. 34. 537—38. 24/5.) BLOCH.

Horace C. Porter und **F. K. Ovitz**, *Verluste beim Lagern von Kohle*. Kohle enthält Huminkörper, die in Bezug auf ihren Sauerstoffgehalt ungesättigt sind, sie absorbiert infolgedessen beträchtliche Mengen Sauerstoff, besonders in der Zeit unmittelbar nach der Förderung; die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes setzt aber den Heizwert der Kohle herab und macht diese demnach als Brennmaterial minderwertig. Vff. haben durch ihre Unters. festgestellt, daß Kohle während des Lagerns tatsächlich aus der Luft *Sauerstoff aufnimmt*, ohne jedoch CO_2 zu bilden; die Menge des absorbierten Sauerstoffs entspricht annähernd der Verschlechterung im

Heizwert. Der Oxydation läßt sich wirksam entgegenreten durch Einwässern. Methan wird von frisch gefördertter Kohle in Mengen abgegeben, die wohl bedeutsam sind für die Entstehung von Grubenexplosionen, aber nicht so bedeutsam, daß sie den Wert der Kohle als Brennmaterial herabsetzen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 2. 77—80. März. [10/1.] U. S. Geological Survey. Pittsburg Lab. Technologie Branch.)

HELLE.

A. Lucas, *Die konservierenden Stoffe, welche die alten Ägypter beim Einbalsamieren verwendeten.* HAAS hatte (Chem. News 100. 296; C. 1910. I. 969) aus den ganz verschiedenen Aschenbestandteilen zweier Mumien aus derselben Grabkammer geschlossen, daß bei der einen gelöschter Kalk und Alaun zum Konservieren benutzt ist. Ca u. Al können indessen leicht als Verunreinigungen oder Aschenbestandteile von Harzen u. dgl. in die Mumien gelangt sein. Interessant aber ist der Befund, daß die eine Mumie nicht mehr Na enthält als ein normaler menschlicher Körper, die andere erheblich mehr Na, ohne daß der Gehalt an Cl oder SO₄ beträchtlich ist. Der Vf. schließt daraus, daß die Leichen mitunter zur Konservierung in eine Lsg. des natürlichen Soda („Natron“) gelegt wurden; und daß diese Lsg. von HERODOT unter „natrum“ verstanden ist. (Chem. News 101. 266. 10/1.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 223109 vom 18/5. 1909. [16/6. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zum Fixieren des Naphthanthrachinons und seiner Derivate auf der Faser.* Es hat sich gezeigt, daß sich *Naphthanthrachinon* und dessen Derivate auf der pflanzlichen u. tierischen Faser fixieren lassen, wenn man letztere mit den Reduktionsprodd. der genannten Verbb. bei Ggw. von Alkali oder alkal. wirkenden Mitteln behandelt u. darauf durch Oxydation den Farbstoff entwickelt. Die Oxydation erfolgt entweder an der Luft oder durch Einw. eines Oxydationsmittels, z. B. Bichromat, auf die mit den Reduktionsprodd. behandelte Ware. Man kann auf diese Weise die genannten Körper nach Art der Küpenfarbstoffe auf dem Wege des Färbens, Klotzens oder direkten Druckes auf der pflanzlichen oder tierischen Faser befestigen, und zwar sowohl für sich allein als auch in Verb. mit anderen Küpenfarbstoffen. Die Färbungen lassen sich reservieren, ferner kann man auch Buntätzeffekte auf durch Reduktionsmittel ätzbaren Farbstoffen erzeugen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von β -Chlornaphthanthrachinon (aus β -Chlorphthalsäure u. Naphthalin) u. von *Naphthanthrachinon*.

Kl. 8m. Nr. 223143 vom 28/8. 1907. [17/6. 1910].

Henri Chaumat, Paris, *Elektrode, bestehend aus einer Mischung von fein gepulvertem Indigblau und einem fein gepulverten Leiter.* Das Verfahren betrifft einen elektrolytischen Prozeß zur Darst. einer reinen u. klaren konz. Lsg. von *Indigweiß*, die direkt verwendet werden kann. Das Verf. besteht in der Hauptsache im Gebrauch einer besonderen Kathode, die aus einer Mischung von *Indigopulver* und einem pulverförmigen Leiter, z. B. Graphit, besteht. Diese Mischung wird in einem Sack um einen leitenden Kern herum angehäuft. Als Elektrolyten verwendet man zweckmäßig Lsgg. von reduzierenden Salzen, z. B. Alkali- oder Erdalkalisulfid, -bisulfid oder -sulfid. Bei der Verwendung von Carbonat u. Diaphragma werden un-

gefähr 10 Kilowattstunden gebraucht für das kg reduzierten Indigos; bei der Verwendung von Sulfiten ohne Diaphragma dagegen pro kg Indigo weniger als zwei Kilowattstunden.

Kl. 8a. Nr. 223404 vom 4/2. 1909. [21/6. 1910].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 2/12. 1907 ist anerkannt.)

Eduard Zeidler und **Paul Wengraf**, Guntramsdorf, Niederösterreich, *Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz unter Verwendung von Druckfarben, welche außer den für die Erzeugung von Anilinschwarz dienenden Bestandteilen p-Phenylen-diamin enthalten.* Die Druckfarben werden auf mit β -Naphthol präparierter Ware aufgedruckt.

Kl. 12r. Nr. 223407 vom 14/11. 1909. [21/6. 1910].

Johannes Michalowski, Königsberg i/Pr., *Behälter für Säuren und Laugen.* Der Behälter ist dadurch gekennzeichnet, daß in dem aus beliebigem Material bestehenden Behälter ein aus hölzernen Bohlen gebildetes Futter eingesetzt und der Zwischenraum zwischen diesem und der Behälterwand mit W. oder einer anderen die Behälterwände nicht angreifenden Fl. derart angefüllt ist, daß das Niveau des W., bezw. der Fl. höher liegt als die Oberfläche der innerhalb des Holzfutters befindlichen Lauge oder S.

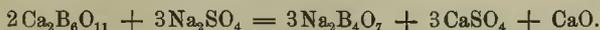
Kl. 12h. Nr. 223366 vom 18/9. 1908. [21/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 211196 vom 2/2. 1908; C. 1909. II. 317.)

Dynamit-Akt.-Ges. vormals **Alfred Nobel & Co.**, Hamburg, *Vorrichtung zur Erzeugung stetig brennender langer Lichtbögen, insbesondere für Gasreaktionen.* Bei der Durchführung des Verfahrens nach Pat. 211196 hat sich gezeigt, daß es nicht notwendig ist, den Lichtbogen in einem ihn umschließenden rohrähnlichen Gefäß zu erzeugen, sondern daß man ein weites Gefäß beliebiger Form wählen kann. Dies wird dadurch erreicht, daß in dem Reaktionsgefäß, in welchem der Lichtbogen brennt, Düsenkränze angeordnet werden, welche bis in die Nähe des Lichtbogens reichen und über die ganze Länge des Lichtbogens in gewissen Abständen verteilt sind. Aus diesen Düsen wird der Lichtbogen von allen Seiten gleichmäßig angeblasen. An Stelle von Düsenkränzen können zweckmäßig spaltförmige Öffnungen dienen, welche den Lichtbogen ringförmig umgeben. Es ist zweckmäßig, die einzelnen Düsenkränze durch Scheidewände abzuschließen, um ein Strömen der Gase zwischen Gefäßwand und Lichtbogen zu vermeiden. Auch empfiehlt es sich in konstruktiver Hinsicht, wie im Hauptpat., um das Reaktionsgefäß ein als Windkessel dienendes weiteres Gefäß anzuordnen, aus dem die Luft in das Reaktionsgefäß strömt.

Kl. 12i. Nr. 223025 vom 15/1. 1909. [11/6. 1910].

Gilbert E. Bailey und **Archie Stevenson**, Los Angeles (Kalif., V. St. A.), *Verfahren zur Herstellung von Borax aus natürlichen Borerzen.* Das Verf. zur Herst. von Borax aus natürlichen Erzen, die ein borsaures Metall enthalten, welches ein unl. Sulfat bildet, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Borerze mit Natriumsulfat zusammen geröstet werden, und dann das Prod. zwecks Gewinnung des Borax ausgelaugt wird. Wird *Colemanit* verwendet, so läßt sich die chemische Rk. durch folgende Gleichung ausdrücken:



Der Colemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) und das Natriumsulfat verlieren während der Erhitzung ihr Krystallwasser.

Kl. 12i. Nr. 223169 vom 16/12. 1908. [18/6. 1910].

Max Landecker und Ludwig Weiß, München, *Verfahren zur Herstellung von Salzsäure und Chlor aus Chlorcalcium und Chlormagnesium*. Es werden zur Zers. von Chlorcalcium und Chlormagnesium gel. Borsäure oder l. saure Phosphate der Erdalkalien oder des Magnesiums oder Mischungen dieser Stoffe verwendet. Diese Substanzen werden in der Lauge gel., und die erhaltene Lsg. wird durch eine Düse od. dgl. in äußerst fein verteiltem Zustand in erhitzte Gefäße gespritzt. Infolge der feinen Verteilung ist die Rk. sehr schnell und vollständig. Das nötige W. liefert die Lauge selbst. Bei Benutzung des richtigen Gemisches von Chlorcalciumlauge und Zersetzungsmaterial beginnt die Salzsäureentw. bereits beim Kochen der konz. Lsgg. bei 170°. In diesem Falle kann man schon durch Erhitzen unter Druck auf 200° einen regelmäßigen Strom hochkonz. Salzsäuregases erhalten, wobei man nur dafür zu sorgen hat, daß die Wassermenge stets die gleiche bleibt. Will man Chlor gewinnen, so ist ein Oxydationsmittel, z. B. Brauneisen, zuzugeben. Man erhält alsdann ein dem Weldonchlor gleichwertiges hochprozentiges Chlorgas. — Das erhaltene Calcium-(Magnesium-)borat wird zur Gewinnung des Ammoniaks aus Chlorammonium herangezogen, indem man es, wie dies an sich bekannt ist, mit Chlorammoniumlauge erhitzt. Die alsdann erhaltene Mischung von Chlorcalcium und Borsäure kann direkt zur Zers. benutzt werden.

Kl. 12i. Nr. 223246 vom 26/5. 1906. [18/6. 1910].

George François Jaubert, Paris, *Verfahren zur Herstellung von beim Entzünden Sauerstoff oder sauerstoffreiche Gasgemische abgebenden Briquets aus Perchlorat oder Nitrat*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung von Perchlorat, bezw. Nitrat mit einer geringen Kohlenmenge und eventuell einem inerten Stoff behufs Lsg. eines Teiles des sauerstoffhaltigen Salzes unter Zusatz von W. oder eines anderen Lösungsmittels geknetet und zu Stücken geformt wird, welche hierauf getrocknet werden.

Kl. 12i. Nr. 223260 vom 15/1. 1908. [20/6. 1910].

Chem. Fabrik Flörsheim Dr. H. Noerdlinger, Flörsheim a. M., *Verfahren zur Konzentration von Lösungen der Salze der hydroschwefligen Säure*. Das Verf. beruht auf der Tatsache, daß sich das W. aus den Hydrosulfiten austreiben läßt, wenn man deren Lsgg. bei mäßiger Temp. mit einem Strome nicht zersetzend wirkender Gase behandelt. Unter den Gasen, die die Hydrosulfite chemisch nicht zu verändern vermögen, sind desoxydierte Luft, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Stickstoff oder andere nicht reduzierbare Gase oder Dämpfe oder deren Gemische, unter anderem auch Rauchgase zu nennen. Bei dem Verf. wird zweckmäßig eine Temp. von etwa 50° eingehalten. Die Fll. können entweder direkt oder indirekt oder dadurch erhitzt werden, daß man das hindurchzuleitende Gas vorwärmt. Eine Ausführungsform des Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß den Lsgg. der Salze ein Zusatz von KW-stoffen oder ähnlichen indifferenten, bei der Arbeitstemp. fl. und von den Salzen leicht trennbaren Stoffen gegeben wird, zum Zwecke, die konz. Lsgg. und die Krystalle dauernd vor Einw. der Luft zu schützen.

Kl. 12k. Nr. 223027 vom 19/8. 1909. [13/6. 1910].

Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt vorm. Rößler, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Cyannatrium*. Leitet man in hoch erhitztes, geschmolzenes Natrium gasförmiges, trockenes Trimethylamin ein, so findet unter Abspaltung von KW-stoffen, Kohle und Wasserstoff B. von Cyannatrium statt. Von der ausgeschiedenen Kohle kann man das Cyannatrium auf eine der üblichen mechanischen Weisen, z. B. dadurch befreien, daß man es filtriert. Auf chemischem Wege

vermeidet man das Auftreten von Kohle in freiem Zustand dadurch, daß man *Dinatriumcyanamid* zuschlägt, das sich als alsdann mit der Kohle ebenfalls zu Cyanatrium verbindet. Man kann auch dem Trimethylamin Ammoniak beimischen, wodurch man bei hinreichender Menge an letzterem ebenfalls eine Ausscheidung von Kohle verhindert.

Kl. 12k. Nr. 223098 vom 17/3. 1908. [13/6. 1910].

Robert Müller, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung von beim Lagern nicht zusammenbackendem Ammoniumsulfat*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das in bekannter Weise in der Zentrifuge ausgeschleuderte und durch Aufspritzen von W. möglichst von der noch anhängenden Schwefelsäure befreite *Ammoniumsulfat* einer weiteren Ausschleuderung unter gleichzeitiger Einw. trockener Luft unterwirft. Die trockene Luft wird eingeblasen, bis das Salz genügend trocken geworden ist, d. h. nicht mehr wie 0,1% W. enthält. Durch die Zentrifugalkraft hebt sich dabei das Salz an der Wandung der durchlochten Trommel in dünnen Schichten empor, die von der eingeführten Luft durchdrungen und durch die dadurch hervorgerufene ausgiebige Verdunstung rasch entwässert und getrocknet werden.

Kl. 12k. Nr. 223408 vom 2/4. 1909. [24/6. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak durch katalytische Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff bei erhöhter Temperatur*. Es wurde in dem *Osmium* ein Katalysator gefunden, welcher die bisher für die Darst. von Ammoniak verwendeten an Wirksamkeit übertrifft. Die Rk. kann bei gewöhnlichem, zweckmäßig aber bei hohem Druck, z. B. bei 100—200 Atmosphären vorgenommen werden. Das *Osmium* kann sowohl als Metall wie auch in Form von Verbb. oder Gemischen mit anderen Stoffen verwendet werden. Beispielsweise wurden unter Verwendung einer Mischung von annähernd 3 Volumenteilen *Wasserstoff* und 1 Volumenteil *Stickstoff* bei einem Druck von 175 Atmosphären u. einer Temp. in der Nähe von 550° mit fein verteiltem *Osmium* Ausbeuten von 8 Volumenprozent *Ammoniak* erhalten.

Kl. 12o. Nr. 223207 vom 8/1. 1909. [17/6. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Ketonalkoholen*. Es wurde gefunden, daß *Formaldehyd*, bezw. *Formaldehyd* absplattende Mittel und *Aceton*, bezw. seine Homologen, wie *Äthylmethylketon*, durch gelinde wirkende alkal. Kondensationsmittel, wie *Soda*, *Pottasche*, *Magnesia*, *Natriumphosphat*, *Borax* u. a., sich zu *Ketobutanol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$, bezw. *Methylketobutanol*, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{OH} \end{matrix}$ etc. kondensieren lassen. Verwendet man an Stelle der gelinde wirkenden alkal. Mittel *Ätzkali*, so erhält man nicht den Ketonalkohol, sondern ein festes Prod. der Formel $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (vgl. C. 1905. I. 221). — Das aus *Aceton* und *Formaldehyd* dargestellte *Ketobutanol*, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, ist ein farbloses, wasserl. Öl, Kp_{30} 109—110°; in jedem Verhältnis l. in A. u. Ä.

Bei längerem Aufbewahren verwandelt es sich in einen zähen, in W. nicht mehr löslichen Sirup. Bei mehrstündigem Kochen mit *Essigsäureanhydrid* bildet *Ketobutanol* die *Acetylverb.* $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ein farbloses, unbegrenzt lange haltbares, dünnes Öl, Kp_{15} 96°. — *Methylketobutanol* (aus *Äthylmethylketon* und *Formaldehyd*) ist ein farbloses, dickliches Öl, Kp_{15} 90—95°.

Kl. 12o. Nr. 223208 vom 17/11. 1908. [18/6. 1910].

E. A. Behrens und **Joh. Behrens**, Bremen, *Verfahren zur Gewinnung von Essigsäure aus Alkohol*. Das Verf. zur Gewinnung von *Essigsäure* aus *Alkohol*

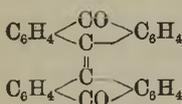
durch katalytische Oxydation mit Luft u. elektrolytische Weiteroxydation des entstandenen Aldehyds ist dadurch gekennzeichnet, daß der *Aldehyd* vor der elektrolytischen Oxydation zu Essigsäure von dem unveränderten Alkohol getrennt und isoliert wird.

Kl. 12o. Nr. 223209 vom 21/11. 1908. [17/6. 1910].

Kinzberger & Co., Prag, *Verfahren zur Darstellung eines Reduktionsprodukts des Anthrachinons*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Anthrachinon* mit alkal. Reduktionsmitteln (mit Ausnahme des gelben Schwefelammoniums) bei Temp. über 100° behandelt. Das so dargestellte *Dianthranol*, $C_{28}H_{18}O_2$, hat sich als dasjenige Prod. erwiesen, welches in geringer Ausbeute entsteht, wenn man das nach DIMROTH aus Anthranol dargestellte Dianthron mit alkoh. Kali behandelt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 223). Es schm. unscharf bei 230°; es ist ll. in wss. Alkali; die gelbe Lsg. in konz. Schwefelsäure wird durch Spuren von Oxydationsmitteln, z. B. Salpetersäure, bordeauxrot gefärbt. Das Methoxyderivat, erhalten durch Schütteln der alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat, ist gelb, kristallisiert, F. 245°, zeigt die Schwefelsäurerk. besonders schön. Das Acetylderivat kristallisiert in gelben Nadeln, F. 273°. Durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure u. Phosphor erhält man *Anthracendihydrür*.

Kl. 12o. Nr. 223210 vom 21/11. 1908. [17/6. 1910].

Kinzberger & Co., Prag, *Verfahren zur Darstellung eines Anthrachinonderivats*. Es wurde gefunden, daß das gemäß Patent 223209 (vorstehend) erhältliche *Dianthranol* sich durch gemäßigte Oxydation, z. B. durch Eisenchlorid in essigsaurer Lsg., durch alkal. Chlorkalk- und Permanganatlsg., wie überhaupt durch



sämtliche gebräuchlichen Oxydationsmittel in eine Verb. $C_{28}H_{16}O_2$ (nebenstehender Konstitution) umwandeln läßt. Die Verb. kristallisiert in citronengelben, derben Kryställchen, welche sich gegen 300° schwärzen, aber erst bei viel höherer Temp. schm. In konz. Schwefelsäure löst sich der

Körper mit bordeauxroter Farbe. In organischen Lösungsmitteln ist er wl.; die Lsgg. sind in der Hitze intensiv grün gefärbt. Zerdrückt oder preßt man die Krystalle, so geht die Farbe des Pulvers von Gelb in Grün über, um nach kurzer Zeit wieder gelb zu werden. Energische Reduktion mit Jodwasserstoff u. Phosphor führt zum *Anthracendihydrür*; gelinde Reduktion führt zum Ausgangsmaterial. Die Oxydation mit Chromsäure und Eg. gibt *Anthrachinon*.

Kl. 12p. Nr. 223303 vom 14/11. 1908. [18/6. 1910].

Hermann Pauly und K. Gundermann, Würzburg, *Verfahren zur Darstellung von kernjodierten Imidazolen*. Die *Imidazole* oder deren Derivate werden mit Jodlsgg. behandelt, zweckmäßig unter Zusatz von Jodwasserstoff bindenden oder oxydierenden Mitteln. Die Jodierung gelingt bei allen Imidazolen, die wenigstens noch ein substituierbares Wasserstoffatom an einem der Ringkohlenstoffe enthalten; sie ist auch ausführbar bei natürlich vorkommenden komplizierten Imidazolverb., namentlich gewissen Eiweißkörpern, die bei der Spaltung *Histidin* ergeben, wie z. B. dem *Sturin*, den *Globinen* u. a. Die neuen Prodd. zeichnen sich bei hohem Jodreichtum durch völlige Geruch- und Geschmacklosigkeit aus. *Imidazol* gibt in

in alkal. Lsg. mit Jodlsg. das *Trijodimidazol*, $\begin{array}{c} \text{N} : \text{CJ} \\ | \\ \text{CJ} : \text{CJ} \end{array} \text{NH}$, stark glänzende, farblose Prismen, schm. bei 191° unter vorhergehender Bräunung und Jodabspaltung. In sehr viel h. W. l., ll. in A., swl. in Ä., Bzl., Lg., Aceton und Chf. Gibt mit konz. Salzsäure ein bei 220° unter Zers. schm. Chlorhydrat, l. in konz. Schwefelsäure.

Kl. 12 p. Nr. 223304 vom 10/7. 1909. [18/6. 1910].

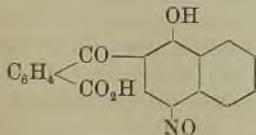
Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, *Verfahren zur Gewinnung von Indol aus Steinkohlenteerölen*. Das Verf. besteht darin, daß man die das Indol enthaltenden Fraktionen, deren Kp. innerhalb der Grenzen von etwa 220—260° liegt, zunächst nach bekannten Methoden von den phenolartigen Bestandteilen und den starken Basen der Anilin-, Pyridin- und Chinolinreihe befreit und alsdann mit Ätzkali, Natrium, Natriumamid oder Natrium in Ggw. von Ammoniak bei Temp. zwischen 100 u. 250° behandelt, das entstandene Indolalkali mechanisch von den nicht angegriffenen Ölen trennt, mit W. zerlegt und im Bedarfsfalle das abgeschiedene Rohindol unter Anwendung bekannter Methoden weiter reinigt. Aus einem Teeröl, Kp. 220—260°, gewinnt man so reines Indol in einer Ausbeute von 3—5%.

Kl. 12 q. Nr. 223305 vom 22/5. 1908. [17/6. 1910].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von neutralen Estern der Diglykolsäure mit Phenolen*. Es wurde gefunden, daß sich Phenylester der Diglykolsäure erhalten lassen, wenn man die Dihalogenide der Diglykolsäure mit dem betreffenden Phenol bei Ggw. von salzsäurebindenden Mitteln, wie z. B. Dimethylanilin, oder mit Phenolsalzen in Rk. bringt. Die auf diese Weise, z. B. aus Phenol und Diglykolsäurechlorid entstehende Verb. hat die Zus.: $O < \begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$. Analoge Verbb. lassen sich auch erhalten aus den Dihalogeniden der Diglykolsäure u. substituierten Phenolen, z. B. den Nitrophenolen, Halogenphenolen oder Phenolcarbonsäuren. Die so dargestellten Verbb. sollen als Heilmittel Verwendung finden. — *Diglykolsäurephenylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_5$, bildet feine, weiße Nadeln, F. 80°. — *Diglykolsäureresalicylester*, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_9$, erhält man aus h. A. in farblosen, kleinen Krystallen; F. 173°. — *α -Naphthylester*, farblose Blättchen (aus Bzl.), F. 136°; *β -Naphthylester*, weißes Krystallpulver (aus Bzl.), F. 160°; *Guajacylester*, farblose Nadeln (aus Methylalkohol), F. 82°; *o-Kresylester*, feine Nadeln (aus Methylalkohol), F. 101°; *m-Kresylester*, feine Nadeln (aus Methylalkohol), F. 63°; *p-Kresylester*, Nadeln (aus Methylalkohol), F. 89°; *o-Chlorphenylester*, Nadeln (aus A.), F. 129°; *p-Chlorphenylester*, verfilzte Nadeln (aus A.), F. 130°; *o-Nitrophenylester*, farblose Blättchen (aus Bzl.), F. 164°; *p-Nitrophenylester*, weißes Krystallpulver (aus Bzl.), F. 131°. Die Phenolester der Diglykolsäure sind in W. u. verd. SS. zwl. Beim Erwärmen mit wss. Alkalien werden sie verseift.

Kl. 12 q. Nr. 223306 vom 7/8. 1909. [18/6. 1910].

Anilinfarben- und Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung der 4-Nitroso-1-oxynaphthoyl-o-benzoesäure*. Während freie salpetrige S. die 1-Oxynaphthoyl-o-benzoesäure nur sehr schwer angreift, erhält man die 4-Nitroso-1-oxynaphthoyl-o-benzoesäure in glatter Weise, wenn man die Lsg. eines Alkalinitrits in der Wärme einwirken läßt und das gebildete Alkalisalz der Nitrosoverb. durch SS. zerlegt. Die S. hat nebenstehende Formel, schm. bei 195°, ist ll. in A. und Aceton, wl. in Bzl. und Chlf.; bei der Reduktion entsteht 4-Amino-1-oxynaphthoyl-o-benzoesäure (Pat. 183 629; C. 1907. II. 367).



Kl. 12 q. Nr. 223367 vom 26/5. 1909. [18/6. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Diphenylendioxyd*. Es werden die Alkalisalze des o-Chlorphenols für

sich oder in Lsg. auf höhere Temp. erhitzt. Das aus Lg. oder Bzl. umkristallisierte *Diphenylendioxyd*, F. 118—119°, ist unl. in W. und Ätzalkalien, ll. in Chlf., Bzl., Eg., Aceton, Ä. und A., schwerer in Lg. und Ä.; in konz. Schwefelsäure löst es sich mit kornblumenblauer Farbe. Es soll als Zwischenprod. für die Darst. von Farbstoffen und therapeutisch wirksamen Prodd. verwendet werden.

Kl. 17 g. Nr. 223064 vom 13/12. 1908. [15/6. 1910].

Friedrich Schmidt, Wilmersdorf b. Berlin, *Verfahren und Vorrichtung zur Verflüssigung und Trennung von Gasgemischen, insbesondere atmosphärischer Luft*. Das gespannte und gekühlte Gemisch treibt bei seiner Entspannung eine mit Abscheidebehältern für Dämpfe und Fl. versehene Kraftmaschine an. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Behältern infolge der Bewegung der Maschine ein fortwährender Austausch des Inhalts der Behälter erfolgt, und daß gasförmige und verflüssigte Teile wieder mit frisch entspannten verflüssigten und gasförmig gebliebenen Teilen in innige Berührung kommen.

Kl. 18 a. Nr. 223329 vom 7/7. 1909. [20/6. 1910].

Carl Otto, Dresden, *Verfahren zur direkten Eisen- und Stahlgewinnung im Hochdruckofen aus Erzen mittels von diesen getrennt gehaltener Reduktionskohle*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der Reduktionsprozeß durch nachträglich eingebrachtes oder nachträglich erhitztes Erz während des Schmelzens des erhaltenen Metallschwamms neu belebt wird. Zweckmäßig wird das zur Wiederbelebung des Reduktionsmittels dienende Erz elektrisch erhitzt.

Kl. 18 b. Nr. 223495 vom 9/7. 1904. [23/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 184316 vom 5/2. 1903; C. 1907. II. 656.)

Elektrostahl Gesellschaft m. b. H., Remscheid-Hasten, *Verfahren zur Herstellung von Flußeisen, Flußstahl oder Spezialstahl*. Als Ausgangsmaterial wird ausschließlich schmiedbarer Schrott genommen.

Kl. 21 f. Nr. 223102 vom 10/11. 1908. [15/6. 1910].

Wilh. Majert, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung von Metallfäden für elektrische Lampen*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man als Bindemittel für die Pasten aus fein verteilten Metallen die *Glycerinester der Wolframsäure* verwendet, aus diesen Pasten Fäden spritzt und sie erst unter Luftabschluß glüht u. dann durch den elektrischen Strom festigt. Der dicke, fadenziehende, zähe Sirup, den die Glycerinwolframsäure (1 Mol. Wolframsäure und $1\frac{1}{2}$ —2 Mol. Glycerin) bildet, zieht an der Luft kein W. an. Die aus ihr (2—4 Tle.) und Metallpulver (10 Tle.) gebildete Paste läßt sich durch die feinst gebohrten Diamanten, sogar durch Glasröhrchen mit 0,04 mm Öffnung leicht spritzen. Statt die fertig gebildeten Ester zur Pastebildung zu verwenden, kann man auch deren B. in der Paste selbst bewirken. Zu dem Zweck erhitzt man den dicken Brei, erhalten aus 100 Tln. metallischem Wolframpulver, 15—20 Tln. fein gepulverter Wolframsäure und 15 bis 30 Tln. Glycerin, D.³⁵ 1,26, verd. mit 15—30 Tln. W., so lange im Ölbad auf 150—200°, bis eine entnommene Probe nach dem Erkalten die gewünschten plastischen Eigenschaften besitzt.

Kl. 21 f. Nr. 223498 vom 14/7. 1906. [23/6. 1910].

Johannes Schilling, Berlin-Grunewald, *Verfahren zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen aus schwer schmelzenden Metallen*. Es wird als kohlenstoffreies Bindemittel Schwefelammonium verwendet, zum Zweck, den Reduktionsprozeß zur Beseitigung des Bindemittels, bezw. dessen Bestandteile zu erübrigen.

Kl. 22a. Nr. 222957 vom 16/8. 1908. [11/6. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines beizenfärbenden schwarzen Monoazofarbstoffs*. Es wurde gefunden, daß ein sich durch Echtheit gegen Licht-, Walk-, Dekatur-, Säure- und dem Pottingprozeß, und durch ein schönes, blumiges Violettblauschwarz auszeichnender Farbstoff, der II. ist, gut auszieht und egalisiert, durch Kombination von diazotiertem 4-Chlor-2-aminophenol mit 1,8,5-Aminonaphtholsulfosäure in neutraler, schwach alkal. oder kalkalkal. Lsg. erhalten werden kann.

Kl. 22a. Nr. 223016 vom 3/3. 1908. [16/6. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung wasser- und ö unlöslicher Monoazofarbstoffe*. Das Verf. besteht darin, daß man die Diazoverb. des 2-Chlor-5-nitro-4-toluidins, bezw. des 4,5-Dichlor-2-nitroanilins mit β -Naphthol kombiniert, in Ggw. oder Abwesenheit eines Substrats, mit oder ohne Zugabe von Türkischrotöl, Seife und ähnlich wirkenden Mitteln. Die aus den Farbstoffen dargestellten Lacke sind lichtecht, hitzebeständig und ö unl.

Kl. 22b. Nr. 223069 vom 17/3. 1909. [13/6. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sauren Wollfarbstoffen der Anthracenreihe*. Während durch den Eintritt der Acetylgruppe in die rot färbende Methylaminoanthrachinonsulfosäure, deren Farbstoffcharakter aufgehoben wird, kann durch Acylierung einer primären Aminoanthrachinonsulfosäure der auxochrome Charakter der Aminogruppe zwar modifiziert, aber nicht aufgehoben werden. So sind die Acylaminoanthrachinonsulfosäuren ausgesprochen gelbe Farbstoffe. Bei Ggw. weiterer Acylaminogruppen oder anderer Auxochrome wird die Nuance nach Rot bis Blau verschoben. Die Acylaminoanthrachinonsulfosäuren sind auch als zur Einführung von negativen Gruppen (Nitro-, Halogen- etc.) geeignete Ausgangsmaterialien von technischer Bedeutung. So kann man z. B. von α -Acylaminoanthrachinonsulfosäuren durch Nitrierung, Verseifung u. Reduktion zu den Wolle schön violett färbenden 1,4-Diaminoanthrachinonsulfosäuren gelangen. Die Patentschrift enthält eine Tabelle bezügl. der Farbe der Lsgg. in h. W. und in konz. Schwefelsäure, sowie der Färbungen auf Wolle der Prodd. aus 1-Aminoanthrachinon-6-sulfosäure u. Essigsäureanhydrid, Oxalsäure, Benzoylchlorid, Salicylsäure, Zimtsäure und Succinylchlorid, aus 1-Aminoanthrachinon-5-, bezw. 8-sulfosäure und Benzoylchlorid, aus 1,4-Diaminoanthrachinon-6-sulfosäure und Benzoylchlorid, aus 1,5-Diaminoanthrachinon-2,6-disulfosäure und Benzoylchlorid, aus 1-Amino-4-methylaminoanthrachinonsulfosäure und Acetylchlorid, aus 1-Amino-4-methylaminoanthrachinonsulfosäure, aus 1-Amino-4-methoxyanthrachinon-7-sulfosäure, sowie aus 1-Amino-4-p-tolylaminoanthrachinonsulfosäure und Benzoylchlorid.

Kl. 22b. Nr. 223103 vom 2/4. 1908. [11/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 205097 vom 12/12. 1907; C. 1909. I. 483.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Flavopurpurin*. Die Abänderung des durch Patent 205097 geschützten Verf. zur Darst. von Flavopurpurin aus Anthraflavinsäure, bezw. Anthrachinon-2,6-disulfosäure ist dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle eines großen Überschusses der Alkalilaugen von 30—50% hier solche Mengen dieser Alkalilaugen verwendet, daß auf 1 Tl. Anthraflavinsäure, bezw. Anthrachinon-2,6-disulfosäure weniger als 20 Tle. Alkali entfallen, oder daß man die Verschmelzung mit Laugen von noch geringerer Konzentration durchführt.

Kl. 22b. Nr. 223337 vom 11/5. 1909. [18/6. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung nachchromierbarer Aurindicarbonsäuren*. Das Verf. besteht darin, daß man *Methylen-di-o-salicylsäure* oder *Methylen-di-o-kresotinsäure* bei Ggw. von Oxydationsmitteln mit solchen Phenolen mit freier p-Stellung kondensiert, welche in den o-Stellungen zum Hydroxyl eine oder zwei indifferente Gruppen enthalten, oder daß man zuerst die genannten Komponenten bei Ggw. von Oxydationsmitteln zu Leukosäuren kondensiert u. diese dann oxydiert oder die entsprechenden Hydrole mit den genannten Phenolen kondensiert und die Kondensationsprodd. oxydiert, bezw. Formaldehyd, Methylal oder Methylalkohol mit den genannten Phenolen einer gemeinsamen Oxydation unterwirft. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Verwendung von 2,6-Dichlorphenol, 2,6-Dibromphenol, 2,6-Nitromethylphenol, 2,6-Dibrom-3-methylphenol und von 2,5-Dichlorphenol.

Kl. 22b. Nr. 223462 vom 2/3. 1909. [22/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 216305 vom 22/10. 1908; C. 1909. II. 2107.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe*. Die Abänderung besteht darin, daß man anstatt Oxynaphthaldehyddisulfosäuren mit Oxycarbonsäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe zu Leukokörpern zu kondensieren und diese zu Farbstoffen zu oxydieren, hier die durch Kondensation von o- oder p-Aminobenzaldehyden oder ihren Abkömmlingen mit Oxycarbonsäuren der Benzol- oder Naphthalinreihe erhältlichen Leukokörper diazotiert und die Diazoverbb. in beliebiger Reihenfolge umkocht und oxydiert. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Verwendung von p-Aminobenzaldehyd und o-Kresotinsäure. Die Aminokörper lassen sich auch durch Reduktion der entsprechenden Nitroleukokörper darstellen.

Kl. 22b. Nr. 223463 vom 9/3. 1909. [22/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 216305 vom 22/10. 1908; früheres Zus.-Pat. 223462; vorstehend.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von nachchromierbaren Säurefarbstoffen der Triphenylmethanreihe*. In dem Hauptpatent 216305 und seinen Zusätzen 216686, 216924 und 217571 (C. 1909. II. 2107; 1910. I. 132. 312 u. 590) ist die Darst. von Diphenyl-naphthyl-, bezw. Triphenylmethanfarbstoffen beschrieben, die man dadurch erhalten kann, daß man Oxyaldehyde der verschiedensten Art mit Oxycarbonsäuren oder Phenolen zu Leukokörpern kondensiert und diese zu Farbstoffen oxydiert. Es wurde nun gefunden, daß man Farbstoffe von denselben wertvollen Eigenschaften auch dadurch erhalten kann, daß man Oxyaldehyde verwendet, welche mehr als eine Oxygruppe enthalten, von denen sich aber mindestens eine in o- oder p-Stellung zur Aldehydgruppe befindet; ebenso kann man statt der Oxycarbonsäuren Polyoxycarbonsäuren oder mehrwertige Phenole der Benzol- oder Naphthalinreihe oder ihre Derivate verwenden. Dieselben Farbstoffe kann man auch dadurch erhalten, daß man von den entsprechenden Aminobenzaldehyden ausgeht, diese mit den Phenolen etc. kondensiert, die Leukokörper diazotiert und die Diazoverbb. in beliebiger Reihenfolge umkocht und oxydiert. Durch dieses abgeänderte Verf. ist es möglich, bis zu braunen wertvollen Farbstoffen der genannten Art zu gelangen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von 2,4-Dioxybenzaldehyd und o-Kresotinsäure, sowie von Aldehydo-o-kresotinsäure und 2,4-Dioxybenzoesäure.

Kl. 22b. Nr. 223510 vom 2/6. 1908. [22/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 210019 vom 1/5. 1908; C. 1909. II. 83.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Dar-*

stellung von stickstoffhaltigen Anthrachinonderivaten. Es wurde gefunden, daß die dem Verf. des Hauptpatents zugrunde liegende Rk. in zwei Phasen verläuft, indem nämlich zunächst 1 Molekül Bernsteinsäure mit 1 Molekül des Aminoanthrachinons zusammentritt unter B. von Aminsäuren, welche noch eine intakte Carboxylgruppe, bezw. substituierte Carboxylgruppe besitzen. Diese intakte Carboxylgruppe läßt sich bei weiterer Behandlung mit dem Aminoanthrachinon ebenfalls leicht substituieren, wobei die in den Patentschriften 210019 und 212436 (C. 1909. II. 83 und 769) bereits beschriebenen Disubstitutionsprodd. entstehen. Man kann aber auch statt des gleichen Aminoanthrachinons ein anderes Aminoanthrachinon verwenden und so zu gemischten Disubstitutionsprodd. gelangen.

Kl. 22a. Nr. 223176 vom 6/2. 1909. [16/6. 1910].

Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von orange färbenden schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen*. Nach den Verff. der Patentschriften 209233 u. 209231 (C. 1909. I. 1626 u. 1627) werden gelbe bis rötlichgelbe Küpenfarbstoffe erhalten, wenn die durch Verschmelzen von 2-Methylantrachinon oder von ω -Halogen-2-methylantrachinon mit Schwefel bei unter 300° liegenden Temp. erhältlichen Rohfarbstoffe einer Behandlung mit Hypochloriten unterworfen werden. Es wurde nun gefunden, daß man zu orange färbenden Küpenfarbstoffen gelangt, wenn man auf die genannten Rohfarbstoffe vor der Hypochloritbehandlung konz. Schwefelsäure einwirken läßt.

Kl. 22e. Nr. 223544 vom 5/10. 1907. [21/6. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Tri- und Tetrabromindigo*. Es wurde gefunden, daß man Indigo in glatter Weise in Tri- und Tetrabromindigo überführen kann, wenn man die Bromierung in konz. Schwefelsäure bei mäßiger Temp. vornimmt. Statt direkt von Indigo auszugehen, kann man auch niedriger bromierten Indigo, z. B. Dibromindigo, als Ausgangsmaterial verwenden. In diesem Fall ist es nicht nötig, beim Eintragen des Indigos in die Schwefelsäure sowie beim Bromieren zu kühlen. Während die Färbungen von Tetrabromindigo gegen konz. Salpetersäure beständig sind, werden die Färbungen des Tribromindigos beim Betupfen mit diesem Reagens sofort weiß.

Kl. 22f. Nr. 223416 vom 24/4. 1909. [21/6. 1910].

August Wegelin, Akt.-Ges. für Rußfabrikation und chemische Industrie, Köln, *Verfahren zur Herstellung von Ruß durch Spalten von Kohlenwasserstoffen oder Gemischen solcher unter Druck*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die KW-stoffe dem Spaltbehälter kontinuierlich und ohne besondere Wärmezufuhr zugeführt werden und der Spaltbehälter ständig unter einem solchen Druck gehalten wird, daß die KW-stoffe schon bei ihrem Eintritt zerfallen. Ein im Spaltgefäß an der Eintrittsstelle angebrachter und durch die aufeinanderfolgenden Explosionen glühend gehaltener Metalldraht sorgt für ununterbrochene Zers. Auf diese Weise wird hoher Enddruck bei den Explosionen vermieden, ebenso der periodische Betrieb und die Abkühlung nach der jedesmaligen Explosion.

Kl. 22g. Nr. 223071 vom 25/4. 1908. [13/6. 1910].

S. Diesser, Chem. Laboratorium und Versuchsstation für Handel und Industrie, Zürich-Wollishofen, *Verfahren zur Herstellung von als Farbenbindemittel, zur Herstellung von Lacken, auch zu Isolationszwecken geeigneten Körpern aus Cellulose, Stärke oder dergl.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Fett- oder Harzsäuren mit Cellulose, Hydro-, Oxycellulose oder Stärke auf etwa 250—350° erhitzt werden und das Prod. event. vulkanisiert wird.

Kl. 22g. Nr. 223417 vom 18/6. 1907. [21/6. 1910].

Rudolf Eberhard, München, *Verfahren zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften von Wasserglas bei möglichster Beibehaltung des spezifischen Gewichts, bezw. der vorhandenen Konzentration desselben.* Dem Wasserglas werden relativ kleine Mengen gelöster Chromsäure oder chromsaurer Salze oder Chromalaune, welche mit dem Wasserglas Verbb. ergeben, die in Lsg. bleiben, allein oder in Mischung zugesetzt.

Kl. 23a. Nr. 223419 vom 24/8. 1907. [23/6. 1910].

Alfred Genthe, Frankfurt a/M., *Verfahren zum Bleichen von Ölen, Fetten, Wachsen, Harzen und deren Lösungen durch Einwirkung von kurzwelligem Licht und Sauerstoff.* Es werden die die kurzwelligen Strahlen in möglichst konz. Form ausstrahlenden Lampen, z. B. mit Uviolglashüllen versehene Quecksilberbogenlampen, in die fl. zu bleichende M. eingetaucht u. gleichzeitig in das fl. Bad der erforderliche Sauerstoff in Form von Luft so eingeführt, daß eine möglichst feine Verteilung des Sauerstoffs in der fl. M. stattfindet. In der Patentschrift ist die Bleichung von *Leinöl* ausführlicher erläutert.

Kl. 26a. Nr. 223148 vom 23/7. 1908. [15/6. 1910].

F. G. C. Rincker und **L. Wolter**, Amsterdam, *Verfahren zur Erzeugung von Gas aus Öl, Teer oder dergl.* Bei dem Verf. werden die zu vergasenden fl. Stoffe von oben auf glühende Kohle in einen Generator geleitet und das erzeugte Gas durch eigene Expansion nach einem unteren Ableitungsrohr gedrückt. Es ist dadurch gekennzeichnet, daß beim Aufhören der Gasentw. infolge sinkender Temp. Wasserdampf von oben nachgeblasen wird, zwecks Entfernung und Ausnutzung der im Generator verbleibenden Dämpfe.

Kl. 26a. Nr. 223469 vom 23/9. 1905. [22/6. 1910].

C. Otto & Comp., G. m. b. H., Dahlhausen a. Ruhr, *Verfahren bei der Abscheidung des Teers aus heißen Destillationsgasen und nachfolgender Bindung des Ammoniaks durch Einleiten der Gase in ein Säurebad.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Gase nach Verlassen des Säurebades nochmals mit dem Waschteer behandelt werden, mit oder ohne Beigabe von Gaswasser zum Teer oder von Dämpfen des Gaswassers zu den Gasen, zum Zwecke, die fixen Ammoniak-salze aus dem Teer auszuwaschen u. das Naphthalin aus den Gasen auszuscheiden.

Kl. 28a. Nr. 223377 vom 13/5. 1909. [20/6. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zum Aufhellen von Eigelb.* Das *Eigelb* hat je nach seiner Herkunft eine verschiedene Farbe, und auch das *Eigelb*, das aus Eiern derselben Geflügelrasse gewonnen wird, hat im Sommer eine dunklere, röttere Farbe als im Winter. Diese Unterschiede in der Farbe des *Eigelbes* machen sich bei manchen Verwendungsarten, wie z. B. in der Gerberei, störend bemerkbar, und es sind die stärker gefärbten Sorten wenig beliebt. Es ist bisher kein brauchbares Mittel bekannt geworden, um *Eigelb* in technisch verwertbarer Weise aufzuhellen; im besonderen sind Chlor u. schweflige S. zum Aufhellen von *Eigelb* nicht brauchbar, da bei ihrer Anwendung das *Eigelb* koaguliert und käsig ausfällt und hierdurch seine Verwertbarkeit bei seiner Hauptverwendungsart, nämlich in der Gerberei, verliert. Es wurde nun gefunden, daß sich die Salze der *hydroschwefligen S.* und der *Formaldehydsulfoxylsäure* für diesen Zweck in ausgezeichneter Weise eignen.

Kl. 29 b. Nr. 223294 vom 8/10. 1907. [18/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 211871 vom 6/11. 1906; C. 1909. II. 400.)

Pierre Follet und Godefroid Ditzler, Verviers, Belg., *Verfahren zur Herstellung von Fäden*. Man verwendet zur Herst. der *Celluloselsgg.* die durch Einw. von Ammoniak auf Kupfersalzlsgg. erhältlichen blauviolettten Krystalle. Diese Krystalle lassen sich bei der Normaltemp. von 15—20° herstellen und enthalten sämtliches Ammoniak an Metall gebunden, so daß ihre wss. Lsgg. auch bei dieser Temp. kein Ammoniak abgeben u. sich nicht zersetzen. Die so erhaltenen Kupferoxydammoniaklsgg. lösen die Cellulose viel schneller als die auf die bisher übliche Weise gewonnenen und ermöglichen bei den verschiedenen Arbeitsvorgängen (Auflösung der Cellulose und Verspinnung) ein Arbeiten bei gewöhnlicher Temp. ohne Kühlvorrichtungen. Die Celluloselsgg. können außerdem lange Zeit, u. zwar ohne Anwendung von Kälte und ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden. Sie lassen sich selbst nach mehreren Tagen ohne jede Schwierigkeit verspinnen. Die unter Zusatz von etwas Natronhydrat hergestellte Lsg. der erwähnten Krystalle ist bei einem Verhältnis von 70—80 g Krystallen auf 100 g W. gesättigt. Sie ist imstande, Cellulose rasch in etwa 2 Stdn. zu ungefähr 5% zu lösen. Eine größere Cellulosemenge benötigt für die Auflösung längere Zeit.

Kl. 30 h. Nr. 223119 vom 21/8. 1908. [15/6. 1910].

Paul Mochalle, Schmartsch b. Breslau, *Verfahren zur Herstellung von medizinischen Schwefelpräparaten*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Alkalicarbonat, Schwefel u. Zucker bei Ggw. von W. erhitzt werden. Das Präparat kann sowohl für sich als auch als Zusatz zu Seifen Verwendung finden, denn ein Vorteil des neuen Präparates liegt in seiner Verwendbarkeit für medizinische Schwefelseifen.

Kl. 39 b. Nr. 223126 vom 22/1. 1909. [16/6. 1910].

Franz Mráz, Prag, *Gunmiersatzmasse aus Leim, bezw. Gelatine, Glycerin, Kautschuk und Füllmitteln*. Um der M. eine erhöhte Festigkeit zu verleihen erfolgt ein Zusatz von Knochenmehl.

Kl. 40 a. Nr. 223295 vom 17/8. 1907. [20/6. 1910].

Imbert Process Company, Borough of Manhattan, V. St. A., *Verfahren zum Verhütten von Schwefelerzen (Zinkblende, Bleiglanz u. dgl.) durch Ausfällen des Metalls aus den in einer Schmelze gelösten Erzen mittels Eisens, Mangans o. dgl.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schmelze aus einem Gemenge von Schwefel- und Sauerstoffverb. des Metalls oder Metallgemisches besteht, welches zum Ausfällen des Zinks, Bleis u. dgl. aus den Schwefelerzen dient. Es wird dann event. von dem in dünnflüssigem Zustand erhaltenen, eine Schwefelverb. des beim Verf. verwendeten Metalles oder Metallgemisches darstellenden Rückstande, ein Teil geröstet, so daß eine Sauerstoffverbindung erhalten wird, welche mit dem nicht gerösteten Teil in geeigneten Gewichtsverhältnissen zusammengemischt, das Lösungsbad für eine neue Menge von Schwefelerzen bildet.

Kl. 40 a. Nr. 223296 vom 18/8. 1907. [20/6. 1910].

Imbert Process Company, Borough of Manhattan, V. St. A., *Verfahren zur Gewinnung von Zink durch Füllen desselben mittels Metalle aus schmelzflüssigen Lösungsbädern für das Erz, die aus einem Gemenge von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen des Füllungsmetalls oder -metallgemisches gebildet sind*. Das Zink kann auch aus einer Sauerstoffverb. dem Rotzinkerz, oder Zinkoxyd, das auch durch Rösten des Carbonats, des Zinkspats, erhalten wird, wie auch aus seiner Kieselsäureverb., dem Kieselszinkerz oder Zinksilicat, welch letzteres zumeist mit dem



Carbonat vermenget sich vorfindet, im praktischen Betrieb in rationeller Weise durch Fällen mittels Eisens sich gewinnen läßt, wenn man das Erz zuvörderst in einem Lösungsbad gemäß Pat. 223295 (vorsteh.) auflöst.

Kl. 40 c. Nr. 223152 vom 14/8. 1909. [16/6. 1910].

Béla Szilárd, Paris, *Verfahren zur Gewinnung des Quecksilbers aus seinen armen Erzen auf elektrolytischem Wege*. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die fein zerkleinerten Erze mit einer lauwarmen Mischung von calciumsulfidhaltigen Rückständen der Leblanc-Sodafabrikation mit Kochsalzlsng. mengt u. nach ungefähr zweitägiger Ruhe durch das Gemisch warme Luft durchströmen läßt, worauf die abgelassene Fl. in an sich bekannter Weise durch Strom oder mittels eingestellter Metallplatten zersetzt wird.

Kl. 42 a. Nr. 223183 vom 25/3. 1909. [16/6. 1910].

Johann Plesch, Berlin, *Colorimeter, namentlich für die Blutuntersuchung, mit einem keilförmigen Baum für die Vergleichsflüssigkeit*. Zur B. der keilförmigen Vergleichsschicht wird ein kolbenartiger Keil einer chemisch indifferenten M. (z. B. Glas) ohne jedes Bindemittel in dem Vergleichsgefäß angeordnet.

Kl. 48 a. Nr. 223017 vom 13/11. 1907. [11/6. 1910].

Alfred Levy, Paris, *Verfahren zur elektrochemischen Entfettung von Metallgegenständen in einem cyanidhaltigen Alkalisalz- oder Ätzalkalibade*. Das Verf. ist gekennzeichnet durch die Verwendung einer Anode aus Kupfer oder Messing oder einer ähnlichen kupferhaltigen Legierung u. durch die Aufrechterhaltung der Badzusammensetzung in dem Zustande, daß etwa gelöstes Anodenmetall am Nd. auf die zu entfettenden Gegenstände verhindert wird.

Kl. 53 e. Nr. 223427 vom 3/9. 1908. [21/6. 1910].

Max Töpfer, Rittergut Großzschocher b. Leipzig, *Verfahren und Vorrichtung zum Trocknen von Milch und anderen Flüssigkeiten*. Bei dem Verf. wird Milch o. dgl. in dünner Schicht auf in entgegengesetzter Richtung sich drehenden, gegen den Zutritt von Licht und Luft geschützten Walzen der Einw. eines Heizmittels (z. B. Dampf) u. eines gereinigten, trockenen, entweder erwärmten oder gekühlten, gegebenenfalls von Sauerstoff befreiten Luftstromes ausgesetzt. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß während des Trocknens eine Umwendung der Milchschicht erfolgt, so daß diese erst auf der einen und dann auf der anderen Seite erhitzt wird.

Kl. 53 e. Nr. 223428 vom 4/11. 1908. [21/6. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 223427 vom 3/9. 1908; vorstehend.)

Max Töpfer, Rittergut Großzschocher bei Leipzig, *Verfahren zum Trocknen von Milch*. Die Milch wird, wie üblich, in Rahm und Magermilch zerlegt, letztere auf die stärker erhitzte Walze in feiner Verteilung gebracht u. nahezu vollständig getrocknet. Auf die in entgegengesetzter Richtung rotierende Walze wird der Rahm in feiner Verteilung aufgegeben. Durch einen Schaber, der an derjenigen Stelle angeordnet ist, an welcher beide Trockenwalzen sich am nächsten sind, wird die nahezu trockene Magermilchschicht ungefähr in der Beschaffenheit eines Lösblattes ständig abgelöst und auf die noch feuchte Rahmschicht auf der zweiten Walze gelegt.