

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I.

Nr. 4.

27. Januar.

Apparate.

F. Hart, *Das quantitative Faltenfilter*. Der Vf. hebt die Vorzüge des Faltenfilters gegenüber dem am Trichter straff anliegenden Filter auch bei *quantitativen Arbeiten* hervor. Es kann bei allen Trichtern benutzt werden, gestattet ein rasches und sicheres Filtrieren, kann leicht doppelt genommen werden und ist besonders zu empfehlen bei Gemengen, die feinen Quarzsand enthalten, sowie bei kolloidalen Ndd., z. B. bei der Trennung von Fe und Al mit KOH. (Chem.-Ztg. **32**. 1228. 16/12. 1908.)
BLOCH.

Fritz Hanfland, *Schüttelmaschinen*. Beschreibung einiger Neuheiten an solchen. — Die Maschinen sind zu beziehen von H. HANFLAND, Berlin, Friedensstraße 108. (Chem.-Ztg. **32**. 1213. 13/12. 1908.)
BLOCH.

Gustav Müller, *Vereinfachter Ozonerzeugungsapparat*. Der Vf. hat den BERTHELOTSchen Apparat einheitlicher und kompender gestaltet, indem er den äußeren Flüssigkeitszylinder mit der Ozonröhre direkt verbunden hat, so daß diese aus drei ineinander geschmolzenen Röhren nach Art der WEINHOLDSchen Gefäße besteht, von denen die innerste und die äußerste mit der die Belegung bildenden Fl., etwa einer schwachen Salzlsg., gefüllt wird, und die mittlere der Gasraum für die Ozonierung ist. (Chem.-Ztg. **32**. 1228. 16/12. 1908.)
BLOCH.

Johannes Wetzel, *Über einen neuen Quecksilberdestillationsapparat*. Der im Original abgebildete App., dessen Handhabung angegeben ist, gestattet in verhältnismäßig kurzer Zeit zentnerweise Hg zu destillieren, in 10 Stdn. etwa 23 kg. Er ist gesetzlich geschützt und wird hergestellt durch die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N 40. (Chem.-Ztg. **32**. 1228. 16/12. 1908. Chem. Inst d. Univ. Berlin.)
BLOCH.

B. J. Caldwell und **B. Whympfer**, *Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens*. Um bei den Ablesungen größere Genauigkeit zu erzielen, haben die Vf. ein LANDOLT-LIPPICHSches Dreifelderpolarimeter nach dem von PERKIN angewendeten Kunstgriff (Einführung eines geradsichtigen Spektroskops) umgeändert. Der App. ist im Original genau beschrieben u. abgebildet; er wird von A. HILGER & CO. angefertigt. Das Polarimeterrohr ist 600 mm lang. Infolge der Zwischenschaltung des Spektroskops geht immer nur Licht von einer ganz bestimmten Wellenlänge durch den App. Als Lichtquelle dient eine sehr starke Natriumflamme, welche dadurch erhalten wird, daß das Gas durch ein Gemenge von trockener Soda und Seesand hindurchgeleitet wird, oder die Quecksilberlampe von BASTIAN; die gelbe Natriumlinie und die grüne Quecksilberlinie ermöglichen die schärfsten Einstellungen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **81**. 112—17. 11/8. 1907.)
MEISENHEIMER.

Albert P. Sy, *Apparat zum Polarisieren bei 87°*. Das Polarimeterrohr wird in ein Rohr eingelegt, welches von 87° w. W. durchflossen wird. Für die Gewinnung des letzteren wird ein einfacher App. beschrieben, welcher durch geeignete Regulierung des Gasbrenners und der Wasserzufuhr einen konstanten Wasserstrom von der gewünschten Temperatur liefert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1790—91. Nov. 1908.)
MEISENHEIMER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Victor Föschl, *Eine neue periodische Funktion des Atomgewichtes*. Die Atomgewichte der Elemente sind als Abszissen, die nach den Berechnungen von F. W. CLARKE (U. S. geolog. Survey. Bull. Nr. 78. 34; vgl. ROSENBUSCH, Elemente der Gesteinslehre 1901. 15) auf der Erde vorkommenden Massen der Elemente in Prozenten sind als Ordinaten in ein Axensystem eingetragen, und es zeigt sich deutlich, daß die auf der Erde vorhandene Masse eines Elements eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist. Weiter ist auffallend, daß sich von allen Elementen nur neun wesentlich an der Zus. der Erde beteiligen, u. daß alle diese ein niedriges Atomgewicht haben. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 707—8. [6/8.] 24/11. 1908. Graz. K. K. Handelsakademie.)
LEIMBACH.

C. S. Hudson, *Löslichkeitsbeeinflussung durch Hydratbildung in Lösung*. Nach LÖWENHERZ wird die Löslichkeit des wasserfreien Natriumsulfats bei 32° durch die Ggw. von Harnstoff verringert, die des Dekahydrats dagegen vermehrt (Ztschr. f. physik. Ch. 18. 85; C. 95. II. 987). Nach der ROTHMUNDschen Formel müßte umgekehrt die Löslichkeit des Harnstoffs in den Lsgg. des wasserfreien Salzes geringer sein als in denen des Dekahydrats. Da aber beide Lsgg. identisch sind, so liegt ein Widerspruch vor. In Übereinstimmung mit ABEGG (Ztschr. f. Elektrochem. 7. 677) kann derselbe durch Annahme einer Hydratbildung in Lösung aufgeklärt werden. Die gemessene Löslichkeit des Na_2SO_4 setzt sich aus der Konzentration des nicht hydratisierten A und des hydratisierten B zusammen, deren Verhältnis durch die aktive Masse des Wassers, bezw. durch den Dampfdruck der Lösung reguliert wird. Ist anhydrisches Salz Bodenkörper, so ist A konstant, ist Dekahydrat Bodenkörper, so ist B konstant. Auflösung von Harnstoff vermindert den Dampfdruck, also das Verhältnis $\frac{B}{A}$. Mithin wird $A + B$ durch Harnstoffzusatz vermindert, wenn Anhydrid Bodenkörper ist, u. vermehrt, wenn Dekahydrat Bodenkörper ist. Es ist also nicht notwendig, Abweichungen von der ROTHMUNDschen Formel durch die Ungültigkeit des DALTONSchen Gesetzes zu erklären. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 821—23. 18/12. [4/11.] 1908. Washington D. C.)
SACKUR.

B. O. Herzog, *Über eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und spezifischem Volumen nichtassoziierter Flüssigkeiten*. Durch Kombination einer Gleichung von AVENARIUS (Beiblätter 2. 211. [1878] u. VAN DER WAALS (Ztschr. f. physik. Ch. 13. 657; C. 94. I. 1041) erhält man zwischen der Oberflächenspannung γ und dem spezifischen Volumen v bei der gleichen Temp. die Gleichung: $\lg \gamma + \mu v = \nu$. μ und ν sind spezifische Konstanten für jeden Stoff. Die Gleichung wird für eine Reihe nichtassoziierter Fl. an dem Versuchsmaterial von RAMSAY und SHIELDS bestätigt (Ztschr. f. physik. Ch. 12. 433; C. 93. II. 703. 1043) die Konstante μ ist gegeben durch die kritische Dichte d_k nach der Gleichung $\mu = 5,28 d_k$. Auch diese Formel bestätigt sich befriedigend. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 830—31. 18/12. [26/11.] 1908. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)
SACKUR.

I. Traube, *Der Haftdruck. Beitrag zur Theorie der Lösungen.* Das osmotische und das capillare Verhalten der Lsgg. geht ausnahmslos parallel. Stoffe, wie die anorganischen Salze, welche die Oberflächenspannung von W. erhöhen, dringen im allgemeinen nicht in die Zellen ein; Stoffe, welche die *Oberflächenspannung* erniedrigen, dringen ein, und zwar um so leichter, je größer die molekulare Erniedrigung der Oberflächenspannung ist. Trennt man zwei beliebige wss. Lsgg. durch eine Membran, so haben die in der Lsg. mit geringerem Binnendruck enthaltenen Stoffe das Bestreben, in Richtung der Lsg. von größerem Binnendruck zu diosmieren. Denn Oberflächenspannung und Binnendruck gehen parallel. Da zwischen Erniedrigung der Oberflächenspannung, Adsorption u. Teilungskoeffizienten ein enger Zusammenhang besteht, ist für die Richtung und Geschwindigkeit der Osmose auch die Absorptions- u. Lösefähigkeit der Membran selbst von ausschlaggebender Bedeutung.

Den Druck, den die Summe der gel. Stoffteilchen auf das System Lsg. ausübt, mit dem der gel. Stoff am Lösungsmittel haftet, nennt der Vf. den „Haftdruck“. Der molekulare Haftdruck ist der Druck, den 1 Mol. des gel. Stoffes auf 1 l Lsg. ausübt; er ist als die molekulare Oberflächenspannungserniedrigung einer Lsg. meßbar. Der Haftdruck ist der Intensitäts-, die Teilchenzahl der Kapazitätsfaktor der Lösungsenergie. Der Vf. unterscheidet also nicht nur die Quantität der Teilchen wie VAN'T HOFF, sondern auch ihre Qualität. Für Zuckerarten, Mannit, Harnstoff, Glykokoll ist der Haftdruck nahezu gleich groß, auch für die Salze wenig verschieden. Bei wss. Lsgg. von Alkoholen, Estern und Fettsäuren aber ist die Oberflächenspannung von der des W. kolossal verschieden. Hier versagt daher die landläufige *osmotische Theorie*. Der Vf. bestimmt den molekularen Haftdruck für eine große Zahl von Körpern. Einem Hydrat kommt ein geringerer Haftdruck zu als dem freien Ion oder dem nicht hydratisierten Molekül. Die Fähigkeit der *Hydratbildung* steigt mit zunehmendem Haftdruck.

Die *Löslichkeit* eines Stoffes hängt von dem Unterschied seines Haftdruckes in der Lsg. und seinem Binnendruck ab. Haben zwei Stoffe die gleiche Löslichkeit, so verhalten sich ihre Binnendrucke wie die Haftdrucke. Vielfach nimmt man minimale Löslichkeiten an, wo solche nicht vorhanden sind. Die Oberflächenspannung des gel. reinen Stoffes bestimmt den Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Konzentration der Lsg. *Löslichkeitsbeeinflussung* und *Oberflächenspannung* hängen eng zusammen. Stoffe mit negativem Haftdruck erfahren durch solche mit positivem eine Löslichkeitserniedrigung. Befinden sich mehrere Salze in Lsg., so findet eine Verschiebung der Löslichkeit zugunsten des Salzes mit dem kleinsten Haftdruck statt. Rohrzucker mit seinem großen Haftdruck verdrängt mehr Gas als selbst Salze von zweibasischen SS. Die Ansichten des Vfs. stehen mit fast allen Experimentalarbeiten der letzten Zeit im Einklang.

Eiweiß und andere hochmolekulare *Kolloide* beeinflussen die Oberflächenspannung des W. nicht, weil ihr Haftdruck wie derjenige suspendierter Teilchen fast oder gleich Null ist. Kolloide, wie Eiweiß, bilden auch hinsichtlich des Haftdruckes eine Brücke zwischen den Lsgg. und Suspensionen. Die Reihenfolge der Anionen u. der Kationen nach ihrer Löslichkeitsbeeinflussung, ihrem Ausflockungsvermögen, ihrer Quellungsbegünstigung etc. ist dieselbe wie nach ihrem Haftdruck.

Der Vf. mißt für eine Reihe $\frac{1}{4}$ -n. Lsgg. von organischen Stoffen die capillaren Steighöhen, die Teilungskoeffizienten zwischen Bzl. u. W. und zwischen Blutkohle und W. Erst wenn der Haftdruck des Stoffes in W. unter einen gewissen Wert sinkt, findet ein Eintritt in das Bzl. statt.

Wird die Lsg. eines Stoffes in Bzl. o. dgl. mit W. geschüttelt, so findet nur dann eine Verteilung statt, wenn der Haftdruck des Stoffes in W. unter einer gewissen Grenze liegt; sonst wandert der Stoff vollständig ins W. Ist der Haftdruck

des Stoffes in W . Null, so bleibt der Stoff vollständig im Bzl. — Die Reihenfolge der Ionen für den Haftdruck und die Kompressibilität ist die gleiche. Auch die Verschiebung des Dichtemaximums für W . u. der Haftdruck gehen parallel, ebenso Haftdruck und plasmolytisches Vermögen. Von Stoffen mit gleichem K_p . muß der Dampfdruck um so geringer sein, je größer der Haftdruck ist. Es geht die molekulare Dampfdruckverminderung dem molekularen Haftdruck parallel. Ähnliches gilt für Haftdruck und Gefrierpunkterniedrigung und innere Reibung, nur daß der Wasserstoff in beiden Fällen eine Ausnahmestellung einnimmt.

Mit wenigen Ausnahmen ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Anionen um so größer, je größer der Haftdruck der Wasserstoffverb. ist, u. die Geschwindigkeit der Kationen um so größer, je kleiner der Haftdruck der betreffenden Salze ist. Je größer der Haftdruck der Anionen ist, um so größer ist im allgemeinen die Zersetzungsspannung. Die künftige *Theorie der galvanischen Ketten* wird weder den Begriff des osmotischen Druckes, noch den der elektrolytischen Lösungstension kennen, sondern den Binnendruck der Elektrodenelemente und den Haftdruck der Elektrolyte in die Gleichungen einzuführen haben. Die *spezifische Wärme* der in W . gel. Substanzen nimmt in der Reihe der Anionen mit zunehmendem Haftdruck zu, in der Reihe der Kationen ist das Umgekehrte der Fall. Die Größe der *Neutralisationswärme* hängt nicht nur vom Ionisationsgrad, sondern auch von der Differenz der Haftdrucke der betreffenden Elektrolyte ab. Wenn Essig- und Salzsäure fast die gleiche Neutralisationswärme haben, so liegt das daran, daß bei Essigsäure die Ionisationsarbeit etwa gleich der Haftarbeit ist.

Je stärker ein Stoff oder seine Ionen am Lösungsmittel haften, um so größer ist im allgemeinen der *Ionisationsgrad*. Auch die Drehung der Polarisationssebene, die Lichtabsorption, die Reaktionsbeschleunigung sind mit dem Haftdruck eng verknüpft. Das Prod. aus Kovolumen u. Haftdruck muß der absol. Temp. proportional sein; es ist $= RT \cdot \text{Molekularvolumen}$, molekulares Lösungsvolumen u. Haftdruck gehen einander parallel. Und zwar sind erstere beide Größen für Stoffe, die die Oberflächenspannung des W . erniedrigen, der Quadratwurzel des Haftdruckes angenähert proportional, ebenso die *Molekularrefraktionen* von Stoffen mit geringerem Haftdruck; das Gleiche gilt von der Summe der Valenzen. Der Haftdruck ist in erster Linie elektrischen Ursprunges.

Da die osmotische Energie nicht nur durch die Teilchenzahl, sondern auch durch den Haftdruck vermehrt werden kann, leidet die *elektrolytische Dissoziations-theorie* an einem Fundamentalirrtum, wenn sie den Haftdruck vernachlässigt. Die Grundlagen der Theorie sind unhaltbar, wie Vf. ausführlich darlegt. Die Größe des Haftdruckes ist in erster Linie entscheidend für das Ionisationsvermögen und den Ionisationsgrad. (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 6. 880—930. 30/11. [6/11.*] 1908; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 86—94. 23/1. 1909. [10/6.* 1908]. Charlottenburg. Techn. Hochsch.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Kurt Arndt, *Die Messung der Zähigkeit*. In der durch zahlreiche Abbildungen erläuterten Abhandlung werden die Begriffe „Reibungskoeffizient“ und „Zähigkeit“ definiert, die wichtigsten App. und Methoden zur Best. der Zähigkeit von Fll. beschrieben, eine Reihe einschlägiger Experimentalunterss. besprochen und die Werte der Reibungskoeffizienten für einige wichtige Fll. tabellarisch zusammengestellt. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde 3. 473—81. 15/10. 500—6. 1/11. 521—27. 15/11. 549—53. 1/12. 1908.)

HENLE.

Theodor Lohnstein, *Kritisches über das sogenannte Gesetz von Tate*. Vf. glaubt berechtigt zu sein, in den Messungen von MORGAN und STEVENSON (Ztschr. f. physik. Ch. 63. 151; C. 1908. I. 1757) eine Bestätigung nicht des sogenannten TATESchen Gesetzes zu erblicken, wonach G , das *Gewicht des fallenden Tropfens*,

= $K \cdot 2r\pi \times$ Kapillaritätskonstante α , sondern der von ihm (Ann. der Physik. [4] 20. 237; 22. 767) entwickelten Theorie des Tropfenabfalles, wonach das Gewicht G eines sich unendlich langsam an einem kreisförmigen Rohre vom Durchmesser $2r$ sich bildenden und dann abfallenden Tropfens = $2r\pi \cdot \alpha \cdot f\left(\frac{r}{a}\right)$. Daß der Faktor $f\left(\frac{r}{a}\right)$ (Ableitung l. c.) von TATE übersehen wurde, liegt daran, daß sein Wert in dem für die Praxis vorwiegend in Betracht kommenden Wertbereich des Verhältnisses $\frac{r}{a}$ d. h. in dem Intervall 0,3—2,0 nur zwischen 0,6 u. 0,7 schwankt. In der Gegend von $\frac{r}{a} = 1,1$ aber hat f ein Minimum, in dessen Umgebung die Schwankungen darum besonders klein sind. Der Hauptgrund, aus dem MORGAN und seine Schüler für das TATESche Gesetz eintreten, ist der, daß für die damit gewonnenen Werte der Capillaritätskonstante das EÖTVOS-RAMSAYSche Temperaturgesetz besser stimmt. Das kann aber in Anbetracht des empirischen Charakters der EÖTVOSschen Beziehung nicht ausschlaggebend sein. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 686—92. [Sept.] 24/11. 1908. Berlin.)
LEIMBACH.

H. Bechhold, *Ultrafiltration*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 64. 328; C. 1908. II. 1556.) Vf. betont gegenüber DUCLAUX (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3. 126; C. 1908. II. 1556), daß die Methode des Vfs. wesentlich verschieden von der der anderen Autoren ist und zu wesentlich neuen Resultaten führte, und berichtigt verschiedene Bemerkungen von DUCLAUX über das Verf. des Vfs. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3. 226—28. Nov. 1908.)
GROSCHUFF.

H. Freundlich, *Über den Begriff der Adsorption*. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 61. 249; C. 1908. I. 193.) Die von ROBERTSON (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3. 49; C. 1908. II. 1558) aufgeführten Kriterien der Adsorption lassen sich zwar alle mit der Annahme vereinigen, daß das Adsorptionsgleichgewicht ein chemisches Gleichgewicht ist; die Gestalt der Adsorptionsisotherme läßt sich aber weder ohne Einführung neuer Annahmen über die aktive M. erklären, noch gar aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten. Daher beweist selbst der Nachweis des Einflusses von Verunreinigungen auf das *Adsorptionsvermögen der Kohle* (cf. GLASSNER u. SUIDA, LIEBIGs Ann. 357. 95; 361. 353; C. 1907. II. 1995; 1908. I. 549) nicht die chemische Natur der Adsorption. Auch erscheint merkwürdig, daß sich chemisch verschiedene Stoffe bezüglich der Adsorption so völlig gleich verhalten können. Viel zweckmäßiger ist es nach Vf., die *Adsorption als Oberflächenverdichtung* aufzufassen. Wenn auch der quantitativen Durchführung sich vorerst noch Schwierigkeiten sowohl theoretischer als auch experimenteller Art entgegenstellen, ergeben sich doch qualitativ alle Eigentümlichkeiten der Adsorptionsisotherme (Form derselben, gebrochene Potenz in der Adsorptionsgleichung) als Folgerungen dieser Auffassung, und es besteht ein ausgezeichneter Parallelismus zwischen der Adsorption in verd. Gasen und Lsgg. und der Änderung der Grenzflächenspannung mit der Konzentration im gleichen Konzentrationsgebiet. Das *Verhalten der Platinmetalle gegenüber Gasen* weicht so vollständig von anderen Adsorptionserscheinungen (auch von den bei der Kohle) ab, daß dieses nur ein Beweis für die chemische Natur der Vorgänge bei den Platinmetallen und nicht für die der Adsorption ist. Durch Diskussion der Verss. anderer (besonders LEWIS, Philos. Magazine [6] 15. 499; C. 1908. I. 1660; ROHDE, Ann. der Physik [4] 19. 935; C. 1906. I. 1519) sucht Vf. noch weitere Bedenken gegen die Verdichtungstheorie zu entkräften und die Vorteile derselben hervorzuheben.

Die Verdichtung muß aus thermodynamischen Gründen vorhanden sein, und es fragt sich nur, ob die beobachtete Adsorption nach ihrer Größenordnung und Gesetzmäßigkeit der auf Grund der Theorie der Fl. geforderten Verdichtung entspricht. In vielen Fällen sind jedenfalls auch noch chemische Vorgänge (z. B. Aufnahme von Jod durch Stärke) zu berücksichtigen. Bei Elektrolytsgg. und bei Grenzflächen, die der Sitz merkbarer Potentialdifferenzen sind, können elektrische Momente Verdichtungen veranlassen (cf. PALMAER, Ztschr. f. physik. Ch. 28. 257; C. 99. I. 809). Man kann die Theorie in sehr verschiedener Gestalt durchführen. Fußt man auf der Grenzflächenspannung, so hat man den Vorteil, mit einer unmittelbar experimentell zugänglichen Größe zu rechnen. Die von LAGERGREN (Bigh. t. K. Svenska Ak. Hand. 24. 2. Nr. 4 und 5 [1899]; am festen Adsorbens verdichtete Fl., in welche der gel. Stoff mehr oder minder reichlich hineingeht), und von L. und P. WÖHLER und PLÜDDEMANN (Ztschr. f. physik. Ch. 62. 670; C. 1908. II. 645) ausgesprochenen Anschauungen unterscheiden sich davon nicht grundsätzlich. Da die Oberflächenspannung von der Natur beider Phasen abhängt, ist auch die Natur des festen Adsorbens von Einfluß auf die Adsorption. Die Theorie der Lsg. des adsorbierten Stoffes im Adsorbens ist unzweckmäßig, da die Erklärung des gebrochenen Exponenten der Adsorptionsgleichung durch Dissoziation des gel. Stoffes Schwierigkeiten bereitet. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3. 212—20. Nov. 1908.)

GROSCHUFF.

Karl Landsteiner, *Bemerkungen zu dem Aufsätze von Robertson über die Theorie der Adsorption.* (Cf. Vf., Ztschr. f. physik. Ch. 51. 741; C. 1905. I. 1580; Vf. u. UHLBZ, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 40. I. Abt. 265; C. 1908. I. 1175; DAUTWITZ und Vf., Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 9. 431; C. 1907. II. 1000; Vf. u. RAUBITSCHKE, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. 45. I. Abt. 660; C. 1908. I. 1191.) Vf. betont gegenüber ROBERTSON (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 49; C. 1908. II. 1558) die *Verwendbarkeit der Adsorptionshypothese für immun chemische Probleme* und gibt eine zusammenfassende Darst. der Frage. Eine brauchbare Anwendung des Massenwirkungsgesetzes ist dagegen noch nicht gefunden. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 221—24. November. 1908.)

GROSCHUFF.

W. M. Bayliss, *Über die Adsorption und ihre Beziehungen zur Enzymwirkung.* Vf. erklärt gegenüber ROBERTSON (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 49; C. 1908. II. 1558) ausdrücklich, daß nur die Verb. zwischen Enzym und Substrat, die gewöhnlich als die notwendige Vorstufe der eigentlichen chemischen Tätigkeit des Enzyms betrachtet wird, den Adsorptionsgesetzen gehorche (cf. Vf., The Nature of Enzym-action, London LONGMANS 1908, S. 59), und nicht die übrigen Enzymwrgg. — Auf Grund der Ansicht von ROBERTSON bleibt unerklärbar, daß die Adsorption nicht dem Gesetz der konstanten Verbindungsverhältnisse folgt (vergl. B. von Äthylacetat einerseits und der Adsorptionsverb. von Arsensulfid und Ferrihydroxyd andererseits), und der Gegensatz zwischen Adsorption und chemischer Verb. (vergl. die blaue Adsorptionsverb. von Aluminiumhydroxyd mit der blauen kolloiden S. des Kongorots und das rote Salz, das daraus beim Kochen in W. entsteht). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 224—26. November. 1908.)

GROSCHUFF.

A. Dumanski, *Über die Diffusion im kolloiden Medium.* (Cf. Ztschr. f. physik. Ch. 60. 553; C. 1907. II. 1725; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. Suppl. Heft 1. 18. [1907].) Bei den Diffusionsprozessen haben wir eine analoge Erscheinung wie bei der Elektrolyse. Wenn den sich bewegenden Molen (Ionen) kolloide Teilchen in den Weg treten, muß die Diffusionsgeschwindigkeit geändert werden. Da die kolloiden Teilchen relativ groß sind, so vergrößern sie nicht nennenswert die

innere Reibung für die bewegten Mole (Ionen); sie verkleinern nur den Querschnitt, durch welchen die Diffusion erfolgt, durch die Größe ihrer Querschnitte. Vf. gibt Berechnungen an den Verss. von BECHHOLD u. ZIEGLER (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 105; C. 1906. II. 656), welche zeigen sollen, daß die Tatsachen der Annahme einer sehr langsamen Diffusion in den kolloiden Teilchen nicht widersprechen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 210—12. Nov. 1908.) GROSCHUFF.

H. F. Haworth, *Die elektrischen Eigenschaften von Porzellan mit besonderer Berücksichtigung der Dielektrizitätsverluste*. Es werden die Kapazität und die Leitfähigkeit des Porzellans und ihre Veränderungen mit Rücksicht auf Potential, Temp. und Zeit bestimmt und die Dielektrizitätsverluste gemessen mit der Kontaktmethode bei variabler Frequenz und konstantem Potential, mit der thermoelektrischen Methode bei konstanter Frequenz und variablem Potential und umgekehrt.

Ein Porzellankondensator lädt sich vergleichsweise langsam. Das ist der Dielektrizitätskonstante zuzuschreiben, welche bei Wechselstrom kleiner (7,18 bei 14,3°) als bei Gleichstrom (8 bei 14,3°) gemessen wird. Für Spannungen bis zu 1200 Volt war die Ladung direkt proportional der Spannung, wenn die Potentialänderungen langsam genug erfolgten. Bei raschen Potentialänderungen wurde ein gewisser Dielektrizitätsverlust beobachtet. Die Dielektrizitätskonstante, nach einer Minute Elektrisierung gemessen (bei 20° 8,95), variiert mit der Temp. nach folgenden Gesetzen: Zwischen 0 und 30°: $C_t = C_0 (1 + 0,00223 t + 0,0005 t^2)$, zwischen 31 und 100°: $C_{t_1} = C_{t_2} \cdot e^{0,0264 (t_1 - t_2)}$. Die Leitfähigkeit des Porzellans wechselt mit der angewandten Spannung und der Zeit. Das Dielektrikum wird polarisiert, wenn ein Potentialunterschied darauf wirkt. Die Leitfähigkeit des Porzellans, nach einer Minute Elektrisierung gemessen, wächst mit der Temp. nach folgendem Gesetz: $\gamma_{t_1} = \gamma_{t_2} \cdot e^{0,090837 (t_1 - t_2)}$. Die spez. Leitfähigkeit bei 20° ist $0,2624 \times 10^{-13}$ mhos pro ccm. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 221—42. 7/5. [11/9.] 1908. Zürich. Physikal. Inst. des Eidgenöss. Polytechnikums. London. City and Guilds Central Techn. Coll.) LEIMBACH.

Wilhelm Westphal, *Potentialmessungen im dunklen Kathodenraum glühender Oxydkathoden*. Nach der Theorie von J. J. THOMSON ist der dunkle Kathodenraum ein Verarmungsbereich an negativen Ladungen, hervorgerufen durch die verschiedene Geschwindigkeit der positiven Ionen und der freien negativen Elektronen. Demnach müßte sich diese Verarmung durch Hineinschaffung negativer Elektronen vermindern lassen. Nach der POISSONSchen Gleichung müßte dann bei zunehmender Neutralisation der positiven Ladungen der Potentialverlauf im Kathodenraum gradlinig werden. Zur Prüfung dieser Theorie wurden elektrisch erhitze Oxydkathoden benutzt, die nach WEHNELT leicht negative Elektronen aussenden. Die Versuche wurden sowohl nach einer elektrischen Sondenmethode nach HITTORF (Ann. der Physik [3] 7. 553) wie nach einer photographischen Methode ausgeführt, bei der die Kurvenform des im homogenen Magnetfelde abgelenkten Kathodenstrahlbündels bestimmt wurde. Beide Methoden ergaben übereinstimmend die Richtigkeit der THOMSONSchen Theorie und die Gültigkeit der POISSONSchen Gleichung für ionisierte Gase. (Ann. der Physik [4] 27. 571—88. 10/11. [27/7.] 1908. Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Richard Thöldte, *Die Ursache der Leitfähigkeit eines Kohärrers infolge mechanischer Erschütterungen*. Der Vf. resumiert etwa folgendermaßen: Wird die Leitfähigkeit eines Kohärrers durch eine Erschütterung hervorgerufen, so vollzieht sich dieselbe in der Weise, daß durch die entstehenden Schwingungen einzelne Mole-

küle einander mechanisch so weit genähert werden, daß eine elektrische Ausgleichung an den Kohärierenden eine *Verkohlung* des Zwischenmediums (ganz wenig fettes oder ätherisches Öl, Wachs oder dergl.) herbeiführen kann. Bei der mkr. Unters. zeigt sich stets am negativen Pol ein schwarzer Fleck (Kohle), während die Anode frei bleibt. Die zunächst nur an einzelnen Punkten herbeigeführte Leitfähigkeit kann durch Erschüttern verloren gehen, aber durch fortgesetzte Verss. kann die Verkohlung so stark werden, daß sich eine dauernde Leitfähigkeit einstellt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 845—53. 15/11. [Sept.] 1908. Dessau.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Alfred Benrath, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Salzen und Salzgemischen*. Aus Verss. mit Silber-, Kalium- u. Natriumnitrat ist zu folgern, daß die *Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit* von Salzen beim Übergang aus dem kristallisierten in den fl. Zustand einen sehr großen Diskontinuitätsprung macht, und daß die Leitfähigkeit eines Mischkristalles von Salzen, soweit die Erfahrung reicht, größer ist als die aus dem Leitvermögen der Komponenten berechnete, daß sich also auch in dieser Beziehung Leiter zweiter Klasse umgekehrt wie Leiter erster Klasse verhalten. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 693—706. 24/11. [4/8.] 1908. Göttingen. Inst. für physikal. Chemie.)

LEMBACH.

G. Bruni und C. Sandonnini, *Vergleichende Untersuchungen über Salzbildung und über die Basizität der Säuren vom physikochemischen Standpunkte*. 3. Mitteilung. BRUNI hatte die Beziehung abgeleitet (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 729; C. 1908. II. 1710), daß bei der allmählichen Neutralisation einer schwachen S. durch eine starke Base die *Leitfähigkeit* durch ein Minimum geht, wenn die freie S. ein kleineres Leitvermögen besitzt als das neutrale Salz. Diese Forderung der Theorie war in der früheren Mitteilung nicht vollständig bestätigt worden, weil das Minimum in den konz. Lsgg. von Ameisen- und Essigsäure zu nahe auf der Säureseite lag, als daß es nach den älteren Versuchsbedingungen hätte aufgefunden werden können. Durch neue sorgfältige Verss. wird nunmehr diese Lücke in Übereinstimmung mit der Theorie ausgefüllt, ebenso durch Verss. mit *p-Nitrophenol*, das eine noch schwächere S. als Essigsäure ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 823 bis 825. 18/12. [20/11.] 1908. Padua. Inst. f. allgem. Chemie d. Univ.) SACKUR.

T. H. Laby, *Die Übersättigung und Kernverdichtung gewisser organischer Dämpfe*. Gegenstand vorliegender nur im Auszug mitgeteilten Unters. ist die B. von Tropfen, welche beobachtet wird, wenn staubfreie, mit einem organischen Dampf gesättigte Luft durch adiabatische Ausdehnung abgekühlt wird. Es wurde für fünf Ester, sechs Säuren (Ameisen- bis Isovaleriansäure) und Isoamylalkohol die geringste Ausdehnung bestimmt, welche in mit dem organischen Dampf gesättigter und durch Röntgenstrahlen ionisierter Luft Verdichtung verursacht. Bei der Essigsäure bedurfte es einer größeren Expansion für schwache als für stärkere Röntgenstrahlen. Die Übersättigung, welche am Ende der zur Nebelbildung genügenden Expansion vorhanden war, ist berechnet worden für die genannten Stoffe und noch für 4 Alkohole und Chlf. nach Verss. von PRZIBRAM. Die SS. ergaben den höchsten, die Alkohole den niedersten Wert für die Übersättigung. Die untersuchten Isomeren haben mit einer Ausnahme denselben Wert für die Übersättigung. Vom Äthyl- zum Isoamylalkohol wird die Addition der CH_3 -Gruppe von einer ziemlich regelmässigen Abnahme in dem Grad der Übersättigung bei der Verdichtung begleitet. Für Essigsäure, Propion-, n-Butter- u. Isobuttersäure, sowie für Methylalkohol zeigt sich eine sehr nahe Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten der Übersättigung. Bei der Ameisen-, Essig- und Buttersäure ist eine bemerkbar größere Expansion zur Kondensation nötig,

wenn natürliche Kerne, als wenn durch Röntgenstrahlen entstandene ionische Kerne in Betracht kommen. Außer bei dem tertiären Amylalkohol wuchs mit der Ausdehnung auch gleichmäßig die Zahl der Tropfen. Äthylacetat, Methylbutyrat, Propylacetat, Essigsäure und Isoamylalkohol verdichten sich schneller um den positiven als um den negativen Kern. Nur bei W. liegen die Verhältnisse umgekehrt. Treibt man Luft durch Methyl-, Äthyl- und Isoamylalkohol, Äthylacetat, Propylacetat, Methylbutyrat, Chlf. und Äthyljodid, so werden sie negativ elektrisch in Übereinstimmung mit THOMSONS Doppelschichttheorie der relativen Wirksamkeit ionischer Kerne. Ihr entgegen war Essigsäure unter den angegebenen Bedingungen positiv elektrisch. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 219—20. 27/8. [10/4.] 1908.)

LEIMBACH.

Karl Scheel und Wilhelm Heuse, *Über scheinbare Abweichungen vom Mariotteschen Gesetz und deren Einfluß auf die Messung kleiner Drucke*. Mehrfach ist früher beobachtet worden, daß weit verd. Luft (2,5 mm Druck) im MAC LEOD-Manometer dem Druckgesetz nicht gehorcht. (Z. B. BALY u. RAMSAY 1894, die die Abnormität durch Oberflächeneinflüsse erklärten.) LORD RAYLEIGH, der 1901 mit weiten Gefäßen arbeitet, fand keine Anomalie, ähnlich HERING (Ann. der Physik [4] 21. 319; C. 1907. I. 201). Die Vf., die die Verhältnisse klären wollen, arbeiten mit RAYLEIGHschen Manometern (Genauigkeit 0,001 mm) u. Kompressionsapparaten (Kugeln oder Zylindern) von 100—400 ccm; ein weiteres zylindrisches Gefäß von ca. 100 ccm kann zur Vergrößerung der schädlichen Glasoberfläche mit Glaswolle gefüllt werden. Die Nulllage des Manometers wird dadurch gefunden, daß die mit dem Kompressionsapp. verbundene Kammer mit Holzkohle — fl. Luft scharf evakuiert wird, während die andere auf einem konstanten, niedrigen Druck bleibt. Ohne Glaswolle gilt das Druckgesetz zwischen 0,7 und 0,07 mm streng, mit Glaswolle, wenn das damit gefüllte Gefäß durch Anschließen an ein P_2O_5 -Gefäß allmählich scharf ausgetrocknet wird. Der Zutritt von geringen Wasserdampfmenge macht das Gesetz sofort wieder (scheinbar) ungültig. Die Ursache der Ungültigkeit ist also das Vorhandensein einer Wasserhaut im Kompressionsgefäß. Ein MAC LEOD-Manometer aus Thüringer Glas zeigt die Anomalie, wenn es nicht scharf mit P_2O_5 bei niedrigem Druck getrocknet ist; dazu muß es längere Zeit in Verb. mit dem Trockenrohr stehen. Evakuieren mit einer schnell wirkenden Pumpe unter Verb. mit einem Trockenrohr genügt nicht. Die Fehler steigen mit der Kompression der Luft bei der Messung. Unter 0,01 mm ist das RAYLEIGHsche Manometer nicht mehr genau genug für entscheidende Messungen. (Physikal. Ztschr. 9. 784—88; Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 785—93. 1/11. [27/7. 23/9.*] 1908. Charlottenburg-Köln.)

W. A. ROTHE-Greifswald.

Heinrich Eger, *Untersuchungen über das Durchströmen von Gasen durch Capillaren bei niederen Drucken*. GRAHAM u. O. E. MEYER haben bewiesen, daß der Reibungskoeffizient von Gasen vom Drucke und der Dichte nahezu unabhängig ist. Der Vf. untersucht die Gültigkeit dieses Gesetzes für sehr geringe Drucke u. verschiedenen Formen und Dimensionen von Capillarröhren. Zwei große Ballons wurden bis zu verschiedenen sehr geringen Drucken evakuiert. Dann erlaubte man dem Drucke sich durch die Capillare hindurch eine bestimmte Zeitlang auszugleichen und maß wiederum die Druckdifferenz. Nach der POISEULLESchen Gleichung konnte nunmehr der Koeffizient der inneren Reibung ausgerechnet werden. Es ergab sich, daß derselbe bei verschiedenen weiten Röhren und verschiedenen Temp. bei abnehmendem Drucke dem Nullwert zustrebt. Je enger der Durchmesser der Röhre ist, um so flacher verläuft diese Kurve. Eine gleiche Verflachung beobachtet man bei abnehmender Temp. Auch bei niederen Drucken ist

das Material der Capillarwand, also die äußere Reibung, ohne Einfluß auf die Strömungsgeschwindigkeit, dagegen kann man aus dem Vergleich zwischen Luft und Wasserstoff schließen, daß die Natur des Gases bei den Abweichungen des Reibungskoeffizienten von seinem Normalwerte eine Rolle spielt. (Ann. der Physik [4] 27. 819—43. 26/11. [18/9.] 1908. Physik. Inst. d. Univ. Würzburg.) SACKUR.

Erich Marx, *Einfluß der Röntgenstrahlen auf das Einsetzen der Glimmentladung*. Wird eine Platinelektrode in negativem Zustand durch ein geerdetes Al-Fenster von Röntgenstrahlen getroffen, so wird die Entladung um etwa 40% erleichtert. Ist die Pt-Elektrode dagegen positiv, so wird die Entladung erschwert. Auf die Diskussion, die sich an diesen Vers. anschloß, kann hier nicht eingegangen werden. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 627—29; Physikal. Ztschr. 9. 731—36; Ann. der Physik [4] 28. 153—74. 1/11. [21/9.*] 1908.) BUGGE.

G. W. C. Kaye, *Die Emission und Durchdringungsfähigkeit der Röntgenstrahlen*. Die Antikathode einer Röntgenstrahlenröhre bestand aus mehreren Elementen, die auf einem kleinen, beweglichen Schlitten so befestigt waren, daß mit Hilfe eines außen angebrachten Magneten jedes dieser Elemente in den Bereich des Kathodenstrahlenbündels gebracht werden konnte. Die Intensität der aus einem Al-Fensterchen austretenden Röntgenstrahlen wurde gemessen und die Einw. auf verschiedene Metallschirme untersucht.

Von den zahlreichen Resultaten seien folgende hervorgehoben: Die Intensitäten der Strahlen sind, ohne Anwendung eines Schirmes, den *At.-Geww.* der Antikathodenmetalle nicht proportional, sondern entsprechen einer Gruppierung der *Metalle*, wie sie von BARCLA und SADLER aus Betrachtungen über sekundäre Röntgenstrahlen gefunden wurde. — Wendet man einen Metallschirm an, so findet, wenn Schirm und Strahlungsquelle aus gleichem Metall oder aus solchen Metallen, deren *At.-Geww.* nahe beisammen liegen, bestehen, selektiver Durchgang der Strahlen statt, derart, daß die vom Metall ausgehende Strahlung vermehrt wird, je nach den Strahlungen von anderen Antikathoden. Am deutlichsten tritt dies hier hervor bei den Metallen der Cr-Zn-Gruppe, am wenigsten beim *Aluminium*, weshalb das letztere sich am besten für Schirme zu Messungen von Strahlungsintensitäten eignet. Allgemein ist die Strahlung, für welche ein Metall besonders durchlässig ist, um so schwächer, je niedriger das *At.-Gew.* ist. Bei Anwendung von Al-Schirmen von wachsender Dicke erreichen die Intensitäten schließlich ganz bestimmte Endwerte. Trägt man diese mitsamt den *At.-Geww.* der zugehörigen Strahlungsquellen in ein Koordinatensystem ein, so erhält man eine annähernd gerade Linie. — Der Vf. geht in diesem Zusammenhang auf die Frage nach dem *At.-Gew. des Nickels* ein und gibt eine Erklärung, die den anormalen Erscheinungen bei der Sekundärstrahlung von diesem Element Rechnung trägt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 337—38. 9/11. [25/6.*] 1908. Cambridge. Trinity Coll.) BUGGE.

Alexander Goldmann, *Lichtelektrische Untersuchungen an Farbstoffzellen*. NICHOLS und MERRIT haben gefunden, daß Farbstofflsgg. während der Fluorescenz eine Abnahme des elektrischen Widerstandes erleiden (Phys. Review 19. 415), während ähnliche Verss. von REGNER ergebnislos verlaufen sind (Dissertation, Greifswald 1904). Die Verss. des Vfs. zeigen, daß die Leitfähigkeitszunahme bei der Bestrahlung alkoh. *Eosinlsgg.* nur eine scheinbare ist, die durch die Mitbestrahlung einer an die Kathode grenzenden capillaren Schicht des Farbstoffes hervorgerufen u. auf eine durch die Bestrahlung bedingte elektromotorische Kraft zurückzuführen ist. Die Stärke des lichtelektrischen Stromes ist der Lichtstärke und der Belichtungsfläche proportional u. in weiten Grenzen von der Größe des Stromkreiswider-

standes unabhängig. Zur Untera. gelangten Lsgg. von *Eosin*, *Uranin*, *Fluorescein*, *Cyanin*, *Malachitgrün* und *Rhodanin*. Stets werden von der bestrahlten Schicht negative Ladungen in die Lsgg. hinein und positive Ladungen an die Elektrode getrieben. Die wirksamen Wellenlängen fallen vollständig in das Gebiet der maximalen Absorption, ein Zusammenhang mit der Fluorescenz scheint nicht zu bestehen. Ist der Stromkreis nicht geschlossen, so tritt eine elektrometrisch nachweisbare Aufladung ein, die bis zu einem bestimmten von der Lichtstärke unabhängigen Grenzwert ansteigt. Das absorbierte Licht bewirkt also offenbar eine Trennung der positiv zurückbleibenden Molekel von den freien negativen Ladungen. Die Unabhängigkeit von der Lichtstärke stimmt mit dem Befund von LENARD überein (Ann. der Physik [4] 8. 166), daß die Geschwindigkeit der beim Photoeffekt abgeschleuderten Elektronen nur durch die Qualität des erregenden Lichtes bedingt ist.

Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung kann im Referat nicht eingegangen werden. Die Resultate widerlegen die Anschauung von WILDERMANN, daß die bei einer photochemischen Rk. geleistete Arbeit der Lichtintensität proportional ist (Ztschr. f. physik. Ch. 60. 70; C. 1907. II. 1675) und bestätigen den Befund von LUTHER u. WEIGERT (Ztschr. f. physik. Ch. 53. 405; C. 1905. II. 1635), nach welchem nur die Geschwindigkeit der Photoreaktion von der Lichtintensität bedingt ist. (Ann. der Physik [4] 27. 449—536. 10/11. [17/8.] 1908. Leipzig. Phys. Inst. d. Univ.) SACKUR.

V. F. Hess, *Über eine allgemeine Beziehung zwischen Volumenkontraktion und den drei üblichen Formen des Refraktionsvermögens bei Flüssigkeitsgemischen*. Unter der *Refraktionskonstante* versteht man diejenige Funktion des Brechungsexponenten n der D., die sich bei Variation der letzteren durch Druck u. Temp. nicht ändert. Für diese Konstante sind bisher eine Reihe von Formeln vorgeschlagen worden. Der Vf. macht die Annahme, daß beim Vermischen von verschiedenen Fl. die sogenannte „Kontraktion des Refraktionsvermögens“ der Volumen Kontraktion c bei der Mischung proportional ist. Unter Kontraktion des Refraktionsvermögens ist der Ausdruck: $\frac{R-R_0}{R}$ zu verstehen, wenn $R = R_1 + (R_2 - R_1) \frac{v_2}{v_1 + v_2}$ ist.

Diese Gleichung: $\frac{R-R_0}{R} = q_1 \cdot c$ wird an der Hand der in der Literatur vorliegenden Messungen für eine große Zahl von Flüssigkeitsgemischen gut bestätigt, und zwar für alle gebräuchlichen Formen des Refraktionsgesetzes. Die Gleichung gilt nahezu unabhängig von der Temp. und der Wellenlänge des Lichts. Ihr Sinn ist, daß der Lichtstrahl je nach der bei der Mischung eintretenden Kontraktion oder Dilatation eine positive oder negative Verzögerung gegen die ursprüngliche Durchlaufzeit der ungemischten Fl. erleidet. (Ann. der Physik [4] 27. 589—625. 10/11. [1/8.] 1908. 2. Physik. Inst. der Univ. Wien.) SACKUR.

Frederick H. Getman und F. B. Wilson, *Eine Untersuchung der Brechungsindizes einiger Lösungen*. JONES und GETMAN (Amer. Chem. Journ. 31. 303; C. 1904. I. 1543) haben gefunden, daß der Brechungsindex der von ihnen untersuchten Salzlsgg. eine lineare Funktion der Konzentration ist. Anstatt nun die Änderung des Brechungsindex mit der Konzentrationsänderung der Lsg. zu verfolgen, haben Vf. das spezifische Brechungsvermögen nach GLADSTONE u. DALE $\frac{n-1}{D} = R$ mit den entsprechenden Konzentrationen in wss. Lsg. verglichen u.

können die von ihnen untersuchten Substanzen danach einteilen in solche, bei denen die experimentell für verschiedene Konzentrationen bestimmte spezifische

Drehung auf der Geraden liegt, die im Koordinatensystem das spezifische Brechungsvermögen des reinen Lösungsmittels und des reinen, gelösten Stoffes verbindet, und solche, bei denen dies nicht der Fall ist. Das spezifische Brechungsvermögen der reinen, gelösten Stoffe wurde aus den Brechungsäquivalenten der Elemente berechnet. Die Moleküle der zur ersten Gruppe gehörenden Stoffe sind alle wasserfrei: *Natriumchlorid*, *Natriumnitrat*, *Kaliumchlorid*, *-jodid*, *-bromid*, *Kaliumnitrat*, *chlorsaures Kali*, *Kaliumchromat*, *Zinkchlorid*, *Cadmiumjodid*, *Salzsäure*, *Salpetersäure*, *Schwefelsäure*, *Essigsäure*, *n-Buttersäure*, *Methylalkohol*, *Äthylalkohol*, *Glycerin*, *Rohrzucker*. Die Stoffe der zweiten Gruppe sind durchweg Hydrate: *Jodnatrium*, $\text{NaJ} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Soda*, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, *Lithiumchlorid*, $\text{LiCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Calciumchlorid*, $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, *Kupferchlorid*, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Kupfersulfat*, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, *Cadmiumchlorid*, $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Aluminiumchlorid*, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Ein Versuch, den Grad der Hydratation in eine Gleichung zu fassen, ist noch als mißlungen anzusehen. (Amer. Chem. Journ. 40. 468—84. Nov. 1908.)

LEIMBACH.

G. J. Elias, *Über anomale Dispersion der magnetischen Rotationspolarisation*. (Vergl. Ann. der Physik [4] 27. 233; C. 1908. II. 1847.) Ein neuer exakter App. wird beschrieben, mit dem nach der Halbschattenmethode eine große Reihe von Substanzen, namentlich von Lagg. der Edelerdensalze, untersucht wird. Einige charakteristische Kurven, die durchweg einen sehr komplizierten Verlauf haben, werden mitgeteilt. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 869—76. 30/11. [6/11.*] 1908.)

W. A. ROTHE-Greifswald.

H. Erfle, *Beziehungen zwischen der Dispersion des Lichtes, der Elektronentheorie und der chemischen Konstitution*. Zusammenfassung der früheren Arbeiten des Vfs. u. der DRUDESchen Elektronentheorie. Die Dispersion der farblos durchsichtigen Medien ist die Folge des Absorptions- und Eigenschwingungsgebiets im ultraroten und ultravioletten Spektralgebiet. Die Eigenschwingungen im Ultraviolett werden durch die negativen Elektronen, die im Ultrarot durch die positiv geladenen Moleküle und Atome hervorgebracht. Die aus der Dispersion berechnete Minimalzahl für die schwingungsfähigen Elektronen läßt sich additiv zusammensetzen, wie die Molekularrefraktion. Die Zahlen können zur Kontrolle des Reinheitsgrades der Substanz dienen. Beim Helium ist die Zahl der Atome größer als die der quasielastisch gebundenen Elektronen. Die Verschiebung der Absorptionsmaxima für Gase, Fl. und feste Körper bei Änderung der Temp., des Druckes u. des Aggregatzustandes ist untersucht worden. Die Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter kann aus den Dispersionmessungen abgeleitet werden. (Naturw. Rundsch. 23. 621—24. 3/12. 1908. München.)

W. A. ROTHE-Greifswald.

A. Cotton und P. Weiss, *Über das Verhältnis der Ladung zur Masse der Elektronen: Vergleich der aus dem Studium des Zeemaneffektes und aus neuen Messungen über Kathodenstrahlen abgeleiteten Werte*. Für die Linien der Metalle der zweiten Gruppe, die den zweiten Nebenserien angehören, ist die Größe des Zeemaneffektes bestimmt durch $K = \frac{\delta(\lambda)}{H\lambda^2}$ (RUNGE u. PASCHEN). Die Vff. fanden für das Zink $K = 1,875 \times 10^{-4}$ C.G.S.-Einheiten (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 130; C. 1907. I. 699). Berechnet man nach LORENTZ für diejenigen dieser Linien, welche im magnetischen Felde reine Triplets werden, das Verhältnis $\frac{e}{m}$,

so erhält man $\frac{e}{m} = 2\pi\nu K = 3,534 \times 10^7 = 2 \times 1,767 \times 10^7$; dieser Wert stimmt mit der aus Messungen mit Kathodenstrahlen erhaltenen Zahl zwar der Größenordnung nach überein, steht aber sonst zu ihr in keiner einfachen Beziehung

Der von CLASSEN aus Unterss. über Kathodenstrahlen gefundene Wert $\frac{e}{m} = 1,773 \times 10^7$ ist die Hälfte der Zahl, die Vf. aus dem Zeemaneffekt erhielten.

Für die Linien im sichtbaren Spektrum des *Heliums*, die im Magnetfeld reine Triplets geben, fand LOHMANN $K = 0,94 \times 10^{-4}$ (Physikal. Ztschr. 9. 147), d. h. die Hälfte der von den Vf. für das Zn erhaltenen Zahl. Daraus ergibt sich $\frac{e}{m} = 1,77 \times 10^7$, der CLASSENSche Wert. Die Linien des He geben also Triplets, deren Verschiebung genau mit der Theorie und mit den Unterss. über Kathodenstrahlen übereinstimmt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 968—70. [23/11.*] 1908.)

BUGGE.

Rudolf Ladenburg und Stanislaw Loria, *Über die Dispersion des leuchtenden Wasserstoffs*. R. LADENBURG hat (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 550; C. 1908. II. 1011) die selektive Absorption des leuchtenden Wasserstoffs quantitativ gemessen. In der unmittelbaren Nähe der Absorptionslinien muß die Dispersion des leuchtenden Wasserstoffs anomal sein. Das weisen die Vf. mit dem JAMINSchen Interferentialrefraktor nach. Das erregende Rohr ist ein stark leuchtendes Capillarrohr, das absorbierende ist sehr lang, aber nur einige mm weit; sein Wasserstoffdruck ist 3—4 mm. Auf die mathematische Diskussion der Verss. kann nicht eingegangen werden. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 858—66. 15/11. [22/9.*] 1908; Physikal. Ztschr. 9. 875—78. Breslau-Köln.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. Goldstein, *Über Erzeugung von Linienspektren*. Es wird ein einfaches Verf. beschrieben, die *Spektre* einer Anzahl von Metallen, sowie aller chemisch bindungsfähigen Metalloide in linienreicher Form zu gewinnen. In eine zylindrische Entladungsröhre wird das gepulverte Metallsalz so eingebracht, daß es über den am unteren Ende befindlichen Anodendraht um $1-1\frac{1}{2}$ cm hinausreicht. Dann geht die Entladung eines Induktoriums auch bei geringer Gasdichte nicht auf dem kürzesten Wege durch die Salzsäule hindurch, sondern verläuft als heller Faden zwischen Glaswand und Salzschiebt. Der Salzdampf treibt die Luftreste aus der Röhre, so daß das Luftspektrum nicht sichtbar ist. Bei Kochsalzfüllung erhält man z. B. ohne Parallelschaltung einer Funkenstrecke das Natriumspektrum, bei Anwendung einer solchen jedoch ein außerordentlich linienreiches Chlorspektrum, das Schwefelspektrum aus Schwefelcalcium oder Kaliumsulfat, das Phosphorspektrum aus Natriumphosphat und so fort.

Der 2. Teil der Abhandlung bringt eine Reihe von experimentellen Einzelheiten, die bei der Messung der Linienspektren zu beachten sind. Die Resultate sollen erst in einer späteren ausführlichen Abhandlung mitgeteilt werden. (Ann. der Physik [4] 27. 773—96. 26/11. [3/9.] 1908.)

SACKUR.

F. Paschen, *Zur Kenntnis ultraroter Linienspektren*. 1. (Normalwellenlängen vis 27 000 Å.-E.) Zur Best. der Wellenlängen der ultraroten Linienspektren diente eine RUBENSSche Thermosäule als Lichtquelle für *Helium*, *Argon*, *Wasserstoff* und *Sauerstoff* wurden GEISLEBSche Röhren benutzt. Außerdem wurde das Bogenspektrum von *Lithium*, *Kalium* und *Natrium* aufgenommen. Die Zerlegung des Spektrums erfolgte mit einem ROWLANDSchen Gitter. Die Resultate werden tabellarisch mitgeteilt, sie bestätigen die Schlüsse von RITZ (Ann. der Physik [4] 12. 298). (Ann. der Physik [4] 27. 537—70. 10/11. [12/8.] 1908.)

SACKUR.

Robert Fürstenau, *Über das Verhältnis der spezifischen Wärmen der Gase und seine Abhängigkeit von der Temperatur*. Die von QUINCKE angegebene sogenannte Interferenzmethode zur Best. des Verhältnisses c_p/c_v aus der Schallgeschwindigkeit

(vgl. STEVENS, Ann. der Physik [4] 7. 285) wird folgendermaßen abgeändert. In 2 einseitig geschlossenen Röhren, von denen das eine Zimmertemp., das andere eine erhöhte Temp. besitzt, werden mittels eines eingeschobenen Stempels Töne gleicher Schwingungszahl erzeugt. Ist die Schallgeschwindigkeit in dem kälteren Rohr bekannt oder nach der Methode von KUNDT bestimmbar, so kann sie auch in dem heißeren Rohr berechnet werden. Die Erhitzung erfolgte durch stromdurchflossene Nickelspiralen, zur Unters. gelangten *Luft, Kohlensäure, Schwefeldioxyd* und *Äthylchlorid*. In Luft nimmt c_p/c_v zwischen 0 und 500° um weniger als 1%, etwa um 0,2% ab, in CO₂ um 3,5 und in SO₂ um 4,8% ab. In Äthylchlorid beträgt die Abnahme zwischen 0 u. 300° ca. 3,4%. Da für CO₂ die Änderung der spezifischen Wärme bei konstantem Druck mit steigender Temp. bekannt ist, so läßt sich auch die Variation von c_v berechnen. c_v wächst zwischen 0 und 500° um ca. 29%. Ein ähnliches Anwachsen scheint auch bei anderen nicht idealen Gasen vorzuliegen. (Ann. der Physik [4] 27. 735—72. 26/11. [2/9.] 1908. Gießen, Inst. d. Univ.) SACKUR.

H. v. Jüptner, *Verdampfungsstudien*. III. (Vgl. C. 1908. II. 1849.) Die *Van der Waalsche Zustandsgleichung*:

$$(p + \pi)(v - b) = \frac{(p_1 + \pi_1)(v_1 - b_1)}{T_1} \cdot T = R T,$$

worin R die einzige Konstante ist, π aber sich annähernd durch $\frac{a}{v^2}$ ausdrücken läßt, nimmt für die einatomigen Gase folgende Formen an:

$$\text{für Helium: } \left(p + \frac{0,28}{v^2}\right)(v - 0,01121) = 0,0821 T,$$

$$\text{für Argon: } \left(p + \frac{1,313}{v^2}\right)(v - 0,03081) = 0,0821 T,$$

$$\text{für Krypton: } \left(p + \frac{2,342}{v^2}\right)(v - 0,03980) = 0,0821 T,$$

$$\text{für Xenon: } \left(p + \frac{4,147}{v^2}\right)(v - 0,05161) = 0,0821 T.$$

Für den absol. Nullpunkt wird $(p_0 + \pi_0)(v_0 - b_0) = 0$, beim kritischen Punkt bezieht sich die Gleichung nicht mehr auf 1 Mol, sondern auf n_k Mole, und lautet

richtiger: $(p + \pi)(v - b) = \frac{v_0}{273} \cdot T = n R T$, worin n eine Variable ist, die

für $p = 1$ und $T = 273$ den Wert 1 annimmt. Es wird der Wert für $n = \frac{R_k}{0,0821}$ für eine sehr große Anzahl, hauptsächlich organischer Verb. aus bekannten Daten der kritischen Temperatur, des kritischen Druckes und des kritischen Volumens berechnet und im Mittel gefunden: $n = 0,6918$, so daß man in roher Annäherung sagen kann, die *Molekulargröße der Gase beim kritischen Zustande* ist im allgemeinen etwa die $1\frac{1}{2}$ -fache jener im idealen Zustande, oder mit anderen Worten: unter dieser Bedingung enthalten die Gase eine etwa gleiche Anzahl von einfachen und von Doppelmolekülen.

Eine weitere Tabelle bringt die Werte $\pi_k = 3 p_k$ einer großen Anzahl Substanzen, die mit den früher berechneten Werten nur bei Multiplikation dieser mit $\left(\frac{2}{3}\right)^3$ übereinstimmen. Das hängt damit zusammen, daß $R_k = \frac{2}{3} R$ gesetzt werden muß. Die frühere Annahme, daß bei *fl. Kohlensäure* auch bei niederen Temp. keine merkliche Molekularassoziation stattfindet, bedarf einer Berichtigung dahin, daß $a_k = \text{ca. } 1,8$ ist, während für niedere Temperaturen $a > 3$ werden muß. Die

folgende Tabelle bringt die Grenzwerte π_0 in Atmosphären, berechnet $= \frac{16a}{v_k^2} = 16 \pi_k = 48 p_k$, unter der aber nur für einatomige Substanzen zutreffenden Annahme, daß a konstant ist. Stellt man die Werte für M , a_k , b_k , p_k , π_k , $\frac{4M}{v_0}$ für einatomige, zweiatomige, dreiatomige Substanzen, für Benzolderivate und für homologe Reihen gesondert zusammen, so findet man, daß in jeder Reihe a_k mit dem Mol.-Gew. wächst. Eine auffallende Ausnahme hiervon macht nur das Wasser. b_k wächst (bei gleicher Atomanzahl im Molekül) mit dem Mol.-Gew. (Ausnahme NO), sonst aber auch mit der Atomzahl. p_k und π_k ändern sich bei gleicher Atomzahl nur wenig mit dem Mol.-Gew., so daß man geneigt sein könnte, zu sagen, diese Druckgrößen hängen nur von der Atomzahl ab. Bei den zweiatomigen Stoffen treten allerdings unregelmäßige Druckschwankungen auf, u. bei den dreiatomigen Körpern bildet das W. eine Ausnahme. Bei atomreicheren Molekülen nehmen die Druckgrößen mit wachsender Atomzahl und wachsendem Mol.-Gew. ab. Die Moleküldichten scheinen bei gleichatomigen Molekülen mit dem Mol.-Gew. zu wachsen, bei gleichem Mol.-Gew. aber mit wachsender Atomzahl kleiner zu werden. In homologen Reihen endlich scheinen sie mit dem Mol.-Gew., also auch mit der Atomzahl, ein wenig zuzunehmen.

Daß das Prod. aus der 3. Potenz der mittleren Weglänge und dem Quadrat des Raumerfüllungskoeffizienten α , das nach SICK (Ann. der Physik [4] 25. 894) eine Konstante sein müßte, aus den kritischen Daten berechnet weder konstant ist, noch mit den aus n_D oder aus der DE. berechneten Werten übereinstimmt, kann ebensowohl in der Ungenauigkeit der VAN DER WAALSschen Gleichung, als darin gesucht werden, daß die AVOGADROSche Regel hier nicht zutrifft. Nach Auffassung des Vf. müßte beim kritischen Punkte eine Molekularassoziation eintreten. Zum Schluß beschäftigt sich Vf. mit der VAN DER WAALSschen Gleichung:

$$\log \frac{p}{p_k} = f \left(1 - \frac{T_k}{T} \right),$$

die er für gewisse Bedingungen neu ableitet und ausbaut. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 709—26. [3/9.] 24/11. 1908.)

LEIMBACH.

S. F. Acree, *Über katalytische Reaktionen, vermittelt durch Enzyme*. Vf. sieht in den neueren Arbeiten von HUDSON (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1160 und 1564; C. 1908. II. 770 u. 1725), betreffend die Wrkg. der *Invertase*, eine Bestätigung der von ihm geäußerten Ansichten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3199; C. 1908. II. 1690) über den Verlauf derartiger Rkk. Die Enzyme wirken wie anorganische Katalysatoren, indem sie mit dem Substrat Zwischenprodd. eingehen, welche sehr rasch in die Endprodd. zerfallen. Die Annahme einer „Lebenskraft“ ist überflüssig. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1755—60. Nov. [22/8.] 1908. Chem. Lab. der JOHN HOPKINS Univ.)

MEISENHEIMER.

Anorganische Chemie.

R. M. Deeley, *Die Viscosität von Eis*. Auf Grund einer Betrachtung von VERRS. MC CONNELLS (Proc. Royal Soc. London 1891. 323) und nach eigenen Verss. mit Pech schließt Vf., daß die Natur des Eindrucks, der in einem Eiskrystall rechtwinklig zur optischen Achse hervorgebracht werden kann, sehr genau den Gesetzen zäher Fl. gehorcht. Es kann also nicht nur eine Fl. von geringer Viscosität eine krystalline Struktur haben, sondern auch ein fester Körper d. sein nach nur

einer Ebene, wie dies für Eis festgestellt ist. Nach einer Berechnung der Vers. MC CONNELLS beträgt die Viscosität eines Eiskrystalles in einer Richtung senkrecht zur optischen Achse ca. $2 \cdot 10^{10}$ bei 0° . Wenn die Viscosität eines Gletschers bei dieser Temp. 6250 mal so viel beträgt, so kann dies damit zusammenhängen, daß die optischen Achsen der Gletscherkrystalle nach den verschiedensten Richtungen laufen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 250—59. 18/5. [11/9.] 1908.)

LEIMBACH.

John Hughes Davies, *Untersuchungen über die Bildung und Zersetzung von Ammoniak durch die stille, elektrische Entladung in einem Siemensrohre, unter besonderer Berücksichtigung der Gültigkeit des Gesetzes der Massenwirkung.* Bei sämtlichen endgültigen Verss. wurde die angewandte Stromstärke und Spannung im sekundären Kreise gemessen. Die Ergebnisse der Arbeit sind folgende: Der Verlauf der Rk. läßt sich gut nach einer Gleichung erster Ordnung berechnen. Bei weitgehender Zers. (bis 80%) zeigen die berechneten Konstanten $K = \frac{1}{t} \log \frac{A_0}{A_t}$,

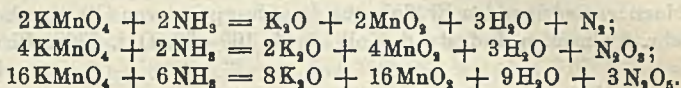
wobei A_0 den Druck des Ammoniaks zur Zeit 0 , A_t den Druck zur Zeit t Minuten bedeutet, einen kleinen Gang. Die Zersetzungskonstante ist angenähert eine lineare Funktion der Stromstärke. Der Temperaturkoeffizient der Rk. ist sehr klein. Bei 100° Unterschied findet eine Verdoppelung der Zersetzungskonstante statt. Für reinen Ammoniak und gleiche Stromstärke ist die Zersetzungskonstante wenig von dem Partialdruck des NH_3 abhängig. Messungen sind vergleichbar, wenn sie bei gleicher Stromstärke angestellt sind, nicht bei gleicher Spannung. Ein Überschuß an H_2 erniedrigt, ein Überschuß an N_2 erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit. Die Frequenz des verwendeten Wechselstromes ist ohne praktische Bedeutung. Bei einer stöchiometrischen Mischung von N_2 und H_2 , ebenso wie bei der Zers. von reinem NH_3 betrug die im Gleichgewicht befindliche Ammoniakmenge 6% des in maximo möglichen Ammoniaks. Der Gleichgewichtspunkt ist nur wenig von der Stromstärke abhängig. Bei einer stöchiometrischen Mischung von N_2 und H_2 wird die maximale, im Gleichgewicht befindliche NH_3 -Menge gebildet. Berechnung der Konstanten $\frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2}$ zeigte, daß das Massenwirkungsgesetz nicht zur Geltung kam.

Die Hauptmenge des NH_3 wird im ersten Intervall des Stromdurchganges gebildet. Mit zunehmender Stromstärke nimmt die Geschwindigkeit der B. zu. Mit zunehmendem N_2 -Überschuß nimmt die Bildungsgeschwindigkeit ein wenig ab, mit zunehmendem H_2 -Überschuß ein wenig zu. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 657—85. 24/11. [5/8.] 1908. Leipzig. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

LEIMBACH.

M. Herschkowitsch, *Über die Oxydation des Ammoniaks durch Kaliumpermanganat und über den Einfluß der Ammoniumsalze auf dieselbe.* Beim Zusammenbringen von $KMnO_4$ mit NH_3 in verd. wss. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. findet eine Rk. nicht statt. Erhöht man die Temp., oder steigert man die Konzentration, so erfolgt Gasentw., und es entstehen N , N_2O_3 und N_2O_5 ; gleichzeitig bildet sich ein brauner bis schwarzer Nd., und die über denselben stehende Lsg. enthält schließlich kein Mn mehr. NH_4 -Salze beschleunigen die Rk. außerordentlich. — Abgewogene Mengen $KMnO_4$ -Lsg. und abgemessene Mengen NH_3 von bestimmter Konzentration wurden in Kolben von 500 ccm Inhalt gebracht, längere Zeit hindurch einer Temp. von 40° ausgesetzt und die gebildeten Prodd. (N , N_2O_3 , N_2O_5) quantitativ bestimmt. Es zeigte sich, daß das Mengenverhältnis der Reaktionsprodd. sowohl vom Konzentrationsverhältnis der reagierenden Stoffe, wie auch von der absol. Konzentration derselben abhängt. Steigernder NH_3 -Gehalt wirkt erhöhend auf die B. von N u. N_2O_3 , vermindernd auf die B. von N_2O_5 . Bei gleichbleibendem Verhältnis von $KMnO_4$ zu NH_3 lieferte die vierfache Konzentration mehr als die

doppelte Menge N und weniger als die halbe Menge N_2O_5 , während die gebildete N_2O_5 -Menge annähernd die gleiche blieb. — Setzt man zu dem Reaktionsgemisch freie NH_4 -Ionen (NH_4 -Sulfat, NH_4 -Acetat, NH_4Cl), so bildet sich vorwiegend N_2O_5 , wogegen die B. von N und N_2O_5 zurücktritt. Na_2SO_4 ist ohne Einfluß auf den Verlauf der Rk. — Der Verlauf der Rk. zwischen $KMnO_4$ u. NH_3 läßt sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken:



(Ztschr. f. physik. Ch. 65. 93—96. 8/12. 1908. Jena. Chem. Lab. der optischen Werke C. ZEISS.) HENLE.

F. Raschig, *Über Chlorazid, N_3Cl* . [Vorläufige Mitteilung.] Mischt man eine Lsg. von 1 Mol. *Natriumazid*, N_3Na , mit einer Lsg. von 1 Mol. *Natriumhypochlorit*, $NaOCl$, so tritt keine Rk. ein. Säuert man aber an, selbst mit schwachen SS., wie Essigsäure oder Borsäure, so entweicht aus der gelb werdenden Fl. ein farbloses, ähnlich wie unterchlorige Säure riechendes Gas, das in Berührung mit einer Flamme oder einem glimmenden Span, bisweilen auch ohne äußeren Anlaß, mit fahlblauer Flamme explodiert. Es ist in W. einigermaßen und mit gelber Farbe l., ein Teil davon bleibt daher je nach der Verdünnung in der Reaktionsmasse zurück, im Vakuum entweicht es auch bei gewöhnlicher Temp. fast vollständig und kann in vorgelegter Natronlauge aufgefangen werden. Die so erhaltene Lsg. setzt aus saurer Jodkaliumlsg. Jod in Freiheit und bleicht Lackmuspapier, verhält sich also wie eine Lsg. von $NaOCl$, liefert aber auf je 2 Atome in Freiheit gesetztes Jod 1 Mol. HCl und 1 Mol. HN_3 . Demnach ist das Gas *Chlorazid*, N_3Cl , entstanden nach $HOCl + N_3H = H_2O + N_3Cl$, und die Lsg. in $NaOH$ hat die Zus. nach $N_3Cl + 2NaOH = NaN_3 + NaOCl + H_2O$. Die Lsg. liefert mit $AgNO_3$ zuerst einen grauweißen Nd. von Silberazid, dann einen schwarzen, in NH_3 l. Nd., der auch bei der Fällung von alkal. $NaOCl$ mit $AgNO_3$ auftritt (*basisches Silberhypochlorit?*).

Um die Explosion des Chlorazids als Vorlesungsversuch zu zeigen, bringt man auf einen Holzklotz eine Messerspitze von Borsäureschuppen, darauf einen Tropfen einer Mischung gleicher Volumina von $\frac{1}{1}$ -n. NaN_3 -Lsg. und $\frac{1}{1}$ -n. $NaOCl$ -Lsg. und berührt den aufschwellenden Tropfen mit einem brennenden Zündholz. Oder man bringt in ein Probierglas 1 ccm einer $\frac{1}{1}$ -n. NaN_3 -Lsg. und ein wenig Borsäureschuppen, in ein zweites Probierglas 1 ccm $\frac{1}{1}$ -n. Hypochloritlsg. u. ebenfalls ein wenig Borsäure. Es ist in beiden Gläsern keine Einw. zu sehen. Nun gießt man beide zusammen. Unter Gelbfärbung der Mischung und Schaumbildung entweicht ein farbloses Gas. Umwickelt man das Glas mit einem Handtuch und hält einen brennenden Span in die Mündung, so wird das Glas unter scharfem Knall zertrümmert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4194—95. 12/12. [18/11.] 1908. Ludwigs-hafen a. Rh.) BLOCH.

Karl Scheel und Rudolf Schmidt, *Über das Lichtbrechungsvermögen des Heliums*. Zu dem experimentellen Teil der Arbeit vergl. Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 207; C. 1908. I. 1824. Das Resultat ($n_{D,760} = 1,0000\ 340$) wird mit den Zahlen von K. HERMANN (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 6. 211; C. 1908. I. 1824), BURTON (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 390; C. 1908. II. 139) und von CUTHBERTSON u. METCALFE (Proc. Royal Soc. London 80. Serie A. 411; C. 1908. II. 148) zusammengestellt. HERMANN findet eine größere Dispersion. (Physikal. Ztschr. 9. 921—23. 15/12. [23/9.*] 1908. Charlottenburg-Köln.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alexander Findlay und W. H. Harby, *Einfluß von Kolloiden auf die Absorption von Gasen, insbesondere von Kohlensäure, in Wasser*. Unter Verwendung des von GEFFCKEN (Ztschr. f. physik. Ch. 49. 298; C. 1904. II. 1086) beschriebenen App. wurde die Löslichkeit von CO_2 in W. von 25° bei Ggw. von acht verschiedenen Kolloiden untersucht. Es zeigte sich, daß Eisenhydroxyd und Gelatine einen erhöhenden, Schwefelarsen, Kieselsäure und Eiweiß gar keinen, Dextrin, Stärke u. Glykogen einen erniedrigenden Einfluß auf die Absorption von CO_2 durch H_2O ausüben. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3. 169—70. Okt. 1908. Birmingham. Univ.) HENLE.

J. M. Van Bemmelen, *Nähere Betrachtungen über die von Tschermak angenommenen Kieselsäuren*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 225—47. 28/8. 1908. — C. 1908. II. 669.) HENLE.

Eberhard Greiner, *Über die Abhängigkeit der Viscosität in Silicatschmelzen von ihrer chemischen Zusammensetzung*. Die Versuchsmethode schließt sich im allgemeinen an die von TAMMANN angewendete an. Als Ausgangsmaterial diente SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , FeCO_3 , CaCO_3 , MgO , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $\text{B}(\text{OH})_3$, Na_2WO_4 in genügender Reinheit, als Schmelztiegel wurden unglasierte Porzellantiegel von 6 cm oberer Weite u. 8 cm Höhe benutzt. Resultate: 1. In Mischungen der *Metasilicate*, Na_2SiO_3 : $\text{R}^{\text{II}}\text{SiO}_3$, resp. $\text{R}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_3)_2$, wird die Viscosität für gleiche Temp. in folgender Reihenfolge vergrößert (und zwar innerhalb der untersuchten Mischungsgrenzen an Stelle der gleichen Menge Na_2SiO_3): FeSiO_3 , MnSiO_3 , $\text{Fe}_2(\text{SiO}_3)_3$, MgSiO_3 , CaSiO_3 , $\text{Al}_2(\text{SiO}_3)_3$. — 2. K_2SiO_3 mit freier SiO_2 ist erheblich viscoser als das entsprechende *Natriumsilicat*. — 3. Die Viscosität der sauren Schmelze $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot \text{SiO}_2$ wird durch folgende nach dem Grade der Wrkg. geordnete Oxyde erniedrigt: FeO , MnO , Fe_2O_3 , MgO , dagegen erhöht durch CaO und Al_2O_3 . — 4. Im allgemeinen erniedrigt eine Vermehrung des basischen Bestandteiles einer Schmelze deren Viscosität, der Zusatz von $\frac{1}{3}$ Äq. Fe_2O_3 zu 1 Äq. Na_2SiO_3 erhöht sie, in gleicher Weise und zwar fast so stark wie SiO_2 wirkt Al_2O_3 . — 5. SiO_2 -Zusatz erhöhte stets die Viscosität, solcher von B_2O_3 u. besonders WO_3 die Düninflüssigkeit. — 6. Zwischen den Viscositäten der Mischungsreihen MgSiO_3 : Na_2SiO_3 und CaSiO_3 : Na_2SiO_3 u. dem F. der Mischungsglieder konnte ein gesetzmäßiger Zusammenhang, wie ihn DOELTER für andere Schmelzen angibt, nicht gefunden werden. — 7. Zwischen den Viscositäten kompliziert zusammengesetzter Schmelzen u. denen der als Mischungskomponenten zu betrachtenden Silicate konnte eine gesetzmäßige Beziehung nicht gefunden werden. — 8. Die empirisch gefundenen Kurven lassen sich nach der Formel: $\eta = \frac{K}{t - C}$ (vereinfachte GRÄTZSCHE Formel) berechnen (K und C sind zwei von der Natur der Schmelze abhängige Konstante, t die Versuchstemp., η die Viscosität in beliebigem Maß. — 9. Der asymptotische Verlauf der Kurven macht es wahrscheinlich, daß die Düninflüssigkeit der Silicatschmelzen bei steigender Temp. ziemlich bald einen Grenzwert erreicht. Es wird sich also noch größere Düninflüssigkeit durch weitere Temperatursteigerung nicht erreichen lassen. (N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 152—53. 28/11. 1908. Ref. BRAUNS.) ETZOLD.

G. Costanzo, *Über die Natriumemanation*. C. E. S. PHILLIPS hat in der Nature (78. 79. 1908) über Einw. von frischgeschnittenem Na auf das Elektroskop berichtet. Der Vf. prüft die Verss. nach, da das Na in den Elektroskopen vielfach als Trockenmittel benutzt wird. Er findet keine Emanation, sondern eine Verminderung der Zerstreuung, wegen der trocknenden Eigenschaft des Na. Das von PHILLIPS be-

nutzte Na muß also Verunreinigungen enthalten oder zuvor Emanation absorbiert haben. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 6. 854—85. 15/11. [Oktober.] 1908. Lissabon. W. A. ROTH-Greifswald.

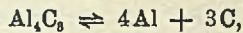
F. M. G. Johnson, *Über den Dampfdruck der Ammoniumhaloide*. In Fortsetzung einer früheren Unters. (Ztschr. f. physik. Ch. 61. 457; C. 1908. I. 1136) und unter Verwendung des früher beschriebenen App. wurde der Dampfdruck des Ammoniumbromids u. -jodids bei verschiedenen Temp. bestimmt. Der Dampfdruck des Bromammoniums beträgt: bei 224° 1,5 mm; bei 251° 6 mm; bei 278° 23 mm; bei 309° 63,5 mm; bei 343° 195 mm; bei 356° 289 mm; bei 379° 532 mm; bei 395° 813 mm. Der Dampfdruck des Jodammoniums beträgt: bei 171° 0 mm; bei 222° 4,5 mm; bei 286° 28 mm; bei 334° 141,5 mm; bei 348° 201 mm; bei 369° 371 mm; bei 375° 443 mm; bei 392° 698 mm. Die Dampfdruckkurven von NH_4Br u. NH_4J liegen demnach ziemlich dicht nebeneinander, ohne indes völlig zusammenzufallen; bei ca. 280° schneiden sie sich. — Berechnet man unter der Annahme, daß der Dampf vollständig dissoziiert ist, was praktisch sowohl für NH_4Cl wie auch für NH_4Br u. NH_4J zutrifft, die Verdampfungswärme Q aus den gefundenen Dampfdruckkurven unter Benutzung der thermodynamischen Formel $\frac{d \log p}{dt} = \frac{Q}{2RT^2}$ mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate, so ergibt sich die Verdampfungswärme des Chlorammoniums zwischen 245,5 u. 345° zu 37,8 Cal.; die des Bromammoniums zwischen 296,5 u. 394° zu 45,4 Cal.; die des Jodammoniums zwischen 286 u. 392° zu 44,5 Cal. Diese Werte stimmen mit den direkt gemessenen gut überein. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 36—40. 8/12. 1908. Breslau. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

C. Fritsch, *Die Fraunhoferschen Linien des Thalliums und ein Versehen in Rowlands New table of standard wave-lengths*. In ROWLANDS Tabelle ist öfter Tl und Th verwechselt, so daß Tl-Linien dem Th zugeschrieben sind, ein Fehler, der in andere Werke übergegangen ist. Der Vf. stellt den Irrtum richtig und führt noch mehr Linien auf, die dem Thallium zugeschrieben werden könnten. (Physik. Ztschr. 9. 900—1. 15/12. [24/10.] 1908. Darmstadt. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Paul Askenasy und Charles Ponnaz, *Silicothermische Versuche*. (Vgl. GOLDSCHMIDT, Ztschr. f. Elektrochem. 14. 558; C. 1908. II. 1234.) Bei der Zündung eines Gemisches von Bariumperoxyd mit Silicium entsteht eine außerordentlich heftige Rk., die durch Verwendung größerer Stücke BaO , anstatt eines Pulvers gemildert werden kann. Es entsteht je nach der Körnung mehr oder weniger Bariumsilicid mit 30% Ba, das mit W. H_2 u. mit HCl selbstentzündlichen Siliciumwasserstoff liefert. Beigemengtes Fe schmilzt, ohne größere Mengen von Si aufzunehmen. Auch Ca wird geschmolzen, und schwer reduzierbare Metalloxyde, wie Cr_2O_3 , werden reduziert. An Stelle von Si kann man auch Ferrosilicium benutzen, ebenso Titansilicium, das die Formel Ti_2Si_3 besitzt. Da Si sehr billig ist u. man ebenso wie in der Aluminothermie sehr hohe Temp. erzielen kann, so dürfte das Verf. auch in der Technik Verwendung finden können. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 810—11. 12/12. [2/12.] 1908. Inst. f. physikal. u. Elektrochemie. Techn. Hochschule. Karlsruhe.) SACKUR.

P. Askenasy, W. Jarkowsky und A. Waniczek, *Über Aluminiumcarbid*. Erhitzt man reine Tonerde u. Kohle im elektrischen Ofen, so entsteht bekanntlich Aluminiumcarbid, Al_4C_3 . Beim Erhitzen des Prod. zeigte sich, daß oberhalb des F. von Aluminium Tröpfchen von Metall aus dem Carbid herausquellen, u. zwar

sowohl beim Glühen an der Luft, wie im H_2 - und CO_2 -Strom. Offenbar tritt bei relativ niedrigen Temp. eine Zers. des Carbids ein nach der Gleichung:



d. h. die Rk. besitzt einen Umkehrpunkt und verläuft erst bei sehr hohen Temp. von rechts nach links. Zur Darst. größerer Mengen von Carbid ist es daher notwendig, die Reaktionsmasse rasch abzukühlen, damit das Temperaturgebiet der Zers. möglichst schnell durchlaufen wird. Auch andere Carbide dürften ein ähnliches Verhalten zeigen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 811—13. 12/12. [2/12.] 1908. Inst. f. physikal. u. Elektrochem. Techn. Hochschule. Karlsruhe.) SACKUR.

A. Fowler, *Das Spektrum des Scandiums und seine Beziehung zum Sonnenspektrum*. Der Vf. gibt in Tabellen die Linien des Bogenspektrums des Scandiums von 3930—6580, die Lage der Strömungen, die vom Oxyd herrühren, und Vergleiche der Hauptlinien mit dem Spektrum der Sonne, Sonnenflecken und Chromosphäre. Das Bogenspektrum des Sc zerfällt in 2 Gruppen. Die Linien der ersten Gruppe entsprechen den Funkenlinien anderer Elemente; sie sind schwach oder fehlen ganz im Spektrum der Bogenflamme, sind im FRAUNHOFERSchen Spektrum und im Spektrum der Sonnenflecken als sehr schwache Linien vertreten und kommen auch in der oberen Chromosphäre vor. Die Linien der anderen Gruppe dagegen erscheinen relativ stark in der Bogenflamme, sehr schwach im FRAUNHOFERSchen Spektrum und fehlen im Spektrum der Chromosphäre, während die stärkeren deutlich im Spektrum der Sonnenflecken auftreten. Es scheint, daß der größere Teil der Absorption im Sonnenspektrum in einer höheren Lage vor sich geht als in der, in welcher die Fe-Absorption zum größten Teil erfolgt. — Die Strömungen im Bogen und in der Bogenflamme bleiben in einer H-Atmosphäre aus. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 335—36. 9/11. [25/6.*] 1908. South Kensington. Coll. of Science and Technology.) BUGGE.

J. Joly, *Über pleochroitische Höfe*. Die im Biotit etc. die kleinen Zirkone umgebenden pleochroitischen Höfe werden auf die von STRUTT nachgewiesene radioaktive Wrkg. des Zirkons zurückgeführt. Nach den Unterss. von RUTHERFORD könnte sich diese Wrkg. eines Zirkonkrystalles im Biotit bis auf eine Entfernung von 0,04 mm erstrecken, u. tatsächlich mißt der Halbmesser der größten Höfe etwa soviel. Auch die großen Zirkone in den rheinischen Basalten sind von einem ebenso breiten, dunklen Hofe umgeben. Über die Höfe im Cordierit sind noch weitere Unterss. erforderlich. (Philos. Magazine [6] 13. 381—83. 1907; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 144. 28/11. 1908. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Kasimir Jableczyński, *Zur Kenntnis der Katalyse in heterogenen Systemen. Die Zersetzung des Chromchlorürs am Platinblech*. (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 748—58. 24/11. [16/9.] 1908. — C. 1908. II. 576.) BLOCH.

H. W. Fischer, *Untersuchungen über Metallhydroxyde*. (Cf. HERZ u. FISCHER, Ztschr. f. anorg. Ch. 31. 352; C. 1902. II. 336; FISCHER, Ztschr. f. anorg. Ch. 40. 39; C. 1904. II. 401.) In einer theoretischen Einleitung stellt Vf. die chemische Zus. und die Eigenschaften der Gele als namentlich durch ihre Oberflächenentw. bedingt dar, zu welcher noch eine chemische Selektion [d. h. das Kolloid absorbiert mit Vorliebe Stoffe, die sonst mit ihm Verbb. (z. B. $FeCl_3$ bei Eisenhydroxyd und HCl) liefern] hinzutreten kann; Vf. geht dabei insbesondere auf das Peptisieren u. Entwässern kolloider Hydroxyde ein.

Umwandlung der verschiedenen kolloiden Eisenoxydhydrate unter dem Einfluß von

Salzsäure. Vf. hat verschieden konz., frische FeCl_2 -Lsgg. bei verschiedenen Temp. (99,2, 100, 150, 200°) erhitzt und findet, daß die *Hydrolyse des Ferrichlorids* um so weiter fortschreitet, je verd. die Lsg. ist, je länger sie erhitzt wird, und je höher die Temp. ist. Dabei entsteht zunächst das bekannte *rotbraune, kolloide Eisenhydroxyd* (sl. in HCl ; wird durch FeCl_3 peptisiert). Bei genügender Konzentration an freier HCl entsteht aus diesem ein wl. *gelbes, kolloides Eisenhydroxyd* (mit 10 bis 50% H_2O ; gelb mit schwacher Beimischung von Braun; in h. konz. HNO_3 wl., nach Behandeln mit h. NH_3 -Lsg. in HNO_3 ll., schwer als Sol zu erhalten); in geringer Menge vorhanden, erteilt es den Lsgg. eine grüne Fluoreszenz, ohne auszufallen. Bei zu großer Verdünnung oder Abstumpfen der bei der Hydrolyse gebildeten freien S. bleibt diese Umwandlung aus. — Bei weiterem Erhitzen bildet sich aus dem gelben Kolloid ein *schwarzrotes, kolloides Eisenhydroxyd* [mit 1,5 bis 3% H_2O ; schwarz bis leuchtend rot, je nach Feinheit des Nd. (der Wassergehalt ist auf die Farbe ohne Einfluß); D. größer als die des gelben Kolloids]. Diese Umwandlung verläuft ebenfalls mit k. konz. Lsgg. langsamer als mit h. verd.

Auch bei anderen Metallsalzen erfolgt *Hydrolyse* beim Erhitzen der wss. Lsgg. im Bombenrohr bei 200° unter B. unl. Ndd. — *Kobaltchlorid* gab nur einen geringen (nach 15 Stdn.) rötlichweißen, amorphen Nd. (oben schwarzer Beschlag). — *Grünes Chromchlorid* nach 5 Stdn. (185°) grauschwarzes, vielleicht kristallines Pulver, nach 15 Stdn. (210°) grünen, amorphen Nd. (oben schwarzer Beschlag). — *Nickelchlorid*, hellgrüner, amorpher Nd. — *Cuprichlorid* zwei Schichten, oben weißlichgrüner, leichter, amorpher, unten graugrüner Nd. — *Zinnchlorür*, oben graugelber, flockiger, unten weißer, kristallisierter Nd. — *Bleinitrat*, reichliche, weiße Krystalle. — *Wismutnitrat* gab *Magisterium*. — *Manganchlorid*, wenig dunkelbraunen Ndd. — *Zinkchlorid*, weißen, amorphen Nd. — *Aluminiumchlorid*, weißen, amorphen Nd. — *Ferroschlorid*, schwarze, purpurn durchscheinende Platten.

Mineralische Hydrate des Eisens: *Xanthosiderit* ist nicht als chemische Verb. anzusprechen, sondern als Limonit, der noch W. absorbiert enthält [Wassergehalt meist höher als 14,4%, gelegentlich, wie Analysen des Vf. zeigen, auch geringerer (10,1—10,5%)]. — *Limonit* ist, nach der Entwässerungskurve zu urteilen, ein kolloidaler Goethit. Der Wassergehalt schwankt stark (meist 13—11,5%, selten über 14,4%). Beim Erhitzen tritt bis 100° ein erheblicher Wasserverlust (0,5—1,5%) ein. Mit steigender Temp. verringert sich allmählich die Geschwindigkeit des Wasserverlustes. Bei ca. 200° (Wassergehalt ca. 1 Mol.) zeigt die Entwässerungskurve einen Knick; der Wasserverlust wird wieder größer (einige %), u. die Farbe ändert sich von Gelb in Rot. — *Hydrohämätit*. Der schwankende Wassergehalt (6—4%) u. der (bei verschiedenen Varietäten verschiedene) Verlauf der Entwässerung sprechen nicht für ein individualisiertes Halbhydrat. Einige Varietäten scheinen Gemenge aus Limonit und Hämätit zu sein. — *Hämätit* enthält meist etwas W. (selten mehr als 1%), von dem ein Teil leicht (meist bei ca. 80°), ein Teil aber sehr schwer ausgetrieben werden kann, ohne daß bis 220° ein Knick auftritt. Dem Vf. scheint nicht ausgeschlossen, daß ein Teil der wasserhaltigen *Roteseenerze* u. einige *Hydrohämätite* stark gealterte Formen des roten, kolloidalen Eisenhydroxyds sind; sie würden sich dann zum Eisenglanz, wie Limonit zum Goethit verhalten. — *Goethit* (kristallisiert; 10,2—9,9% H_2O) verliert bei ca. 300° W.

Basische Chloride. Beim *Titrieren grüner Chromchloridlösungen mit Natronlauge* wird die Lsg. nach der Hydroxylierung von ca. $\frac{1}{6}$ des vorhandenen Cr getrübt. Die Trübung verschwindet nach einiger Zeit. Dann wird die Lsg. bei Hydroxylierung von ca. $\frac{1}{6}$ Cr abermals getrübt. Vf. nimmt zur Erklärung des Klarwerdens die B. intermediärer basischer Chloride von relativ geringer Bildungsgeschwindigkeit an. — Ähnlich läßt sich auch die Umwandlung der verschiedenen kolloiden Eisenhydroxyde durch die intermediäre B. basischer Eisenchloride er-

klären. Zur Ermittlung derselben führte Vf. *Titrationen mit Barytwasser an Eisenchloridlösungen* verschiedenen Alters *unter Benutzung von Leitfähigkeitsmessungen* aus. Das Ende der Titration drückt sich durch einen Knick in der Kurve, welche die geeignet umgeformten Leitfähigkeitswerte als Funktion der zugesetzten Basenmenge darstellt, aus. Bezüglich der experimentellen Ausführung, der Berechnung und Deutung der Verss. muß auf die eingehende Darst. des Originals verwiesen werden. Die Kurven für frische FeCl_2 -Lsgg. bei 0° zeigen mindestens noch zwei deutliche Knicke, welche den *basischen Eisenchloriden* $\text{Fe}_2\text{Cl}_6\text{OH}$ u. $\text{Fe}_2\text{Cl}(\text{OH})_2$ zugeschrieben werden. Einige weitere schwankende und weniger deutliche Knicke könnten den Chloriden $\text{Fe}_3\text{Cl}_4(\text{OH})_3$, $\text{Fe}_3\text{Cl}_5(\text{OH})_2$, $\text{Fe}_3\text{Cl}_6(\text{OH})_1$ zugewiesen werden. Das Ausfallen des Eisenhydroxyds erfolgt in der Regel erst nach Überschreiten des Titrationsendpunktes. — Ähnliche *Titrationen mit Baryt unter Anwendung von Leitfähigkeitsmessungen* bei 0° führte Vf. auch bei *Aluminiumchlorid* durch. Die Kurven ließen nur einen Knick bei $\frac{5}{6}$ erkennen, nach dessen Überschreitung die Lsg. die orange Fluorescenz des kolloiden Aluminiumhydroxyds annimmt. — Bei Titration von FeCl_2 -Lsgg. bei 40° nahm Vf. bei jedesmaligem Barytzusatz eine Nebenrk. wahr (die Leitfähigkeit stieg jedesmal nach anfänglichem Sinken wieder); diese wird auf B. eines unbeständigen, hydrolytisch sich spaltenden basischen Chlorids gedeutet. Beim Titrieren bei 790° bildete sich von einem bestimmten Punkte ab ein *schwarzbraunes Eisenhydroxyd* (ll. in S.; setzt sich gut ab; scheint sich beim Auswaschen zu kolloidalisieren; enthielt nur minimale Spuren Cl), dessen B. offenbar durch die Ggw. des Pt der Elektroden begünstigt wurde.

Anhang. Zum Schluß werden noch Titrationsverss. nach der Leitfähigkeitsmethode an den *Chloriden des Chroms* geschildert. Vf. beobachtete, daß eine später hergestellte Barytlsg. einen Katalysator enthielt. In Lsgg. des grünen Chlorids stieg die Leitfähigkeit (infolge B. blauen Salzes) sofort nach Zusatz des Baryts rapid, während in blauen Lsgg. die Leitfähigkeit fiel, die Farbe beim Nitrieren in Grün übergang und sich schließlich ein grünes, rot fluorescierendes Sol bildete. (Habilitationsschrift; Sep. v. Vf. S. 1—80. 23/12. 1908. [24/1. 1907.] Breslau. Philosoph. Fakultät d. Univ.) GROSCHUFF.

Waldemar Fischer und O. Bobertag, *Zur Theorie der reversiblen Sole*. (Vgl. BOBERTAG, FEIST, FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3675; C. 1908. II. 1798 u. vorst. Ref.) Eine für das Studium der reversiblen Kolloide geeignete Substanz („Standardsubstanz“) soll eine (infolge der Herst.) absol. elektrolytfreie, einheitliche, chemische Substanz von bekannter Konstitution, möglichst geringem Reaktionsvermögen und großer Beständigkeit sein und ein möglichst hohes Mol.-Gew. besitzen. Vf. fanden, daß der *Myricylalkohol*, $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$ (F. 86° ; aus Carnaubawachs), und das aus diesem herstellbare *Paraffin* $\text{C}_{60}\text{H}_{122}$ diesen Bedingungen genügten. Myricylalkohol verhält sich gegen Chlf., Amylalkohol, ferner Ä., A., Bzl. fast gleich, in der Kälte beinahe unl., nimmt mit steigender Temp. die Löslichkeit rasch zu. Kühlt man eine solche Lsg. plötzlich ab, erstarrt (bis zu einer Konzentration von 2% bei Zimmertemp.) die ganze M. zu einer halbfesten, Verschiebungselastizität zeigenden M. von höherem Gelatiniervermögen als Gelatinegallerte und geringerem als Agar-Agar. Das Diffusionsvermögen des in Gelform vorliegenden Alkohols ist geringer, als zu erwarten wäre, wenn mit Lsg. benetzte Mikrokrystalle (vgl. die Anschauungen von v. WEIMARN, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 76; C. 1908. II. 126) vorlägen. Bei höherer Temp. diffundieren innerhalb 2 Stdn. relativ erhebliche Mengen. Die Temp., bei der Gallertbildung eintritt, ist in hohem Maße eine Funktion der Konzentration der Lsg.; es tritt schließlich ein kritischer Punkt, ähnlich dem bei zwei unvollständig mischbaren Fll., auf. Daraus folgt, daß die Konzentration des Gels an Myricylalkohol sich stetig mit der Temp. ändert,

und daß daher das Chlf. etc. weder als Krystallchloroform oder Molekularverb. vorhanden, noch vom Myricylalkohol ähnlich wie W. von Filtrierpapier aufgenommen sein kann. Durch plötzliche Abkühlung einer 0,01%ig. Lsg. von Myricylalkohol in A. auf -60° erhielten Vf. ein reversibles Sol, eine stark opalisierende Fl., in welcher ein Tropfen k. alkoh. CO_2 eine flockige Fällung hervorrief. — Bei steigender Temp. erhielten Vf. für die Löslichkeit des Myricylalkohols in Chlf. und Amylalkohol geringere Werte als bei sinkender, was Vf. als Folge des verschiedenen „Alters“ des Myricylalkohols deuten. Bei langsamer (mehrtägiger) Abkühlung einer Lsg. in Chlf. schied sich der Myricylalkohol in Form kleiner Rhomben ab, welche an der Luft sehr schnell Chlf. verloren. (Jahresber. der Schles. Gesellsch. für vaterländ. Kultur, naturwiss. Sektion 1908; Sep. v. Vf. 1—15. 23/12. [21/10.*] 1908. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) GROSCHUFF.

Werner von Bolton, Über das Thorium. Thoriumoxyd und Tetrachlorkohlenstoffdämpfe reagieren nach der Gleichung $\text{ThO}_2 + \text{CCl}_4 = \text{ThCl}_4 + \text{CO}_2$. Das ThCl_4 wird durch Erhitzen mit metallischem Na in einem eisernen Tiegel zu Thoriummetall reduziert. Das Metall bildet kleine Krystalle, die zu größeren Klumpen verfilzt sind. Diese lassen sich in Kupferblöcke einpressen u. mit diesen zu dünnen Drähten oder Blechen ausziehen und walzen. Nach dem Auflösen des Cu in Salpetersäure bleibt Thoriumdraht oder -blech zurück. Bei 1450° schmilzt Th zu weichen und duktilen Kügelchen, die dem Pt ähneln; elektrisch im Vakuum geglüht, sintert es zu festem, dichtem Metall. Der spezifische Widerstand beträgt 0,401 und besitzt einen positiven Temperaturkoeffizienten. An der Luft verbrennt Th-Pulver unter Funkensprühen. Durch Kalilauge oder Salpetersäure wird das Metall nicht angegriffen, durch Schwefelsäure langsam, durch Salzsäure dagegen heftig. Hierbei hinterbleibt ein grauer Rückstand, der etwa 15% des Metalls enthält und aus niederen Oxyden besteht. Offenbar tritt bei der Behandlung mit HCl eine Wasserzers. ein, die zu einer partiellen Oxydation des Metalls führt.

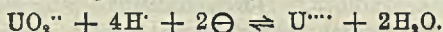
Wird Thoriumpulver mit kalter, 5%ig. HCl andauernd geschüttelt, so geht ein Teil des Metalls in Lsg., fällt aber beim Erhitzen und Zusatz von konz. HCl in Form eines gelben oder schmutzig-grünen Nd. aus. Dieser Stoff wird vom Vf. als *Muriaticumthorium* bezeichnet. Er löst sich in W., gibt aber mit AgNO_3 — trotz seines Chlorgehaltes — keine Fällung. Die Analyse ergibt 83,95% Th u. 5,40% Cl, der Rest ist O und H. Die Zus. entspricht ungefähr der Formel $(\text{ThO}_2)_{10}(\text{HCl})_4$ (83,3% Th u. 5,08% Cl). Beim Behandeln des *Muriaticums* mit CCl_4 -Dampf erhält man gewöhnliches Thoriumchlorid. Mit Oxalsäure, dem bekanntesten Fällungsmittel für Th, erhält man aus der Lsg. des *Muriaticums* anfangs einen geringen Nd., der sich im Überschuß wieder auflöst. Auch gegen andere Reagenzien weicht das Verhalten des *Muriaticums* von dem des gewöhnlichen Thoriums ab. Die Radioaktivität des Th und des *Muriaticums* sind identisch. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 768—70. 20/11. [11/11.] 1908. Charlottenburg-Nonnendamm. Physikal.-chem. Lab. SIEMENS & HALSKE.) SACKUR.

R. J. Meyer, Über das Thorium. Das von v. BOLTON (vgl. vorsteh. Referat) benutzte Verf. führt nicht zu reinem Thoriummetall, sondern zu einem Produkt, welches noch große Mengen Oxyd enthält (vgl. MATIONG und DELÉPINE, Ann. Chim. et Phys. [8] 10. 130; C. 1907. I. 1022). Die große D., das metallische Aussehen und die Weichheit des Prod. können nicht als Beweise für die völlige Reinheit des Metalles angesehen werden. Das von v. BOLTON als *Muriaticum* bezeichnete Prod. ist offenbar das bekannte „*Metathoriumchlorid*“, welches in kolloidaler Lsg. entsteht. Das Ausbleiben des Nd. beim Zusatz von AgNO_3 ist auf eine Schutzwirkg.

des Kolloids zurückzuführen. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 809—10. 11/12. [25/11.] 1908. Berlin N. Wiss.-chem. Lab.) SACKUR.

H. N. McCoy und G. C. Ashman, *Die Reindarstellung von Uranoxydoxydul, U_3O_8 , und ein Normalmaß der Radioaktivität.* Um zu einem Normalmaß der Radioaktivität zu gelangen, gingen die Vf. von 3 Proben *Uranylinitrat* verschiedener Herkunft aus, die praktisch frei von irgendwelchen Verunreinigungen waren (KAHLBAUMSches sogen. chemisch reines Uranylinitrat z. B. eignet sich nach zweimaligem Umkrystallisieren aus W. hierzu). Man erhält reines U_3O_8 von vollständig bestimmter Zus., indem man das orangefarbene Trioxyd, das sich bei der Zers. des Uranylinitrats unterhalb Rotglut bildet, auf 700° an der Luft erhitzt. Nach der früher beschriebenen Methode (Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 395; C. 1905. I. 1456) wurden mit dem reinen U_3O_8 Films präpariert und ihre Aktivität gemessen. Es zeigte sich, daß gleichmäßige Films von U_3O_8 , von 7 cm Durchmesser und 0,6—0,8 g Gewicht, eine bestimmte und konstante α -Strahlenaktivität besitzen und daher als Normalmaß der Radioaktivität zu empfehlen sind. Der Sättigungsstrom wurde für die Films gemessen; die genauere Versuchsanordnung ist im Original nachzulesen. Für die α -Strahlen war der Ionisationsstrom $i = 2,24 \times 10^{-11}$ Amp., pro qcm daher $= 5,79 \times 10^{-13}$ Amp. Der gesamte α -Strahlenionisationsstrom von 1 g U folgt daraus $= 4,61 \times 10^{-10}$ Amp. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 26. 521—30. Dez. [Sept.] 1908. Kent Chem. Lab. Chicago.) BUGGE.

R. Luther und Arthur C. Michie, *Das elektromotorische Verhalten von Uranyl-Uranogemengen.* Uranosalze geben in Uranylsalze über nach der Gleichung:



Das Oxydationspotential eines Uranyl-Uranogemenges ist daher:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{RT}{2} \ln \frac{[UO_2''] [H^+]^4}{[U''']^2}.$$

Zur Prüfung dieser Gleichung wurden Gemenge bekannter Zus. hergestellt und das Potential eingetauchter platinierter Pt-Elektroden gegen eine Normalelektrode gemessen. Die Uranylsalze wurden durch Auflösung von Uranylhydroxyd in H_2SO_4 , die Uranosalze durch elektrolytische Reduktion der Uranylsalze hergestellt. Die reduzierende Wrkg. von Wasserstoff auf Uranylsalze wird durch Platinschwarz, die oxydierende von Sauerstoff auf Uranosalze durch Ggw. von $CuSO_4$ stark beschleunigt. Die Messungen in verschiedenen konz. schwefelsauren Lsgg. ergaben eine gute Bestätigung der obigen Formel, und zwar bei Zimmertemp. $\varepsilon_0 = 0,419 \pm 0,001$ Volt gegen die Wasserstoffelektrode. An blanken Elektroden stellt sich das Potential nur schlecht ein.

Als Vergleichselektrode diente eine *Mercurousulfatelektrode*. Es war auffällig, daß ihr Potential sich bei Veränderung der H_2SO_4 -Konzentration nur wenig änderte. Dies erklärt sich durch die Annahme von LUTHER (Ztschr. f. Elektrochem. 13. 294; C. 1907. II. 282), daß die erste Dissoziation der H_2SO_4 die einer starken, die zweite dagegen nur die einer schwachen S. ist; daher ändert sich die die EMK. des Mercurousulfats bestimmende Konzentration der SO_4'' -Ionen bei Variation der Gesamtkonzentration nur wenig, z. B. bei Variation von $1,0 \frac{H_2SO_4}{2}$ zu $0,1 \frac{H_2SO_4}{2}$ nur von 0,0121 bis 0,0090. (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 826—29. 18/12. [24/11.] 1908. Leipzig-Dresden. Wallsend on Tyne.) SACKUR.

Eduard Biecke, *Über die Bewegung der α -Ionen.* Der Vf. stellt einige Betrachtungen u. Berechnungen über die Bewegung der α -Strahlen an, die im Referat

nicht kurz wiedergegeben werden können. (Ann. der Physik [4] 27. 797—818. 26/11. [2/10.] 1908.)

SACKUR.

K. Mönkemeyer, Über die Bildung von Mischkrystallen der Blei-, Silber-, Thallo- und Cuprohalogene aus Schmelzfluß. Weitere Beiträge zur Kenntnis der Isomorphie und Polymorphie der genannten Halogene. Kupferchlorür erstarrt aus dem Schmelzfluß zu doppeltbrechenden Krystallen, die anscheinend nur äußerst träge kubisch werden. Kupferbromür ist enantiotrop, die aus dem Schmelzfluß entstehende doppeltbrechende Modifikation wird beim Abkühlen kubisch. Folgende FF. u. Umwandlungspunkte (U.) wurden bestimmt: Bleichlorid F. 495°, Bleibromid F. 370°, Bleijodid F. 358°, Silberchlorid F. 452°, Silberbromid F. 422°, Silberjodid F. 352°, U. 146,5 bis 146,8 (optisch), Thalliumchlorür F. 426°, Thalliumbromür F. 450°, Thalliumjodür F. 431°, U. 174,5 (optisch) Kupferchlorür F. 419°, Kupferbromür F. 480°, U. 379—382 (optisch), 384 (thermisch), Kupferjodür F. 590°, U. 379—399 (optisch), 400 (thermisch). Die ermittelten Erstarrungskurven schließen sich dreien der von BAKHUIS ROOZEBOOM aufgestellten Typen an. Zu Typus I (kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen ohne Maximum oder Minimum) gehören nur die Mischungen von Bleichlorid und -bromid; zu Typus III (kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen mit einem Minimum) jene von Silberchlorid und -bromid (Minimum bei 412° und 35% Chlorid), Silberbromid u. -jodid (Minimum bei 377° und 73% Bromid), Thalliumchlorür und -bromür, Thalliumbromür u. -jodür, Kupferchlorür u. -bromür, Kupferbromür und -jodür und zu Typus V (Lücke in der Mischungsreihe u. eutektischer Punkt) jene von Bleibromid und -jodid, Bleichlorid u. -jodid, Silberchlorid u. -jodid, Thalliumchlorür u. -jodür, Kupferchlorür u. -jodür. Bleichlorid u. -jodid und ebenso Bleibromid und -jodid mischen sich gegenseitig nur innerhalb ganz geringer Grenzen. Der eutektische Punkt liegt bei 306° u. 23% Chlorid, bezw. 256° u. 51% Bromid; störend wirkt in beiden Fällen die Unterkühlung. Bei Silberchlorid-Silberjodid verlaufen die Erstarrungskurven sehr steil, der eutektische Punkt liegt bei 211° und 42% Chlorid in der Schmelze. Das Chlorid nimmt nur sehr wenig Jodid auf, letzteres bis 13% Chlorid. Thalliumchlorür nimmt äußerst wenig Jodür auf, letzteres dagegen bis 18% Chlorür, der eutektische Punkt liegt bei 316° u. 52% Chlorür. Ebenso nimmt Kupferchlorür fast gar kein Jodür auf, während dies mit bis 12% Chlorür Mischkrystalle bildet. Der eutektische Punkt liegt bei 284° und 58% Chlorür. — Der Vorgang der Umwandlung der Mischkrystalle wurde auch verfolgt, doch war Temp. und Zus. der bei tieferen Temp. bestehenden Mischkrystalle oft schwierig zu ermitteln. Zur Beobachtung der Vorgänge erwies sich die thermische Methode am brauchbarsten, d. h. die Ermittlung der Abkühlungskurve von bestimmt zusammengesetzten Mischungen. Die optische Methode ist weniger geeignet, da sich die Gleichgewichte besonders im kristallisierten Zustande nur sehr langsam einstellen. (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 22. 1—47; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 609—11. 15/12. 1908. Ref. GOSSNER.)

ETZOLD.

W. Geoffrey Duffield, Die Wirkung des Druckes auf Bogenspekttra. 2. Kupfer, λ 4000—4600. Der Vf. hat das Spektrum des Kupfers zwischen 4000 und 4600 bei verschiedenem Druck (von 5—203 Atmosphären) photographiert. Bei zunehmendem Druck werden alle Linien breiter, nach dem Rot zu in größerem Maße, und für die verschiedenen Linien in verschiedenem Betrag und in verschiedener Weise. Zwischen der Breite einer Linie unter Druck und ihrer ursprünglichen Intensität ließ sich kein Zusammenhang auffinden. Für die scharfen Linien sind die Intensitätskurven nach dem Violett zu steiler als für die verschwommenen. Ferner findet mit zunehmendem Druck eine Verschiebung des Intensitätsmaximums nach der größeren Wellenlänge hin statt, die kontinuierlich und proportional dem

Druck, für verschiedene Linien aber in verschiedenem Betrag, erfolgt. Die Linien der 1. und 2. Nebenserie erleiden eine größere Verschiebung als die nicht Serien angehörenden, deren Verschiebungen Funktionen ihrer Wellenlängen sind. Möglicherweise hat eine Linie bei einem und demselben Druck zwei Werte für ihre Verschiebung. Die größte gemessene Verschiebung beträgt etwas mehr als 2 \AA .-E. bei 203 Atm. Druck. Umkehrung wurde bei keiner Linie beobachtet. Was die Intensitätsänderung der Linien anbelangt, so wurde festgestellt, daß die Linien der 1. oder 2. Nebenserie bei etwa 40 Atm. verschwinden und bei noch höherem Druck nicht mehr erscheinen. Von den Nicht-Serien-Linien werden die verschwommenen verhältnismäßig stärker als die scharfen. Die bei zunehmendem Druck stärker werdenden Linien entsprechen nicht den sog. Funkenlinien (enhanced lines). (Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 378—80. 9/11. [1/9.] 1908.) BUGGE.

A. Gutbier, *Über das Atomgewicht des Wismuts. III. Die Analyse des Wismutbromids.* (Mitbearbeitet von H. Mehler.) Da der kürzlich (GUTBIER, BIRCKENBACH, Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 457; C. 1908. II. 26) durch Synthese des Wismutoxyds festgestellte Wert 208,0 für das At.-Gew. des Wismuts mit dem von CLAISEN gefundenen nicht übereinstimmt, haben die Vf. weitere Unterss. angestellt. Alle verwendeten Reagenzien wurden mit größter Sorgfalt gereinigt. Zur Darst. der Analysensubstanz gingen die Vf. von vier, nach verschiedenen Methoden gereinigten Wismutpräparaten aus. Es wurde dann durch Erhitzen des Metalles im Bromdampf *Wismutbromid* dargestellt. Dasselbe bildet eine citronengelbe, strahlig-krystallinische M., die an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und von W. sofort unter Abscheidung eines weißen Pulvers (Wismutoxybromid, BiOBr) zers. Schmilzt bei über 200° zu einer dunkelroten Fl. Kp. ca. 450° . Als bestes Lösungsmittel für das Wismutbromid wurde 2-n. HNO_3 gefunden. Das Wismutbromid wurde im trocknen Bromwasserstoff Stickstoffstrom bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, in 2-n. HNO_3 gel. und mit salpetersaurer AgNO_3 -Lsg. im Dunkeln gefällt. Die in 8 Verss. gefundenen Werte für das Mol.-Gew. des Wismuts schwanken zwischen 207,88 und 208,18; der Mittelwert ist $208,0 \pm 0,06$. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 409—20. 28/11. [Juli.] 1908. Erlangen.) POSNER.

A. Gutbier, *Über das Atomgewicht des Wismuts. IV. Die Synthese des Wismut-sulfats.* (Mitbearbeitet von R. L. Janssen.) Das Ausgangsmaterial waren zwei nach verschiedenen Methoden gereinigte Wismutpräparate. Da sich metallisches Wismut in Schwefelsäure erst beim Sieden genügend löst, wurde das Wismut in Salpetersäure gel. u. die Lsg. mit H_2SO_4 abgedampft. Das Sulfat wurde in einem einfachen elektrischen Ofen (siehe Zeichnung im Original) bis zur Gewichtskonstanz auf $370\text{--}390^\circ$ erhitzt. Die Werte für das At. Gew. des Wismuts aus 5 Verss. schwankten zwischen 207,92 und 208,26. Als Mittelwert ergibt sich 208,1. Auf Grund aller bisheriger Arbeiten berechnet sich der Wert 208,0. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 421—36. 28/11. [Juli.] 1908. Erlangen.) POSNER.

Organische Chemie.

F. Kehrmann, *Zur Entdeckungsgeschichte der Regeln der sogenannten „sterischen Hinderungen“ und zur Wahrung meiner Priorität.* Eine Abhandlung von H. MEYER (Monatshefte f. Chemie 28. 33; C. 1907. I. 1264) „Über sterische Behinderungen bei alkylsubstituierten Cinchoninsäuren“, in welcher wiederum V. MEYER als Entdecker der hierbei geltenden Gesetze genannt wird, gibt Vf. den Anlaß, daran zu erinnern, daß diese Auffassung irrtümlich ist. Bereits im Jahre 1888 hat KEHRMANN bei

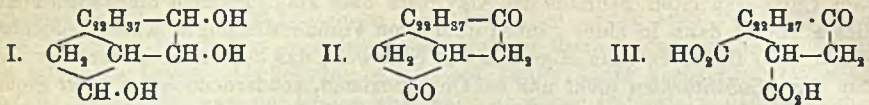
Gelegenheit seiner ersten Verss. über die *Oximierung von Chinonen* auf den erschwerenden oder auch total verhindernden Einfluß der im Benzolkern in o-Stellung zum Chinonsauerstoff befindlichen Alkylreste oder Halogenatome hingewiesen und dieses Thema dann in einer ganzen Reihe von Veröffentlichungen weiter behandelt. Schon 1890 führte er ganz allgemein den Nachweis, daß der *reaktionshemmende Einfluß der o-Substituenten* nicht nur bei Chinonoximen, sondern auch bei einer großen Zahl anderer Substitutions-, Kondensations- und Umlagerungserscheinungen zutage tritt; im gleichen Jahr machte er auch darauf aufmerksam, daß derartige „sterische Hinderungen“ in ähnlicher Weise bei der *Esterifizierung von Carbonsäuren* nachweisbar sein müßten. Schon damals schrieb er diesen Einfluß der Raumerfüllung der substituierenden Gruppen oder Atome zu; gleichzeitig hob er hervor, daß diese spezifische Wrkg. besetzter o-Stellungen auch von der chemischen Natur der betreffenden Substituenten abhängig sei. Erst 1894 hat V. MEYER bemerkt, daß gewisse substituierte Benzoesäuren „seltsamerweise“ nur schwierig Ester bilden, und etwas später fand er dann, daß die Ggw. zweier, in o-Stellung zum Carboxyl stehender Substituenten die Esterbildung ganz verhindert, wobei er ebenfalls die Raumerfüllung dieser Substituenten als die Ursache der in den folgenden Jahren dann von ihm systematisch weiter verfolgten Erscheinung ansprach. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4357—58. 29/12. [8/11.] 1908. Mülhausen. Städt. Chemieschule.)

STELZNER.

Robert Howson Pickard und Joseph Yates, *Beiträge zur Chemie der Cholesteringruppe*. Teil II. *Einige Oxydationsprodukte des Sitosterins*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 93. 1678; C. 1908. II. 1918.) Dieses Referat ist dahin zu ergänzen, daß die in einer vorläufigen Mitteilung (Proceedings Chem. Soc. 19. 147; C. 1903. II. 21) gemachte Angabe, bei der *Oxydation von Cholesterin* entstehe *Arachinsäure*, unrichtig ist. Sitosterin aus Weizenkeimen wird ähnlich wie Cholesterin durch Wasserstoffperoxyd zu einem Triol oxydiert, aus dem durch weitere Oxydationen eine Reihe von Abkömmlingen erhalten werden kann, die den entsprechenden Derivaten des Cholesterins stets sehr ähnlich sind, ohne daß indessen einmal identische Prodd. auftreten.

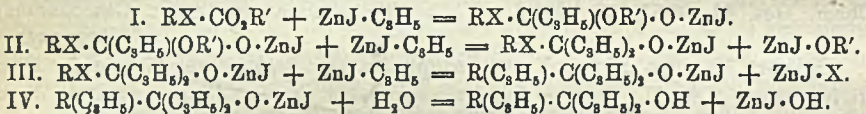
Sitosterin (BURIAN, Monatshefte f. Chemie 18. 551; C. 97. II. 1028) bildet Tafeln aus A., F. 138°, und zeigt nach dem Erhitzen auf 100° $[\alpha]_D = -34,4^\circ$ (c = 5,5 in Chlf.), $[\alpha]_D = -23,21^\circ$ (c = 2,9 in Ä.). — *Sitosterylyphenylcarbamate*, $C_{34}H_{49}O_2N$, aus molekularen Mengen Sitosterin und Phenylcarbimid bei 2-stünd. Erhitzen auf 160° erhalten, Tafeln oder Nadeln aus Eg., F. 158°, $[\alpha]_D^{19} = -26,03^\circ$ (0,9745 g in 25 ccm der Lsg. in Bzl.). — *Dehydrositostantriol*, $C_{37}H_{46}O_3$ (I), entsteht aus 36 g Sitosterylacetat (F. 123°) bei 1-stünd. Erwärmen mit 250 ccm Eg. und 20 ccm Wasserstoffsuperoxyd (MERCKs Perhydrol) und 3-stünd. Erhitzen des mit W. gefällten Prod. mit alkoh. Natriumäthylat, Nadeln aus Bzl., F. 252°, l. in organischen Fll. außer PAe., swl. in Bzl. — *Diacetat*, $C_{37}H_{44}O_3(C_2H_5O_2)_2$, aus dem Triol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in 30 Min., Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 138—139°; die Propionyl- und Benzoylverb. krystallisieren nicht. — *Dehydrositostandionol*, $C_{37}H_{44}O_3$, aus 8 g Triol in 600 ccm Eg. und 8 g CrO_3 in 100 ccm 90%ig. Eg. bei 24-stünd. Stehen, Nadeln aus Eg., F. 256°, wl. in organischen Fll. — Beim Einleiten von trockenem HCl in die Suspension des Dionols in Chlf. entsteht unter Abspaltung von W. das ungesättigte Keton *Dehydrositostendion*, $C_{37}H_{40}O_2$, gelbe Blättchen aus Methylalkohol, F. 166°, $[\alpha]_D = -38,9^\circ$ in Chlf.; die Farbe der Substanz, ebenso wie die der rötlichen Proben aus Eg. verläßt allmählich, ohne daß sich F. ändert. — *Phenylhydrazon*, $C_{33}H_{46}ON_2$, gelbliche Blättchen aus Eg., F. 247°. — Nach 4-stünd. Erhitzen des ungesättigten Ketons in Eg. mit Zinkstaub fällt W. aus dieser Lösung *Dehydrositostandion*, $C_{37}H_{42}O_2$ (II), Warzen aus A., F. 196°; *Dioxim*, $C_{37}H_{44}O_2N_2$, Nadeln aus Bzl., F. 187°.

— Das Dion liefert, in Eg. mit der gleichen Menge CrO_3 erhitzt, die zweibasische *Ketosäure*, $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{O}_6$ (III.), Blättchen aus Eg., F. 236° (Zers.), unl. in W., PAe.,

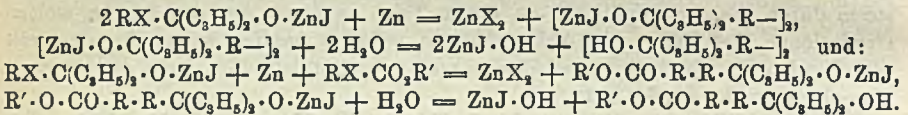


swl. in Bzl. — *Dimethylester*, Nadeln aus Methylalkohol, F. 107°, bildet ein *Oxim*, F. ca. 90°. — Die sehr geringe Löslichkeit der aus den Cholesterinen durch Oxydation mit H_2O_2 entstehenden Triole in Bzl. läßt sich vielleicht für die *Unters. von Fetten* ausnutzen. (Proceedings Chem. Soc. 24. 227—28. 13/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1928—33. Nov. 1908. Blackburn. Municipal Techn. School.) FRANZ.

A. Reformatsky, Synthese von Alkoholen der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\cdot\text{OH}$. Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n-5}\cdot\text{OH}$ mit drei Doppelbindungen im Molekül werden durch Einw. von Zn auf Gemische von Allyljod und halogensubstituierten Säureestern erhalten. Die Rk. verläuft nach folgendem Schema (R = zweiwertiges KW-stoffradikal, R' = einwertiges Radikal, X = Halogenatom):



Außer diesen einatomigen Alkoholen entstehen noch Glykole oder Oxyssäuren, bezw. deren Lactone, indem das nach Gleichung II. entstehende Zwischenprod. mit Zn allein oder mit Zn und Halogensäureester in Rk. tritt:



Die Richtung, in der die Rk. vorzugsweise verläuft, ist abhängig von dem Molekulargewicht des benutzten Halogensäureesters, indem die Ester mit höherem Molekulargewicht geringe Ausbeute an Alkohol u. desto höhere an Kondensationsprod. liefern. In gleichem Sinne beeinflussen Ester mit anomaler Struktur den Reaktionsverlauf. — Die Ester der bromsubstituierten Ester reagieren energischer als die chlorsubstituierten. — Die Alkohole $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}$ sind terpenartig riechende Fll., die bei wiederholter Dest. W. abspalten; sie sind in W. unl., in A. u. Ä. l., werden an der Luft nicht merklich oxydiert. Sie werden sehr leicht bromiert, spalten aber sofort teilweise HBr ab. Von KMnO_4 werden sie sehr leicht oxydiert, und zwar geben sie mit 1%ig. Lsg. siebenatomige Alkohole, die leicht in ihre ersten Oxyde übergehen, mit 3%ig. Lsg. Oxalsäure. — Bezüglich der Reaktionsfähigkeit der CO-Gruppe in SS. ergibt sich aus den Verss., daß ein, wenn auch im Radikal befindliches, Chlor- oder Bromatom dieselbe deutlich steigert.

Man läßt die absolut äth. Lsg. eines Gemisches von Allyljodid u. Chlorkohlensäureester unter Eiskühlung auf granuliertes Zn fließen, überläßt das Ganze 1 bis 3 Monate bei Zimmertemp. sich selbst, zers. dann mit Eiswasser, dest. mit Wasserdampf, verseift das Destillat mit alkob. KOH und dest. schließlich die alkal. Lsg. wiederum mit Wasserdampf. Aus der alkal. Lsg. wird die feste *Crotonsäure*, $\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$, isoliert, deren B. durch Umlagerung der primär entstandenen Vinylsäure zu erklären ist. Aus dem durch Dest. mit Wasserdampf erhaltenen Rohprod. wird durch wiederholte fraktionierte Dest. das *Triallylcarbinol*, $\text{C}(\text{C}_3\text{H}_5)_3$.

OH, gewonnen; Kp. 191—192°; D.²¹₀ 0,8783; D.²¹₄ 0,8781; n²¹ = 1,468. — Der Alkohol gibt mit 6 Atomen Br in Ä. ein zähfl. Öl, das ein Gemisch von Bromiden C₁₀H₁₆OBr₆ und C₁₀H₁₅OBr₆ ist. Letzteres entsteht aus ersteren beim Stehen unter HBr-Abspaltung. — Oxydiert man das Triallylcarbinol mit 1%ig. KMnO₄-Lsg., so erhält man den Alkohol C₁₀H₁₅(OH)₇ als dickes, klebriges Öl. Da dieser sich von den ihn begleitenden anorganischen Salzen nicht trennen läßt, so wird er durch Erhitzen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade in sein *Heptaacetat*, C₁₀H₁₅(O·CO·CH₃)₇, übergeführt; dunkelbrauner, dicker Sirup. — Aus den ursprünglichen, mit Wasserdampf nicht flüchtigen Reaktionsprodd. läßt sich ein zähfl., gelber Sirup vom ungefähren Kp.₁₃ 160° gewinnen, der ein *tetraallyliertes Äthylenglykol*, (C₂H₅)₂·C(OH)·C(OH)(C₂H₅)₂, zu sein scheint.

Bei der Einw. von Zn auf ein Gemisch von Allyljodid u. Chlor-, bezw. Bromessigsäureester wird als Hauptprodukt das *Allylomethylallylcarbinol*, C₈H₉·CH₂·C(OH)(C₂H₅)₂, erhalten; etwas zähfl. Öl von schwachem, pfefferminzartigem Geruch; Kp. 217°; D.¹⁸₄ 0,8222; n¹⁸ = 1,474. — Bei der Bromierung des Alkohols mit 6 Atomen Br in Ä. entsteht ein Prod., das beim Stehen HBr abgibt. Ein beständiges *Bromid*, C₁₁H₁₈OBr₄, wird erhalten, wenn man den Alkohol mit Br in CS₂ behandelt und das durch Verdunsten des Lösungsmittels gewonnene Prod. längere Zeit im Vakuumexsiccator stehen läßt. — Bei der Oxydation des Alkohols mit 1%ig. KMnO₄-Lsg. entsteht ein siebenwertiger Alkohol C₁₁H₁₇(OH)₇, der einen braunen, nicht zu reinigenden Sirup darstellt u. beim Erwärmen mit Acetanhydrid auf dem Wasserbade ein *Pentaacetat* eines ersten Oxyds, C₁₀H₁₇O(O·CO·CH₃)₅, liefert. — Von den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Nebenprodd., welche bei der Darst. des Allylomethylallylcarbinols entstehen, läßt sich eine *Verb.* [HO·C(C₂H₅)₂·CH₂—]₂ isolieren, die zwischen 200 u. 213° unter 10 mm Druck sd.

Aus α-Brompropionsäureester, Allyljodid u. Zn in Ä. wird als Hauptprod. das *Allyloäthylallylcarbinol*, CH₃·CH(C₂H₅)·C(OH)(C₂H₅)₂, gewonnen; Öl von terpeninähnlichem Geruch, Kp. 223—224° (korr.); D.²²₀ 0,8762; D.²²₄ 0,876; n²² = 1,4692. Die Bromierung in äth. Lsg. gibt eine Verb. C₁₁H₁₉OBr₆, die beim Stehen unter HBr-Abscheidung in eine Verb. C₁₂H₁₉OBr₆ übergeht. Letztere spaltet bei längerem Stehen langsam HBr ab. Die Oxydation des Alkohols liefert einen Heptit, der sich von den anorganischen Beimengungen nicht trennen läßt u. beim Kochen mit Acetanhydrid ein *Heptaacetat*, C₁₂H₁₉(O·CO·CH₃)₇, gibt. — Von den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Nebenprodd. läßt sich das *Lacton der s-γ-Oxy-γ-diallyl-α,β-dimethylbuttersäure* (I.) isolieren; Kp.₁₅ 155—160°.

Aus α-Brombuttersäureäthylester, Allyljodid und Zn wird das *Allylopropylallylcarbinol*, CH₃·CH₂·CH(C₂H₅)·C(OH)(C₂H₅)₂, erhalten; Öl von terpenartigem Geruch, Kp. 235—236°; D.¹⁹₀ 0,883; D.¹⁹₄ 0,8817; n¹⁹ = 1,471. Der Alkohol reagiert sehr heftig mit Br unter HBr-Abspaltung. Das Bromierungsprod. geht bei zweiwöchentlichem Stehen im Vakuumexsiccator in die Verb. C₁₂H₁₉OBr₄ über. — Bei der Oxydation mit 1%ig. KMnO₄-Lsg. gibt der Alkohol den *Heptit* C₁₂H₂₁(OH)₇. Dieser geht beim Kochen mit Acetanhydrid in das *Pentaacetat seines ersten Oxyds*, C₁₂H₂₁O(O·CO·CH₃)₅, über. — Unter den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Nebenprodd. läßt sich ein Körper vom Kp.₁₄ 161—162° isolieren, in dem der *Äthylester der γ-Diallyl-γ-oxy-α,β-diäthylbuttersäure*, HO·C(C₂H₅)₂·CH(C₂H₅)·CH(C₂H₅)·CO₂·C₂H₅, vorzuliegen scheint.

Bei der Einw. von Zn auf ein Gemisch von α-Bromisobuttersäureester u. Allyljodid in Ä. wird das *Allyloisopropylallylcarbinol*, (CH₃)₂C(C₂H₅)·C(OH)(C₂H₅)₂, erhalten; ölige Fl.; Kp. 235°; D.¹⁹₀ 0,8942; D.¹⁹₄ 0,8928; n¹⁹ = 1,476. Bei der Bromierung wird als Endprod. eine Verb. C₁₂H₂₀OBr₅ (dicke, gelbbraune Masse) gewonnen. Die Oxydation des Alkohols mit 1%ig. KMnO₄-Lsg. liefert eine Verb. C₁₂H₂₁O(OH)₅. — Das mit Wasserdampf nicht flüchtige Nebenprod. der Darst. des

obigen Alkohols läßt sich in 2 Fraktionen vom Kp_{14} 195—200° u. Kp_{14} 225—300° zerlegen, die wahrscheinlich Gemische des Esters $HO \cdot C(C_2H_5) \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ u. des Lactons II. sind. Beide Fraktionen geben beim Erwärmen mit alkoh. KOH auf dem Wasserbade das Lacton II. vom Kp_{15} 195—196°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4083—4102. 12/12. [10/10.] 1908. Moskau.) SCHMIDT.

Waldemar M. Fischer, *Über die Kinetik der Bildung und Verseifung von Salpetrigsäureestern*. Es wurde die Verseifung des Äthylnitrits durch H_2O , durch SS. und durch Alkalien studiert; die Unters. bot deshalb ein besonderes Interesse, weil Alkylnitrite bekanntlich durch außerordentlich große Bildungs- u. Verseifungsgeschwindigkeit ausgezeichnet sind, so daß man die Esterbildung der salpetrigen S. mit einer momentan verlaufenden Salzbildung verglichen hat. Es zeigte sich nun, daß allerdings die Verseifung des Äthylnitrits durch H_2O und durch SS. sehr rasch erfolgt, daß es sich aber doch noch um eine Zeitrk. mit bestimmbarer Geschwindigkeit handelt. Die Verseifungsgeschwindigkeit in wss. Lsg. zu verfolgen, erwies sich als unmöglich, da wss. Äthylnitritlsgg. sich wie HNO_3 titrieren lassen. In $1/48$ -n. Esterlsg. sind annähernd 84% des Äthylnitrits in S. und Alkohol gespalten; in $1/500$ -n. Lsg. ist die Spaltung praktisch eine vollständige. Durch verd. SS. wird der Ester beinahe momentan verseift. Dagegen konnte bei der Bildung des Esters aus HNO_2 u. C_2H_5OH festgestellt werden, daß sich das Gleichgewicht erst nach einer bestimmten, wenn auch sehr kurzen Zeit einstellt. Daß die B. der Alkylnitrite in wss. Lsg. wie eine momentane und fast total verlaufende Rk. erscheint, beruht darauf, daß der rasch gebildete und in W. swl. Ester sich aus dem System ausscheidet u. dadurch das Gleichgewicht zugunsten seiner weiteren B. verschiebt. — Durch Alkalien wird Äthylnitrit sowohl in wss. wie auch in alkoh. Lsg. nur langsam angegriffen; die Verseifung unterscheidet sich prinzipiell nicht von der anderer Ester. Messungen der Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylnitrits durch wss. NaOH bei 0° ergaben die Konstante 0,00078; Messungen der Verseifungsgeschwindigkeit durch $NaOC_2H_5$ in alkoh. Lösung bei 25° lieferten die Konstante 0,000235. Zum Vergleich wurde die Verseifungsgeschwindigkeit von Essigester u. von Äthylsulfosäureäthylester durch $NaOC_2H_5$ bei 25° gemessen. Die Konstante für Essigester betrug 0,00025, die für Äthylsulfosäureester 0,000264. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 61—69. 8/12. 1908. Leipzig. Chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Franz Henle und Hermann Haakh, *Zur Frage der totalen, asymmetrischen Synthese*. Bei den bisherigen Verss., eine totale, asymmetrische Synthese durch zirkularpolarisiertes Licht zu bewirken, wurden zwei Punkte nicht berücksichtigt. Vor allem dürfte es nötig sein, nur solche Rkk. auszuwählen, die überhaupt erst durch das Licht ausgelöst werden, wie z. B. die Abspaltung von CO_2 aus gewissen Carbonsäuren, die nach SEEKAMP (LIEBIGS Ann. 122. 113. [1862]) bei Ggw. von Uransalzen durch Sonnenlicht bewirkt wird; Vf. stellten fest, daß auch substituierte Bernsteinsäuren, Malonsäuren u. Cyanessigsäuren unter solchen Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur CO_2 abspalten, während im Dunkeln jegliche Gasentwicklung ausbleibt. Auch erschien es zweckmäßig, schon als Ausgangsmaterial Substanzen mit asymm. C zu nehmen. Vf. benutzten zu ihren Verss. daher den Übergang von Methyläthylcyanessigsäure in Methyläthylacetonitril und von s-Dichlordimethylbernsteinsäure in Dichlordimethylpropionsäure. Die Verss., bei denen das Licht einer gewöhnlichen Bogenlampe mittels Nicol u. Viertelwellenglimmerplatte zirkularpolarisiert oder auch elektromagnetisch gedreht wurde, schlugen fehl: In keinem Fall konnte einwandfrei optische Aktivität der Reaktionsprodd. nachgewiesen

werden. Vff. führen das auf ihre primitive Anordnung und den allzu kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten zurück; auch bringt das wochenlange, oft unterbrochene Exponieren die Gefahr der Racemisierung mit sich. — Die wss. Lsg. von 5,5% Methyläthylcyanessigsäure u. 2% Natriumuranat gab in 15 cm Entfernung von der Bogenlampe, bei 20° aus 17 ccm pro Stde. 1 ccm freie CO₂ ab, im Sonnenlicht natürlich weit mehr.

Weiter heben Vff. hervor, daß es zum Zweck asymm. chemischer Lichtwrkg. im Magnetfeld überflüssig sein dürfte, das Licht vor der elektromagnetischen Einw. linear zu polarisieren, da ja alle Schwingungsebenen durch den Elektromagneten im gleichen Sinn u. Betrag gedreht werden; die Apparatur wird dadurch einfacher und lichtstärker. — Während BYK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4696; C. 1905. I. 318), um das primäre Auftreten opt.-akt. Körper in der Pflanze auf asymm. Lichtwrkg., bezw. auf den Erdmagnetismus zurückzuführen (vgl. auch PASTEUR, Rev. Scientif. [3] 7. 2. [1884]), nachzuweisen suchte, daß sich in der Natur genügend polarisiertes Licht vorfindet, das durch den Erdmagnetismus gedreht wird, unterliegt nach Ansicht der Vff. schon das gewöhnliche Licht dem drehenden, hier richtiger drillenden Einfluß desselben; den Einwand, daß auf der nördlichen und südlichen Hemisphäre die optischen Antipoden entstehen sollten, entkräften sie durch den Hinweis, daß der Drehsinn des Lichtes nur durch die dem Magnetismus konformen AMPÈRESchen Ströme bestimmt wird und von der Einfallerichtung des Strahles unabhängig ist.

Methyläthylcyanessigester, C₈H₁₁O₂N, B. durch Methylieren des Äthylcyanessigesters; Kp. 198°. — *Methyläthylcyanessigsäure*, C₈H₉O₂N, B. durch Verseifung des Esters mit 25%ig. methyalkoh. Kali; farbloses Öl, das nach monatelangem Stehen im Exsiccator krystallinisch erstarrt, F. 39°; sehr hygroskopisch und empfindlich; Ag₂C₈H₉O₂N, zers. sich bei 148° unter Aufschäumen, wl. in k. W.; erwärmt, färbt es sich schwarz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4261—64. 12/12. [26/11.] 1908. Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.)

BUSCH.

E. I. van Itallie, *Über Citrate*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 358—65. 3/12. 1908. — C. 1908. II. 1503.)

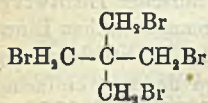
HENLE.

Albert Ernest Dunstan und James Arthur Stubbs, *Die Beziehung zwischen Viscosität und chemischer Konstitution*. Teil III. *Die Enol-Keto-Tautomerie*. (Teil II: S. 155.) Der Verlauf der Konzentrations-Viscositätskurven von Lsgg. des Acetessigesters, Äthylacetessigesters u. Diäthylacetessigesters in Bzl. Pyridin, A. u. 50%ig. A. läßt erkennen, daß *Acetessigester zum Teil in der Enolform* vorliegt. Ein Zusatz von Piperidin oder Natriumäthylat erhält die Viscosität des Acetessigesters. Außer den viscosimetrischen Messungen, deren Resultate hier nicht wiedergegeben werden können, wurden folgende Bestst. ausgeführt: *Acetessigester*, Kp.₂₀ 80°, D.₂₅⁴ 1,0222; *Äthylacetessigester*, Kp. 198°, D.₂₅⁴ 0,9754; *Diäthylacetessigester*, Kp. 218°, D.₂₅⁴ 0,9646; *Benzol*, Kp. 80,4°, D.₂₅⁴ 0,8736; *Äthylalkohol*, Kp.₇₁₅ 77,8°, D.₂₅⁴ 0,7875; 50%ig. wss. Alkohol, D.₂₅⁴ 0,9101; *Pyridin*, Kp. 115°, D.₂₅⁴ 0,97817; *2,6-Lutidin*, Kp. 173°, D.₂₅⁴ 0,9324. (Proceedings Chem. Soc. 24. 224. 13/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1919—27. Nov. 1908. East Ham Techn. College. Phys. Chem. Lab.)

FRANZ.

F. M. Jaeger, *Beiträge zur Krystallographie der aliphatischen Körper*. 1. *d-Lävuloseetraacetat*, C₈H₈O₆(C₂H₅O)₄. F. 132°. Aus Äthylalkohol + Ä. monoklin sphenoidisch, 1,3463 : 1 : 1,5733, β = 52° 12'. Gut spaltbar nach {100} u. {001}. Negative Doppelbrechung, hemimorphe Ausbildung, D.₂₅¹⁵ 1,388, [α]_D²⁰ = -93° 14' in Chloroform. — 2. *1,3,5-Hexatriendibromid*, CH₂=CH—CHBr—CH—CH₂. F. 86 bis 87°. Aus Ä. + Lg. monokline Prismen oder Nadeln, 2,9021 : 1 : 3,3330, β =

64° 40' 30". Positive Doppelbrechung. D.¹⁵ 2,131. — 3. 1,3,5-Hexatrientetabromid, CH₂Br—CHBr—CHBr—CHBr—CH=CH₂. F. 115°. Aus Äthylacetat + Methylalkohol kleine monokline, oft abgeplattete Nadeln, 3,1917 : 1 : 3,635, β = 69° 1'. D.¹⁵ 2,362. — 4. Tetrajodäthylen, CJ₂=CJ₂, F. 192°. Aus Bzl. + Lg. + wenig A. platte, monokline Nadeln, 2,9442 : 1 : 3,4387, β = 70° 44' 30". Vollkommene basale Spaltbarkeit. D.²⁰ 2,983. — 5. Tetramethylmethantetabromid (Tetramethyl-β,β-dimethylpropan) (Formel nebenstehend). Aus Lg.



kleine, platte, monokline Nadelchen, 2,2766 : 1 : 3,6486, β = 67° 7' 30". D.¹⁵ 2,596. Aus Bzl. erhält man eine Molekularverb. mit 1 C₆H₆ in prachtvollen, großen, triklinen, sehr schnell verwitternden Krystallen. Bezüglich der krystallographischen Folgerungen aus den gemachten Angaben sei auf das Original verwiesen. — Äthylendijodid, C₂H₂J₂. F. 82°. Aus Ä. + Lg. monokline Platten, bei Zusatz von A. Nadeln, 0,602 : 1 : 0,4464, β = 89° 48'. Vollkommene Spaltbarkeit nach {010} u. {100}. D.¹⁰ 2,132. — Acetylendijodid, C₂H₂J₂. F. 73°. Aus A. lange, monokline Säulen von derartiger Plastizität, daß sie sich bei der geringsten Berührung korkzieherartig biegen, 0,531 : 1 : 0,411, β = 90° (±). Vf. hält die Substanz für isomorph der vorigen. — Dijodacetylen, C₃J₂. F. 82°. Aus Lg. rhombisch-bipyramidal. a : b wenig verschieden von 1 : 1. Schwache negative Doppelbrechung. Nicht sicher meßbar. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 539—47. 15/12. 1908. Groningen.)

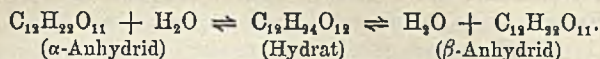
ERTZOLD.

B. J. Caldwell und B. Whympfer, *Die Veränderungen, welche durch Wechselwirkung zwischen Rohrzucker und anderen Substanzen (Salzen und Nichtelektrolyten) in wässrigen Lösungen hervorgerufen werden.* Die Arbeit ist in der Absicht unternommen, den wohlbekanntem Einfluß der Ggw. von Salzen auf die *Hydrolyse der Saccharose mit SS.* aufzuklären. Wasserentziehung (also Konzentrationsänderung) ist jedenfalls die Ursache dieser Erscheinung nicht, denn durch Verdünnung mit W. innerhalb der in Betracht kommenden Grenzen läßt sich die Wrkg. der Salzzusätze nicht wieder rückgängig machen. — Es werden Lsgg. von einem Grammolekül Saccharose in 1000 g W. ohne und mit Zusatz von einem Grammolekül eines Salzes oder Nichtelektrolyten untersucht in Hinsicht auf *Drehungsvermögen, Dichte, Volumen und elektrische Leitfähigkeit.* Als $[\alpha]_D^{25}$ für Saccharose in rein wss. Lsg. unter den angegebenen Bedingungen wird 66,40° gefunden; das Verhältnis $[\alpha]_{\text{H}_2\text{O}} : [\alpha]_D$ ist 1,178 bei allen untersuchten Konzentrationen. Die Änderungen der Eigenschaften von Saccharoselsgg. durch Zusätze von Nichtelektrolyten (Acetaldehyd, Essigsäuremethylester, Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Harnstoff, Pyridin, Glycerin und Chloralhydrat) sind nur gering. Weit größer ist der Einfluß von Salzen, und zwar wird in allen Fällen das Drehungsvermögen etwas verringert, das Volumen beim Vermischen von Zucker- und Salzlsg. ziemlich beträchtlich vermehrt und die Leitfähigkeit der Salze durch Zuckerzusatz sehr erheblich, nämlich etwa auf die Hälfte, herabgedrückt. Das Drehungsvermögen wird am wenigsten durch Nitrate, stärker durch Chloride, noch mehr durch Sulfate und am meisten durch Alkalien verändert; es erfährt durch KOH oder NaOH eine Verminderung von 7,6°. Die Wrkg. ist offenbar durch B. von Verbindungen zwischen Zucker u. Salzen, bezw. Alkalien zu erklären. Die Einzelresultate sind in 12 sehr umfangreichen Tabellen wiedergegeben. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 81. 117—40. 11/8. 1907.)

MEISENHEIMER.

C. S. Hudson, *Weitere Studien über die Formen des Milchzuckers.* (Vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 26. 1067; C. 1904. II. 1291. Die Menge Milchzucker, welche in der Stunde hydratisiert oder dehydratisiert wird, beträgt nicht, wie dort angegeben, bei 0° 1,5% und bei 25° 22,2%, sondern 3,4, bezw. 51,1%.) Die *Umwandlung der*

verschiedenen Formen des Milchzuckers in wss. Lsg. wird wiedergegeben durch die Gleichung:



Die erste Rk. spielt sich im Verhältnis zur zweiten sehr rasch ab, Hydrat und α -Anhydrid stehen stets miteinander im Gleichgewicht. — 100 Tle. gesättigte Lsg. enthalten bei 0° 10,6, bei 89° 58,2 Tle. *Milchzucker*, wenn man von dem *Hydrat* ausgeht, ferner bei 0° 42,9, u. bei 100° 61,2 Tle. (Endlöslichkeiten), wenn man von dem β -Anhydrid ausgeht; aus diesen Zahlen lassen sich die Anfangslöslichkeiten berechnen, unter Berücksichtigung der Tatsache, daß unabhängig von der Temp. in der wss. Lsg. 1,5 Tle. β -Anhydrid mit 1 Tl. Hydrat im Gleichgewicht stehen. — Die *molekulare Depression des Gefrierpunktes* beträgt für Konzentrationen bis zu ca. 50 Millimol in 100 g W. 1,87; sie ändert sich im angegebenen Intervall nicht mit der Konzentration; es findet also bei zunehmender Verdünnung nicht etwa eine Depolymerisation des Milchzuckers statt.

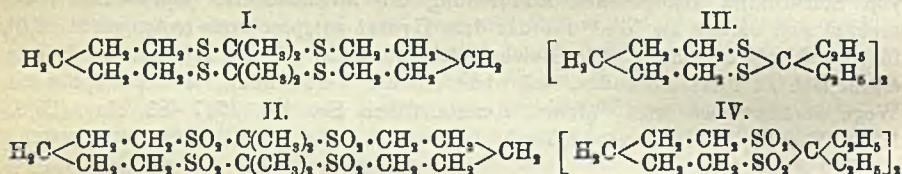
Die Löslichkeitskurven des Hydrats und des β -Anhydrids schneiden sich bei 92—93°; dies ist also der *Umwandlungspunkt*. Eine direkte Best. dieses Punktes scheiterte an der allzu langsamen Löslichkeit des Hydrats; ebensowenig gelang eine densimetrische Best., da beide Formen des Milchzuckers sehr annähernd gleiche D. zeigen. Durch Dampfdruckbest. von wss. Lsgg. beider Formen ergibt sich als Umwandlungspunkt 94°; als wahre Umwandlungstemp. wird das Mittel beider Methoden, 93°, angenommen. — Um $[\alpha]_D$ der beiden Formen des Milchzuckers zu bestimmen, wurde eine gewisse Menge des Hydrats oder β -Anhydrids in W. gel. und nach 5, 10 und 20 Minuten die Drehung abgelesen. Aus diesen Werten ließ sich die Anfangsdrehung (r_0) berechnen. Endlich wurde die Enddrehung (r_∞) nach Zusatz von wenig Soda zur Ausschaltung der Mutarotation bestimmt. Unabhängig von der Temp. (15 oder 25°) ergab sich für das Hydrat $r_0 : r_\infty = 1,55$, und entsprechend für das β -Anhydrid der reziproke Wert 0,64. Unter Zugrundelegung der von SCHMOEGER angegebenen Enddrehung des Milchzuckers, $[\alpha]_D = 55,3^\circ$, berechnet sich daraus als $[\alpha]_D^{90}$ für das dem Hydrat entsprechende α -Anhydrid 86,0°, für das β -Anhydrid 35,4°. Die Gleichgewichtskonstante für die Hydratation in Lsg. ergibt sich zu 1,54; sie ändert sich nicht mit der Verdünnung, wie auf optischem Wege nachgewiesen wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1767—83. Nov. [29/8.] 1908. Washington. Bureau of Chem.)

MEISENHEIMER.

O. Miller, *Zur Frage der Konstitution der Natroncellulose*. Auch die neueren Unters. von VIEWEG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3269; C. 1908. II. 1584) beweisen die Existenz der GLADSTONESchen *Cellulose-Na-Verb.* $\text{Na} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ nicht; seine früheren Resultate sind wegen mangelnder Temperaturkonstanz nicht einwandfrei. Die Inkonstanz des Teilungskoeffizienten der NaOH zwischen fl. und fester Phase wird bei konz. Lauge durch Zersetzungserscheinungen, bei verd. durch die Eigenschaft des W., die Ionen fast vollkommen zurückzuhalten, bedingt. Die neueren Daten VIEWEGS zeigen, daß bei 16%ig. Lauge Knickpunkt u. horizontaler Kurventeil fehlen; das stöchiometrische Verhältnis 1:1 ist bei der 16%ig. Lauge noch nicht erreicht, bei der 20%ig. schon um 6,4% überschritten. Bei 20—24%ig. Laugen fällt die Kurve ab, anstatt horizontal zu verlaufen, was eingetretene Entmischung kennzeichnet. — Die Kurve der NaOH-Aufnahme aus mit NaCl gesättigten Laugen zeigt bei dem stöchiometrischen Verhältnis 1:1 keinen Knick, dagegen bei dem Verhältnis von 1 Mol. Cellulose : 1,17 Mol. NaOH eine Krümmung. Das Mol.-Gew. des NaOH in der Cellulose scheint größer zu sein als in der NaCl-haltigen, wss. Lsg. — Schließlich zeigt Vf., daß bei Anbringung einer durch Entmischung

bedingten Korrektur die Kurve Analogie mit der Kurve des Palladiumwasserstoffs zeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4297—304. 12/12. [24/11.] 1908. Moskau. Drei-Bergen-Manufaktur.) HÖHN.

W. Autenrieth und Alfred Geyer, *Über Pentamethylenmercaptan und vielgliedrige cyclische Mercaptole und Disulfone*. Die Vff. haben aus 1,5-Dibrompentan u. alkoh. KSH Pentamethylenmercaptan, $\text{HS} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SH}$, erhalten u. von ihm verschiedene Abkömmlinge, auch Disulfone, $\text{R} \cdot \text{SO}_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{R}$, dargestellt. Die Kondensationen zwecks Herbeiführung von Ringschlüssen wie beim Trimethylen- oder o-Xylylenmercaptan (vergl. AUTENRIETH, WOLFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1375; AUTENRIETH, HENNINGS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1388; C. 99. II. 33; 1902. I. 1095) haben sich bis jetzt nur mit zwei einfachen Ketonen verwirklichen lassen. Das mit Aceton entstehende Mercaptol hat das doppelte Mol.-Gew., enthält ein 16-gliedriges Ringsystem und ist daher *cyclisches Duplo-1,3-dithio-2,2-dimethylhexamethylen* (I.). Auch dem aus Diäthylketon entstehenden Mercaptol kommt die Duploformel (III.) zu. Die beiden Pentamethylenmercaptole sind kristallisierende Substanzen vom F. über 100°; wären sie monomolekular, so wären sie wahrscheinlich auch fl. wie die Mercaptole des Trimethylenmercaptans u. o-Xylylenmercaptans, da sie im Ring nur 1 CH_2 mehr enthalten wie die entsprechenden o-Xylylenmercaptole. — Auch aus diesen Verbb. zeigt sich, daß vielgliedrige, S-haltige Ringsysteme leicht entstehen können. — Bei den durch Oxydation der Mercaptole erhaltenen Disulfonen konnte wegen der Schwerlöslichkeit eine Best. des Mol.-Gew. nicht ausgeführt werden. Nimmt man für sie ebenfalls die Duploformel an, so wäre das aus dem Pentamethylenmercaptol des Acetons erhaltene Derivat als *cyclisches Duplo-2,2-dimethylhexamethylen-1,3-disulfon* (II.) zu bezeichnen. — Mit Acetaldehyd, Benzaldehyd und Benzophenon konnte das Pentamethylenmercaptan nicht zu kristallisierenden, einheitlichen Verbb. kondensiert werden. Danach scheint es, als ob die Grenze der glatten Ringschlußbildung der zweiwertigen *Mercaptane* mit *Ketonen* beim 1,5-Pentamethylenmercaptan erreicht sei.

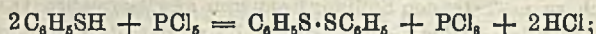


Experimenteller Teil. *Pentamethylenmercaptan*; man sättigt eine 20%ig., absolut-alkoh., titrierte Kalilauge unter Kühlung mit H_2S , gibt zu dieser Lsg. von KSH (etwas mehr als 2 Mol.) 1,5-Dibrompentan unter Schütteln allmählich zu, erwärmt gelinde, gießt in die dreifache Menge W. und extrahiert mit wss. NaOH; wasserklare, farblose Fl., Kp_{15} 108—109°, Kp_{17} 123° fast unzert.; mischt sich mit A., Ä., Chlf. und Aceton in jedem Verhältnis; gibt mit essigsaurer Bleiacetatlsg. das Bleimercaptid, $\text{Pb} \cdot \text{C}_5\text{H}_{10}\text{S}_2$; amorphes, citronengelbes Pulver. — *Dibenzoat*, $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2 = \text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{S} \cdot \text{COC}_6\text{H}_5)_2$; feine Nadeln (aus A.), F. 45°; zll. in h. A., Ä., Aceton u. Bzl., ll. in geschmolzenem Naphthalin. — *Pentamethylen-1,5-diäthyläther*, $\text{C}_5\text{H}_5\text{S} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{SC}_2\text{H}_5$; man fügt zur Lsg. von 2 Atomen Na in A. erst 1 Mol. Pentamethylenmercaptan, dann etwas mehr als 2 Mol. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$; gelbliches Öl; gibt mit KMnO_4 und H_2SO_4 *Pentamethylen-1,5-diäthylätherdisulfon*, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$; Blättchen (aus A.), F. 154°; unl. in W., zll. in organ. Lösungsmitteln. — *Pentamethylen-1,5-dibenzyläther*, $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{S} \cdot [\text{CH}_2]_5 \cdot \text{S} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$; aus 1 Mol. Pentamethylenmercaptan, 2 At. Na u. 2 Mol. Benzylchlorid; fl.; gibt mit KMnO_4 u. H_2SO_4 *Pentamethylen-1,5-dibenzylätherdisulfon*, $\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{O}_4\text{S}_2 = \text{H}_2\text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_7\text{H}_7)_2$;

Blättchen (aus A.), F. 162—163°. — *Cyclisches Duplo-1,3-dithio-2,2-dimethylhexamethylen*, $C_{16}H_{32}S_4$ (I.); aus 5 g Pentamethylenmercaptan, 2,5 g reinstem Aceton und 5 g wasserfreiem Ä. bei 5 Min. langem Durchleiten von HCl-Gas unter Kühlung; perlmutterglänzende Blättchen u. Prismen (aus A. oder Aceton), F. 117—118°; zll. in sd. A. u. Aceton, ll. in Ä., Bzl. u. Chlf.; gibt, gel. in wenig Bzl., mit 5%ig. $KMnO_4$ und H_2SO_4 *cyclisches Duplo-2,2-dimethylhexamethylen-1,3-disulfon*, $C_{16}H_{30}O_2S_4$ (II.); Nadelchen (aus Aceton + W.), verfärben sich bei 230°, F. 270°; wl. in A., Ä. u. Bzl. — *Cyclisches Duplo-1,3-dithio-2,2-diäthylhexamethylen*, $C_{20}H_{40}S_4$ (III.); aus 5 g Pentamethylenmercaptan, 14 g Diäthylketon und 5 g absol. Ä. bei 5 Min. langem Durchleiten von HCl unter Kühlung; Nadelchen (aus A.), F. 113°; ll. in Aceton u. Bzl., l. in sd. A. und Ä.; gibt mit Permanganat *cyclisches Duplo-2,2-diäthylhexamethylen-1,3-disulfon*, $C_{20}H_{38}O_2S_4$ (IV.); Nadelchen (aus Aceton), F. gegen 260° unter Zers.; verhält sich gegen Lösungsmittel wie die 2,2-Dimethylverb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4249—56. 12/12. [19/11.] 1908. Med. Abt. d. Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. B.)

BLOCH.

W. Autenrieth und Alfred Geyer, *Über die Einwirkung von Fünffach-Chlor- und -Bromphosphor auf Mercaptane*. (Vgl. AUTENRIETH, GEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 146; C. 1908. I. 722.) Reines Phenyl- und Benzylmercaptan reagieren mit den beiden Phosphorhalogenverb. bei gewöhnlicher Temp. stürmisch, ja explosionsartig, bei niedriger Temp. (—15°) erfolgt die Rk. nach:



als Prodd. entstehen ausschließlich PCl_3 , bezw. PBr_3 , Disulfid u. Halogenwasserstoff. Irgend welche Nebenprodd. konnten die Vf. nicht finden. So entsteht mit im Ölbad auf 150—160° erhitztem PCl_5 (zur Entfernung von $POCl_3$) aus Phenylmercaptan *Phenyl-disulfid*, aus Benzylmercaptan bei —10 bis —15° *Benzyl-disulfid*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4256—58. 12/12. [19/11.] 1908. Med. Abt. des Chem. Univ.-Lab. Freiburg i. B.)

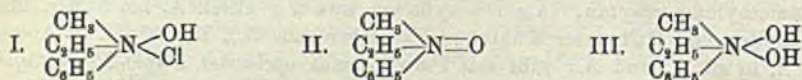
BLOCH.

Gustav Heller, *Zur Abwehr. (Kritische Bemerkung zur Abhandlung von J. Ostromisslensky: Über die Einwirkung von Dichloressigsäure auf Anilin und seine Homologen.)* (Vgl. LIEBIGS Ann. 358. 372; C. 1908. I. 1171.) Der Vf. unterzieht die Unters. von OSTROMISSENSKY (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3019. 3029; C. 1908. II. 1343. 1344) einer kritischen Besprechung. Das von OSTROMISSENSKY beigebrachte Tatsachenmaterial berührt das von dem Vf. behandelte Thema kaum und ist nicht geeignet, seine Theorie zu entkräften. Eine Wiederholung der Verss. von OSTROMISSENSKY hat abweichende Resultate ergeben, über die demnächst berichtet werden soll. — Das von dem Vf. beschriebene *anilglyoxylsaure Anilin* spaltet in der Kälte mit verd. Soda Anilin ab, wodurch die Natur dieser Verb. als Salz bewiesen ist. Die Annahme von OSTROMISSENSKY, daß in dieser Verb. die *Dianilinoessigsäure* vorliegt, ist nicht haltbar. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4264 bis 4266. 12/12. [10/11.] 1908. Leipzig. Lab. f. angew. Chemie von E. BECKMANN.)

SCHMIDT.

Jakob Meisenheimer, *Eine neue Art von Asymmetrie beim Stickstoffatom. Methyläthylanilin* läßt sich mit H_2O_2 zu *Methyläthylanilinoxid* (II.) oxydieren. Das d-Bromcamphersulfonat dieser Base kann man durch fraktionierte Krystallisation aus Essigester und aus W. in 2 Tle. spalten, von denen der eine das Salz einer d-Base, der andere das Salz der zugehörigen l-Base vorstellt. Die beiden Bromcamphersulfonate lassen sich auf dem Umwege über die Pikrate in aktive Chloride umwandeln, welche der Formel I. entsprechen und optische Antipoden darstellen. Durch Zusatz von Barytwasser zu den wss. Lsgg. dieser Chloride erhält man die

freien Oxyde (II.), bezw. Dihydroxyde (III.); deren Lsgg. drehen ebenfalls die Ebene des polarisierten Lichtes. Eine Isolierung der aktiven Oxyde im festen Zustande und eine Analyse derselben ist bisher nicht gelungen. Da die Oxyde nur sehr schwach basische Eigenschaften besitzen, liegen sie in der wss. Lsg. unzweifelhaft im freien und nicht ionisierten Zustande vor. Es ist zunächst gleichgültig, ob man ihnen die Formel II. oder III. zuschreiben muß; jedenfalls ist hier der Fall realisiert, daß eine Verbindung des fünfwertigen Stickstoffs trotz Gleichheit zweier Radikale in optischen Antipoden auftritt.



Zur Erklärung dieser Isomerie wird angenommen, daß die 4 nicht ionisierbaren Radikale sich um den fünfwertigen Stickstoff in der gleichen Weise gruppieren, wie um ein vierwertiges Kohlenstoffatom. Sieht man zunächst von der fünften ionisierbaren Valenz ab, so sind dieselben Isomeriefälle vor auszusehen wie beim Kohlenstoff, d. h. Auftreten von 2 optischen Antipoden bei Ungleichheit sämtlicher 4 Radikale. Das fünfte Radikal, der leicht bewegliche Säurerest, tritt gegenüber irgendeiner der 4 nach den Tetraederecken gerichteten Valenzen gegen die Mitte einer der Tetraederflächen heran, u. zwar lagert er sich stets an der Stelle an das Molekül an, welche der stabilen Gleichgewichtslage des Moleküls entspricht, so daß die 4 eigentlich zu erwartenden Stellungsisomeren gewissermaßen tautomere Substanzen sind. Für das *Methyläthylanilinoxid*, bezw. das *Methyläthylphenylhydroxylammoniumhydroxyd* ergibt sich aus dieser Auffassung, daß in der darin enthaltenen Stickstoff-Sauerstoffdoppelbindung die eine Valenz einen anderen Wert hat als die andere, bezw. daß die beiden Hydroxylgruppen einander nicht gleichwertig sind.

racem. (r.)-Methyläthylphenylhydroxylammoniumchlorid, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ONCl}$ (I.). Methyläthylanilin wird mit der berechneten Menge H_2O_2 -Lsg. 3 Tage lang bei $60-70^\circ$ turbinirt. Die Fl. wird dann ausgeäthert, mit der halben berechneten Menge Pikrinsäure gefällt u. das Pikrat mit Salzsäure zerlegt. Die eingedampfte Lsg. des Chlorids krystallisiert beim Stehen über P_2O_5 und KOH im Vakuum. Ausbeute 20%. Farblose Nadeln aus A., F. $122-124^\circ$ unter Zers. und Dunkelfärbung; sl. in W. und A., l. in Chlf., unl. in Ä. u. Bzl. Krystallisiert aus Chlf. mit Krystallchloroform, welches im Vakuum abgegeben wird, u. färbt sich beim Aufbewahren allmählich grün. — *Pikrat*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ON} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{O}_7\text{N}_3$, gelbe Krystalle aus A., F. 147 bis 148° unter Zers. Aus dem Chlorid gewinnt man die freie Base durch Zugabe der berechneten Menge Barytwasser, Eindampfen im Vakuum und Extrahieren mit Alkoholäther. Beim Verdunsten dieses Auszuges hinterbleibt die Base als gelbes Öl, welches über P_2O_5 u. KOH in einigen Tagen erstarrt. Dicke, farblose Prismen aus Bzl.; ll. in A., Bzl., Chlf., unl. in Ä., Gasolin. Sehr hygroskopisch, neutral reagierend. — *d-Bromcamphersulfonsaures Silber* hat die Zus. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{BrSAg} + \text{H}_2\text{O}$; es eignet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Reindarst. der Bromcamphersulfonsäure.

l-Methyläthylphenylhydroxylammonium-d-bromcamphersulfonat, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{ON} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{BrS}$. Durch Umsetzung des inaktiven Chlorids mit der berechneten Menge bromcamphersulfonsaurem Silber in wss. Lsg. erhält man ein Gemenge der beiden *d*-Bromcamphersulfonate, aus welchem sich bei fraktionierter Krystallisation aus Essigester oder aus W. das schwerer lösliche *l*-Salz zuerst ausscheidet. Lange, farblose Nadeln aus Essigester, F. $167-168^\circ$ (Zers.) bei raschem Erhitzen. $[\alpha]_D = +50^\circ$; $[\text{M}]_D = +233^\circ$ (0,462 g in 20 ccm wss. Lsg.). — Aus den Mutterlaugen scheidet sich das *d*-Salz in großen, derben Prismen aus, welche sich durch Auslesen von den Nadeln des *l*-Salzes trennen lassen. Es ist viel leichter *l*. als das *l*-Salz

und schm. bei 151—153° unter Zers. $[\alpha]_D = +67^\circ$; $[M]_D = +311^\circ$ (0,462 g in 20 ccm). — *d*-Methyläthylphenylhydroxylammoniumchlorid, $C_9H_{14}ONCl$. Durch Fällung der wss. Lsg. des Bromcamphersulfonats mit Pikrinsäure erhält man das aktive *Pikrat* (gelbe Krystalle aus A., die bei 147—148° unter Zers. schm.), aus welchem das *d*-Chlorid durch Zerlegen mit Salzsäure in der Kälte ähnlich wie das inaktive Salz gewonnen wird. Farblose Prismen aus Amylalkohol-Ä., F. zwischen 90 und 95°. Außerordentlich hygroskopisch; sl. in Alkoholen, unl. in Ä. $[\alpha]_D = +17^\circ$; $[M]_D = +32^\circ$ (0,279 g in 20 ccm). — Genau ebenso werden *l*-*Pikrat* und *l*-*Chlorid* erhalten; sie haben, abgesehen vom Drehungsvermögen, die gleichen Eigenschaften wie die *d*-Salze. $[\alpha]_D$ des *l*-Chlorids = -22° , $[M]_D = -41^\circ$ (0,283 g in 20 ccm). — Die zugehörigen *Basen* werden in wss. Lsg. durch Zusatz von der berechneten Menge Bariumhydroxyd zu den Lsgg. der Chloride gewonnen. $[M]_D$ der *d*-Base = $+20^\circ$ (aus 0,1393 g *d*-Chlorid in 20 ccm), $[M]_D$ der *l*-Base = -25° (aus 0,207 g *l*-Chlorid in 20 ccm). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3966—76. 21/11. [9/11.] 1908. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) MEISENHEIMER.

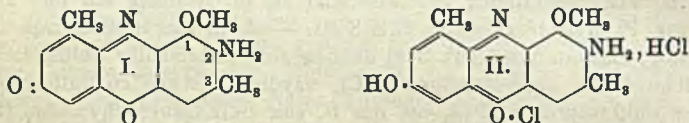
Thomas Percy Hilditch und Samuel Smiles, Über die Chloride aromatischer Sulfinsäuren. Die Theorie, daß sich die *Sulfinierung* der aromatischen Verb. in drei Stufen vollzieht, scheint nunmehr sichergestellt (vgl. SMILES, LE ROSSIGNOL, Journ. Chem. Soc. London 89. 696; 93. 745; KNOEVENAGEL, KENNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3315; C. 1906. II. 112. 870; 1908. II. 237 u. 1680). Es bleibt nachzuweisen, daß das erste Prod. der Umsetzung zwischen der Verb. und Thionylchlorid (in Ggw. von $AlCl_3$) z. B. nach $SOCl_2 + C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_5 = C_6H_4(OC_6H_5) \cdot SO \cdot Cl + HCl$, ein Sulfinsäurechlorid, $R \cdot SO \cdot Cl$, ist. Die Vf. führen jetzt den Nachweis, daß solche Chloride tatsächlich existenzfähig sind. Sie werden leicht gewonnen, wenn man die Sulfinsäuren mit Thionylchlorid bei gewöhnlicher Temp. umsetzt, und sind, da sie von überschüssigem Reagens nicht angegriffen werden, krystallisiert zu erhalten. Sie sind sehr reaktionsfähig, das Benzol- u. Toluolderivat weniger beständig als das Derivat des Kresoläthers, rauchen an feuchter Luft, bilden mit W. rasch Sulfinsäure, mit wss. NH_3 heftig Ammoniumsulfinat und unl. Substanzen (*Sulfinamide*?), mit Anilin in k. PAe. weiße, krystallinische Substanzen, beim Erwärmen oder unverd. mit Anilin dunkelblaue Farbstoffe und mit Phenetol und $AlCl_3$ Sulfoxyde und Sulfoniumsalze (Anwendung zur Darst. von gemischten Sulfoxyden!). Von besonderem Interesse sind sie im Hinblick auf ihre nahen Beziehungen zur Phenylsulfoxyssäure, C_6H_5SOH . — Auch aus Sulfinsäuren und PCl_5 (OTTO, OSTROP, LIEBIGS Ann. 141. 374) dürften sich intermediär Sulfinsäurechloride bilden, welche durch überschüssiges $OPCl_2$ oxydiert werden zu Sulfochlorid; dergleichen aus Sulfinsäuren u. PCl_5 bei der B. von Sulfinsäureanhydriden (KNOEVENAGEL, POLACK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3323; C. 1908. II. 1682), wobei sich das Chlorid wahrscheinlich mit der Sulfinsäure zum Anhydrid umsetzt.

Benzolsulfinsäurechlorid, $C_6H_5 \cdot SO \cdot Cl$; aus trockener Benzolsulfinsäure und überschüssigem, reinem Thionylchlorid; nach dem Nachlassen der energischen Einw. erhitzt man $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade, evakuiert das Gemisch zunächst bei Zimmertemp., dann bei 50°, nimmt in trockenem PAe. auf, filtriert u. dunstet im Vakuum ein; farblose, rektanguläre Tafeln, F. 38°. — *p*-Toluolsulfinsäurechlorid, $C_7H_7OClS = C_6H_4(CH_3) \cdot SO \cdot Cl$; weiße, wachsartige M. aus Nadeln, F. unscharf 54—58°. — *p*-Kresolmethyläthersulfinsäurechlorid, $C_8H_9O_2ClS = C_6H_3(CH_3)(OCH_3)^4 \cdot (SO \cdot Cl)^2$; rahmfarbige M. aus Nadeln, verflüssigt sich zwischen 70 u. 73°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4113—16. 12/12. [14/11.] 1908. Univ. Coll. London.) BLOCH.

O. Hinsberg, Zur Konstitution der Disulfoxyde II. Im Gegensatz zu der Auffassung der Disulfoxyde als symmetrische Verb. $R \cdot SO \cdot SO \cdot R$ (vgl. I. Mitteilung,

Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2836; C. 1908. II. 1348) steht die Synthese von Äthyl-disulfoxyd aus äthylthiosulfosaurem Kalium u. Äthylbromid nach OTTO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 121): $C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot SK + BrC_2H_5 = C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_2H_5$, welche zur unsymmetrischen Formel führt. Diese Differenz wird zum Ausgleich gebracht durch Annahme der GUTMANN'schen Formel $R \cdot SO \cdot S \cdot OMe$ für die *alkylierten, thioschwefelsauren Salze* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3351; C. 1908. II. 1727). Aus einem derartigen Salz und Alkylhalogen wird unzweifelhaft wie bei den arylsulfinsauren Salzen ein S-Alkylderivat $R \cdot S(:O) \cdot S(:O) \cdot R$ entstehen, was also auch zur symmetrischen Formel für die Disulfoxyde führt. — Naphthyl-disulfoxyd geht bei der Reduktion unter bestimmten Bedingungen glatt in das zugehörige Disulfid über: $C_{10}H_7 \cdot SO \cdot SO \cdot C_{10}H_7 + 4H = C_{10}H_7 \cdot S \cdot S \cdot C_{10}H_7 + 2H_2O$. Auch diese Rk. spricht mehr für eine symmetrische Formel der Disulfoxyde, oder man muß annehmen, daß in der nicht symmetrischen Verb. $R \cdot SO_2 \cdot SR$ die freien Valenzkräfte des zweiseitigen S-Atoms einen lockeren Einfluß auf die Bindungen der benachbarten O-Atome ausüben, welcher letztere reaktiven und reduzierenden Einflüssen leicht zugänglich macht. — Die Vermutung, daß bei Einw. von Alkali auf Disulfoxyde zunächst eine Umlagerung in die isomeren Thiosulfosaurester eintritt, hat sich bei der experimentellen Prüfung nicht bestätigt; man wird daher die Zerlegung der Disulfoxyde durch Alkalien in ihrer ersten Phase etwa nach FROMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3397; C. 1908. II. 1808) zu formulieren haben. — β -Naphthyl-disulfid gibt in Eg. mit H_2O_2 von 30% nach 30 Stdn. beim Füllen mit W. u. NaCl 40% der Theorie von β -Naphthyl-disulfoxyd; letzteres verwandelt sich in h. Eg. mit konz. $NaHSO_3$ -Lsg. u. 1–2 Tropfen HJ (D. 1,96) nach 20 minutenlangem Erwärmen auf dem Wasserbade in β -Naphthyl-disulfid zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4294–97. 12/12. [30/11.] 1908. Freiburg i/Br.) BLOCH.

Ferdinand Henrich und Paul Roters, *Über Orcinmonomethyläther und über ein Oxydationsprodukt des Aminoorcinmonomethyläthers*, $C_8H_9(OH)(OCH_3)(NH_2)^4(CH_3)^5$ (vgl. HENRICH u. DORSCHKY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1416; C. 1904. I. 1417). Die Oxydation des genannten Aminoorcinmonomethyläthers in alkal. Lsg. verläuft analog der früher (vgl. HENRICH und SCHIERENBERG, Journ. f. prakt. Ch. [2] 70. 365; C. 1904. II. 1565) beschriebenen eines isomeren Äthers unter Abspaltung von W. und Methylalkohol und B. eines Phenoxazonderivates.

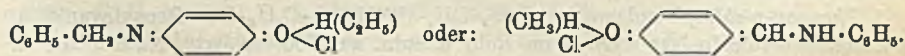


Orcinmonomethyläther, $C_8H_{10}O_2$, B. nach HENRICH u. NACHTIGALL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 889; C. 1903. I. 965), doch wurde diesmal nach dreimaliger Dest. die Fraktion vom Kp. 256–260° fest; aus 1 Tl. Bzl. + 9 Tln. Lg., F. 63°; er ist schwerer l. in W. als Orcin; die meisten seiner Rkk. sind denen des Orcins ähnlich, aber weniger intensiv; $FeCl_3$ -Lsg. färbt eine wss. Lsg. schwach blau, Chlorkalklsg. gibt in wss. Fl. zuerst eine rötliche Färbung, die bald intensiv gelb wird und dann in eine Trübung der Fl. übergeht, Bromwasser gibt mit der wss. Lsg. sofort einen weißen, mit wss., konz. Orcinlsg. einen mehr gelben Nd.; beim Erhitzen mit Chlf. und alkoh. Kali gibt der Äther eine ähnliche Rk. wie sein Grundkörper; mit ammoniakal. Ag-Lsg. trübt sich die wss. Lsg. des Äthers erst nach einiger Zeit, mit wss. Orcinlsg. nach wenigen Min. und wird bald schwarz. — Dibromorcinmonomethyläther, $C_8H_9O_2Br_2$, B. in CS_2 -Lsg. + Br, weiße Nadelchen, F. 113°; all. in Chlf., Ä., Bzl., A., ll. in Eg., wl. in W.; färbt sich beim längeren Stehen rötlich.

2-Amino-1,8-dimethyl-3-methoxyphenoxazon, bezw. 2-Amino-3,8-dimethyl-1-methoxyphenoxazon (I.), $C_{15}H_{14}O_3N_2$. B. durch Oxydation der alkal. Lsg. von Aminoacetonomethyläther (1-Oxy-3-methyl-4-amino-5-methoxybenzol) durch 4-tägiges Stehen an der Luft; das Filtrat dieses Prod. enthielt noch in geringer Menge ein zweites, unaufgeklärtes Oxydationsprod. Das Hauptprod. bildete aus A. filzartig verwachsene Nadeln und rechteckige oder sechseckige Tafeln von roter Farbe, F. beider 258 bis 260° (unkorr.), bei 255° tritt Dunkelfärbung ein; wl. in Ä., Lg. und in der Kälte in A., Essigäther und Bzl., l. in h. Bzl., ll. in w. A. und Essigäther; ll. in k. verd. SS. orangefarbig, auf Zusatz von Alkali scheiden sie es wieder ab, auch konz. Mineralsäuren lösen mit Orangefarbe. — Das Chlorhydrat des Phenoxazinkörpers, $C_{15}H_{14}O_3N_2 \cdot 2HCl$, wahrscheinlich ein Oxoniumsalz der Formel II., entsteht beim Erwärmen des Aminophenoxazinäthers mit der zehnfachen Menge konz., wss. HCl; goldglänzende Blättchen, die beim längeren Liegen an der Luft 1 Mol. HCl verlieren und stahlblau werden. — Die Abspaltung der Methoxygruppe aus dem Phenoxazinkörper gelingt durch Kochen mit konz. HBr (D. 1,38) in Eg.-Lsg. unter B. eines in Alkali mit roter Farbe l. Prod.; die Farbe verblaßt beim längeren Stehen oder Kochen der Lsg. — Monoacetylderivat des Phenoxazinkörpers, $C_{17}H_{16}O_4N_2$, hochrotes Pulver, aus Essigsäureanhydrid + wenig Eg. oder aus Amylacetat, F. 256°; swl. in k. A. und Essigäther, wl. in h. A., h. Essigäther, Bzl., Ä., zll. in k. Eg., sl. in h., kaum l. in k., l. in h. verd. H_2SO_4 unter Rotfärbung; in konz. HCl sl. mit dunkelroter Farbe, in konz. H_2SO_4 mit Orangefarbe. — Bei der Einw. von salpetriger S. auf den Phenoxazinkörper spaltet sich N ab unter B. eines in Alkali l. Körpers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4210—14. 12/12. [11/11.] 1908. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Eug. Bamberger und Wilh. Pemsel, *Notiz zu Bemerkungen von G. Minunni über das nitrosierte m-Nitrobenzaldehydphenylhydrizon*. (Vgl. MINUNNI, Gaz. chim. ital. 34. II. 276; C. 1904. II. 1387.) Die Identität der von den Vf. aus m-Nitrobenzaldehydphenylhydrizon und Amylnitrit erhaltenen Verbb. I. u. III. (l. c.) u. dem Di-m-nitrobenzaldehydphenylhydrizotetrazon und Dehydro-m-nitrobenzaldehydphenylhydrizon MINUNNIS ist nicht erwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4246—49. 12/12. [25/11.] 1908. Zürich. Analyt.-chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

Frank George Pope und Robert Fleming, *Farbe und Konstitution von Azomethinkörpern*. Teil II. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 93. 532; C. 1908. I. 1690.) Die einfachsten Oxyazomethine und ihre Äther sind farblos, während ihre Chlorhydrate deutlich gelb gefärbt sind; man wird daher die Salze wohl als chinoide Oxoniumsalze formulieren müssen:



Neu darzustellende Azomethine wurden durch Zusammengeben molekularer Mengen der Komponenten in A., die Chlorhydrate durch Einleiten von HCl in die benzolischen Lsgg. der Azomethine erhalten. — Benzal-p-aminophenolchlorhydrat, $C_{15}H_{11}ON \cdot HCl$, gelbes, mikrokristallinisches Pulver, zers. sich bei 132°, ll. in h. A. — Benzal-p-anisidinchlorhydrat, $C_{14}H_{13}ON \cdot HCl$, schwefelgelbes Kristallpulver, F. 70°. — Benzal-p-phenetidinchlorhydrat, $C_{15}H_{15}ON \cdot HCl$, gelbliches Kristallpulver, zers. sich bei 138—139°. — Anisalanilinchlorhydrat, $C_{14}H_{13}ON \cdot HCl$, schwefelgelbe Nadeln zers. sich bei 114°. — Anisal- α -naphthylamin, $C_{18}H_{15}ON$, farblose Tafeln aus A., F. 100—101°; $C_{18}H_{15}ON \cdot HCl$, dunkelgelbes Pulver, zers. sich bei 211° und an der Luft. — o-Oxybenzal-p-nitroanilinchlorhydrat, $C_{18}H_{11}O_3N_2 \cdot HCl$, orangegelbes Pulver, F. 179—180° (Zers.). — o-Oxybenzalanilinchlorhydrat, $C_{18}H_{11}ON \cdot HCl$, gelb-

liche, mkr. Nadeln, F. 91°. — *o*-Oxybenzal- α -naphthylamin, $C_{17}H_{13}ON$, gelbliche Nadeln aus Bzl., F. 53°; $C_{17}H_{13}ON \cdot HCl$, gelbes, amorphes Pulver, zers. sich bei 210°.

p-Nitrobenzal-*o*-anisidin, $C_{14}H_{11}O_3N_2$, schwefelgelbe Tafeln aus verd. A., F. 111°; $C_{14}H_{11}O_3N_2 \cdot HCl$, gelbliches, amorphes Pulver, zers. sich bei 141°. — *p*-Nitrobenzal-*p*-anisidin, $C_{14}H_{11}O_3N_2$, goldgelbe Blättchen aus A., F. 139°, wl. in A.; $C_{14}H_{11}O_3N_2 \cdot HCl$, mkr., schwefelgelbe Krystalle, zers. sich bei 200°. — *p*-Nitrobenzal-*p*-phenetidid, $C_{15}H_{14}O_3N_2$; schwefelgelbe Nadeln, F. 130,5°, wl. in h. A.; $C_{15}H_{14}O_3N_2 \cdot HCl$, hellgelbe Nadeln, zers. sich bei 196°. — *p*-Nitrobenzal-1-amino- β -naphtholchlorhydrat, $C_{17}H_{13}O_3N_2 \cdot HCl$, bräunliche Nadeln, zersetzt sich bei 230–235°. — *o*-Nitrobenzal-*p*-aminophenol, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 159°; $C_{13}H_{10}O_3N_2 \cdot HCl$, gelbes, amorphes Pulver, zersetzt sich bei 216°. — 2,4-Dinitrobenzal-*p*-phenetidid, $C_{15}H_{11}O_6N_3$, bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 135°, awl. in A., Bzl. — *p*-Nitrobenzal-2-nitro-*p*-phenetidid, $C_{15}H_{13}O_6N_3$, orangerote Nadeln aus verd. A., F. 84°. — *p*-Nitrobenzal-*p*-aminophenolchlorhydrat konnte nicht rein erhalten werden. (Proceedings Chem. Soc. 24. 228. 13/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1914–19. Nov. 1908. East London. College.) FRANZ.

R. von Walther und A. Grossmann, *Beitrag zur Kenntnis der Amidine*. Es wurden substituierte Amidine aus *Benzonitril* mit Chloranilinen dargestellt, wobei aber die Reaktionsfähigkeit der halogensubstituierten Aniline kräftig hervortrat. — *Benzylcyanid* reagiert dagegen schlecht mit Chloranilin, während es mit Anilin ziemlich glatt Amidine liefert. — Ein Vers. mit *p*-Chlorbenzylcyanid und Anilin ergab ebenfalls nur ziemlich geringe Mengen Amidin.

p-Chlorphenacetphenylamidin (α ,*p*-Chlorphenyl- β -imido- β -phenylaminoäthan), $C_{14}H_{13}N_2Cl = Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH)NHC_6H_5$. Aus *p*-Chlorbenzylcyanid und Anilinchlorhydrat bei 180°. Blättchen aus A. + W. F. 153–154°. — Chlorhydrat. Drusen von derben Nadeln. F. 213–214°. — Sulfat. Kleine Nadeln. F. 185°. — $C_2H_5PtCl_6$, H_2PtCl_6 . Rotgelbe Prismen. F. 185° unter Zers. — *p*-Chlorphenacetimidoäthylätherchlorhydrat, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH)OC_2H_5$, HCl. Aus *p*-Chlorbenzylcyanid in trockenem A. beim Einleiten von HCl. Nadelchen. Färbt sich bei 155° dunkelgelb. F. 170–173°. — *p*-Chlorphenacetdiphenylamidin, $C_{20}H_{17}N_2Cl = Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NC_6H_5)NHC_6H_5$. Aus dem vorstehenden Iminoätherchlorhydrat mit trockenem Anilin bei 35°. Nadelchen aus A. F. 97–98°. — *p*-Chlorphenacetphenylamidin, $Cl \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH)NHC_6H_5$. *p*-Chlorphenylacetamid wird mit 1 Mol. PCl_5 auf dem Wasserbad erhitzt und im Vakuum von Oxychlorid befreit. Der Rückstand wird in trockenem Bzl. mit 2–3 Mol. Anilin erwärmt. Oder *p*-Chlorbenzylcyanid (2 Mol.) u. Anilin (1 Mol.) werden in trockenem Bzl. mit 2 Atomen Natriumstaub erhitzt.

Phenacet-p-chlorphenylamidin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH)NH \cdot C_6H_4 \cdot Cl$. Benzylcyanid u. *p*-Chloranilinchlorhydrat werden im Rohr 9 Stdn. auf 200° erhitzt. Nadeln aus A. F. 112–113°. — Chlorhydrat. Krystallwasserhaltige Prismen. F. 106–108°. — Sulfat, ll. — Nitrat. Ölig. — *Phenacet-p-chloranilid*, $C_{14}H_{11}ONCl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONHC_6H_4Cl$. Aus Benzylcyanid u. *p*-Chloranilinchlorhydrat durch 6-stdg. Sieden. Nadelchen aus A. F. 163–164°. Entsteht auch aus Phenyllessigsäure durch Zusammenschmelzen mit *p*-Chloranilin.

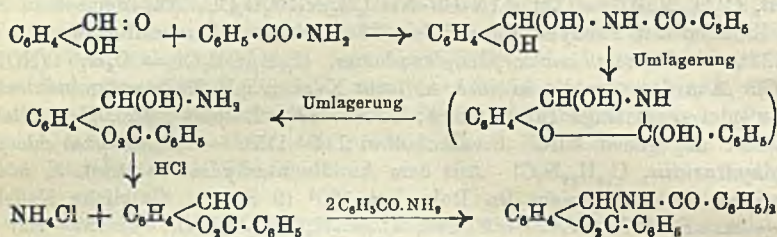
Phenacet-m-chlorphenylamidin, $C_{14}H_{13}N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH)NHC_6H_4 \cdot Cl$. Aus Benzylcyanid u. *m*-Chloranilinchlorhydrat im Rohr bei 200° (9 Stdn.). Nadeln aus A. F. 91–93°. — Chlorhydrat. Nadeln. Zersetzt sich bei 205–220°. — Sulfat. Quadratische Tafeln. F. 179–181°. — Nitrat. Drusen. F. 108–109°. — *Benzylm-chlorphenylamidin*, $C_{18}H_{11}N_2Cl = C_6H_5 \cdot C(NH)NHC_6H_4 \cdot Cl$. Aus Benzonitril (2 Mol.) und *m*-Chloranilin (1 Mol.) im Rohr bei 180° (9 Stdn.). Prismen oder Nadeln aus A. F. 115–116°. — Chlorhydrat. Derbe, wasserhaltige Krystalle. F. 95°. F.

wasserfrei 186—189°. — Sulfat, all. — Nitrat. Wasserhaltige Krystalle. — Pikrat, $C_{19}H_{14}O_7N_6Cl$. F. 134—135°. — Chloroplatinat, $C_{28}H_{24}N_4Cl_8Pt$. — *Benzoyl-m-chloranilid*, $C_6H_5 \cdot CONHC_6H_4 \cdot Cl$. Aus dem Chlorhydrat des vorstehenden Amidins mit W. im Rohr bei 170° (5 Stdn.). Krystalle aus A. F. 118—120°. — *Benzenyldibenzoyl-m-chlorphenylamidin*, $C_{27}H_{19}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot C(NCO \cdot C_6H_5)[N(CO \cdot C_6H_5)(C_6H_4Cl)]$. Aus dem Benzenyl-m-chlorphenylamidin in Pyridin mit 2 Mol. Benzoylchlorid. Krystalle aus wenig absolutem A. F. 139°. — *Phenylharnstoffderivat*, $C_{20}H_{16}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot C(NCONHC_6H_5)NHC_6H_4Cl$. Aus dem m-Chlorphenylamidin in Ä. mit 1 Mol. Phenylisocyanat. Prismen. F. 172—173°. — *Phenylthioharnstoffderivat*, $C_{20}H_{16}N_2SCl = C_6H_5 \cdot C(N \cdot CS \cdot NHC_6H_5)NHC_6H_4Cl$. Aus demselben Amidin beim Erhitzen mit Phenylsenföl auf dem Wasserbad. Rhomboeder aus A. F. 131 bis 132°. — *Benzenyl-m-chlorphenylamidoxim*, $C_{19}H_{11}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot C(NOH)NH \cdot C_6H_4Cl$. Aus dem Amidin in verd. A. beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat. Nadeln oder rechteckige Tafeln aus A. F. 85—87°. Enthält 1 Mol. Krystallalkohol, der leicht abgegeben wird. F. alkoholfrei 114—115°. — *Benzenyl-m-chlorphenylphenylhydrazidin*, $C_{19}H_{16}N_2Cl$. Aus dem Amidinchlorhydrat in absol. A. mit überschüssigem Phenylhydrazin im Rohr bei 120° (9 Stdn.). Gelbliche Nadeln aus Lg. + A. F. 127—128°. — Pikrat, $C_{19}H_{16}N_6Cl, C_6H_5N_5O_7$. F. 155—156° unter Zers. — *Benzenyl-m-chlorphenyltrinitrophenylamidin*, $C_{19}H_{11}O_6N_6Cl = C_6H_5 \cdot C(NH)N(C_6H_4Cl)C_6H_4(NO_2)_3$. Aus dem Amidin (2 Mol.) und Pikrylchlorid in trockenem Ä. bei 2-tägigem Stehen. Gelbe Oktaeder aus A. F. 148° unter Zers.

Benzenyl-o-chlorphenylamidin, $C_{15}H_{11}N_2Cl = C_6H_5 \cdot C(NH)NHC_6H_4Cl$. Aus Benzotrinitril und o-Chloranilin im Rohr bei 180° (9 Stdn.). Lanzettförmige Blättchen aus A. Nadeln aus Lg. F. 114—115°. Entsteht auch aus denselben Komponenten mit Na in Bzl. beim Kochen. — Chlorhydrat. Derbe, weiße Krystalle. F. 205 bis 206°. — Sulfat und Nitrat. Harzig. — Pikrat, $C_{15}H_{11}N_2Cl, C_6H_5N_5O_7$. F. 193—194°. — Chloroplatinat, $(C_{15}H_{11}N_2Cl, HCl)_2PtCl_4$. Dunkelgelbe Nadeln. — *Benzoyl-o-chloranilid*, $C_6H_5 \cdot CONHC_6H_4Cl$. Aus dem Amidin beim Erhitzen mit W. — Nadeln. F. 99—101°. — *Benzenyldibenzoyl-o-chlorphenylamidin*, $C_{27}H_{19}O_2N_2Cl = C_6H_5 \cdot C(NCO \cdot C_6H_5)N(CO \cdot C_6H_5)C_6H_4Cl$. Analog der m-Chlorverb. Nadeln. F. 146—147°. — *Phenylharnstoffderivat*, $C_{20}H_{16}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot C(NCONHC_6H_5)NHC_6H_4Cl$. Aus dem Amidin und Phenylisocyanat in trockenem Ä. Weiße Blättchen aus A. + Eg. F. 177—178°. — *Phenylthioharnstoffderivat*, $C_{20}H_{16}N_2SCl = C_6H_5 \cdot C(N \cdot CS \cdot NHC_6H_5)NH \cdot C_6H_4Cl$. Aus dem Amidin u. Phenylsenföl auf dem Wasserbad. Gelbe Nadeln aus absol. A. F. 123—125°. — *Benzenyl-o-chlorphenylamidoxim*, $C_{15}H_{11}ON_2Cl, C_6H_5OH = C_6H_5 \cdot C(NOH)NHC_6H_4Cl$. Aus dem Amidin mit Hydroxylaminchlorhydrat in verd. A. beim Erhitzen. Weiße Nadeln oder Prismen. F. 163—164°. Der Krystallalkohol wird leicht abgegeben. — *Benzenyl-o-chlorphenylphenylhydrazidin*, $C_{19}H_{16}N_2Cl = C_6H_5 \cdot C(N \cdot NHC_6H_5)NH \cdot C_6H_4Cl$. Analog der m-Chlorverb. Gelbliche Nadeln aus absol. A. + Lg. F. 93—95°. — *Benzenyl-o-chlorphenyltrinitrophenylamidin*, $C_{19}H_{11}O_6N_6Cl = C_6H_5 \cdot C(NH)N(C_6H_4Cl)C_6H_4(NO_2)_3$. Aus dem Amidin (2 Mol.) und Pikrylchlorid (1 Mol.) in Ä. bei 2-tägigem Stehen. Gelbe Krystalle aus A. F. 146—148°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 478—96. 28/11. [Nov.] 1908. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

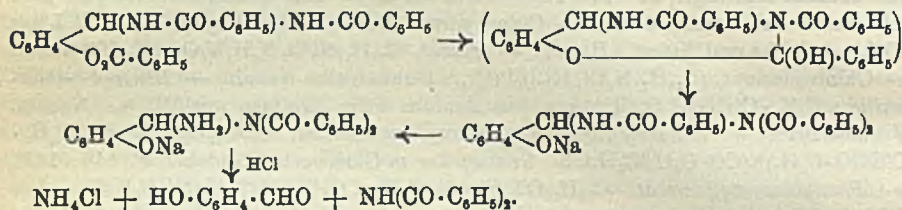
Arthur Walsh Titherley und Morris Edgar Marples, *Die Kondensation von Salicylaldehyd und Benzamid*. In seiner Kritik der *Metoxazontautomerie* (TITHERLEY, Journ. Chem. Soc. London 91. 1419; C. 1907. II. 1340) hebt AUWERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3506; C. 1907. II. 1408) den Unterschied zwischen den kristallisierten Acylsalicylamiden u. den amorphen Cumarazinen CEBBIANS hervor, um damit die Unmöglichkeit der Metoxazonform der Acylsalicylamide zu erweisen. Nun ergibt aber die Wiederholung der Unters. CEBBIANS, daß das Prod. der Kon-

densation von Salicylaldehyd mit Benzamid ein Gemisch der beiden stereoisomeren Salicalbenzamide, $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, die dem Benzalsalicylamid TITHELERS sehr ähnlich sind. Verss., durch Änderung der Kondensationsbedingungen aus Salicylaldehyd und Benzamid zu einem cyclischen Prod. zu kommen, hatten keinen Erfolg. Doch wurde bei der Einw. von trockenem HCl auf die sd. Lsg. der beiden Körper in Bzl. ein weiteres Beispiel von *Benzoylwanderung* beobachtet, das mit Hilfe der Metoxazontautomerie erklärt werden kann, indem als Prod. dieser Kondensation $\text{O}, \text{N}, \text{N}$ -Tribenzoylsalicyldiamin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$, erhalten wird, dessen B. nach folgendem Schema verlaufen muß:



In Übereinstimmung hiermit genügt es nicht, die Rk. durch wenig HCl , wie sonst bei diesen Umlagerungen, katalytisch zu beeinflussen; man muß vielmehr dauernd HCl einleiten, da diese durch die B. von NH_4Cl verbraucht wird.

Aber auch die Hydrolyse durch Pyridin und Alkali in der Kälte, bei welcher völlig unerwartet Dibenzamid erhalten wurde, schließt eine derartige Umlagerung ein:



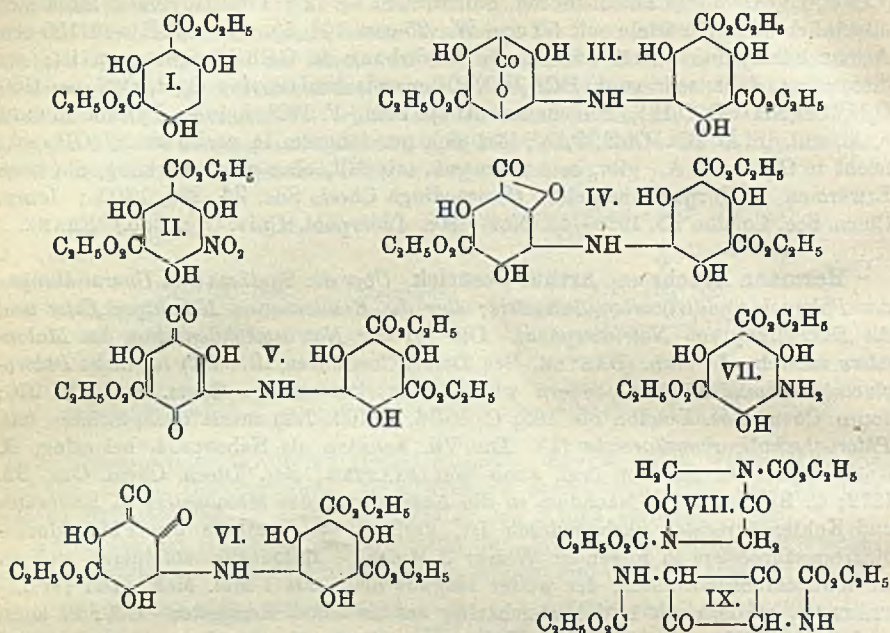
Experimentelles: Zur Darstellung der beiden isomeren *Salicalbenzamide* nach CEBRIAN (von diesem für *Cumarazin* gehalten) werden 10 g Salicylaldehyd mit 10 g Benzamid mit 6 g Natriumacetat 5 Stdn. auf 140° erhitzt; das Produkt wird mit Wasser gewaschen und durch Fällen aus seiner alkal. Lösung durch Essigsäure gereinigt; nach dem Trocknen kann es durch dreimalige Behandlung mit k. Aceton fast völlig in die Isomeren zerlegt werden. Das l. *Salicalbenzamid*, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, ist ein gelbliches Pulver, das sich bei 190° dunkel färbt, sl. in k. Aceton, ll. in h. A., Pyridin, wl. in Bzl., Chlf., unl. in Ä., Essigester, PAe.; die Lsg. in Aceton oder A. wird durch FeCl_3 purpur gefärbt; die unl. Modifikation, $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, ist ein gelbes Pulver, das sich bei ca. 200° zers., l. in Pyridin, unl. in Chlf., Bzl., A., Ä., swl. in h. Eg., Aceton; gibt mit FeCl_3 Purpurfärbung. — *O}, \text{N}, \text{N}*-Tribenzoylsalicyldiamin, $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2$, erhält man aus 40 g Salicylaldehyd und 80 g Benzamid, in 200 ccm Bzl. gel., bei 1-stdg. Einleiten von HCl in die sd. Lsg.; die nach dem Erkalten abfiltrierte Krystallmasse wird mit sd. W. und 5% ig. NaOH gewaschen; Nadeln aus A. oder anderen Fl., F. 198° , sl. in Pyridin, wl. in Aceton, l. in A., Methylalkohol, Bzl., Eg., Essigester, Chlf., unl. in PAe.; unl. in verd. SS. u. Alkalien; wird durch sd. verd. HCl oder NaOH in Salicylaldehyd, Benzoesäure und NH_3 gespalten. Verreibt man 12 g Tribenzoylverb. mit 12 ccm 50% ig. KOH und 2 ccm Pyridin ca. 1 Stde. lang, so erhält man nach Zusatz von 200 ccm W. eine klare Lsg., aus welcher nach Zusatz von HCl Ä. Salicylaldehyd u. Benzoesäure heraus-

nimmt, während aus der Lsg. *Dibenzamid*, $C_{14}H_{11}O_2N$, Prismen aus W., F. 146 bis 147°, auskristallisiert; während dieser Hydrolyse scheint $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$ als öliges Zwischenprod. aufzutreten. — 12 g Tribenzoylverb. lösen sich allmählich beim Schütteln mit 50 ccm W., 25 ccm 10% ig. wss. NaOH und 150 ccm A., nachdem eine zuerst auftretende Rotfärbung in Gelb übergegangen ist; aus dieser Lsg. fällt sehr verd. HCl *N,N-Dibenzoylsalicyldiamin*, $C_{21}H_{19}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$, Nadeln aus A. + PAe., F. 192°, l. in k. Pyridin, Aceton, h. A., unl. in Ä., Bzl., Chlf., PAe.; löst sich nur langsam in verd., wss. NaOH, sehr leicht in Ggw. von A.; gibt, in Aceton gel., mit $FeCl_3$ eine grüne Färbung, die beim Erwärmen in Purpur übergeht. (Proceedings Chem. Soc. 24. 229. 13/11.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1933—43. Nov. 1908. Liverpool. Univ. Org. Lab.) FRANZ.

Hermann Leuchs und Arthur Geserick, *Über die Synthese und Umwandlungen des Phloroglucindi(tri)carbonsäureesters; über die Kondensation N-haltiger Ester und die Darstellung von Natriumcyanat*. Die bei der Natriumkondensation des Malonesters entstehende Verb. (BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3457) ist nicht *Phloroglucintricarbonsäureester*, sondern wie MOORE (Proceedings Chem. Soc. 19. 276; Journ. Chem. Soc. London 85. 165; C. 1904. I. 163. 722) zuerst nachgewiesen hat, *Phloroglucindicarbonsäureester* (I.). Die Vf. konnten als Nebenprod. bei seiner B. Kohlensäureester isolieren (vgl. auch WILLSTÄTTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1272; C. 99. I. 1271). Nachdem so die Aufspaltung des Malonesters in Essigester und Kohlensäureester nachgewiesen ist, verläuft die Synthese des Phloroglucindicarbonsäureesters in folgender Weise: 2 Moleküle Malonester vereinigen sich zu Acetontricarbonsäureester, der weiter reagiert nicht mit 1 Mol. Malonester (WILLSTÄTTER), sondern mit 1 Mol. gleichzeitig entstandenem Essigester. Oder es kann auch 1 Mol. Malonester mit 1 Mol. Essigester zu Acetondicarbonsäureester zusammentreten und dieser dann mit 1 Mol. Malonester reagieren. — Nimmt man statt Na $AlCl_3$ als Kondensationsmittel, so bildet sich unter HCl-Entw. nur kristallisierter *Aluminiummalonester*, der im Gegensatz zu dessen übrigen Metallverb. gegen SS. völlig beständig ist. — Mit konz. HNO_3 entsteht aus Phloroglucindicarbonsäureester leicht und in der Kälte farbloser Nitrophloroglucindicarbonsäureester (II.), ein zweiter citronengelber und ein diesem isomerer roter Körper, beide Diphenylamin-derivate, gebildet durch sekundäre Reduktion von primär vorhandenem Nitrokörper u. gleichzeitige Abspaltung von 1 Mol. A., voraussichtlich nach III. oder IV. bei dem gelben, nach V. oder VI. bei dem roten Ester konstituiert. Die Formeln für den roten Ester lassen ihn als Chinon erscheinen, sie gründen sich auf seine leichte Reduzierbarkeit zu einem stark gefärbten Prod., welches 2H mehr u. $1H_2O$ weniger enthält. Das Prod. wird auch bei der Isolierung des Chinonesters erhalten, die unter Verwendung von A. erfolgt. Von den Sechseringen im Molekül der beiden Prodd. scheint sich der eine als Benzolring, der andere als hydrierter Ring zu verhalten. — Der Nitrophloroglucindicarbonsäureester geht bei der Kalischmelze über in Nitrophloroglucin, durch Reduktion in das Hydrochlorid des Aminoesters, ein leicht dissoziierendes Salz, das an Chlf. die freie Base abgibt. Diese zeigt in alkoh. Lsg. eine eigentümliche Rk.

Analog der Bildung des Phloroglucindicarbonsäureesters kondensiert sich der *Natrium-N-carbäthoxyglycinester*, $C_2H_5O_2C \cdot N(Na) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, unter Alkoholabspaltung zu einem Ester von Säurecharakter, der sein kann *N-Dicarbäthoxyldiketopiperazin* (VIII.) oder *1,3-Dicarbäthoxylamino-2,4-diketocyclobutan* (IX.). — Beim *Natriumurethan*, $NH \cdot Na \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, bildet sich unter intramolekularer Abspaltung von A. quantitativ Natriumcyanat; ebenso führt die Einw. von Na auf *Urethan* in kochendem Bzl. direkt und ausschließlich zu Natriumcyanat, ein Verf. zur raschen Darst. dieses Salzes der Cyansäure. Damit wird eine Angabe von EPHRAIM

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 85. 779; C. 1902. I. 713) widerlegt, der unter den gleichen Bedingungen das *Dinatriumsalz der Allophansäure* erhalten haben will.



Experimenteller Teil. *Phloroglucindicarbonsäureester* (I.); 100 g Malonester wurden in k., äth. Lsg. mit 7,2 g Na-Draht in das Na-Salz verwandelt, der Ä. im Vakuum abgesaugt, der Rückstand 8 Stdn. auf $130-140^\circ$ erhitzt, das Abdestillierende aufgefangen, die erkaltete M. pulverisiert, mit Ä. ausgewaschen (die äth. Laugen mit dem Abdestillierenden enthielten A., Kohlensäureester u. Malonester), der Ester in 35 Tln. k., trockenem Ä. gelöst u. aus A. umgelöst; weiße, lange Nadeln, F. 107 bis $108,5^\circ$ (korr.). — *Aluminiummalonester*, $\text{C}_{21}\text{H}_{35}\text{O}_{14}\text{Al}$; aus 10 g Malonester, 30 cem PAe. u. 10 g gepulvertem AlCl_3 ; farblose Prismen (aus Ä. oder PAe.), F. $97-98^\circ$; sl. in Bzl., Chlf., zll. in Aceton, A., unl. in W.; wird weder von SS., noch von Alkalien zers. — Mit konz. HNO_3 gibt Phloroglucindicarbonsäureester bei beginnender Rk. intensiv blauviolette Färbung (Anwendung zur Identifizierung des Esters). Die beim Eingießen in eiskaltes W. sich ausscheidende bröcklige M. gibt nach dem Waschen mit W. an Ä. den Nitrophloroglucindicarbonsäureester u. andere Körper ab. Der Rückstand gibt bei kurzem Aufkochen mit A. an diesen das *Chinon* $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_2$ aus *Hexaoxydiphenylamintetracarbonsäureester* ab (V. oder VI.); tiefrote Nadeln, F. $162-163^\circ$ ($164-165^\circ$ korr.); spurenweise l. in Ä. mit roter Farbe, l. in 100 Tln. h. A., swl. in k. A. mit rotvioletter (konz.) oder blauvioletter (verd.) Farbe; l. in Aceton, Essigester, Bzl. u. Chlf., zll. in Eg. mit undurchsichtiger roter Farbe, unl. in verd. SS., l. in konz. HNO_3 mit rotvioletter Farbe, l. in Na_2CO_3 und Alkalien (spurenweise in W. durch das Alkali des Glases) mit rotvioletter (konz.) oder blauvioletter (verd.) Farbe; die Farbe wird beim Erwärmen über Violett rotbraun unter NH_3 -Entw.; gibt mit Essigsäureanhydrid orangegelbe Nadeln, F. $138-152^\circ$; gibt mit h. A. oder gelöst in 90% Essigsäure mit SO_2 Verb. $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_{13}\text{N}$; braune, bronzeglänzende Krystalle; färbt sich gegen 130° hellziegelrot, in der Nähe des F. ($192-193^\circ$, korr. $196-197^\circ$) wieder dunkel; der rot gewordene Körper kristallisiert aus wenig absolut. A. oder Essigester in leuchtend hellroten Nadeln, aus gewöhnlichem

A. in braunen Nadeln mit 4 Mol. Krystallwasser; zll. in Aceton, Essigester, Bzl., Eg., unl. in W., Ä., PAe., wenig l. in A.; l. in Alkali u. Carbonat mit roter Farbe; gibt beim Erwärmen mit Alkalien NH_3 ab. — *Acetylverb. des Esters* $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_{13}\text{N}$; $\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{O}_{17}\text{N}$ (?); orangegelbe Nadeln (aus absol. A.), F. 172—174° (175—177° korr.); unl. in W. und PAe., wl. in Ä., zll. in h. A., ll. in Aceton, Bzl. und Eg., l. in Alkali unter allmählicher Verseifung. — *Lacton* $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_{13}\text{N}$ aus *Hexaoxydiphenylaminotetracarbonsäureester* (III. oder IV.); citronengelbe Nadeln (aus 40 Tln. h. Bzl.), F. gegen 216° (korr. 220°); zll. in Aceton, Essigester, h. Eg., ll. in Chlf., wl. in A., ll. in Alkalien, entwickelt beim Erwärmen damit NH_3 ; ist gegen A. und SO_2 beständig. — *Acetylverb.* $\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{O}_{16}\text{N}$ des Esters $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_{13}\text{N}$; schwach gelbe Nadeln (aus 30 Tln. A.), F. 169—171°; wl. in Ä., unl. in PAe. und W., sonst ll.; ll. allmählich in KOH unter Verseifung. — *Nitrophloroglucindicarbonsäureester*, $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{O}_9\text{N}$ (II.); entsteht auch beim Einleiten von gasförmiger salptryger S. in die k., äth. Lsg. des Phloroglucindicarbonsäureesters; zur Darst. trägt man 10 g Harnstoff in 150 ccm konz. HNO_3 ein, erwärmt dann 10 g Ester auf dem Wasserbad, unterbricht die Erhitzung, wenn Harnstoff u. Ester in Lsg. gegangen sind u. die Temp. auf 80° gestiegen ist, verd. mit W. u. krystallisiert aus A.; farblose, meist sechseckige Tafeln oder massive Prismen (aus 12 Tln. h. Methylalkohol), Nadeln (aus A.), F. 119—120° (120—121° korr.); swl. in PAe., zwl. in Ä., wl. in k. A., zll. in Essigester, Eg., ll. in Aceton, Chlf. und Bzl., ll. in Alkalien und Carbonat mit rotgelber Farbe; die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_3 blutrote Färbung. — *Triacetylverb.*, $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_{13}\text{N}$; farblose, prismatische Krystalle (aus h. A.), F. 94—95°; unl. in W., wl. in PAe., leichter l. in Ä., A., Bzl., Eg., Aceton, Essigester, l. in h. Sodalg. unter Verseifung. — *Nitrophloroglucin*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N}$; aus 4,5 g Nitroester, 9 ccm W. u. 23 g KOH bei 130 bis 135°; ziegelrote Prismen (aus h. W.); wird beim Erhitzen gelbrot; F. 182—183° (186—187° korr.); zll. in Ä., A., Aceton, Essigester, ll. in Eg., swl. in Bzl., Chlf., W., unl. in PAe., l. in Soda mit roter Farbe; soll identisch sein mit dem Nitrophloroglucin von HLASIWETZ (LIEBIGS Ann. 119. 200). — *Aminophloroglucindicarbonsäureester*, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N}$; das Hydrochlorid, $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_7\text{N} + \text{HCl}$, entsteht aus 3 g Nitroester, 12 g Zinkgranalien, 120 ccm A. u. 10 ccm konz. HCl auf dem Wasserbad ($\frac{1}{2}$ Stde.); farblose Nadeln aus 50 Tln. H_2O , welches 1 Tl. HCl enthält; F. gegen 205° (209° korr.) unter Zers.; l. in etwa 160 Tln. h. A. Der mit Chlf. aus der wss. Lsg. des Salzes ausgezogene freie Ester bildet kaum gefärbte Nadeln (aus Methylalkohol), F. 96—97°; ll. in Aceton, Chlf., Eg., Bzl., zll. in Ä., h. Methylalkohol und A., wl. in PAe., swl. in W., ll. in Carbonat und Alkali mit gelber Farbe, gibt beim Erwärmen damit NH_3 ; l. in h. verd. HCl; wandelt sich bei tagelangem Stehen in verd. methylalkoh. Lsg. in andere Krystalle um, wobei sich der Alkohol tief rot färbt.

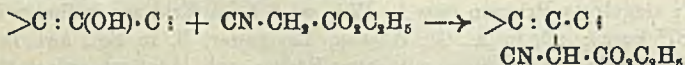
Verb. $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_2$ (VIII. oder IX.); aus 15 g Natrium-N-carbäthoxyglycinester, 30 ccm trockenem Ä. und 1,95 g Na-Draht; man saugt den Ä. im Vakuum ab, erhitzt 3 Stdn. auf 120°, extrahiert mit Ä. (Kohlensäureester etc.), trägt den Rückstand in 17 ccm verd. H_2SO_4 ein und äthert aus; Nadeln, F. 142—143° (144—145° korr.); ll. in Chlf., Eg., Aceton, zll. in A., Essigester und h. W., wl. in k. W. und Ä., unl. in PAe.; die wss. Lsg. reagiert sauer; l. in Na_2CO_3 unter Salzbildung. — Über die Einw. von Na auf Urethan und die Darst. von Natriumcyanat vgl. den theoretischen Teil. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4171—86. 12/12. [20/11.] 1908. Chem.-Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Paul Hoering, *Über alkylierte Halohydrin- und Vinyläther. (Entgegnung an Herrn Houben.)* Anlässlich der letzten Replik von HOUBEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3708; C. 1908. II. 1924) erinnert Vf. daran, daß den Ausgangspunkt der Differenzen die *Umwandlung der Propenylphenolätherdibromide in halogenfreie Ketone*

durch NaOC_2H_5 bildete, wobei HOUBEN und FÜHRER nicht berücksichtigten, daß in erster Phase der Rk. unmittelbar ein Bromatom gegen OC_2H_5 ausgetauscht wird. Einen zweiten Streitpunkt bildete das Übersehen der *verschiedenen Beständigkeit ungesättigter Äther gegen Alkalien und Säuren*; hier hätte HOUBEN seine letzten Zweifel leicht durch eine Prüfung der Prodd. auf Äthoxyl nach ZEISEL beseitigen können. — Das spezifische Gewicht des α -Äthoxystyrols ist vom Vf. allerdings (infolge eines Irrtums bei der Berechnung) fälschlich zu 0,9855, statt zu 0,8799 bei 19,5° angegeben worden; andererseits ist auch HOUBEN ein Versehen untergelaufen, der bei der *Umsetzung des Phenylglykolchlorhydrins mit NaJ* die entsprechende Jodverb. gewonnen zu haben glaubte, weil er das bei der Analyse erhaltene Halogensilber ohne weitere Prüfung als AgJ in Rechnung setzte, während es in Wirklichkeit AgCl war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4459—60. 29/12. [21/11.] 1908. Berlin. Privatlab. des Vfs.) STELZNER.

Victor John Harding, Walter Norman Haworth und William Henry Perkin jun., *Versuche zur Synthese der 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure*. Teil II. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 93. 1075; C. 1908. II. 509.) In Fortsetzung der Unters. über die 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure (I.) kann nun der Beweis geführt werden, daß die von MARCKWALD und METH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2404; C. 1906. II. 783) unter diesem Namen beschriebene S. vom F. 41° ohne Zweifel 1-Methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-essigsäure (II.) ist. Gelegentlich einer Unters. über die Kondensation von Ketonen mit Cyanessigsäureester oder der freien Cyanessigsäure (worüber später berichtet werden wird), bei welcher die Enolform des Ketons mit Cyanessigester nach dem Schema:



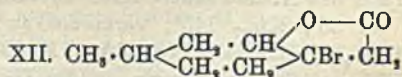
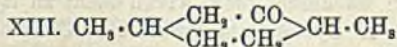
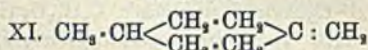
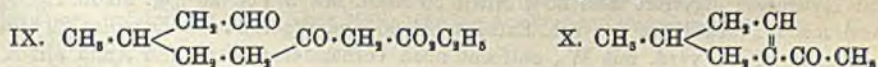
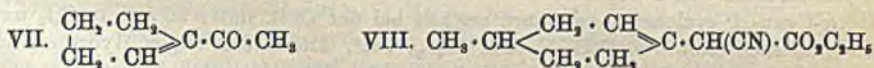
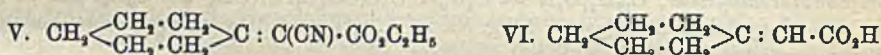
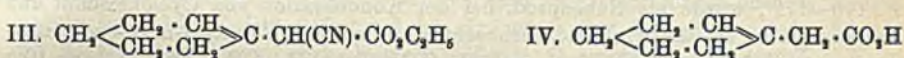
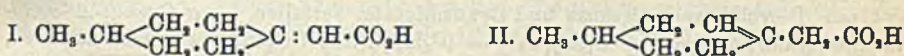
reagiert, wurde aus Cyclohexanon und Cyanessigester α -Cyan- Δ^1 -cyclohexen-essigester (III.) erhalten, der durch Verseifung u. Abspaltung von CO_2 in Δ^1 -Cyclohexenacetonitril und dieses weiterhin in Δ^1 -Cyclohexen-essigsäure (IV.) verwandelt werden kann. In sehr geringer Menge erhält man aber bei der Kondensation auch Cyclohexylidencyanessigester (V.), der auf gleichem Wege in Cyclohexylidenessigsäure (VI.) übergeführt werden kann. Für diese beiden SS. (IV., VI.) hat WALLACH (LIEBIGS Ann. 353. 284; 359. 287; C. 1907. II. 236; 1908. I. 2155) den Konstitutionsbeweis geführt, der nur noch dahin ergänzt werden muß, daß die bei der Oxydation von IV. mit Permanganat entstehende Verb. $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}$ nunmehr als Δ^1 -Cyclopentenmethylketon (VII.) erkannt worden ist, das auch bei der Einw. von Ozon und W. auf ihren Ester und darauffolgender Hydrolyse das Prod. entsteht.

Bei einer analogen Versuchsreihe mit 1-Methylcyclohexan-4-on wurde durch Kondensation mit Cyanessigester ausschließlich α -Cyan-1-methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-essigester (VIII.) erhalten; da dieser Ester, wie auch sein niederer Homologes, ein durch Alkyl ersetzbares H besitzt, so muß er die Gruppe $\cdot\text{CH}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ enthalten, womit zugleich ein Beweis für die Lage der doppelten Bindung erbracht ist. Dieser Ester läßt sich nun durch Verseifen, Abspalten von CO_2 u. Hydrolyse des Nitrils in 1-Methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-essigsäure (II.) umwandeln, die sich als identisch mit der Säure vom F. 41° von MARCKWALD und METH erweist. Ein weiterer Beweis für ihre Konstitution liegt in dem Verhalten ihres Esters in Chlf. gegen Ozon und Wasser, welcher bei dieser Rk. eine Aufspaltung des Ringes unter B. von ζ -Aldehydo- β -ketoisooctylsäureester (IX.) erleidet, der bei der Digestion mit verd. H_2SO_4 in $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH}$, CO_2 und ein Keton, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$, zerfällt, das offenbar als inneres Kondensationsprod. des zunächst gebildeten Ketoaldehyds $\text{CHO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ entsteht und daher als 1-Methyl- Δ^3 -4-cyclo-

pentenmethylketon (X.), das Homologe des aus Cyclohexenessäure entstehenden Δ^1 -Cyclopentenmethylketons (VII.) aufzufassen ist. Ein indirekter Beweis dafür, daß die S. nicht die Konstitution I. hat, kann darin gesehen werden, daß ihr Ester nicht wie β, β -Dimethylacrylsäureäthylester mit Natriumcyanessigester zu kondensieren ist (PERKIN JUN., THORPE, Journ. Chem. Soc. London 75. 901; C. 99. II. 833), was man aber von einem Ester mit der Gruppe: $>C : CH \cdot CO_2 C_2 H_5$ erwarten sollte.

Eine Kritik und Nachprüfung des von MARCKWALD u. METH zur Stütze ihrer Auffassung beigebrachten Materials ergibt folgendes. Die Spaltung der S. durch KOH in Cyclohexanon und Essigsäure erfolgt so schwer, daß eine Isomerisierung der β, γ -ungesättigten S. zur α, β -ungesättigten S. anzunehmen ist; denn läge von vornherein Methylcyclohexylidenessäure vor, so müßte die Spaltung schon beim Kochen mit starkem KOH eintreten. Ebenso ist die B. von 1-Methyl-4-methylen-cyclohexan (XI.) bei der trocknen Dest. der S. kein beweiskräftiges Argument, da WALLACH (LIEBIGS Ann. 360. 27; C. 1908. I. 2158) an der Δ^1 -Cyclohexenessäure u. anderen Beispielen gezeigt hat, daß bei dieser Rk. die Doppelbindung leicht in die Seitenkette wandert. Von Bedeutung ist ferner die ganz richtige Beobachtung von MARCKWALD und METH, daß bei der Oxydation der S. kein 1-Methylcyclohexan-4-on entsteht, dessen B. aus I. doch zu erwarten ist, um so mehr, da WALLACH Cyclohexanon aus Cyclohexylidenessäure (VI.) erhalten hatte. Allerdings geben WALLACH und EVANS an, dieses Keton bei dieser Rk. gefunden zu haben, doch hatten sie wahrscheinlich das 1-Methyl- Δ^3 -4-cyclopentenmethylketon (X.) in Händen.

Eine Angabe von MARCKWALD u. METH bedarf aber der tatsächlichen Richtigstellung; denn das Prod. der Eiuw. von Brom u. wss. Na_2CO_3 auf die S. ist nicht ein gebromter KW-stoff, sondern ein gebromtes Lacton $C_6H_{10}O_2Br$ (XII.), das durch



Anlagerung der Elemente der unterbromigen S. an 1-Methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-essigsäure und darauffolgender Lactonbildung entsteht. Aber selbst wenn bei dieser Rk 1-Methyl-4-brommethylcyclohexan in derselben Weise wie ω -Bromstyrol aus Zimtsäure entstünde, könnte man nicht die Dibromide der SS. als Zwischenprodd. annehmen, es handelt sich vielmehr um die Zers. von gebromten β -Lactonen unter Abspaltung von CO_2 . Das Lacton XII. ist nun offenbar ein γ -Lacton und seine B. eine weitere Bestätigung dafür, daß die doppelte Bindung im Ring liegt. Beim Erhitzen mit W. auf 140—150° erhält man dann aus dem Lacton auch keinen Hexahydro-p-toluyaldehyd, sondern 1,4-Dimethylcyclohexan-2-on (XIII.), das kürzlich von SABATIER und MAILHE (C. r. d. l'Acad. des sciences 142. 553; C. 1906.

I. 1248) dargestellt wurde. Die B. dieses Ketons erklärt sich leicht durch Abspaltung von CO_2 u. HBr aus dem zuvor hydrolytisch aufgespaltenen Lacton. Ein Vergleich mit einer nach einem neuen Verf. aus 4-Brom-1-methylcyclohexan durch Mg u. Orthoameisensäureester dargestellten Probe von p-Hexahydrotolylaldehyd ließ deutlich erkennen, daß verschiedene Verbb. vorliegen. Aus Δ^1 -Cyclohexenessigsäure wurde ebenfalls ein Bromlacton erhalten, das beim Erhitzen mit W. 1-Methylcyclohexan-2-on liefert. — Nachdem nun nachgewiesen ist, daß MARCKWALD u. METH die 1-Methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-essigsäure, welche ein asymm. C enthält, in die optischen Antipoden zerlegt haben, muß also die Frage nach der Spaltbarkeit von Verbb. des Typus $(\text{R}^1)(\text{R}^2)\text{C}:\text{C}:\text{C}(\text{R}^3)(\text{R}^4)$ weiterhin als offen angesehen werden.

Experimentelles. α -Cyan- Δ^1 -cyclohexenessigsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$ (III), entsteht bei Zusatz von 54 g Cyclohexanon zur sd. Mischung von 56 g Cyanessigester und einer Lsg. von 12 g Na in A.; nach eingetretener Auflösung kühlt man schnell ab, setzt W. hinzu, macht salzsauer und äthert aus; nach dem Waschen mit wss. Na_2CO_3 (s. unten), verdampft man den Ä. u. fraktioniert den Rückstand; der Ester ist ein zähes Öl, Kp_{25} 174°, Kp_{15} 165—167°; er entsteht auch aus den Komponenten in Ggw. einer kleinen Menge Piperidin, wobei man die Rk. nach einigem Stehen durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende führt. — α -Cyan- Δ^1 -cyclohexenessigsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$, erhält man bei der Hydrolyse ihres Esters oder bei Zusatz von 7 g Cyclohexanon zur Mischung von 6 g Cyanessigsäure u. 8 g Piperidin und 1-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade nach 2-stdg. Stehen, Nadeln aus Bzl., F. 109—110°, fast unl. in k. W., l. in h. W.; entfärbt KMnO_4 ; starkes KOH spaltet Cyclohexanon ab. — Ä. entzieht der erwähnten Sodalsg. nach dem Ansäuern ein langsam Krystalle absetzendes Öl, die nach dem Umkrystallisieren aus W. die Zus. $\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2$ haben, eine einbasische S. sind und beim Kochen mit wss. Na_2CO_3 in α -Cyan- Δ^1 -cyclohexenessigsäure und Cyanessigester zerfallen. — α -Cyan- Δ^1 -cyclohexenessigsäuremethylester, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}$ = $(\text{C}_6\text{H}_9)_2\text{C}(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, Prismen aus Bzl., F. 170—171°, wurde als Nebenprod. bei der Kondensation von Cyclohexanon und Cyanessigester in Methylalkohol beobachtet. — α -Cyan- β -benzoyl- α - Δ^1 -cyclohexenpropionsäureäthylester, $\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_3\text{N}$ = $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}(\text{CN})(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus 10 g α -Cyan- Δ^1 -cyclohexenessigester, 1,2 g Na in A. gel. und 10 g ω -Bromacetophenon, Krystallkrusten aus PAe., F. 83°.

α -Cyan- Δ^1 -cyclohexenessigsäure zerfällt bei der Dest. unter 90 mm in CO_2 und Δ^1 -Cyclohexenacetonitril, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$, Fl., Kp_{90} 144°, bildet ein öliges Hydrobromid. Zur Hydrolyse digeriert man 20 g Nitril 36 Stdn. mit 2 Vol. 20%ig. alkoh. H_2SO_4 , verd. mit W., destilliert den äth. Extrakt bei 90 mm, digeriert das Destillat 20 Min. mit alkoh. KOH, verd. mit W., entfernt noch vorhandenes Nitril und Amid mit Ä., verjagt den A. und säuert unter Kühlung an: Δ^1 -Cyclohexenessigsäure, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2$ (IV), F. ca. 38°, Kp_{17} 145°; verbindet sich mit HBr zu β -Bromcyclohexylessigsäure, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$, Krystalle aus PAe., F. 89—91°; ist durch konz. Alkali nicht zu isomerisieren. — Leitet man in die Lsg. des Δ^1 -Cyclohexenessigesters in Chlf. bei Ggw. von etwas W. mehrere Tage Ozon bis zur Sättigung, so erhält man ein neutrales Öl, $\text{CHO}\cdot(\text{CH}_2)_4\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, das mit FeCl_3 eine blutrote Färbung gibt und durch verd. H_2SO_4 in ein mit Wasserdampf flüchtiges Keton, Δ^1 -Cyclopentenmethylketon (VII) übergeht; Semicarbazon, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{ON}_3$, Krystalle aus A, F. 203 bis 205° (Zers.). — Geht man zur Darst. der Cyclohexenessigsäure von dem rohen aus Natriumcyanessigester dargestellten Cyancyclohexenessigester aus, so beobachtet man eine größere Menge schwer zu hydrolysierenden Nitrils, das bei wiederholter Hydrolyse Cyclohexyldenessigsäure, $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_2$ (VI), F. 89—90°, liefert. — α -Cyan- α - Δ^1 -cyclohexenpropionsäuremethylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}$ = $\text{C}_6\text{H}_9\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CN})\cdot\text{CO}_2\text{CH}_3$, aus 30 g Cyancyclohexenessigester, 3,5 g Na, in Methylalkohol gel., und einem großen Überschuß CH_3J bei $\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade, Öl, Kp_{10} 140—142°,

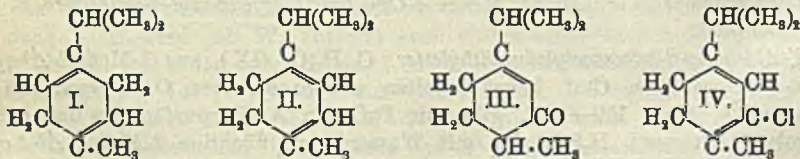
liefert bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH die freie S., die beim Destillieren unter 90 mm in CO_2 und α - Δ^1 -Cyclohexenpropionitril, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$, Öl, Kp.₃₀ 150°, zerfällt. Das Nitril ist nur schwer zu verseifen; man kocht es lange mit alkoh. H_2SO_4 und spaltet den entstehenden Ester mit alkoh. KOH; α - Δ^1 -Cyclohexenpropionsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$, ein zähes Öl, Kp.₁₈ 145°; Ag· $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2$, weißer Nd. — Aus 4,7 g reiner Δ^1 -Cyclohexenessigsäure, in verd. Na_2CO_3 (3,5 g) gel., erhält man in Ggw. von Eis bei Zusatz von 5,3 g Brom, in W. gel., 2-Brom-1-oxycyclohexyl 2-essigsäurelacton, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$, farblose, krystallinische M., F. ca. 70°, ll. in h. verd. KOH; liefert beim 3-stdg. Erhitzen mit W. auf 140—150° 1-Methylcyclohexan-2-on; Semicarbazon, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}_3$, farblose Krystall aus Methylalkohol, F. 192°.

α -Cyan-1-methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-essigsäureäthylester, $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ (VIII.), entsteht wie das niedere Homologe aus 56 g Cyanessigester, 11,5 g Na, in A. gel., und 56 g Methylhexanon; man fügt zum Prod. W. und verd. HCl, wäscht nach dem Ausäthern die äth. Lsg. mit wss. Na_2CO_3 und fraktioniert den Rückstand der äth. Lsg.; man kann auch ein Gemisch gleicher Mengen Cyanessigester und Methylcyclohexanon mit einigen Tropfen Piperidin $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erwärmen; der Ester ist ein farbloses Öl, Kp.₃₀ 175°, Kp.₁₄ 167°. — α -Cyan-1-methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-essigsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$, aus ihrem Ester beim Kochen mit etwas überschüssigem Natrium-methylat oder aus 6 g Methylcyclohexanon und 5 g Cyanessigsäure in Ggw. von 4,5 g Piperidin bei längerem Stehen und folgendem 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, Prismen aus Bzl. + PAe., F. 116°, wl. in W., PAe., ll. in Ä., A., Bzl.; konz. wss. KOH spaltet 1-Methylcyclohexan-4-on ab. Die S. krystallisiert aus Bzl. auch in Nadeln mit $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, F. 105°. — Als Nebenprod. bei der B. des Esters aus Natriumcyanessigester beobachtet man wieder eine Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$, Nadeln aus Bzl., F. 186°, die beim Kochen mit Na_2CO_3 α -Cyan-1-methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-essigsäure liefert. — α -Cyan- β -benzoyl- α -1-methyl- Δ^3 -4-cyclohexenpropionsäureäthylester, $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CN})(\text{CO}, \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus 11 g α -Cyan-1-methylcyclohexenessigsäure, 1,15 g Na, in A. gel., und 10 g ω -Bromacetophenon, farblose Nadeln aus PAe., F. 74°, liefert bei der Hydrolyse eine feste S., die beim Kochen mit Alkali Acetophenon abspaltet. — 1-Methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-acetonitril, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$, aus α -Cyan-1-methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-essigsäure beim Destillieren unter 13 mm, Öl, Kp.₁₀₀ 155—156°, liefert bei 24-stdg. Digestion mit 20%_{ig} alkoh. H_2SO_4 1-Methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-essigsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4$, Kp.₁₄ 111°, Kp.₃₀₀ 175—185°, aus dem man durch alkal. oder saure Hydrolyse 1-Methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-essigsäure, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ (II.), F. 40—41°, erhält; digeriert man den Ester mit konz. wss. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und etwas KOH, so entsteht in erheblicher Menge 4-Oxy-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure, F. 138°, als Nebenprod.

ζ -Aldehydo- β -ketoisooctylsäureäthylester, $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (IX.), aus 1-Methyl- Δ^3 -cyclohexen-4-essigester in Chlf. beim Einleiten von ozonisiertem O in Ggw. von W., farbloses Öl, Kp.₃₀ 150—160°, gibt mit FeCl_3 in A. Purpurfärbung und bei der Hydrolyse mit verd. H_2SO_4 das mit Wasserdampf flüchtige 1-Methyl- Δ^3 -4-cyclopentenmethylketon, $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}$ (X.), Öl, Kp.₁₀₀ 110—115°, neben kleinen Mengen höher sd. Stoffe. Semicarbazon, $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}_3$, Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 207—209°. — 3,4-Dibrom-1-methylcyclohexyl-4-essigsäure, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}_2$, aus Methylcyclohexen-essigsäure in Eg. und Brom bei 0°, Krystalle aus Ameisensäure, F. 104°, wird durch wss. Na_2CO_3 in eine ölige Substanz verwandelt; W. erzeugt bei 140—150° 1,4-Dimethylcyclohexan-2-on, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}$ (XIII.), Öl, Kp. 174—177°; Semicarbazon, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{ON}_3$, Krystalle aus Methylalkohol, F. 167°. — 4-Brom-3-oxo-1-methylcyclohexyl-4-essigsäurelacton, $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{Br}$ (XII.), aus 5 g 1-Methylcyclohexen-4-essigsäure, in verd. Na_2CO_3 (3,5 g) gel., und 5,3 g Brom, in W. gel. bei höchstens 10°, Krystalle aus PAe., F. 102—103°, ll. in Ä., A., Bzl., Chlf., wl. in k. PAe.; spaltet bei 125—130° HBr und CO_2 ab; 2-tägige Einw. von verd. KOH erzeugt 3,4-Dioxy-1-methyl-

cyclohexyl-4-essigsäure, $C_8H_{16}O_4$, Sirup, die beim Erhitzen in das Lacton $C_8H_{14}O_3$, Öl, Kp.₁₅ 186—188°, übergeht. Das gebromte Lacton liefert beim Erhitzen mit W. auf 140—150° 1,4-Dimethylcyclohexan-2-on (s. oben). — α -Cyan- α -1-methyl- Δ^8 -cyclohexen-4-propionsäuremethylester, $C_{11}H_{17}O_3N$, aus 21 g α -Cyan-1-methyl- Δ^8 -cyclohexen-4-essigester, 2,3 g Na, in A. gel., u. 20 g CH_3J , Öl, Kp.₃₀ 158—160°, liefert bei 3-stdg. Digerieren mit KOH ein Gemisch von α -1-Methyl- Δ^8 -cyclohexen-4-propionitril, $C_{10}H_{16}N$ = $CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH(CH_3)CN$, Öl, Kp.₁₀₀ 162°, u. α -Cyan- α -1-methyl- Δ^8 -cyclohexen-4-propionsäure, Sirup, die beim Destillieren unter vermindertem Druck unter CO_2 -Abspaltung in das Nitril übergeht. Letzteres läßt sich nur schwer in α -1-Methyl- Δ^8 -cyclohexen-4-propionsäure, $C_{10}H_{16}O_3$ = $CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$, Öl, Kp.₃₀ 154—155°, umwandeln; Ag- $C_{10}H_{16}O_3$, Nd. — Zur Darst. von Hexahydro-*p*-toluylaldehyd, $C_8H_{14}O$, löst man 88 g 4-Brom-1-methylcyclohexan, Kp.₃₀₀ 130° (aus 1-Methyl-cyclohexan-4-ol und rauchender HBr beim Erwärmen), in 3 Vol. trockenem Ä., fügt 12 g Mg hinzu, erwärmt bis zum Beginn der Rk., vermischt dann mit 75 g Toluol, destilliert den Ä. ab, fügt 74 g Orthoameisensäureester hinzu, erwärmt 1½ Stde. auf dem Wasserbade, zers. mit W. und verd. HCl, äthert aus, verjagt den Ä., dampft das Toluol unter vermindertem Druck ab und digeriert das Acetal 3 Stdn. mit 5%ig. HCl; der über die Disulfidverb. gereinigte Aldehyd sd. bei ca. 180°; Semicarbazon, F. 154°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 230. 13/11.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1943 bis 1975. November 1908. Manchester. Univ.) FRANZ.

F. W. Semmler, Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über Carvenen, $C_{10}H_{16}$, und über „reines“ Terpinen.) Das „Terpinen“ ist nach SEMMLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2959; C. 1907. II. 598) $\Delta^{1,4}$ -Dihydrocymol (I.), nach WAL-LACH (LIEBIGS Ann. 362. 293; C. 1908. II. 1598), HARRIES, MAJIMA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2516; C. 1908. II. 670) und BRÜHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3715; C. 1908. II. 1917) dagegen das isomere $\Delta^{1,2}$ -Dihydrocymol (II.); in letzterem Fall müßte es identisch mit Carvenen sein, das dem Carvenon (III.) zugrunde liegt. Eine Entscheidung zwischen beiden Formeln ließ sich mit Hilfe der Mol.-Refrakt. erwarten, sobald der Nachweis erbracht war, daß benachbarte Doppelbindungen nicht nur beim Vorhandensein in einer offenen Kette, sondern auch in einem Ringsystem eine Exaltation der Mol.-Refrakt. zur Folge haben. — Um hierüber Klarheit zu gewinnen, hat Vf. das Carvenon mit PCl_5 in PAe. behandelt, wobei er jede Erwärmung, die eine gleichzeitige Entstehung von Chlorcymol veranlaßt hätte, sorgfältig vermied. Das so gewonnene Chlorcarvenen (IV.) war ein Öl vom

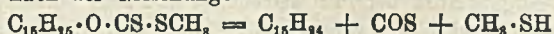


Kp.₁₀ 95—98°; D^{20} 0,994; $n_D = 1,5170$; Mol.-Refrakt. 51,90, ber. für $C_{10}H_{16}ClF_2$ 50,19. Hieraus ergibt sich eine Exaltation von +1,71, während KLAGES u. KRAITH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2558; C. 99. II. 944), die jedoch wahrscheinlich ein noch Dichlorid enthaltendes Präparat unter den Händen hatten, nur eine solche von ca. 0,2 fanden. — Mittels Na + A. ließ sich das Chlorderivat leicht zum Carvenen (II.) reduzieren; Kp.₁₀ 61—63°, Kp.₇₃₅ 179,5—180,5°; D^{20} 0,844; $n_D = 1,4910$; Mol.-Refr. 46,74, ber. für $C_{10}H_{16}F_2$ 45,24; mithin ist auch hier eine erhebliche Exaltation (von +1,5) nachweisbar. — Durch diesen Befund ist für das Carvenen Formel II. sichergestellt. — Trotzdem die bei Terpinenen verschiedener Herkunft gefundenen Exaltationen immer nur gering waren, hält es Vf. noch nicht für be-

wiesen, daß diesem KW-stoff nunmehr definitiv Formel I. zu geben sei, denn einerseits lieferte auch sein „Carvenon“ — wenn auch keineswegs immer glatt — mit salpetriger Säure „Terpinennitrosit“, u. andererseits ist es nicht angängig, aus der Entstehung des Carvenons aus diesem Nitrosit den Schluß zu ziehen, daß nunmehr auch das „Terpinen“ in seiner Konstitution dem Carvenon nahe stehen müsse, weil hierbei (infolge des Arbeitens in stark alkal. oder saurer Lsg.) eine Verschiebung der Doppelbindung eingetreten sein kann. — Ob wirklich einheitliches „Terpinen“ bereits dargestellt worden ist, erscheint dem Vf. noch nicht ausgemacht; ebenso ist ihm fraglich, ob das „Terpinennitrosit“ nur aus einem einzigen Terpen entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4474—79. 29/12. [14/12.] 1908. Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

STELZNER.

A. Gandurin, *Über die Struktur des Guajols. (Vorläufige Mitteilung.)* Das Guajol, $C_{15}H_{25}(OH)$, isoliert man aus dem Guajacholzöl am einfachsten in der Weise, daß man das Öl 12 Stdn. mit Ä. schüttelt, die ausgeschiedene, breiige M. absaugt, nochmals mit Ä. behandelt und dann aus 70%ig. A. wiederholt umkristallisiert. Prismen vom F. 91° , die im Dunkeln beim Reiben mit dem Glasstab intensiv bläulich leuchten, also triboluminescent sind; $[\alpha]_D^{25} = -26,64^{\circ}$ in 95%ig. A. — SEMMLER (*Die ätherischen Öle*, Bd. III. 239) faßt das Guajol, da es beim Kochen mit Acetanhydrid (partiell) einen Ester liefert und keineswegs leicht W. abspaltet, als sekundären Alkohol auf; dagegen ist von HAENSEL (*Geschäftsber.* April—September 1908; C. 1908. II. 1436) bereits darauf hingewiesen worden, daß ein tertiärer Alkohol vorliegen dürfte. Hiermit stimmt auch die vom Vf. zu nur 0,00068 gefundene Esterifikationskonstante des Guajols überein, die außerdem, wie bei allen tertiären Alkoholen, mit der Zeit immer kleiner wird. — Durch 2-stdg. Erhitzen mit Zinkstaub auf 220° geht das Guajol in *Dihydroguajen*, eine fast geruchlose Fl. vom Kp_{11} 122° , über; $D_4^{\circ} = 0,9089$, $D_4^{25} = 0,8914$; $n_D^{30,2} = 1,49317$; $[\alpha]_D^{18,5} = -26,65^{\circ}$; Mol.-Refr. 66,99, ber. für $C_{15}H_{24}$ \bar{F}_1 66,55; Dichtekoeffizient $\alpha_a = 0,0007008$ (unter dieser Bezeichnung versteht Vf. den reziproken Wert des Ausdehnungskoeffizienten; er glaubt, daß die neue Konstante auch in anderen Fällen zur Charakterisierung von Verb. brauchbar sein wird). — Trägt man in eine Xylollsg. des Guajols Kalium ein, so entsteht unter H-Entw. das *K-Salz* des Alkohols, aus welchem man durch Umsetzung mit Methyljodid den *Guajolmethyläther*, $C_{15}H_{25} \cdot O \cdot CH_3$, darstellen kann. Fast geruchlose Fl.; Kp_9 $141-143^{\circ}$; ll. in Ä., A., unl. in W.; $D_4^{\circ} = 0,9513$, $D_4^{25} = 0,9332$; $n_D^{18,5} = 1,48963$; $[\alpha]_D^{20} = -31,81^{\circ}$; Mol.-Refr. 72,77, ber. für $C_{16}H_{28}O$ \bar{F}_1 72,83; $\alpha_D = 0,000726$. — Das Guajolnatrium reagiert mit CS_2 leicht unter B. des Salzes $C_{15}H_{25} \cdot O \cdot CS \cdot SNa$, das beim Erwärmen mit Methyljodid in den *Guajylxanthogensäuremethylester* übergeht; dieser Ester ist ebenso wenig wie die analogen Derivate anderer tertiärer Alkohole als solcher isolierbar, sondern zerfällt nach der Gleichung:

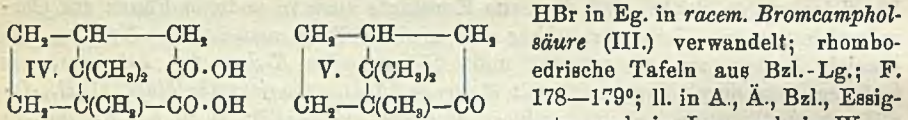
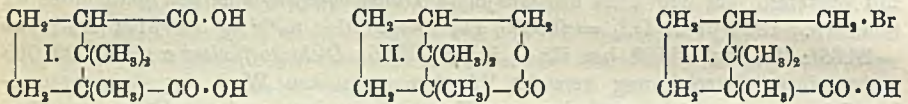


unter B. von Guajen. — Vf. macht bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam, daß man in der *Tschugajeffschen Xanthogenmethode* ein Mittel zur Unterscheidung tertiärer Alkohole von primären und sekundären zur Verfügung hat, da, im Gegensatz zu den ersteren, die beiden letztgenannten Kategorien von Alkoholen beständige und leicht isolierbare Alkylxanthogensäuremethylester liefern. — Das schon von WALLACH, sowie GADAMER u. AMENOMIJA (*Arch. der Pharm.* 241. 22; C. 1903. I. 711) beschriebene *Guajen* ist in völlig reinem Zustande fast geruchlos; Kp_{11} 124° ; ll. in Ä., schwerer in A.; $D_4^{\circ} = 0,9133$, $D_4^{25} = 0,8954$; $n_D^{25} = 1,49468$; $[\alpha]_D^{25} = -66,11^{\circ}$; Mol.-Refr. 66,46, ber. für einen bicyclischen KW-stoff $C_{15}H_{24}$ \bar{F}_1 66,28. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4359—63. 29/12. [14/11.] 1908. Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

STELZNER.

Gust. Komppa, *Über die Totalsynthese des Camphers.* (Vorläufige Mitteilung.) WALLACH (LIEBIGS Ann. 363. 1; C. 1908. II. 1593. 1774) hat aus β -Pinen, bezw. Nopinon Pinenchlorhydrat und daraus auf dem bekannten Wege über Camphen u. Isoborneol *inakt. Campher* erhalten; seine bei dieser Gelegenheit aufgestellte Behauptung, daß somit die erste Synthese des Camphers aus einer kohlenstoffärmeren Verb. gelungen sei, veranlaßt Vf., an die bereits 1903 (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4332; C. 1904. I. 456) von ihm durchgeführte vollständige Synthese der *racem. Camphersäure* zu erinnern, durch welche gleichzeitig der künstliche Aufbau des Camphers ermöglicht wurde, da HALLER (C. r. d. l'Acad. des sciences 122. 446; 130. 376; C. 96. I. 750; 1900. I. 603), sowie BREDT u. ROSENBERG (LIEBIGS Ann. 289. 1; C. 96. I. 163. 494) den hierbei einzuschlagenden Weg an der akt. Camphersäure bereits vorgezeichnet hatten. — Vf. hat nunmehr die *Umwandlung der racem. Camphersäure in racem. Campher* nachgeholt; gleichzeitig ist es ihm gelungen, aus dem Reduktionsprod. der synthetischen β -Bromcamphersäure auch die *racem. Isocamphersäure* rein zu erhalten. — Bei der *Spaltung der Racemverb. mit Chinin* konnte er nur die *l-Camphersäure* in vollkommen reinem Zustande gewinnen; er behält sich vor, den *racem. Campher* über die entsprechenden Borneole in die *d*- und *l*-Form zu zerlegen.

Die *racem. Camphersäure* (I.; F. 202—203°) wurde in ihr *Anhydrid* (F. 220—220,5°) verwandelt u. dann mit Na + A. reduziert, wobei die Ausbeute jedoch nur 15—20% der Theorie betrug, während sie, wie inzwischen ermittelt wurde, bei Anwendung von durch Nickel aktiviertem Wasserstoff auf 60—70% steigt. Das *racem. Campholid* (II.) scheidet sich aus PAe. in federförmigen Gebilden ab, die sich innerhalb einiger Stunden in konzentrisch gruppierte, kurze und dicke Nadeln verwandeln; F. 211,5—212° (korr.); sl. in A., Ä., Bzl., ll. in Lg., unl. in k. W. — Wird von



Geht beim 6-stdg. Erhitzen mit Cyankalium auf 230—240° in *racem. Cyancampholsäure* über, die sich durch 2-tägiges Kochen mit 30%ig. KOH zu *racem. Homocamphersäure* (IV.) verseifen ließ; paarweise vereinigte, federartige Gebilde aus W.; F. 231—232°; ll. in A., Ä., schwerer in Bzl., h. W., unl. in k. W., Lg. — Ca-Salz, $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$. Krystallpulver. — Wird die S. mit $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und etwas W. verrieben, dann eingedampft, bei 140° getrocknet und sehr vorsichtig destilliert, so erhält man *racem. Campher* (V.) vom F. 178—178,5° (korr.), dessen Oxim bei 118° schm. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4470—74. 29/12. [November] 1908. Helsingfors. Chem. Lab. der Techn. Hochschule.)

STELZNER.

I. W. Brandel, *Coniferenöle des Nordwestens. II. Nadelöl der Douglastanne*, von Maude Sweet. Die Douglastanne ist die wertvollste und die am häufigsten in Tälern und gebirgigen Gegenden Washingtons sich findende Conifere. Benadelte schwache (frische) Zweige lieferten bei der Dest. mit Wasserdampf 0,8—1% eines grünlichgelben, limonenartig riechenden Öles; D_{20}^{20} 0,868, $\alpha_D^{20} = -62,5^\circ$, SZ. 0, VZ. 86,6 entsprechend 30,3% Bornylacetat, AZ. 92,1 entsprechend 32,2% Bornylacetat. Das Öl gab mit Bisulfitslg. keine Aldehydrk.; eine Fraktionierung ergab, daß es hauptsächlich aus Terpenen bestand, die Menge der über 175° sd. Bestand-

teile war verhältnismäßig gering. Pinen oder Limonen konnten im Öle nicht aufgefunden werden, wohl aber ließ sich (mittels Mercuriäacetatlg.) *Camphen*, F. 47°, darin nachweisen. Das in den höher sd. verseiften Anteilen des Öles vorhandene *Borneol* wurde mittels HNO_3 (D. 1,04) zu *Campher oxydiert*, jedoch schmolz das aus diesem dargestellte Oxim auffallend niedrig, bei 113°. Die Unters. einer größeren Menge des Öles ist im Gange. (Pharmaceut. Review 26. 326—28. November 1908. Univ. Washington.)

HELLE.

Romuald Weckowicz, *Über die Desylnanthranilsäure*. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Anthranilsäure und Benzoin am aufsteigenden Kühler entsteht unter Abspaltung von W. die *Desylnanthranilsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{NO}_3 = \text{CO}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)$; aus A. oder Eg., weiß, F. 231—232; in der Wärme zwl. in A., Methylalkohol, Essigsäure, Chlf., Bzl., Xylol, Nitrobenzol; sl. in k. Aceton; aus Aceton + A. gut umzukristallisieren; ll. in verd. Alkalien; gibt mit konz. Alkalien eine klebrige M., die beim Erwärmen unter der Fl. zusammenschmilzt; sl. in alkoh. KOH- oder NaOH-Lsg. mit gelber Farbe; l. in konz. H_2SO_4 , durch Zusatz einiger Tropfen HNO_3 dazu entsteht eine tiefrote Färbung. Sie gibt nur amorphe, schwer zu reinigende Salze; $\text{AgC}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}_3$, gelblich, schwärzt sich im Licht, unl. in W. u. A.; $\text{Ca}(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}_3)_2$, l. in A. und Aceton, aus A. + W. leicht gelblicher Nd.; erweicht bei 110°, schm. bei 120—125°; $\text{Mg}(\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{NO}_3)_2$, gelblich, l. in A. u. Aceton. Mit FeCl_3 gibt die S. einen violetten Nd. — *Acetyldesylnanthranilsäure*, $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{NO}_4$, weiße Säulen, aus verd. A. oder aus W. + A. + Aceton, F. 198—200°; l. in Essigsäure und Aceton; sl. in Alkalien und Soda; l. in w. Barytwasser, beim Erkalten fällt ein Ba-Salz dazu. Bei der Acetylierung bildet sich auch ein Nebenprod., weiße Säulen, ohne Säurecharakter. Beim Verseifen des Acetylderivats erhält man die reine S. zurück. — *Oxim der Desylnanthranilsäure*, $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$, B. auf dem Wasserbade; sehr kleine, weiße Nadeln u. Säulen, aus verd. Methylalkohol, F. 185—186°; ll. in A., Ä., Aceton, Essigsäure; wl. in Chlf. und Bzl.; alle Lsgg. zeigen violette Fluorescenz; l. in k. Ammoniak, KOH, NaOH, sonst leichter l. als das Ausgangsprod.; in Sodalg. l. erst nach dem Erwärmen. — *Tetranitrodesylnanthranilsäure* (?), $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_5\text{O}_{11}$, B. durch Eintragen der S. in konz. H_2SO_4 + rauchender HNO_3 und Versetzen mit W.; ziegelrot, ll. in A., Methylalkohol, Bzl., Chlf., sd. Essigsäure; zieht sich schon oberhalb 85° zusammen, verfärbt sich ein wenig und schäumt zwischen 105—130° auf; l. in Ammoniak und Alkalien mit braunroter Farbe. — Beim Erwärmen einer Lsg. der Desylnanthranilsäure in Essigsäure mit Phenylhydrazin entsteht kein Hydrazon, sondern eine gelbe, sauerstofffreie *Verbindung* $\text{C}_{33}\text{H}_{37}\text{N}_5$, vielleicht eine Base, aus sd. Eg., F. 229—230°; wl. in gewöhnlichen Fl.; ll. in k. Aceton und w. Bzl.; unl. in Alkalien und verd. SS.; ll. in k., konz. H_2SO_4 mit dunkelvioletter Färbung, die auf Zusatz eines Tropfens HNO_3 in Grün übergeht; aus der schwefelsauren Lsg. scheidet W. einen rötlichen, ll. und leicht schm., nicht krystallinischen Körper aus, der sich nicht acetylieren läßt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4144—47. 12/12. [4/11.] 1908. Lwów. K. K. Techn. Hochschule)

BUSCH.

Edward Charles Cyril Baly und William Bradshaw Tuck, *Die Beziehung zwischen Absorptionsspektren und chemischer Konstitution*. Teil XI. *Einige aromatische Kohlenwasserstoffe*. (Teil X S. 169.) Ausgangspunkt dieser Unters. ist das Naphthalin, dessen Absorptionsspektrum drei Bänder aufweist, von denen das eine auf Schwingungen eines Benzolkernes, die beiden anderen auf Isorropesis zwischen dem Benzolkern und den Kohlenstoffatomen 2 und 3 des anderen Ringes zurückzuführen sind. Die Richtigkeit dieser Anschauung wird damit bewiesen, daß die durch Reduktionen eintretenden Veränderungen des Naphthalins die erwarteten Folgen bezüglich des Spektrums hervorrufen. Solche benzolischen

Schwingungen lassen sich auch besonders beim α -Tetrahydronaphthalin, Acenaphthen und Acenaphthylen nachweisen. In Fluoren, Anthracen und Dihydroanthracen sind ähnliche dynamische Verhältnisse vorhanden, doch bestehen charakteristische Unterschiede, die ohne Zweifel durch die CH_2 -Gruppen bedingt sind, deren besondere Art von Restaffinität eine weitere Unters. notwendig macht. Im Original sind die *Absorptionsspektren* in graphischer Darst. wiedergegeben, und zwar von: *Naphthalin, Dihydronaphthalin, α -Tetrahydronaphthalin, Tetrahydronaphthalin, Acenaphthen, Acenaphthylen, Chrysen, Fluoren, Stilben, Hexatrien, Anthracen, Dihydroanthracen, Phenanthren, Diphenyl, Dibenzyl*; ebenso findet man dort schematische Bilder von Schwingungsformen dieser KW-stoffe. (Proceedings Chem. Soc. 24. 223. 13/11.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1902—14. November 1908. London. Univ. College. Spektroskop. Lab.)

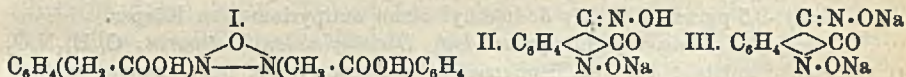
FRANZ.

Arnold Reissert, *Am Stickstoff hydroxylierte Indolderivate aus o-Nitrophenylessigsäure*. Das o-Nitromandelsäurenitril wird nach HELLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2339; C. 1906. II. 513) durch Zn-Staub in essigsaurer Lsg. zu dem Hydroxylaminonitril und dem Dihydroxylaminonitril reduziert. Die bei der Reduktion der o-Nitrophenylessigsäure in analoger Weise entstehende Hydroxylaminosäure geht, wie zu erwarten stand, unter Abspaltung von W. in ein am N hydroxyliertes Oxindol über. Dasselbe hat den Charakter einer schwachen S. Der Ersatz der Methylenwasserstoffatome durch die Oximgruppe gelingt mit Leichtigkeit; bei dem Vers., die Isonitrosogruppe aus dem Oxim abzuspalten, durch O zu ersetzen und so zum l-Oxyisatin zu gelangen, entstand analog wie bei der Verseifung des o-Nitrosomandelsäurenitrils u. des N-Acetoxyisatins (vgl. HELLER, l. c.) die Anthroxansäure. Durch Reduktion des Oxims jedoch und darauffolgende Oxydation des Reduktionsprod. mit FeCl_3 (vgl. BAEYER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 1228 [1878]) gelang die Darst. des Oxyisatins.

Experimenteller Teil. Bei der Behandlung der neutralisierten und mit Salmiak versetzten Lsg. der o-Nitrophenylessigsäure mit Zn-Staub (vgl. DRP. 89978) scheint ein Salz der *Hydroxylaminophenylessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_2 \cdot \text{COOH})(\text{NH} \cdot \text{OH})$, zu entstehen, denn beim sofortigen Ansäuern der Reaktionsfl. wurde eine Lsg. erhalten, die mit FeCl_3 die für das 1,2-Dioxindol charakteristische Blaufärbung gab, dessen Entstehung nur durch die Annahme genannter S. als Muttersubstanz erklärt werden kann. In der alkal. Lsg. scheint die Hydroxylaminosäure aber sehr rasch verändert zu werden, was auch an dem Umschlag der Farbe der Lsg. von Hellrot nach Gelb erkennbar ist. Beim Ansäuern erhält man die *o-Azoxyphenylessigsäure*, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$ (I.), gelbe Nadeln, F. 250—251° unter heftigem Aufschäumen nach vorheriger Dunkel-färbung u. Sintern, wl. — 1,2-Dioxindol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$, B. durch Reduktion von o-Nitrophenylessigsäure mit Zn-Staub (etwas mehr als 2 At.-Geww.) u. H_2SO_4 bei 28—34°; Ausbeute 56% neben kleinen Mengen Oxindol, $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$, vom F. 126°. Man kann das Dioxindol auch direkt aus o-Nitrophenylbrenztraubensäure erhalten, indem man diese mit H_2O_2 zur o-Nitrophenylessigsäure oxydiert, wobei ein Überschuß von NaOH, wie früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1043; C. 97. I. 1161) angegeben, nicht nötig ist, da die Rk. in neutraler Lsg. ebenso gut verlänft, u. diese gleich weiter verarbeitet; die Ausbeute an Dioxindol ist in diesem Fall 60%. Es bildet aus viel sd. W. kleine, harte, farblose Rhomben, die sich unter B. sägeartiger Gebilde aneinander reihen; beim Reiben werden die Krystalle stark elektrisch; zll. in h. A., wl. in Ä., Bzl., k. W., l. in Eg., Aceton, unl. in Bzn. und PAe.; unl. in Mineralsäuren, l. in kautischen und kohlensauren Alkalien; l. in Soda unter Salz-bildung. Die wss. Lsg. rötet blaues Lackmuspapier, die des Na-Salzes dagegen bläut rotes Lackmuspapier; setzt man zu einer solchen Salzlsg. eine ausreichende Menge HCl, so entsteht eine Lsg. amphoterer Natur. Mit FeCl_3 gibt die k., wss. Lsg. eine

blaue Färbung, die allmählich unter Ausscheidung schmutzig braunvioletter Flocken verschwindet; dadurch unterscheidet es sich vom 2,3-Dioxindol, ferner auch durch ihre Luftbeständigkeit u. dadurch, daß es nicht wie jenes auf Zusatz von Ammoniak zur alkoh. Lsg. Violettfärbung gibt. Es ist sehr schwer verbrennbar. — *1-Methoxyoxindol*, $C_9H_9NO_3$, B. durch Methylierung des Dioxindols mittels Dimethylsulfats in Sodalslg. auf dem Wasserbade; farblose, stark lichtbrechende, lange Stäbchen oder federartige Kryställchen aus W., F. 88,5°; zll. in h. W., ll. in h. A., Ä., Bzl., Chlf., Aceton, Eg., wl. in PAe. — *1-Acetoxyoxindol*, $C_{10}H_9NO_3$, B. aus Dioxindol + Essigsäureanhydrid in verd. Sodalslg.; farblose, derbe Nadelchen aus sehr verd. A., F. 101°; zll. in h. W., ll. in h. A., l. in Ä., sll. in Bzl., Aceton, Eg., swl. in PAe. — *1-Benzoxoyoxindol*, $C_{15}H_{11}NO_3$, kleine, schwach rötliche Kryställchen aus A., u. Mk. breite, rechtwinklig abgeschnittene Stäbchen, F. 124—125°; ll. in h. A., Bzl., Eg., Aceton, wl. in Ä., fast unl. in W. und PAe.

1-Oxyisatoxim, $C_8H_6N_2O_3$, B. des feuerroten Na-Salzes durch Kochen des Dioxindols mit einer wss. Nitritlg. im Überschuß, wobei man, da sich das Salz nur allmählich bildet u. durch längeres Kochen mit W. zers. wird, nur wenige Minuten kocht, dann h. von dem swl. Salz abfiltriert, die Mutterlange wieder kocht, abfiltriert und so weiter verfährt, bis nichts mehr ausfällt. Da das Na-Salz in W. swl., in NaOH dagegen ll. ist, entsteht mit NaOH aus dem primären (II.) offenbar ein



zweites sekundäres Salz (III.), was dadurch bestätigt wird, daß CO_2 aus der Lsg. des primären Salzes in NaOH dieses wieder ausfällt. Das durch Fällen mit überschüssiger HCl erhaltene freie Oxim bildet aus W. gelbe Nadelchen, F. 223° nach vorherigem Sintern unter heftigem Aufschäumen; zll. in h. W., ll. in A., h. Eg., Aceton, wl. in Ä., unl. in Bzl., Chlf., PAe. — *1-Methoxyisatoxim*, $C_9H_8N_2O_3$, B. aus dem methylierten Dioxindol in A. + NaNO_2 in W. + 10%ig. HCl u. Zusatz von 10%ig. NaOH unter Rotfärbung der vorher gelben Lsg.; hellgelbe, feine Nadelchen aus W., F. 172°, unscharf; zll. in h. W., ll. in A., Eg., Aceton, zll. in Chlf., l. in Ä., wl. in Bzl., kaum l. in PAe.; verwandelt sich beim längeren Kochen mit konz. HCl in eine braune, in Alkali l. M.

Bei dem Vers., das 1,2-Dioxindol zum *1-Oxyisatin* direkt durch FeCl_3 , Chromsäure u. HNO_3 zu oxydieren, entstanden allerdings gelbrote Lsgg., aus denen sich durch Ä. kleine Mengen einer Substanz extrahieren lassen, welche die Indophenirnk. gibt, doch wird die Hauptmenge des Dioxindols in dunkel gefärbte, undefinierbare Prodd. verwandelt. Bei der Reduktion des Oxyisatoxims in sehr verd. Ammoniak, Salmiak u. Zn-Staub u. darauf folgende Oxydation des wahrscheinlich entstandenen Aminodioxindols mit FeCl_3 nach Zusatz überschüssiger HCl auf dem Wasserbade entstand das *1-Oxyisatin* neben Anthroxansäure, von der es nicht quantitativ getrennt werden konnte, da es zu zersetzlich ist; doch zeigte die entstehende Substanz intensive Indophenirnk. und gab mit Phenylhydrazin einen Nd. des *1-Oxyisatin-phenylhydrazons*, $C_{14}H_{11}N_3O_3$; kleine, weiche, wollige Nadelchen aus viel Eg. + h. W., F. 218—219° bei langsamem, 221° bei raschem Erhitzen; fast unl. in W., swl. in sd. A., l. in Eg., ll. in Aceton und h. Chlf. — *Anthroxansäure*, $C_9H_9NO_3$, B. in guter Ausbeute beim Erhitzen des Oxyisatinoxims mit starker HCl; weiche, farblose Nadelchen aus W., F. 196° unter heftigem Aufschäumen. Bei der Reduktion mit Ammoniak und Eisenvitriol entsteht Isatin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3921 bis 3931. 21/11. [30/10.] 1908.)

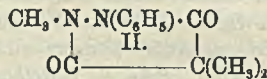
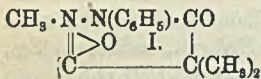
BUSCH.

A. Michaelis und Konrad Schenk, *Über in 4-Stellung alkylierte 1-Phenyl-3,5-pyrazolidone und über die Antipyridine der Malonsäurereihe.* (Vgl. Ber. Dtsch.

Chem. Ges. 40. 3568; C. 1907. II. 1340.) *1-Phenyl-3-benzoyl-4,4-dimethyl-3,5-pyrazolidon*, $C_{18}H_{16}N_2O_3$, B. aus 1-Phenyl-4,4-dimethylpyrazolidon + Benzoylchlorid in alkal. Lsg.; aus A., F. 80°, unl. in wss. Alkalien. Analog erhält man mit Benzolsulfchlorid die entsprechende *Benzolsulfverb.*, $C_{17}H_{16}N_2O_4S$, lange Nadeln, aus verd. A., F. 99°. — *1-Phenyl-3-chlor-4,4-dimethyl-5-pyrazolon*, $C_{11}H_{11}N_2OCl$, B. durch 10-stdg. Erhitzen des 1-Phenyl-4,4-dimethylpyrazolidons mit überschüssigem $POCl_3$ auf 150° im Rohr; farblose, leicht gelb werdende, ölige Fl., Kp_{760} 198—199°; ist identisch mit dem von MICHAELIS und RÖHMER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3003; C. 99. I. 197) aus 1-Phenyltrimethyl-3,5-pyrazolidon + $POCl_3$ erhaltenen Körper. Diesen Rkk. nach verhält sich das 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3,5-pyrazolidon wie ein 3-Pyrazolon, z. B. wie das 1-Phenyl-5-methyl-3-pyrazolon, das auch den oben genannten Chloriden gegenüber in der Phenolform reagiert. Dies ist offenbar nicht nur durch die beiden Körpern gemeinschaftliche Gruppe $HN \cdot CO$, sondern auch durch die Analogie der gegenüberstehenden, elektronegativen Gruppen, $CO \cdot C(CH_3)_2$, u. $CH_3 \cdot C : CH$, bedingt; das *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolidon* dagegen wird nach Verss. von HORN (Diss., Rostock 1907) von $POCl_3$ bei mäßig hohen Temp. nicht verändert, bei höheren unter B. eines braunen Körpers weitgehend zerstört, während das *1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* glatt ein 5-Chlorpyrazol bildet. — Dieser Analogie, gegenüber den 3-Pyrazolonen, entsprechend gibt auch das 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3,5-pyrazolidon mit Jodmethyl einen antipyrimartigen Körper.

1-Phenyl-2,4,4-trimethyl-3,5-pyrazolidon, *Dimethylmalonylantipyrim*, $C_{13}H_{14}N_2O_2$ (I. oder II.), entsteht bei der Kondensation der Acetylverb. des symmetr. Methylphenylhydrazins mit Dimethylmalonsäure nach Zusatz von PCl_5 durch Erhitzen auf dem Wasserbade; farblose Tafeln, F. 70°, l. in NaOH, aus der durch S. ein bei 178° schm. Körper ausgefällt wird; ist identisch mit der von MICHAELIS und RÖHMER durch Einw. von CH_3J auf eine alkal. Lsg. des 1-Phenyl-3,5-pyrazolidons erhaltenen u. für *1-Phenyl-3-methoxy-4,4-dimethyl-5-pyrazolon* gehaltenen Verb. Danach ist die Hauptstütze für die Ansicht gefallen, daß die 3,5-Pyrazolidone 3-Hydroxypyrazolone seien, wenn es auch sicher ist, daß sie häufig in der Hydroxylform reagieren. Das Dimethylmalonylantipyrim entsteht auch durch Einw. von CH_3J auf eine alkoh.-alkal. Lsg. des 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3,5-pyrazolidons oder durch Erhitzen desselben mit Dimethylsulfat im Einschmelzrohr; es schmeckt bitter, gibt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ nur eine sehr schwache Färbung. Von allen anderen Antipyrimen unterscheidet es sich dadurch, daß es sich durch NaOH leicht aufspalten läßt unter Aufnahme von 1 Mol. W. und B. des bei 178° schm. Körpers, der durch Erhitzen oder wasserentziehende Mittel leicht wieder in das Pyrazolidon zurückverwandelt wird. Wahrscheinlich ist der bei der Aufspaltung gebildete Körper, der in wss. Lsg. sauer reagiert und beständige Salze bildet, ein Phenylmethylhydrazid der Dimethylmalonsäure. — Durch diese Aufassung des 1-Phenyl-2,4,4-trimethylpyrazolidons als Antipyrim und die Erklärung der Spaltung ergibt sich auch die Konstitution der von MICHAELIS und RÖHMER bei der Einw. von PCl_5 auf das genannte Pyrazolidon neben dem oben angeführten 1-Phenyl-3-chlor-5-pyrazolon erhaltenen, mit diesem isomeren Verb., F. 70°. Dieselbe ist danach ein *5-Chlor-3-antipyrim*, u. die durch W. oder Alkali daraus entstehende S., F. 173°, das *Phenylmethylhydrazid einer Monomethylmalonsäure*.

s-Methylphenylhydrazid der Dimethylmalonsäure, $CH_3 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$; Natriumsalz, $C_{13}H_{15}N_2O_3Na$ + $2H_2O$, weiße Blättchen aus wasserhaltigem A.; Pb-Salz, $C_{12}H_{13}N_2O_3Pb$, weißer Nd. Die Darst. eines Äthylesters durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. der S. gelang nicht, da Ringschluß eintrat. —



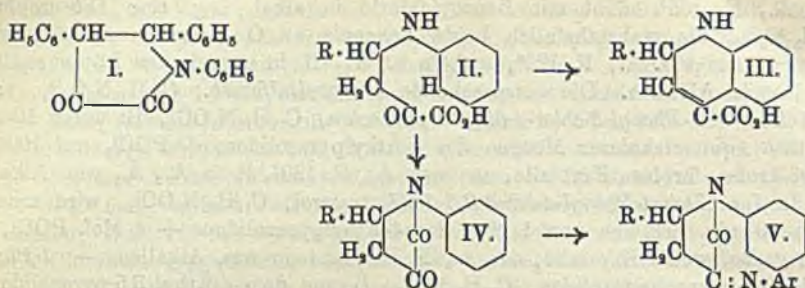
dem Wasserbade; farblose Tafeln, F. 70°, l. in NaOH, aus der durch S. ein bei 178° schm. Körper ausgefällt wird; ist identisch mit der von MICHAELIS und RÖHMER durch Einw. von CH_3J auf eine alkal. Lsg. des 1-Phenyl-3,5-pyrazolidons erhaltenen u. für *1-Phenyl-3-methoxy-4,4-dimethyl-5-pyrazolon* gehaltenen Verb. Danach ist die Hauptstütze für die Ansicht gefallen, daß die 3,5-Pyrazolidone 3-Hydroxypyrazolone seien, wenn es auch sicher ist, daß sie häufig in der Hydroxylform reagieren. Das Dimethylmalonylantipyrim entsteht auch durch Einw. von CH_3J auf eine alkoh.-alkal. Lsg. des 1-Phenyl-4,4-dimethyl-3,5-pyrazolidons oder durch Erhitzen desselben mit Dimethylsulfat im Einschmelzrohr; es schmeckt bitter, gibt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ nur eine sehr schwache Färbung. Von allen anderen Antipyrimen unterscheidet es sich dadurch, daß es sich durch NaOH leicht aufspalten läßt unter Aufnahme von 1 Mol. W. und B. des bei 178° schm. Körpers, der durch Erhitzen oder wasserentziehende Mittel leicht wieder in das Pyrazolidon zurückverwandelt wird. Wahrscheinlich ist der bei der Aufspaltung gebildete Körper, der in wss. Lsg. sauer reagiert und beständige Salze bildet, ein Phenylmethylhydrazid der Dimethylmalonsäure. — Durch diese Aufassung des 1-Phenyl-2,4,4-trimethylpyrazolidons als Antipyrim und die Erklärung der Spaltung ergibt sich auch die Konstitution der von MICHAELIS und RÖHMER bei der Einw. von PCl_5 auf das genannte Pyrazolidon neben dem oben angeführten 1-Phenyl-3-chlor-5-pyrazolon erhaltenen, mit diesem isomeren Verb., F. 70°. Dieselbe ist danach ein *5-Chlor-3-antipyrim*, u. die durch W. oder Alkali daraus entstehende S., F. 173°, das *Phenylmethylhydrazid einer Monomethylmalonsäure*.

s-Methylphenylhydrazid der Dimethylmalonsäure, $CH_3 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$; Natriumsalz, $C_{13}H_{15}N_2O_3Na$ + $2H_2O$, weiße Blättchen aus wasserhaltigem A.; Pb-Salz, $C_{12}H_{13}N_2O_3Pb$, weißer Nd. Die Darst. eines Äthylesters durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. der S. gelang nicht, da Ringschluß eintrat. —

1-Phenyl-4-äthyl-3,5-pyrazolidon, $C_{11}H_{12}N_2O_2$, B. aus Äthylmalonsäure + Acetylphenylhydrazin + PCl_3 auf dem Wasserbade; weiße Nadeln, aus viel h. W. oder wss. A., F. 105°. Gibt mit Benzoylchlorid in alkal. Lsg. eine *Dibenzoylverb.*, $C_{15}H_{10}N_2O_4$, die wahrscheinlich beide Benzoyle an O gebunden enthält; weiße Prismen, aus wss. A., F. 120°, swl. in h. W., ll. in organischen Lösungsmitteln, unl. in wss. Alkalien. Die entsprechende *Dibenzolsulfoverb.*, $C_{23}H_{16}N_2O_6S_2$, schm. bei 189°. — *1-Phenyl-3-chlor-4-äthyl-5-pyrazolon*, $C_{11}H_{11}N_2OCl$, B. durch 10-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen des 4-Äthylpyrazolidons + $POCl_3$ auf 100° im Rohr; große, farblose Krystalle, aus wss. A., F. 130°, ll. in A., Ä., wss. Alkalien, unl. in Lg. Das *1-Phenyl-4-äthyl-3,5-dichlorpyrazol*, $C_{11}H_{10}N_2OCl_2$, wird erhalten durch 10 stdg. Erhitzen von 1 Mol. des 4-Äthylpyrazolidons + 4 Mol. $POCl_3$ auf 150°; große, weiße Krystalle, aus A., F. 81°, unl. in wss. Alkalien. — *1-Phenyl-4-äthyl-4-azobenzolpyrazolidon*, $C_{17}H_{16}N_4O_2$, B. aus dem 4-Äthyl-3,5-pyrazolidon in alkal. Lsg. + Diazobenzolchlorid; hellgelbe, fast weiße Blättchen, aus wss. A., F. 188°, l. in wss. Alkalien mit intensiv roter Farbe. — *1-Phenyl-2,4-dimethyl-4-äthyl-3,5-pyrazolidon*, *Methyläthylmalonylantipyryn*, $C_{18}H_{18}N_2O_2$ (entsprechend Formel I. oder II.), B. durch Einw. von 3 Mol. CH_3J auf eine Lsg. von 1 Mol. Phenyläthylpyrazolidon in 3 Mol. alkoh. Kali; farblose Blättchen, aus Lg., F. 62°. — *s-Methylphenylhydrazid der Methyläthylmalonsäure*, $C_{13}H_{18}N_2O_3 = CH_3 \cdot NH \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot COOH$, B. durch Lösen des oben genannten Antipyrens in NaOH und Fällen mit HCl; weiße Nadeln, aus A., F. 149°; wird durch alle wasserentziehenden Mittel wieder in das Antipyryn übergeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3865—73. 21/11. [20/10.] 1908. Rostock. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

W. Borsche, *Über die Synthese α -substituierter Cinchoninsäuren nach Döbner*. Bei dem Vers. der Darst. α - β -disubstituierter Cinchoninsäuren und Chinolinbasen aus primären Aminen der aromatischen Reihe, Aldehyden und Homologen, resp. Substitutionsprodd. der Brenztraubensäure stießen Vf. und K. ROSCHKE auf Verb., die in allernächster Beziehung stehen zu den bei der Darst. α -substituierter Cinchoninsäuren nach DÖBNER (LIEBIGS Ann. 242. 265. [1887]) auftretenden, von diesem für Anilanalide β , γ -ungesättigter α -Ketonsäuren gehaltenen Nebenprodd. Ausgehend von der Phenylbrenztraubensäure erhielten sie ein Prod., das bei der Dest. mit Natronkalk Stilben lieferte, und dem sie deshalb die Konstitution eines Oxolactams (I.) zuschrieben. Durch diese Tatsache wird nun die Natur der erwähnten Nebenprodd. in dem Sinne aufgeklärt, daß in ihnen nicht jene Anilanalide, sondern vielmehr Kondensationsprodd. primär gebildeter Oxolactame mit einem zweiten Mol. Base vorliegen (wie V.). Für den Verlauf der Rk. zwischen Brenztraubensäure, Aldehyden und primären, aromatischen Aminen, d. h. der DÖBNERschen Synthese α -alkylierter Cinchoninsäuren, ergibt sich dann folgendes Gesamtbild: Zunächst vereinigen sich die drei Komponenten unter Austritt von 1 Mol. W. zu einer γ -Anilido- α -ketonsäure (II.), die nun auf zweifache Weise ein zweites Mol. W. abspalten kann unter B. von III. oder IV.; aus III. entsteht dann durch Verlust von H_2 die Cinchoninsäure, aus IV. durch Kondensation mit einem zweiten Molekül Base ein Anil V. Der Verlauf der Rk. wird abhängen einestheils von der Neigung des angewandten Amins, den Pyridinring anzugliedern, anderenteils von äußeren Bedingungen wie Natur des Lösungsmittels und Temp., was auch bis zu einem gewissen Grade bereits durch die Beobachtungen DÖBNERs (l. c. u. LIEBIGS Ann. 249. 98; 281. 1; C. 89. I. 104; 94. II. 589) bestätigt wird. Vf. hat von diesen Gesichtspunkten aus die hier vorliegenden Verhältnisse etwas eingehender studiert (vgl. den experimentellen Teil). — Aus dem Beobachtungsmaterial geht hervor, daß DÖBNERs Anschauung über die Allgemeingültigkeit seiner Cinchonin-

säuresynthese wenigstens bezüglich der dafür in Frage kommenden primären, aromatischen Amine doch einiger Einschränkung bedarf.



Experimentelles. α -Phenyl-*m*-methylocinchoninsäure, $C_{17}H_{18}O_3N$, B. aus Benzaldehyd + Brenztraubensäure + *m*-Toluidin in A. auf dem Wasserbade; weißes Krystallpulver, aus verd. A. oder Essigsäure, F. 212—214°; Ausbeute 38%, bei Anwendung von Eg. als Lösungsmittel nur ca. 26%. — α -Phenyl-*m*-oxycinchoninsäure, $C_{16}H_{11}O_3N$, B. aus Benzaldehyd + Brenztraubensäure + *m*-Aminophenol in A. auf dem Wasserbade; das rotgelbe Filtrat der S. gibt beim Verdünnen mit W. einen rötlichen, flockigen Nd., der in verd. NaOH l. ist und sich bald zu einem spröden, leicht zerreiblichen Harz zusammenballt; die S. bildet aus h. verd. HCl (1 g l. in 500 ccm $\frac{1}{2}$ -n. HCl) ein gelbliches Krystallmehl, F. 333—334°; in den üblichen organischen Solvenzien praktisch unl.; ll. in Alkalilauge u. Alkalicarbonatlsg.; Ausbeute 57%, in Eg. nur 34%; in letzterem Falle war das amorphe, stark gefärbte Nebenprod. in Alkali unl. Beim Schmelzen spaltet die S. glatt CO_2 ab unter B. von α -Phenyl-*m*-oxychinolin, $C_{15}H_{11}ON$; bei vermindertem Druck destilliert sie als schwach gefärbtes, schnell erstarrendes Öl über, ein kleiner Teil sublimiert in farblosen Nadeln; aus verd. Aceton schwach gelbliche Nadeln, F. 229 bis 230°; zll. in w. A., Aceton, Essigsäure, Äthylacetat, wl. in Bzl.; Ausbeute ca. 85%.

Bei der Kondensation von *m*-Chloranilin mit Benzaldehyd u. Brenztraubensäure in A. auf dem Wasserbade krystallisieren nach dem Erkalten farblose Nadelchen von dem β' -*m*-Chloranil des α -Phenyl-*N*-[*m*-chlorphenyl]- α' , β' -diketopyrrolidins, $C_{22}H_{16}ON_2Cl$, (analog Formel V.) aus, unl. in verd. Alkalilauge, aus sd. Eg. umkrystallisiert, F. 199—200°; aus der abfiltrierten alkoh. Reaktionsfl. fällt auf Zusatz von W. die α -Phenyl-*m*-chlorcinchoninsäure, $C_{16}H_{10}O_3NCl$, aus; aus A. farblose Nadelchen, F. 244—246° unter lebhafter Gasentw.; zll. in w., wl. in k. A.; Ausbeute an S. 10%. Bei Anwendung von Eg. als Lösungsmittel krystallisieren reichliche Mengen Nadeln aus, die bis auf einen geringen Rest in Na_2CO_3 -Lsg. l. sind; das Gelöste erwies sich als die reine, in diesem Falle in 25% Ausbeute entstandene S., der Rückstand als das Pyrrolidinderivat. — *o*-Chloranilin reagierte nicht in der gewöhnlichen Weise. Bei der Kondensation von *p*-Chloranilin mit denselben Komponenten auf dem Wasserbade entstand in A. das α -Phenyl-*N*-[*p*-chlorphenyl]- α' , β' -diketopyrrolidin- β' -*p*-chloranil, $C_{22}H_{16}ON_2Cl_2$, farblose Nadelchen aus Eg., F. 203—204°, unl. in Alkali und die α -Phenyl-*p*-chlorcinchoninsäure, $C_{16}H_{10}O_3NCl$; weiße Krystallkörner, aus Na_2CO_3 -Lsg. + HCl, beginnt sich von 225° ab dunkel zu färben, ist bei 243° geschm., Ausbeute 4%. In essigsaurer Lsg. entstand die S. in 9% Ausbeute, der alkaliunl. Teil war hier ein Gemisch verschiedener Substanzen, unter denen sich aber das Pyrrolidonanil nicht auffinden ließ.

Aus *m*-Aminoacetophenon konnte weder in Alkohol, noch in Eg. die entsprechende S. gewonnen werden. Aus *p*-Aminoacetophenon entstand bei der Kondensation in der beschriebenen Weise in A. nur etwas α -Phenyl-*N*-[*p*-aceto-

phenyl]- α' , β' -diketopyrrolidin- β' -*p*-acetoanil, $C_{20}H_{21}O_5N_2$, farblose Nadelchen aus Essigsäure, F. 238—239°. Bei der Kondensation in Eg. entstand neben diesem ca. 20% α -Phenyl-*p*-acetylcinchoninsäure, $C_{18}H_{19}O_5N$, farblose Nadelchen, aus A., F. ca. 200°; zll. in w. A.; enthält nach dem Trocknen im Vakuumexsiccator noch $\frac{1}{2}$ Mol. H_2O , das bei mehrstündigem Erhitzen auf 110—120° abgegeben wird. — Die drei Nitroaniline ließen sich mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure überhaupt nicht zu Cinchoninsäuren vereinigen; o-Nitroanilin wurde unverändert zurückgewonnen. m-Nitroanilin gab nach Verss. von J. Camper Titsingh bei der Kondensation in gewohnter Weise in A. oder in Eg.-Lsg. nur das α -Phenyl-*N*-[*m*-nitrophenyl]- α' , β' -diketopyrrolidin- β' -*m*-nitranil, $C_{22}H_{16}O_5N_4$, gelbe Nadeln, aus Essigsäure oder Äthylacetat, F. 212° unter Zers.; wird beim Erwärmen mit verd. Kalilauge nicht sichtlich verändert, durch h. HCl unter Abspaltung von m-Nitroanilin langsam zers. — *p*-Nitroanilin gab bei der Kondensation in A. das α -Phenyl-*N*-[*p*-nitrophenyl]- α' , β' -diketopyrrolidin, $C_{18}H_{13}O_4N_2$ (analog Formel IV.), gelbe Nadeln, aus A. oder Essigsäure, F. 188—189°, während in Eg. oder Ameisensäure (D. 1,22) die Kondensation sogleich weiterging unter B. des *p*-Nitranils dieser Verb., gelbe, glänzende Nadelchen, aus Chlf. + A., F. 220—221° unter Dunkelfärbung u. Zers., kaum l. in A., Toluol, Eg., Essigester, zll. in Chlf. u. Aceton. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3884—94. 21/11. [29/10.] 1908. Göttingen. Allgem. Chem. Inst. d. Univ.)
BUSCH.

Fritz Rachel, *Über das Verhalten des Kodeinphosphats zu Alkalihalogensalzlösungen.* Bei der Anfertigung des folgenden Rezeptes: 10 g NaBr, 0,4 g Kodeinphosphat, W. zu 150 g durch Mischen der verd. Lsgg. entstand nach kurzer Zeit ein Nd. von feinen, farblosen Kristallnadeln. Die nähere Unters. ergab, daß dieser Nd. aus bromwasserstoffsaurem Kodein bestand, welches durch das überschüssige NaBr ausgesalzen worden war. Dasselbe Verhalten zeigte das Kodeinphosphat mit jodwasserstoffsauren u. chlorwasserstoffsauren Alkalisalzen. Bei beiden entstanden unter Berücksichtigung der leichteren Löslichkeit der entsprechenden Kodeinsalze bei genügender Konzentration stets Ndd., die sich nach ihrem chemischen Verhalten als jodwasserstoffsaures, bezw. chlorwasserstoffsaures Kodein erwiesen u. die gleichen Eigenschaften wie das Kodeinhydrobromid gegen Alkalihalogene ergaben. (Pharm. Zentralhalle 49. 1034—35. 17/12. 1908. Stuttgart-Cannstatt.)
HEIDUSCHKA.

Wilhelm Schneider, *Zur Kenntnis des Cheirolins, des schwefelhaltigen Alkaloids aus dem Goldlackamen.* (Vorläufige Mitteilung.) Das von PH. WAGNER (Chem.-Ztg. 32. 76; C. 1908. I. 652) aus den Samen von *Cheiranthus cheiri*, bezw. *Erysium nanum compactum aureum* isolierte Cheirolin, dessen Alkaloidcharakter in seiner antipyretisch-chininähnlichen Wrkg. zum Ausdruck kommt, hat nicht die Formel $C_9H_{16}O_7N_2S_2$, sondern $C_9H_{16}O_8N_2S_2$. Wegen der Empfindlichkeit des Alkaloids gegen Ätzalkalien darf man die Lsgg. des Rohprod. in verd. H_2SO_4 nur mit 5%ig. Soda ausfällen; farb- und geruchlose Prismen aus Ä.; F. 47—48°; zll. in h. W.; kaum basisch; opt. inaktiv; in der wss. Lsg. entsteht in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher, mit $HgCl_2$ ein weißer, auch in sd. W. fast unl. Nd.; die Lsgg. des Alkaloids geben mit alkal. PbO-Lsg. bereits bei gelindem Erwärmen PbS, mit ammoniakal. Ag-Lsg. AgS unter gleichzeitiger B. eines Ag-Spiegels. In k. verd. NaOH löst sich Cheirolin unter Abspaltung von H_2S u. CO_2 u. B. einer Base $C_4H_{11}O_2NS$, bezw. $(C_4H_{11}O_2NS)_2$, die im Exsiccator langsam krystallinisch erstarrt, an der Luft aber sofort zerfließt; sll. in W., wl. in k. A., unl. in Ä.; reduziert ammoniakal. Ag-Lsg. und FEHLINGSche Fl. auch beim Kochen nicht und liefert mit alkal. PbO-Lsg. selbst beim Erhitzen kein PbS. Die Salze der Lackmus intensiv bläuenden Base

krystallisieren gut; sie sind in W. sl., in A. meist zwl. — $C_7H_{11}O_2NS \cdot HCl$. Hygroscopische, prismatische Nadeln aus absol. A.; F. 145—146°. — Mit CH_3J vereinigt sich die Base in $NaOC_2H_5$ -Lsg. zu dem quartären Jodmethylat $C_7H_{13}O_2NSJ$; Schüppchen aus A.; F. 183°; sl. in W., swl. in k. A. — Demnach scheint die Base $C_7H_{11}O_2NS$, deren H-Gehalt im Vergleich zum Cheirolin auffällig hoch ist, primärer Natur zu sein; im Cheirolin selbst dürften die beiden N-Atome mit dem so leicht absprengbaren C- und S-Atom thioharnstoffähnlich verknüpft sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4466—70. 29/12. [14/12.] 1908. Jena. I. Chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

J. v. Brann, *Über den chemischen Aufbau der Eiweißkörper*. Zusammenfassendes Referat über V., Einteilung, Isolierung u. Reinigung, Rkk., elementare Zus. der Eiweißkörper, über Bausteine des Eiweißmoleküls, deren Konstitution, Synthese, Umwandlungen, Trennung voneinander, Beteiligung am Aufbau des Eiweißmoleküls, über die Kohlenhydratgruppe im Eiweiß, über die Art der Verknüpfung der Aminosäuren im Eiweiß, Synthese von Peptiden und über die Molekulargröße der Eiweißkörper. Die Weiterentwicklung der Eiweißchemie dürfte im höchsten Grade von der Weiterentwicklung der Kolloidchemie abhängen. (Medizin.-Naturwiss. Archiv 2. 139—76. 15/12. 1908. Göttingen. Sep. v. Vf.) BLOCH.

Hermann Pauly und Karl Gundermann, *Über jodbindende Systeme in den Eiweißspaltkörpern*. Obwohl die erfolgreichen Verss. von WHEELER u. JAMIESON (Amer. Chem. Journ. 33. 365; C. 1905. I. 1388) am Tyrosin ermutigten, auch andere Eiweißspaltkörper gegen J zu prüfen, zeigte ein Vorvers. am natürlichen Leucin, daß die Aminogruppe nicht immer intakt bleibt bei der Berührung mit einer alkal. J-Lsg. Vf. sahen deshalb vorläufig von einer Prüfung der Aminosäuren selbst ab und wandten sich, da bei der Jodierung jedenfalls in erster Linie die Seitenketten wirksam sind, der Unters. dieser zu. Da es sich bei den vorliegenden Verss. darum dreht, unter Bedingungen zu arbeiten, die möglichst den natürlichen angepaßt sind, also in verd., wss. Lsg., bei mäßiger Temp., in Ggw. oder Abwesenheit HJ-bindender Basen und eventuell auch in der Verdünnung wirksamer Oxydationsmittel, und da außerdem die Forderung zu erfüllen ist, daß das J in Kernbindung tritt, da es sonst nicht die Haftfestigkeit zeigt, die uns in dem natürlich gebundenen entgegentritt, wird bei biochem. Verb. das Jodbindungsvermögen zu einer so spezifischen Eigenschaft einzelner Systeme, daß Vf. die unter den angeführten Bedingungen jodierbaren Gruppen als *jodophore Gruppen* bezeichnet.

Da das Tryptophan, das nach ELLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3029; C. 1907. II. 702) Skatylglykokoll, und das Histidin, das nach PAULY u. WINDAUS und KNOOP (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 508; Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 10. 111; C. 1904. II. 1289; 1907. II. 1084) Imidazylmethylglykokoll ist, benzolischen Charakter tragen, indem die Imidgruppe eine dem OH-Rest in den Phenolen und der NH_2 -Gruppe in den Anilinen parallele Funktion ausübt, sind sie der Halogensubstitution besonders leicht zugänglich. Bei dem Vers. der Vf., die Indole in organischen Lösungsmitteln zu jodieren, erhielten sie zunächst nicht krystallisierte Prodd.; erst beim Arbeiten in sehr hoher, wss. Verdünnung und bei gewöhnlicher Temp. erhielten sie sofort analysenreine, krystallisierte Verb., und zwar erhielten sie bei der Einw. von Bicarbonat und Jod auf Indol Indigo, wobei eine spezifische Oxydationswrkg. stattfindet, da weder das Bicarbonat durch ähnliche Salze, noch das J durch Br oder Cl ersetzt werden konnte. Auf jede andere Weise wurde stets ein Monojodindol erhalten, das sich bei großer Schwerlöslichkeit in W. so glatt bildet, daß man Indol mit einer J-Lsg. ziemlich genau titrieren kann. Es ist wahrscheinlich die β -Verb., da das α -Methylindol das völlig analoge Methyl-

derivat liefert, wohingegen sich das β -methylierte Skatol u. das α,β -Dimethylindol der Kernjodierung unzugänglich erwies. Dennoch wirkt J auf Skatol sofort ein, wobei scheinbar ein Oxydationsprozeß erfolgt; doch konnte das Oxydationsprod. nicht rein gewonnen werden. Beim α,β -Dimethylindol konnte keine sofortige Einw. des J außer lockerer Bindung konstatiert werden; Ggw. von Alkali führte nach einigen Tagen zur Abscheidung ziemlicher Mengen Jodoform; es sind also Methylgruppen abgespalten worden. Die Erscheinung, daß bei der Jodierung der Indole das J in die β -Stellung tritt, ist normal; eine Jodierung im Benzolkern sahen Vff. nie erfolgen. In einer Anmerkung teilen Vff. mit, daß Diazobenzolsulfosäure in sodaalkal. Lsg. mit *Indol* und *Methylketol*, nicht aber mit *Skatol*, α,β -*Dimethylindol* u. *Tryptophan*, Farbstofflagg. gibt; die Bevorzugung der β -Stellung ist augenfällig. — Sehr leicht gelingt die Jodierung der Imidazole; prinzipiell können alle drei H-Atome an den Ringkohlenstoffatomen ersetzt werden, wobei sich der amphotere Charakter der Glyoxaline, wie in dem Trijodimidazol, stark nach der Säureseite hin verschiebt. Die Jodierbarkeit bei den Imidazolen ist abhängig von der Anwesenheit des Imidwasserstoffs, denn das N- α -Dimethylglyoxalin nahm auch in Ggw. von Alkali kein Kernjod auf.

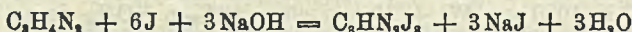
Nach diesen Beobachtungen halten Vff. es für unwahrscheinlich, daß Tryptophan eine jodophore Gruppe enthält, da sich das Skatol nicht als jodierbar erwiesen hat, vorausgesetzt, daß es von seinem Grundkörper nicht abweicht; für das Histidin dagegen sind nach dieser Richtung hin die Aussichten günstig.

Experimenteller Abschnitt. β -*Jodindol*, C_8H_6NJ , B. aus 0,5 g krystallisiertem Indol in 1000 ccm W. + 10 ccm einer 10%ig. KOH, durch Zusatz einer $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg., solange noch eine milchige Trübung hervorgerufen wird. Das Ende der Rk. erkennt man an dem dauernden Auftreten einer schwachen Ockerfärbung; die bald ausfallenden silberglänzenden, kleinen Blättchen sind analysenrein, F. 72° (Zers.); beim Umlösen aus Lg. tritt leicht geringe Zers. der empfindlichen Substanz ein; es ist all. in Ä., Aceton, Alkoholen, fast unl. in W. und mit dessen Dämpfen flüchtig; schon durch verd. Mineralsäuren wird HJ abgespalten, bezw. Jod, wenn dieselben, wie salpetrige S., oxydierend wirken; die Substanz wird dabei schwarz; ammoniakalisches Ag entnimmt ebenfalls das J; säuert man nur mit wenig HNO_3 an, so tritt eine der Tryptophanrk. ähnelnde Färbung auf. Das Pikrat $C_8H_6NJ \cdot C_6H_5O_7N_3$ bildet gelbrote Nadeln, aus A., die sich von 90° an zers. — Die *Titration von Indol mit Jod* ist nur durchführbar bei einigermaßen reinen, vor allem auch skatolfreien, wss. Lsgg.; sie gestattet dann ohne Schwierigkeit, das Indol noch in ziemlich hohen Verdünnungen mit praktisch genügender Genauigkeit zu bestimmen. — Bei der Oxydation von Indol zu Indigo durch Jod und Bicarbonat wurden die besten Ausbeuten an *Indigo* erhalten, als mit einem großen Überschuß von Natriumbicarbonat gearbeitet und das Jod ($\frac{1}{10}$ -n. Lsg.) sehr langsam hinzugefügt wurde; dabei ist zu beachten, daß Indigo durch einen Überschuß der alkal. Jodlsg. wieder zerstört werden kann; nebenher erhält man stets β -*Jodindol*; Ausbeute an Indigo höchstens 40%. — β -*Jod- α -methylindol*, C_9H_6NJ , B. analog wie das *Jodindol*; skatolartig riechende, farblose Blättchen, aus Bzl., F. 82°; ebenso unbeständig wie sein Homologes, dem es auch in seinen Löslichkeitsverhältnissen ähnelt. Pikrat, rotbraune Nadeln, F. 107° unter Zers.

Bei der Einw. von $\frac{1}{10}$ -n. Jodlsg. auf Skatol, von dem nur ca. 0,45 g bei 16° in 1000 ccm W. l. sind, in wss. Lsg. entsteht ein gelblicher Nd., der aus Lg. (darin swl.) ein undeutlich mikrokristallinisches Pulver bildet; die aus Methylalkohol + W. gereinigte, amorphe, schwach gelbliche Substanz schm. bei raschem Erhitzen oberhalb 90°, bei sehr langsamem Anwärmen zwischen 140—145°, genau wie die krystallisierte Probe, und ist absolut jodfrei; der variierende F. scheint mit einem Gehalt an Krystallwasser in Verbindung zu stehen, das jedoch wegen eintretender

Verschmierung nicht bestimmt werden konnte; Analysen scheinen auf $C_9H_9NO_2$, oder $C_9H_{11}NO_2$ als einfachste Formeln hinzudeuten. Die Verb. ist ll. und verharzt mit allen organischen Lösungsmitteln; fast unl. in Lg. und W. Von Skatol unterscheidet sie sich durch Geruchlosigkeit, Unfähigkeit zur Pikratbildung, Nichtflüchtigkeit mit Wasserdampf, Schwerlöslichkeit in Lg., ihre sehr schwach saure Natur u. dadurch, daß sie mit Zn-Staub, mehr noch mit Kalk geglüht, deutlich Chinolin-geruch entwickelt; sie ist l. in sd. NaOH, aus der sie beim Ansäuern in amorphen Flocken zum Teil wieder ausfällt. Mit konz. H_2SO_4 gibt sie gleich dem Skatol violette Färbung, aber erst beim starken Erhitzen. — Durch überschüssigen Jodzusatze zu den Skatollsgg. fallen tabakbraune Pulver aus mit wechselndem Jodgehalt, die durch Thiosulfat vollkommen entjodet werden. Die zurückbleibende Substanz zeigt die nämlichen Eigenschaften wie die oben beschriebene, scheint aber schwieriger zu reinigen zu sein. Auch unter Zuhilfenahme von Alkalien werden ähnliche Prodd. gewonnen.

Die Ausbeute an *Imidazol* bei der B. durch trockne Vakuumdest. von Imidazoldicarbonsäure nach MAQUENNE (Ann. Chim. et Phys. [6] 24. 528; C. 92. I. 127) unter Verwendung des von PAULY u. NEUKAM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3494; C. 1907. II. 1739) beschriebenen Kupferapp. erreicht 50% der Theorie; sie wird hauptsächlich dadurch vermindert, daß viel Imidazol mit der abgespaltenen-CO, verflüchtigt wird; Kp., 138,2° (korr.); Badtemp. 152°. Zur vollständigen Jodierung wurde eine $\frac{1}{10}$ -n. Jodlag. verwendet, und zu der Base in 4%ig. wss. Verdünnung so viel 10%ig. NaOH (in kleinem Überschuß) gegeben, als der Gleichung:



entspricht. Das *Trijodimidazol*, $C_4HN_2J_3$, bildet große, flache, stark glänzende Prismen, aus 20%ig. A., F. 191—192° (korr.) unter voraufgehender Bräunung; ll. in A., mehr oder weniger wl. in allen anderen üblichen Lösungsmitteln; ist geruchlos und beständig. Chlorhydrat, $C_4HN_2J_3 \cdot HCl$, farblose, schimmernde Nadelchen, entwickelt über 200° etwas Joddämpfe und schm. bei 220° zu einer dunklen Fl. — Bei Verwendung unzureichender Mengen J wurde ein *Dijodid* aus dem Imidazol erhalten, das weniger acide Natur wie das Trijodid besitzt, aus Bzl. kristallisiert, F. 180°.

Jod- α -methylimidazol, $C_4H_5N_2J$, B. durch Jodierung von Methylimidazol ohne Alkalizusatze, wobei genau 50% in Form dieser Verb. aus ca. 10%ig. wss. Lsg. krystallinisch abgeschieden werden, wobei sich wahrscheinlich der der Gleichung: $2C_4H_5N_2 + 2J = C_4H_5N_2J + C_4H_5N_2 \cdot HJ$ entsprechende Vorgang vollzieht. Um die Rk. zu Ende zu führen, setzt man vorher die nötige Menge Soda zu; es scheint auch noch ein höher jodiertes Prod. (F. 203°) zu existieren, das unl. in verd. HCl ist. Das Jodmethylimidazol bildet farblose, feine Nadelchen, aus 50%ig. A.; F. 157°; geruchlos; ll. in A., l. in Essigäther, wl. in W., Ä., Chlf., Aceton, Bzl.; bildet mit Mineralsäuren in W. ll. Salze; desgleichen ist das Pt-Salz u. das Pikrat nicht wl.; Golddoppelsalz, $C_4H_5N_2J \cdot HAuCl_4$, orangegelbe, lange Nadeln, aus h. W., F. 197°. — *μ -Jodbenzimidazol*, $C_7H_5N_2J$, B. durch Jodierung von *Benzimidazol*, das man rascher als nach WUNDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 11. 826. [1878]) gewinnen kann, wenn man an Stelle von gewöhnlicher (25%ig.?), wasserfreie oder hochprozentige Ameisensäure mit Phenylendiamin kocht, in W. + NaOH + $\frac{1}{10}$ -n. Jodlag.; farblose, mikrokristallinische Blättchen, F. 187° unter voraufgehender Bräunung; wl. in W. u. allen organischen Lösungsmitteln; kurzes Kochen mit NaOH schadet nicht, dagegen spaltet schon verd. Essigsäure J ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3999—4012. 21/11. [30/10.] 1908. Würzburg. Univ.-Lab.)

BUSCH.

Physiologische Chemie.

M. Morgenstern, *Wesen und Wirkungsweise der Kataphorese*. In diesem ersten Teil der Arbeit, dem eine Fortsetzung folgen soll, wird hauptsächlich die physiologische und therapeutische Bedeutung der Kataphorese historisch behandelt und nach Ausführung der Definitionen der Kataphorese seitens verschiedener Forscher die folgende empfohlen: Kataphorese ist die Eintreibung und Fortführung einer Fl. in einen mit einem Elektrolyten erfüllten porösen Körper mittels des konstanten elektrischen Stromes. (Elektrochem. Ztschr. 15. 189—94. Dezember 1908. Straßburg.)

LÖB.

W. A. Schmidt, *Studien über Präcipitinreaktion und erhitzte Eiweißstoffe*. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Fragen, bis zu welcher Temp. und wie lange die Eiweißstoffe in wss. Lsg. erhitzt werden dürfen, ohne daß sie die Eigenschaft einbüßen, durch die üblichen Nativpräcipitinsera gefällt zu werden, und ob es möglich ist, durch Vorbehandlung von Kaninchen mit Eiweißstoffen, welche durch Erhitzen in wss. Lsg. denaturiert worden sind, spezifische Präcipitine zu erzeugen, welche fähig sind, mit solchem denaturiertem Eiweiß kräftiger zu reagieren als das Nativpräcipitin es vermag. — Trocknes Pferdeserum verträgt ein 2-stdg. Erhitzen bei 110°, ohne daß die präcipitable Substanz darunter merklich leidet; auch nach 1-stdg. Erhitzen auf 130° bleibt das Serum noch in genügendem Maße reaktionsfähig, um eine Differenzierung desselben zu ermöglichen. Die Lsgg. des 130°-Serums wurden langsamer präcipitiert, als Lsgg. des unerhitzten Serums von ungefähr gleicher Konzentration. Die beobachtete Verzögerung der Flockenbildung kann als eine charakteristische Eigenschaft des durch Hitze veränderten, aber noch reaktionsfähigen Eiweißes gelten. Bei 150° wird das trockne Serum schon zu stark verändert, um durch Nativpräcipitin gefällt oder auch nur getrübt zu werden. (Als Nativpräcipitin ist das mit nativem Serum erzeugte Präcipitin im Gegensatz zu dem mit erhitztem Serum erhaltenen zu verstehen.) — Das im Verhältnis von 1:1 gelöste Serum lieferte nach 30 Min. langer Erhitzung auf 70° dieselbe Präcipitmenge, wie das unerhitzte; bei der Verdünnung 1:10 wurde das Serum schon merklich beeinflußt. Durch stärkeres Erhitzen nimmt die Reaktionsfähigkeit graduell ab. Zwischen dem $\frac{1}{2}$ u. 1 Stde. lang erhitztem Serum war ein namhafter Unterschied nicht vorhanden. Das in wss. Lsg. erhitzte Serum reagierte bedeutend langsamer als das unerhitzte. Selbst die auf 90° erhitzte Serumlg. behält ihre biologischen Eigenschaften noch, bei, so daß eine Differenzierung mittels Nativpräcipitin möglich ist. Für die Präcipitation von erhitztem Eiweiß durch Nativpräcipitins Serum ist nicht allein die Hochwertigkeit desselben in bezug auf natives Eiweiß maßgebend, sondern es spielen auch noch andere, uns bis jetzt unbekannte Eigenschaften mit, welche nicht ein jedes, selbst hochwertiges Präcipitins Serum zu besitzen scheint. Diese Verss. wurden mit Seris von verschiedenen Tieren angestellt. Das Präcipitin selbst büßt seine präcipitierende Eigenschaft schon nach minutenlangem Erhitzen auf 75° ein.

Vf. stellte ferner Immunisierungsverss. mit in schwach alkal. Lsg. u. in nicht alkalischer Lsg. bei 70° erhitztem Serum und schließlich mit einem Gemisch von nativem und bei 85° erhitztem Serum an. Alle Befunde lassen schließen, daß die mit den durch Hitze oder anderen denaturierten Eiweißstoffen erzeugten Präcipitine im allgemeinen nicht nur die Injektionssubstanz, sondern mehr oder minder auch die Muttersubstanz, das native Eiweiß zu fällen vermögen. Der Tierorganismus ist ähig, die durch Hitze, Alkalien, Enzyme veränderten, augenscheinlich bis zur völligen Inaktivierung denaturierten Eiweißstoffe derartig zu verarbeiten, daß der

Charakter des nativen Eiweißes wieder zum Ausdruck kommt. (Biochem. Ztschr. 14. 294—348. Nov. [4/10.] 1908. Kairo. Chem. u. gerichtchem. Abtlg. d. Governm. School of Medicine. Sep. v. Vf.)
PKROSAUER.

S. Higuchi, *Ein Beitrag zur chemischen Zusammensetzung der Placenta*. Vf. gibt eine Reihe von Analysen von je 3 gesunden und reifen Knaben und Mädchen, deren Ergebnisse tabellarisch im Original zusammengestellt sind. Es ist daraus zu ersehen, daß in Mittelzahlen W., Schwefel, Alkoholextrakt und N im Alkoholextrakt bei der Placenta der männlichen Individuen reichlicher vorhanden ist, andere Bestandteile hingegen reichlicher bei der von weiblichen. Im einzelnen sind Trockensubstanz, Fett, unverseifbare Substanz, Glykogen, P, N und Eiweiß, sowie Gesamtasche bei den weiblichen Placenten in größerer Menge vorhanden als bei männlichen. Die mit Kochsalzlg. gewaschene Placenta besitzt mit Ausnahme von W. und wasserlöslicher Asche alle Bestandteile in bedeutend geringerer Menge. (Biochem. Ztschr. 15. 95—104. 10/12. [15/11.] 1908. Tokio. Med.-chem. Inst. der Kais. Univ.)
RONA.

H. Okada, *Über die festen Bestandteile des Japantrans*. Vf. glaubt, durch geeignete Behandlung der festen Bestandteile des Japantrans (Heringssorten), die er bei einer früheren Unters. (Chem.-Ztg. 31. 1135; C. 1908. I. 496) erhalten hatte, mit Alkohol-Äther ein *gemischtes Glycerid* isoliert zu haben, und zwar das *Oleostearoisocetinsäuretriglycerid*, $C_3H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_2 \cdot C_{18}H_{35}O_2 \cdot C_{15}H_{31}O_2$, F. 34—35°, ll. in Ä., unl. in A., VZ. 195,9, Jodzahl 29,7, $n_{41-43}^{20} 1,4545$. Die aus den festen Fettsäuren des Glycerids isolierte *Isocetinsäure*, $C_{15}H_{31}O_2$, F. 57—59°, l. in A., unterscheidet sich von der aus einem Stearinpalmitinsäuregemisch isolierten Stearinsäure, die fast den gleichen F. zeigt, durch ihre Krystallform. (Chem.-Ztg. 32. 1199—1201. 9/12. 1908.)
HAHN.

S. Löwenthal und E. Edelstein, *Über die Beeinflussung der Autolyse durch Radiumemanation*. Zusatz von *Radiumemanation* beschleunigt die *Autolyse*. Die Steigerung der Autolyse erfolgt bei Kalbsleber in 4—5 Tagen, bei pneumonischer Lunge ist sie größer als bei normaler, stärker bei Sarkom und am erheblichsten bei Carcinomsaft. Ferner kann man in vielen Fällen einen Einfluß der Emanation auf die Färbung und die sichtbare Zerstörung der festen Bestandteile beobachten. — Die Verss. wurden so ausgeführt, daß das fein zerkleinerte Substrat mit emanationhaltigem W. (destilliertes W. aus einem „Emanator“ der Radiogengesellschaft) und mit Toluol in einem mit Paraffin gut verschlossenem Glas bei 37° längere Zeit im Brutschrank sich überlassen wurde. Dann wurde filtriert und im Filtrat der N nach KJELDAHL bestimmt. (Biochem. Ztschr. 14. 484—90. 2/12. [7/11.] 1908. Berlin. Pathol. Inst.)
BUGGE.

W. Hausmann und W. Kolmer, *Über die sensibilisierende Wirkung pflanzlicher und tierischer Farbstoffe auf Paramácien*. (Vgl. Biochem. Ztschr. 12. 331; 14. 275; C. 1908. II. 963.) Vff. gelang es, die an roten Blutkörperchen zuerst nachgewiesene *sensibilisierende Wirkung* chlorophyllhaltiger Pflanzenauszüge, sowie der tierischen Galle und des Hämatorporphyrins auch an *Paramácien* zu zeigen. (Biochem. Ztschr. 15. 12—18. 10/12. [29/10.] 1908. Wien. Physiolog. Inst. der Hochschule für Bodenkultur.)
RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Orla Jensen, *Die Hauptlinien des natürlichen Bakteriensystems*. *Vorläufige Mitteilung*. Vf. versucht, von biologischen Eigenschaften der Bakterien ausgehend,

ein System der Familien aufzustellen, das in morphologischer Beziehung natürlicher erscheint, als es die morphologischen Systeme in biologischer Beziehung tun. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 97—98. 9/12. [Juli] 1908.)

PROSKAUER.

A. Ruckert, *Über die Einwirkung von Oidium lactis und Vibrio cholerae auf Cholinchlorid*. Vf. hat Reinkulturen von Oidium lactis und Vibrio cholerae auf 0,5% Cholinchlorid enthaltende saure Fleischbouillon, bezw. 10%ig. wss. Peptonlg. längere Zeit wachsen lassen u. die Stoffwechselprodd. dieser Mikroorganismen eingehend untersucht, nachdem er zuvor festgestellt hatte, daß eine Veränderung des Cholins durch die Sterilisation bei 100° nicht eintritt. Es ergab sich, daß sowohl Oidium lactis, als auch Vibrio cholerae das Cholin in CO₂, NH₃ u. W. zerlegen, ohne daß Zwischenprodd., wie z. B. Trimethylamin, nachgewiesen werden können. Das Wachstum der beiden Mikroorganismen auf den cholinhaltigen Nährböden war ein sehr gutes. Eine B. von *Neurin* trat nicht ein. (Arch. der Pharm. 246. 676 bis 691. 5/12. 1908. Marburg. Pharm.-chem. und pharmakol. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Kurt Poppe, *Beiträge zur vergleichenden Biologie des Bacillus suispestifer und Bacillus paratyphi B*. Die bei Sekundärinfektionen oder saprophytisch beim Schwein vorkommenden beiden Bakterien, die im Anschluß an *Nahrungsmittelvergiftungen* (Fleisch, Milch, Gemüse etc.) zu epidemischer Ausbreitung des Paratyphus beim Menschen Veranlassung geben, lassen sich durch morphologische, kulturelle und serologische Eigenschaften nicht differenzieren. Eine Trennung der genannten Bakterien und ihrer nahen Verwandten von den übrigen Angehörigen der Coli-Typhusgruppe ist im Verein mit dem Agglutinationsphänomen durch kulturelle Methoden möglich; die Züchtung auf Nährböden, denen reduzierbare Farbstoffe (Neutralrot, Orcein, Lackmus) zugesetzt sind, leistet bei der Differenzierung gute Dienste. Entgegen der verbreiteten Ansicht bilden der Bac. suispestifer und der Bac. paratyphi B Indol in Pepton-(WITTE)-Bouillon erst nach längerer Züchtung, während in gewöhnlichem Peptonwasser oder Stammlsg. nach VOGES u. PROSKAUER (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 28. 20: C. 1898. II. 551) diese Erscheinung schon früher zu beobachten ist. Peptonum sicc. Adamkiewitsch eignet sich vor allem zur Anstellung dieser Rk. Die Vergärung verschiedener Kohlenhydrate und Alkohole bietet für die Unterscheidung der Bakterien der Coli-Typhusgruppe große Vorteile; Trauben-, Milchzucker, Maltose, Mannit eignen sich hierzu besonders. Das aus den Zuckerarten gebildete Gas besteht aus 30 bis 40% CO₂ und 60—70% H₂. (Ztschr. f. Infektionskrankh., parasit. Krankh. u. Hyg. d. Haustiere 5. Heft 1 u. 2. Nov. 1908. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

F. Löhnis und T. Westermann, *Über stickstofffixierende Bakterien. IV.* (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 19. 87; 20. 797; C. 1907. II. 934; 1908. I. 2198.) Vf. teilen vergleichende Unterss. morphologischer und kultureller Art an 21 *Azotobakterarten* mit und fügen die Beschreibung einer neuen, sporenbildenden, aeroben Art, des *Bac. danicus*, hinzu, die ein Gegenstück darstellt zu dem aus indischer Erde isolierten *Bac. malabarensis*. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 234—54. 30/2. [Aug.] 1908. Leipzig. Bakter. Lab. des landw. Inst. der Univ.)

PROSKAUER.

F. Dittborn und E. Woerner, *Beitrag zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Meningococcus intracellularis meningitidis Weichselbaum*. Das Ausgangsmaterial bildeten Oberflächenkulturen von Meningokokken auf LÖFFLERSchem Serum. Die M. lieferte 4,31% Ätherextrakt und 3,25% Chloroformextrakt. Diese Extrakte enthielten, unter Zugrundelegung eines Phosphorgehaltes von 3,94% für Lecithin,

20,2% des letzteren. — Die entfetteten Bakterienleiber ergaben 1,52% Phosphor und 9,64% N, bzw. 60,2% Protein. In der ursprünglichen fetthaltigen Substanz waren mithin Fett 5,94, Lecithin 1,62, Protein 55,64 u. N-freie Substanzen 36,80%. Am interessantesten ist der Nachweis des hohen Gehaltes der Meningokokken an phosphorhaltigen Körpern. Man kann annehmen, daß der Abbau der Phosphatide des Rückenmarks die Bausteine dazu liefert, und daß durch diesen Zerfall die schweren Schädigungen, die der Meningokokkus verursacht, ausgel. werden. (Hygien. Rdsch. 19. 1—3. 1/1. Posen. Hyg. bakter. u. chem. Abtlg. d. K. hyg. Inst.) PROSK.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Karl Windisch, *Über den Einfluß des gebrochenen Melkens auf die Zusammensetzung der Milch.* Die beiden getrennt aufgefangenen Hälften der Gemelke dreier Kühe von verschiedenem Lactationsalter ergaben:

	Erste Hälfte des Gemelkes der			Zweite Hälfte des Gemelkes der		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
	Kuh:			Kuh:		
D. der Milch bei 15°	1,0309	1,0341	1,0328	1,0288	1,0301	1,0296
Fett	2,53	2,20	1,40	4,47	5,63	4,20%
Trockensubstanz	11,03	11,44	10,12	12,83	14,53	12,69%
D. der Trockensubstanz	1,37	1,41	1,46	1,28	1,25	1,30
D. der Molken bei 15°	1,0276	1,0293	1,0283	1,0275	1,0291	1,0284
Fettfreie Trockensubstanz in } 100 Tln. fettfreier Milch }	8,72	9,45	8,84	8,75	9,43	8,86%

Hiernach unterscheiden sich die beiden Hälften nur durch den Fettgehalt und sind im übrigen ganz gleich zusammengesetzt. Das Ergebnis steht im Einklang mit den bisher hierüber angestellten Unterss. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 536 bis 538. Dezember 1908. Hohenheim.) RÜHLE.

Viktor Brudny, *Untersuchungen über die Bakterizidie der Milch und über die während der bakteriziden Phase auftretenden Anpassungsformen des B. coli commune.* Die Verss. erstreckten sich auf die Keimverminderung in frischer Milch u. den Einfluß der letzteren auf die Form der Bakterien. Der Gedanke an rein osmotische Vorgänge bei der Bakterizidie der Milch muß fallen gelassen werden, ohne daß damit die Mitwrkg. derartiger Prozesse ausgeschlossen erscheint. Es ist anzunehmen, daß in den ersten Minuten, bevor die im Milchserum gel. Stoffe noch ihre Nährwrkg. entfallen können, dieselben nur osmotisch wirken werden, daß aber dann bald zwei antagonistisch wirksame Momente das weitere Schicksal der in der Milch vorhandenen Bakterien bestimmen: einerseits die aufgenommenen Nährstoffe, welche ihnen bei der Überwindung der osmotischen Störung zu Hilfe kommen, u. andererseits — neben den von FISCHER erwähnten Sebädigungen (Temperaturänderung, erhöhte Alkaleszenz oder Säure) — die nach den heutigen Vorstellungen von der natürlichen Immunität erst durch die Vereinigung mit Ambozeptoren lytisch wirkenden Alexine (Komplemente), welche sie bei diesem Anpassungsversuch hindern. Die Ggw. von bakteriziden Stoffen in der Rohmilch ist hauptsächlich eine Erscheinung der natürlichen Immunität des Organismus. Diese Stoffe wirken noch nach Austritt der Milch aus dem Euter, und ihre Wrkg. hält bei nicht zu großer Keimzahl und bei niedriger Temp. auch noch einige Zeit an. Auf diese Gründe

ist auch das Auftreten gewisser abnormaler Stäbchen vom Typus des *B. coli comm.* und *lactis aerogenes* in den Plattenkulturen aus frischer Rohmilch zurückzuführen. Je zahlreicher diese als Erreger des sogen. Stallgeruches der Milch und häufiger Butter- und Käsefehler schon lange bekannten Bakterien in Milch auftreten, um so mehr beeinträchtigen sie den angenehmen, natürlichen Geruch und Geschmack der Milch. Die Unterscheidung dieser Mikroben von den gewöhnlichen Milchsäurebakterien ist daher von großer Wichtigkeit. Trotzdem war es bisher nicht möglich, Tiefenkolonien dieser beiden Typen ohne mkr. Unters. auf den gewöhnlichen Platten zu unterscheiden. Durch Einführung einer besonderen Methode — Ausstrich mit der Pinselpipette —, die nur Oberflächenkolonien aus einer abmeßbaren Menge Aussaatmaterial lieferte, gelang es, diese Schwierigkeit zu beseitigen.

Es hat sich ferner ergeben, daß *Keimzählungen von Platten aus aseptisch gewonnenen frischer Rohmilch* erst nach 10 Tagen gemacht werden dürfen. Vf. zeigt, wie die in den Oberflächenkolonien des *B. coli comm.* und *lactis aerogenes* aufgetretenen abnormalen Formen durch geeignete Nährböden (zuckerfreien Agar) wieder in die n. übergeführt werden konnten. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 193—222. 30/12. 1908. Wien. Inst. f. Molkereiwes. u. landw. Bakteriolog. d. K. K. Hochschule f. Bodenkultur.)
PROSKAUER.

Alexander Kossowicz, *Neue Beobachtungen über die Zersetzung des französischen Senfs durch Bakterien.* Vf. hatte früher als Ursache der Zers. den *Bac. sinapivorax* und *sinapivagus* gefunden (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 8. 645; 9. 111; C. 1905. II. 643; 1906. I. 1450). Bei neueren Unterss. wurden außer diesen Arten auch noch Bakterien aus der Mesentericus- und Subtilisgruppe gefunden. Diese überdauerten den Maischprozeß u. waren in ganz frischem, der Mühle entnommenen Senf auch dann nachzuweisen, wenn dem Senf während der Enzymgärung $\frac{1}{2}\%$ Milchsäure oder $\frac{1}{2}\%$ H_2O_2 zugesetzt worden war. Senfsamen der Jahre 1907 und 1908, aus verschiedenen Orten bezogen, enthielten den *Bac. sinapivagus*. Eine Sterilisierung des fertigen Senfes durch Hitze hatte nur dann Erfolg, wenn die 200—500 ccm fassenden Senftiegel länger als 25 Min. strömendem Dampf ausgesetzt wurden, wobei aber der Senf einen leichten Kochgeschmack erhält. — Vf. wendet sich schließlich gegen einige Ausführungen BERTARELLIS (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.-u. Genußmittel 16. 353; C. 1908. II. 1531). (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 231—34. 30/12. 1908. Wien. Lab. d. K. K. landw.-bakter. u. Pflanzeneschutz-Stat.)
PROSKAUER.

Medizinische Chemie.

P. Carlos, *Baden und Radioaktivität.* Nach CURIE muß ein Badender, um einen möglichst großen Vorteil von der Radioaktivität eines Mineralwassers zu haben, die Bewegungen seines Körpers im Badewasser vermehren. Im Anschluß hieran fordert Vf. in allen Badeorten, die über radioaktives W. verfügen, die Einrichtung von Bädern mit fließendem W. für solche Kranke, die in ihrer Bewegung mehr oder weniger behindert sind. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 452—53. 16/11. 1908.)
DÜSTERBEHN.

A. Leber, *Experimentelle Beiträge zur Kenntnis der biologischen Vorgänge bei Tuberkulose.* Antituberkulin findet sich in den Körperflüssigkeiten des Menschen und der Tiere entweder nach der Vorbehandlung mit Tuberkulin oder im Verlauf einer Spontaninfektion mit Tuberkulose. Es ist ein spezifisches Reaktionsprod. auf bestimmte Teile des Tuberkelbacillus und nicht identisch mit Antialbumosen, die aus dem Nährboden stammen. Der Antituberkulinnachweis mittels der Komplement-

bindungsmethode ist diagnostisch verwertbar und pathognomonisch für die tuberkulöse Infektion, insofern eine Tuberkulintherapie auszuschließen ist. Die Komplementbindung mittels der fett- und wachsartigen Bestandteile des Tuberkelbacillus ist im Gegensatz hierzu diagnostisch nicht brauchbar, da auch die mit anderen als Tuberkelbacillen vorbehandelten Tiere gelegentlich diese Rk. geben. Es dürfte sich hierbei um eine auf Lipoiden beruhende allgemeine Infektionsrk. handeln. Das Antituberkulin bildet sich im tuberkulösen Herd und ist in diesem zu einer gewissen Zeit in größerer Menge als im Blutserum nachweisbar. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 61. 465—81. 27/11. 1908. Berlin. Inst. f. Infektionskrankheiten.)

PROSKAUER.

Martin H. Fischer, *Über Augenquellung und das Wesen des Glaucoms*. Vorläufige Mitteilung. Die Verss. des Vfs. zeigen, daß in bezug auf Quellung frisch ausgelöste Ochsen-, Schaf- oder Schweineaugen ein dem Fibrin ganz analoges Verhalten zeigen (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 124. 69 u. 125. 99; C. 1908. II. 813. 1610). Diese Befunde erfordern eine gründliche Revision unserer Auffassung über die Ursache und Natur des Glaucoms. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 125. 396 bis 400. 23/11. 1908. From the FRANK B. YOAKUM Lab. of the Oakland College of Med. Calif. U. S. A.)

RONA.

J. Pringsheim, *Über die Darstellung und chemische Beschaffenheit der Xanthomsubstanz nebst Untersuchungen der fettähnlichen doppeltbrechenden Substanz in großen weißen Nieren*. Vf. stellte eine chemische Unters. der fettähnlichen doppeltbrechenden Substanz in einem Falle von Xanthomatose der Haut und der Dura mater bei einer chronisch ikterischen Frau an. In der Darst. der Substanz folgte Vf. der Methode von PANZER (Ztschr. f. physiol. Ch. 54. 239; C. 1908. I. 757). Die untersuchte Dura enthielt 14,2% doppeltbrechende Substanz, die xanthomatöse Ablagerung der Dura 64,1%, die xanthomatöse Haut 7,773%. Die aus dem Auszug mittels Aceton und aus Chlf. umkrystallisierten Krystalle schmelzen scharf bei 67,5°, Krystalle einer zweiten Krystallisation aus dem Alkohol-Aceton-Auszügen zwischen 64 und 65°. Mkr. Nadeln, doppeltbrechend, beim Erwärmen auf ca. 100° in doppeltbrechende Tropfen übergehend. Sie sind l. in Aceton, Bzl., Bzn., Xylol, Chlf., Ä., Anilinöl, sd. A.; unl. in Essigsäure, Salzsäure, Schwefel, Salpetersäure, NH₃, NaOH, (NH₄)₂SO₄; wl. in k. A. Färbung mit Sudan III, Scharlach R, Osmium positiv. Enthalten weder P, noch N. Die Substanz ist dann der Verseifung unterworfen; dabei ergab es sich, daß der Alkoholanteil dieses Esters allein durch Cholesterin vertreten ist, der Säureanteil besteht aus einem Gemisch von Fettsäuren, dessen Hauptvertreter die Ölsäure, resp. die Elaidinsäure ist. Daneben finden sich in geringerer Menge höhere gesättigte Fettsäuren, wahrscheinlich Palmitin und Stearinsäure. Die gewonnenen Befunde sprechen durchaus für die Annahme, daß die isolierten Cholesterinfettsäureester identisch mit den doppeltbrechenden Tropfen sind. Er bildet auch eine chemische Grundlage für die Ansicht von L. PICK und F. PINKUS, daß die Xanthome durch die Ablagerung der im Blute kreisenden, in diesen Fällen bedeutend vermehrten Cholesterinfettsäureester gebildet werden. Über die Unters. von zwei großen weißen Nieren vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 15. 52—75. 10/12. [13/11.] 1908. Berlin. Pathol.-anat. Anst. des städt. Krankenhauses am Friedrichshain.)

RONA.

Pharmazeutische Chemie.

R. Lüders, *Pharmazeutische Chemie*. Bericht über neuere Arbeiten. (Chem.-Ztg. 32. 1262—63. 26/12. 1273—76. 30/12. 1908.)

BLOCH.

Endre v. Kazay, *Die Bedeutung der refraktometrischen Untersuchungen in der Pharmazie*. Vf. zeigt an einigen Beispielen, welche große Bedeutung bei der Feststellung der inneren Konstruktion der Verb. die Molekularrefraktion hat. Für *Pyridin* fand Vf. experimentell $n = 1,50468$, $D. 0,979$, also $M \cdot (n-1) : D. 40,7$, was die Richtigkeit der RIEDL-DEWARSCHEN Struktur (berechneter Wert 40,0) bestätigt. Bei der Ausbreitung der Unters. auf die Kondensation zweier Ringe war die Zunahme des Brechungsexponenten 4, z. B. *Naphthalin* $n = 1,5245$, $D. 0,962$ (98°), $M \cdot (n-1) : D. 76,45$ (berechnet 76,4); β -*Naphthol* $n = 1,6114$, $D. 1,1$ (99°), $M \cdot (n-1) : D. 79,2$ (berechnet 79,2). Auch bei *Chinolin* ist die RIEDL-DEWARSCHEN Bindung gültig, da $n = 1,6093$, $D. 1,0947$, $M \cdot (n-1) : D. 71,78$ (berechnet 71,8). Der für *Thiophen* experimentell festgestellte Brechungsexponent ist aus den Werten

$n = 1,5237$, $D. 1,0643$, $M \cdot (n-1) : D. 41,32$, was die Formel $\begin{array}{c} \text{HC}-\text{CH} \\ \parallel \quad | \\ \text{HC}-\text{CH} \end{array} \text{S}$ bestätigt.

Durch die Möglichkeit mittels der Molekularrefraktion den Unterschied der Konstruktion festzustellen, läßt sich auch die Frage beantworten, ob ein auf synthetischem Wege hergestelltes Prod. mit der natürlichen Verb. in jeder Hinsicht identisch ist. So z. B. ist der Brechungsexponent des künstlichen *Camphers* ($n-1$) : $a = 0,4873$, der des natürlichen *Camphers* = $0,5036$, das heißt, daß der größere Brechungsexponent des natürlichen *Camphers* eine doppelte Gliederung im Ringe bestätigt u. $M \cdot (n-1) : a = 76,54$ (berechnet 76,6). (Pharm. Post 41. 993—94. 4/12. 1908. Nagy-Szalatna.)

HEIDUSCHKA.

F. Zernik, *Helkomen*. Nach Angabe der darstellenden Firma, GEDEON RICHTER in Budapest, ist das Helkomen Dibrom- β -oxynaphthoesaures Bi von der Zus. $C_{10}H_6O_6Br_2Bi_2$. Abgesehen davon, daß die von der genannten Firma aufgestellte Konstitutionsformel chemisch unmöglich erscheint, hat die nähere Unters. des Helkomen ergeben, daß der tatsächliche Gehalt von 19,52% Br und 72,88% Bi mit dem nach der chemisch möglichen Formel $C_{11}H_4O_6Br_2Bi_2$ berechneten Gehalt von 20,15% Br und 52,59% Bi nicht übereinstimmt, während andererseits eine Dibrom- β -oxynaphthoesäure im Mol. des Helkomen nachgewiesen werden konnte. Das Helkomen dürfte also ein stärker basisches Wismutsalz einer Dibrom- β -oxynaphthoesäure sein, als der von der Firma angegebenen, an sich schon unmöglichen Formel entspricht. (Apoth.-Ztg. 23. 898. 9/12. 1908. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

Agrikulturchemie.

St. v. Bazarewski, *Beiträge zur Kenntnis der Nitrifikation und Denitrifikation im Boden*. Die Salpeter bildenden Bakterien haben ihr Hauptverbreitungsgebiet in der obersten Bodenschicht bis zur Tiefe von 10 cm, bei 50 cm sind sie nur noch sehr selten, weil sie augenscheinlich an die Ggw. von O u. Humus gebunden sind. Nach Kultur von Gründüngungspflanzen scheint ihre Zahl auch in tieferen Schichten zuzunehmen. — Die günstigsten Temp. für die *Salpeterbildung im Boden* scheinen nahe bei $25-27^\circ$ zu liegen, d. h. bis 10° niedriger als in den Reinkulturen in künstlichen Nährsgg. — Die in geringer Menge im Boden vorkommenden l. organischen Substanzen haben auf die Nitrifikation keinen hemmenden, sondern vielleicht sogar einen günstigen Einfluß, da eine Zugabe von Dextrose in Reinkulturen bei Werten bis zu 1% fördernd, erst bei höheren schädigend wirkte. — Die denitrifizierenden Bakterien sind in den obersten Bodenschichten in größerer Menge vorhanden, nach der Tiefe zu ungleichmäßig verbreitet und manchmal in Tiefen von mehr als 1 m noch reichlich zu finden. — Die optimalen Temp. für nitrifizierende und denitri-

fizierende Bakterien scheinen in Mischkulturen sehr nahe bei einander zu liegen. (N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 186. 28/11. 1908. Ref. MILCH.) ETZOLD.

F. Löhnis und R. Moll, *Über die Zersetzung des Kalkstickstoffs*. III. (Vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 14. 87; 20. 322; C. 1905. I. 1731; 1908. I. 1316.) Vf. besprechen die bisher vorliegenden Tatsachen und Hypothesen der Zers. und kritisieren dann die Veröffentlichungen KAPPENS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 704; Landw. Vers.-Stat. 68. 301; C. 1908. I. 2198; vgl. ferner nachstehendes Referat). Die eigenen Verss. haben es sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Zers. des Kalk-N in der Hauptsache in folgender Weise verläuft: Bei der Lsg. der Substanz geht das Calciumcyanamid in die Verb. $(\text{CN}\cdot\text{NH})_2\text{Ca}$ über; hieraus wird beim Aufbewahren der Lsg., rascher unter der Einw. der Wärme oder der Adsorption, bezw. Adsorption seitens der Bodenbestandteile unter Kalkabscheidung das Cyanamid frei, welches durch gelinde Säurewrkg. (CO_2 -Behandlung) oder durch Erwärmen unter Zusatz von basischen Substanzen ($\text{Ca}[\text{HO}]_2$) zu Ammoniumcyanat verseift und sich weiterhin in Harnstoff umlagert, der seinerseits durch Bakterien in Ammoniumcarbonat übergeführt wird.

Eine direkte Einw. der Bakterien auf das Cyanamid scheint, in Übereinstimmung mit ULPIANIS Befunden, nicht möglich zu sein. Daß sich in den Kalkstickstofflsgg. eine eigenartige Flora von Kalkstickstoffbakterien einstellt, hat seinen Grund darin, daß die betreffenden Arten gegen die Giftwrkg. des Cyanamids und des Cyanats verhältnismäßig wenig empfindlich sind.

Das Dicyandiamid wird weder in verdünnter, noch in konz. Lsg., auch nicht bei Ggw. von erdigen Substanzen, von den Bakterien angegriffen. Die gegenteiligen Befunde PEROTTIS (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 18. 50; 20. 514; C. 1906. I. 1467; 1907. I. 907) sind auf Versuchsfehler (Verwendung unreiner Präparate) zurückzuführen. Im Boden scheint das Dicyandiamid entgegen einer speziell unter deutschen Agrikulturchemikern weitverbreiteten Annahme keine Rolle zu spielen; Beweise für das Auftreten dieser Substanz im Boden fehlen völlig. Die Silberkk, sowie die Beobachtungen an Vegetationsverss. können nicht als ausschlaggebend anerkannt werden.

Für Kalkstickstoffumsetzungsverss. ist es, wenn Erde als Impfmateriel benutzt wird, gleichgültig, ob nicht erhitzte oder erhitzte Lsg. verwendet wird. Bei der Prüfung von Reinkulturen ist es zweckmäßiger, im Dampf sterilisierte Lsgg. zu benutzen. Die Behandlung der kalt sterilisierten Lsg. mit absorbierenden Stoffen und CO_2 führt zum gleichen Ziele, ist aber umständlich und unsicher. Die von KAPPEN aufgestellten Behauptungen sind unzutreffend.

Vf. wenden sich am Schlusse ihrer Arbeit in einem Nachtrage gegen die Veröffentlichungen von IMMENDORFF (C. 1908. I. 1440) und ULPIANI (Gaz. chim. ital. 38. II. 358; C. 1908. II. 1627). (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 254—81. 30/12. 1908. Leipzig. Bakter. Lab. des Landw. Inst.) PROSKAUER.

Hubert Kappen, *Die chemischen Veränderungen des Kalkstickstoffs bei der Düngung*. Vf. sucht die Meinungsverschiedenheiten, die zwischen LÖHNIS und ihm u. a. auch über den Einfluß des Sterilisierens auf Lsgg. von Kalk-N bestehen (vgl. Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 20. 322. 704; C. 1908. I. 1316. 2198), aufzuklären. — Bei dem Zusammenkommen von Calciumcyanamid mit W. bildet sich das einbasische Salz $(\text{CN}\cdot\text{NH})_2\text{Ca}$ u. $\text{Ca}(\text{OH})_2$; die nämliche Verb. bildet sich auch beim Zusammentreffen von Stickstoffkalk oder Kalkstickstoff mit W. und bei der Düngung durch Einw. des Bodenwassers. CO_2 führt die Verb. $(\text{CN}\cdot\text{NH})_2\text{Ca}$ in cyanamidkohlenensaures Calcium u. Cyanamid über; ersteres zerfällt in feuchtem Zustande in CaCO_3 und Cyanamid. Ob auch im Boden unter der Einw. von CO_2 ,

cyanamidkohlen-saures Calcium entsteht, ist fraglich; beim Einleiten von CO_2 in verd. Kalkstickstofflsgg. scheidet sich nämlich kein cyanamidkohlen-saurer Kalk, sondern CaCO_3 ab, und man kann schließen, daß im Boden die Zers. der Verb. $(\text{CN}\cdot\text{NH})_2\text{Ca}$ in CaCO_3 u. $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ ebenfalls sich sofort vollzieht. Zur B. von freiem $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ führt auch die Absorptionskraft des Bodens, wie eine Reihe von Verss. lehrt. Trifft einmal die Cyanamidbildung in einem Boden mit einer geringen Bakterientätigkeit zusammen, so ist dem freien Cyanamid Gelegenheit geboten, in die polymere Form, das Dicyandiamid, überzugehen, das im Gegensatz zu dem giftigen Cyanamid nicht mehr schädlich auf die Keimung und das erste Wachstum der damit gedüngten Pflanzen wirkt, dagegen durch die B. von NH_3 u. durch die geringe Absorption in einem vorgeschritteneren Entwicklungsstadium der Pflanzen eine Erkrankung hervorrufen kann. Entschieden förderlich wirkt auf den Übergang des Calciumcyanamids in Dicyandiamid die Zufuhr von Wärme.

Vf. geht dann auf die Ansichten von LÖHNIS über die chemischen Veränderungen des Kalkstickstoffs im Ackerboden bis zum Einsetzen der Bakterientätigkeit ein, und schließt aus Veres, daß diejenige Substanz, welche bei der Düngung mit Kalkstickstoff den Bakterien im Ackerboden zur Zers. angeboten wird, beim Eindampfen u. Sterilisieren der Lsgg. nicht mehr vorhanden war. Dafür gaben aber die erhitzten Lsgg. die charakteristische Rk. des Dicyandiamids mit AgNO_3 , und auch mkr. konnte durch Verdunstenlassen der Lsgg. sicher Dicyandiamid nachgewiesen werden. Das Erhitzen von Kalkstickstofflsgg. muß durchaus nicht vorteilhaft für den N-Umsatz durch Bakterien sein, auch muß geschlossen werden, daß im vorliegenden Fall allein das chemisch und mkr. bewiesene Vorhandensein von Dicyandiamid in den erhitzten Lsgg. das Zurückbleiben der NH_3 -Bildung bewirkt hat.

Die von LÖHNIS ausgesprochene Behauptung, daß weder unter dem Einfluß der CO_2 , noch beim Aufbewahren oder Erwärmen der Kalkstickstofflsg. in dieser Dicyandiamid entsteht, ist nicht zutreffend, ebenso die von LÖHNIS aufgestellte Dicarbidhypothese. Auch den Angaben von LÖHNIS über die Stärke und die Art der Absorption des Calciumcyanamids wird nicht zugestimmt. Ferner wird nach einem Vers. das Cyanamid auch in Lsg., also ohne die Ggw. irgendwelcher absorbierender wirkender Stoffe, durch Bakterien in NH_3 umgewandelt. Das Verhalten des freien Cyanamids ist demnach grundverschieden von dem seiner Kalkverb., dem Calciumcyanamid. Mit Ausführungen über die Zers. des Kalkstickstoffs durch Bakterien schließt die Arbeit. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 22. 281—98. 30/12. 1908. Jena. Agrikulturchem. Abtlg. der landw. Vers.-Stat. der Univ.)

PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Walter Hermann, *Über die Einwirkung oxydierender und reduzierender Gase auf die Färbung einiger Minerale.* Der Vf. untersuchte auf Anregung von C. DOELTER eine größere Anzahl dilut gefärbter und eigenfarbiger Mineralien gleichzeitig mit Gläsern, die künstlich durch Metalle, bezw. deren Oxyde gefärbt waren, in verschiedenen oxydierend und reduzierend wirkenden Gasen unter gleichzeitiger Erhitzung. Das Prinzip war, aus dem gleichen Verhalten eines farbigen Glases und eines bestimmten Minerals auf den färbenden Stoff, annähernd auch auf dessen Menge im Mineral zu schließen. In der Literatur — der Vf. gibt sie ausführlich an — herrschen hauptsächlich zwei Meinungen, von denen die eine die Färbung der Mineralien durch organische Stoffe (KW-stoffe), die andere die Färbung durch anorganische Stoffe bedingt glaubt. — Zur Darst. der Färbungen fertigte der Vf.

meist leicht schmelzbare Boraxgläser, manchmal zähere Natron-Kali-Silicatgläser an und schmolz sie hauptsächlich mit Metalloxyden zusammen. Die Boraxgläser, mit dem gleichen Mittel gefärbt, zeigten lebhaftere Farben als die Silicatgläser. Von Gasen kamen in Anwendung: Luft, O, Leuchtgas, Schwefeldampf, H, N, Salmiakdampf und NH_3 . — Auf die Einzelheiten der experimentellen Arbeiten und der Überlegungen kann hier nicht eingegangen, sondern es können nur die Ergebnisse des Vfs. mitgeteilt werden. Diese sind:

Sichere Resultate betreffend die Natur der Mineralpigmente sind durch Vergleichsvers. mit den farbigen Gläsern nicht mit voller Bestimmtheit, aber einer gewissen Wahrscheinlichkeit zu erzielen. — Demnach erscheint das *Eisen* in seinen verschiedenen *Oxydationsstufen als färbender Bestandteil vieler Minerale*, wie es ja in der Natur weit verbreitet ist; namentlich ist zum Teil durch FeO und Fe_2O_3 gefärbt: Der grüne *Zirkon*, der braune *Zirkon*, ferner *Korund*, *Spinell*, *Epidot*, *Beryll* (Quarz, Turmalin, Topas?). — Nächst Eisen kommt *Chrom* und *Mangan* (auch *Titan*) in Betracht, besonders bei der Färbung des grünen *Zirkons*, *Korunds*, *Granats*, *Turmalins*, vielleicht auch des *Quarzes* und *Topases*. — Die *selteneren Metalle*, Uran, Cerium, Thorium, Yttrium etc., spielen (entgegen der Ansicht WEINSCHEKENS) bei der Mineralfärbung keine oder nur eine äußerst geringe Rolle.

Neben Metalloxyden treten in manchen Mineralen wahrscheinlich auch *organische Substanzen*, vielleicht KW-stoffe, als färbendes Prinzip auf, scheinen aber nicht selbst zu färben, sondern auf die färbende Substanz (Metalloxyde) vielleicht als Beimengungen einzuwirken, so daß nach Erhitzen, also nach Zerfall oder Entfernung der organischen Substanz das oder die Metalloxyde allein als Färbemittel zurückbleiben (Topas). — In einigen Fällen kann die Färbung kaum auf Metalloxyde (nämlich der Schwermetalle) oder Metalle zurückgeführt werden, da diese Minerale stets farblos werden; hierzu gehören Steinsalz und Flußspat, Rauchquarz, vielleicht auch Amethyst und Citrin. Die Färbung scheint rein dilut bei Steinsalz, Fluorit, Rauchquarz, Amethyst, Citrin, Korund, Beryll, in anderen gemeinsam auch durch Eigenfärbung hervorgerufen (Granat, Epidot), schließlich bloß durch letztere bedingt (Chromalaun).

Bei einigen Mineralien kann eine Einw. der Gase in der Hitze nicht nur auf den Farbstoff, sondern auch auf die Zus. des Minerals selbst stattfinden. Die durch Gase in der Hitze hervorgerufenen Veränderungen sind viel stärker als alle anderen.

Die Eisenblaufärbung des *Glases*, die nach MÈNE (C. r. d. l'Acad. des sciences 63. 797) entstehen soll, wenn man ein Gemisch von $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{FeO}$ zur Färbung nimmt, ist wahrscheinlich auf beigemengte andere Stoffe zurückzuführen. So wurde auf Zusatz von ganz wenig Manganoxyd zu einem durch FeO oder einem Gemisch von $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ gefärbten Glase eine schöne himmelblaue Färbung erhalten, wenn recht lange in offener Flamme erhitzt wurde. Eine Färbung durch Cu war hierbei ausgeschlossen. — Eine Phosphorsalzsäuremelze gab mit Titanoxyd eine amethystviolette Farbe, wonach sich die Möglichkeit ergibt, daß Titanstickstoff die violette Färbung hervorzurufen vermag. Vielleicht liegt diese Verb. auch im *Amethyst* vor. (Ztschr. f. anorgan. Ch. 60. 369—404. 3/12. [27/9.] 1908. Mineralog. Inst. d. Univ. Wien.) BLOCH.

H. E. Boeke, *Isotrimorphismus von Carnallit und Bromcarnallit*. Vf. stellt fest, daß die von ihm bereits Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 439; C. 1908. I. 1990 erwähnten Mischkristalle von Carnallit u. Bromcarnallit isotrimorph sind, nämlich von 0—12,2 Mol.-% Bromcarnallit rhombisch-pseudohexagonal, von 12,2—85% tetragonal und von ca. 85—100% Bromcarnallit rhombisch-pseudotetragonal. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 710—12. 1/12. 1908. Königsberg.) ETZOLD.

H. E. Boeke, *Rinneit, ein neues Salzmineral*. (Vorläufiger Bericht.) Der Rinneit, gewonnen auf den Nordhäuser Kaliwerken, ist ein wasserfreies Tripelchlorid $\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, zers. sich schnell an der Luft, ist aber unter Petroleum haltbar; er läßt sich nicht umkristallisieren, sondern die gesättigte wss. Lsg. scheidet beim Abkühlen zuerst KCl aus; er ist hexagonal und hat eine ziemlich ausgeprägte Spaltbarkeit nach dem hexagonalen Prisma. (Chem.-Ztg. 32. 1228. 16/12. 1908. Königsberg i. Pr.)

BLOCH.

H. Baumhauer, *Über die Brechungsexponenten und die Doppelbrechung des Apatits von verschiedenen Fundorten*. Zu seinen früheren Studien über Winkelverhältnisse und Ätzfiguren des Apatits mit Bezug auf die D. und den Gehalt an Cl (Ztschr. f. Krystallogr. 18. 31; Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. d. Wiss. Berlin 1890. 447) fügt Vf. optische, mittels der Heliumröhre angestellte Beobachtungen. Eine allgemeine Regel ergab sich zwar nicht, bei den untersuchten farblosen oder fast farblosen Krystallen (Schwarzenstein, Nordmarken, St. Gotthard, Schöllenen, Gletsch, Knappenwand und Rotenkopf) aber steigt mit abnehmendem Winkel $c : x$ im allgemeinen der Brechungsexponent und die Doppelbrechung an. Hieran schließen sich die violetten, chlorfreien Krystalle von Minot mit dem größten Winkel $c : x$, die übrigen gefärbten Krystalle (Epprechtstein, Luxullian, Gellivara und Jumilla) fügen sich nicht ohne weiteres in die Reihe, u. zwar dürfte der Grund in fremden Beimengungen, also chemischen Abweichungen zu suchen sein. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 555—68. 15/12. 1908. Freiburg i/Br.)

ETZOLD.

Ch. Palache und C. H. Warren, *Kröhnkit, Natrochalzit (ein neues Mineral) und andere Sulfate aus Chile*. (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 529—38. — C. 1908. II. 1630.)

ETZOLD.

V. Moritz Goldschmidt, *Über Argyrodit aus Bolivia*. Fundort Colquechaca. Farbe schwarzgrau, auf frischem Bruche fast silberweiß. D. 6,235. Das Material war schlecht kristallisiert, Zwillinge vom Spinellhabitus waren häufig. Die Analyse führt auf PENFIELDS Formel Ag_3GeS_4 , Vf. stellt mit BRÖGGER das Mineral zur Fahlerzgruppe. Die Analogie tritt deutlich hervor, wenn man mit PRIOR und SPENCER in den Fahlerzen die Verb. $3(\text{R}_1\text{S}) \cdot \text{R}^{\text{III}}\text{R}^{\text{III}}\text{S}_2$ annimmt, Argyrodit-Canfieldit ist dann $3(\text{R}_1\text{S}) \cdot \text{R}_1\text{R}^{\text{IV}}\text{S}_2$.

Ag	Cu	Hg	Fe	Zn	Ge	Sn	As	S	H ₂ O	Summe
75,67	0,08	0,03	0,03	0,11	6,55	0,10	0,05	17,15	0,18	99,95.

(Ztschr. f. Krystallogr. 45. 548—54. 15/12. 1908. Kristiania.)

ETZOLD.

Geo S. Corstorphine, *Vorkommen von diamantführenden Granatpyroxenknollen*. Vf. beschreibt eine kleine der meist als Eklogit bezeichneten Knollen eines basischen Granatpyroxengesteines, in der man beim Zerbrechen acht kleine Diamanten fand. Die Knollen werden im Gegensatz zu BONNEY als Konkretionen im Kimberlit-magma angesehen, die als solche natürlich auch einmal Diamanten enthalten können. Wie selten dies ist, beweist, daß in Kimberley in 20 Tonnen solcher Knollen kein einziger Diamant gefunden wurde. (Trans. geol. soc. South Africa 10. 65—68; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 154. 28/11. 1908. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

Max Lublin, *Beiträge zur Kenntnis der Feldspate im Granit vom Epprechtstein (Fichtelgebirge)*. Aufgabe war, aus dem zweiglimmerigen Granit die Feldspate zu isolieren, nach der D. zu ordnen und die Zers. nachzuweisen. Die Trennung des Gesteins geschah nach der rohen Auslese mit der Lupe durch *Thoulet'sche Lsg.*,

deren Verhalten bei verschiedenen Temp. einer Prüfung unterzogen wurde. Zur Verwendung kam ein etwas modifizierter Scheidetrichter (siehe Original). Das Kaliumquecksilberjodid dehnt sich bei steigender Temp. nicht gleichmäßig aus, sondern die größte Ausdehnung liegt zwischen 15,2 u. 19,2°, die größte Konstanz dagegen zwischen 16,2 u. 18,2°; beim Mischen mit W. tritt eine Temperaturänderung verbunden mit einer unregelmäßigen Kontraktion ein. — Die D. der analysierten Proben steigt von 2,508 bis zu 2,661, die Analysen siehe im Original, die aus ihnen berechneten Formeln schwanken erheblich, woraus sich die Zers. ergibt, im Gesamtgewicht der isolierten Feldspate sind nach der Berechnung des Vf. enthalten gewesen 26,131% Natron- u. 73,137% Kalifeldspat. (N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 173—74. 28/11. 1908. Ref. BAUER.) ETZOLD.

F. Tannhäuser, *Analysen des Neuroder Gabbrozuges*. Vf. gibt außer den bereits Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1907. 841; C. 1908. I. 290 erwähnten Analysen ältere von G. VOM RATH sowie neue von O. HAUSER, u. zwar insgesamt von Gabbro, Anorthosit, Pyroxenit, Olivingabbro, Forellenstein, fein- u. mittelkörnigem Diabas, Gabbroaplit und Spessartit. Beigefügt sind die DD., die Formeln nach OSANN und die Stellung der Analysenorte im gleichseitigen Dreieck. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 1069—75. [5/11.* 1908.]) ETZOLD.

Louis Duparc, *Der Gabbro und das Eisenerz von Joubrechtkine Kamen (Nord-ural)*. Der stark verwitterte Gabbro enthält basische Ausscheidungen, die so reich an Magnetit sind, daß sie wirkliche Erze darstellen. Außerdem weisen letztere eine intensiv gefärbte, stark pleochroitische, zu den Glaukophanen gehörige Hornblende auf, während die des normalen Gesteins fast farblos und nur sehr schwach pleochroitisch ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1061—63. [30/11.* 1908.]) ETZOLD.

Hans Leitmeier, *Eine Opalbreccie von Gleichenberg in Steiermark*. Vf. beschreibt Hornblendeandesite, Tuffe und glasig erstarrte Gesteinselemente, die bald nach ihrem Entstehen durch gallertige Kieselsäure zu einem festen Ganzen verkittet wurden. Der Opal bildet häufig eine ältere, wasserärmere Lage mit höherem Brechungsquotienten und eine jüngere, wasserreichere von niedrigerem Brechungsquotienten, in welcher letzterer Tridymit auftritt. Das Gestein als Halbopal zu bezeichnen, wie mehrfach gesehen, ist nicht angängig. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 716—23. 1/12. 1908. Graz.) ETZOLD.

J. Shand, *Über Borolanit und die Gesteine des Cnoc-na-Sroine-Massivs in Nordschottland*. Als Borolanit bezeichnen TEALL u. HORNE körnige Gemenge von Orthoklas u. Melanit. Vf. beschreibt dazugehörige Gesteine genauer. Die dunklen Gesteine führen zum Teil weißliche Flecken, die TEALL Pseudoleucite nennt, und nach denen die betreffenden Vorkommen als Lencitborolanit beschrieben werden. Im Borolanit treten auf: Orthoklas, Mikroperthit u. gestreifter Feldspat als Seltenheit, Melanit mit vielen Einschlüssen von Titanit, Apatit, Biotit u. Magnetit, ferner Biotit, Pyroxen (nicht reichlich), Titanit, Apatit, Kalkspat, Flußspat, Muscovit, Chlorit, Magnetit. Die klare, durchsichtige Grundmasse in unregelmäßig begrenzten Partien und Adern ist in HCl unter Ausscheidung gelatinöser Kieselsäure II. und entspricht am ehesten einem Mesolith, der entweder Beimischungen anderer Zeolithe oder Reste von Nephelin oder Sodalith enthält. Eine Analyse dieses I. Teils lautet: $43,6\text{SiO}_2$, $27,9\text{Al}_2\text{O}_3$ + Fe_2O_3 , $5,5\text{CaO}$, $11,6\text{Na}_2\text{O}$ + K_2O , $11,5\text{H}_2\text{O}$. Die Substanz wird ihrer Verwachsung wegen mit BRÖGGERS Spreustein verglichen. Das Auftreten dieser Zeolithe deutet darauf hin, daß früher Nephelin in dem Gestein vorhanden war.

(N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband 22. 413—53; Ztschr. f. Krystallogr. 45. 648—49. 15/12. 1908. Ref. KAISER.)

ETZOLD.

E. Ramann, *Einteilung und Benennung der Schlammablagerungen*. Als Schlamm bezeichnet Vf. sehr feinkörnige, bei der Neubildung weiche, unter W. abgelagerte MM., aufgebaut aus durch bewegtes W. oder Wind zugeführtem anorganischen oder organischen Material, aus chemischen Ausfällungen, die überwiegend durch die Lebenstätigkeit von Organismen erfolgen, aus Resten von Tieren und Pflanzen u. aus Tierkot. Dieselben erhalten durch Mitwrkg. von Organismen (Durchwachsen von Pflanzen, Durchfressen und Durchwühlen von Tieren) ihre charakteristische Beschaffenheit. — Alle Schlammablagerungen des Salzwassers werden als *Schlick*, alle des Süßwassers als *Schlamm* bezeichnet. Der Süßwasserschamm besteht entweder wesentlich aus zugeführtem Material (*Flußschlamm*, *Pollenschlamm* [*Fimmentil*]) oder aus durch chemische Prozesse oder Organismen ausgefällten Stoffen. Die zur letzten Gruppe gehörige *Ausscheidung von Eisenverbb.* führt Vf. wesentlich auf Eisen abscheidende Organismen zurück, nimmt aber im Gegensatz zu WINOGRADSKI an, daß die Eisenverbb. nicht als Nährstoff dienen, sondern daß die SS. von den Pflanzen verbraucht werden u. hierdurch Fe ausfällt oder sich mit den anorganischen SS. verbindet und auf diesem Wege die Eisensilicate und -phosphate des Limonits entstehen. Seeschlammbildungen sind ferner Gytje u. Mudde. *Gytje* (Teichschlamm) ist eine feinfaserige, strukturlose, graue bis bräunliche M., gemischt mit Resten der im W. lebenden Tiere und Pflanzen. Chlorophyllhaltige Pflanzen sind auffallend gut erhalten. Die feinfaserige Grundsubstanz besteht aus mehr oder weniger zerfallenen und durch Bakterien verändertem Tierkot und vielleicht auch aus stark zersetzten Algenresten. Gehalt an organischen Stoffen selten mehr als 25%. — *Mudde* (schwedisch Dy) besteht aus strukturlosen Humusstoffen, seine gallertartigen, hell- bis dunkelbraunen MM. werden an der Luft unter starkem Schwinden rasch dunkelbraun bis schwarz und entstehen nur in Seen mit Schwarzwasser. *Lebertorf*, häufig am Grunde vertorfte Seen, ist eine Übergangsbildung, welche Gytje mit viel beigemischter Mudde enthält. (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 58. 174—83; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 185—86. 28/11. 1908. Ref. MILCH.)

ETZOLD.

Ferdinand Henrich, *Untersuchungen über die Gase der Wiesbadener Thermalquellen*. Die Gase werden am einfachsten in einem mit konz. KOH-Lsg. gefüllten Azotometer gesammelt u. dabei zugleich von CO₂ befreit. Wie aus früheren Unterss. (HENRICH, BUGGE, Ztschr. f. angew. Ch. 20. 49; C. 1907. I. 500) hervorgeht, enthalten die Gase außer CO₂, N, O u. KW-stoffen kleine, bisher noch nicht bestimmte Mengen H₂S, ferner Ar, Ne, He und Radiumemanation. Der *Nachweis des Neons neben He* wird genauer beschrieben. Im Sinter war zwar Radiothor zugegen, diese Emanation ließ sich in den Gasen aber nicht nachweisen.

Während die Zus. des W. der Thermalquellen in den letzten 60 Jahren praktisch konstant geblieben ist, unterliegen die Gase in ihrer Zus. Schwankungen, wie aus den innerhalb der letzten 4 Jahre ausgeführten Bestst. von CO₂ u. O hervorgeht. Diese Veränderungen, die am geringsten bei der Hauptquelle, dem Kochbrunnen, bemerkbar sind, lassen keine bestimmte Gesetzmäßigkeit erkennen, wohl deshalb, weil die Hauptquellen nicht einheitlich sind, sondern aus Sprudeln von verschiedenem Ursprung gebildet werden.

Abweichend von den Analysen von FRESSENIUS, sowie GRÜNHUT und HINTZ wurde der KW-stoffgehalt der Gase (Methan) zu 0,577 Vol.-% gefunden. Für die Zus. der Gase des Kochbrunnens wurden, in Vol.-%, folgende Werte gefunden (20°, 750 mm): 84,8% durch KOH Absorbierbares, 0,2% O, 12,7% N, 0,6% CH₄, 1,7% Edelgase (inkl. Radiumemanation). Pro Stunde entströmten im September

1908 bei 762 mm Druck dem Hauptsprudel des Kochbrunnens 480—500 l Gas. Diese Menge ändert sich mit dem Luftdruck beträchtlich. — Da atmosphärische Niederschläge die Zus. des Thermalwassers nicht beeinflussen, so ist anzunehmen, daß das W. aus großer Tiefe kommt. Unterss. der Gesteine von Wiesbaden und Umgebung ergaben, daß beim Erhitzen, besonders mit Bisulfat, Gase entweichen (N, O, A, He). Z. B. lieferten 15 g Serizitschiefer vom Taunus 8,1 ccm Gas (750 mm, 16°). Wahrscheinlich stammen also die mit dem W. aus Freie tretenden Gase dem vom W. durchflossenen Gestein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4196—4209. 12/12. [29/10.] 1908. Erlangen.) BUGGE.

A. Lacroix, *Der Meteorit von St. Christophe-la-Chartreuse bei Rocheservière (Vendée) vom 5. November 1841.* Der 5396 g schwere Stein gehört zu den grauen Chondriten des TSCHERMAK-BREZINASCHEN Systems und hat folgende mineralische Zus.: Olivin (dem Hyaloxidit nahestehend), rhombischer Pyroxen (Hypersthen), *Klinohypersthen* (so wird eine spärlich vorhandene monokline, augenscheinlich dimorphe Modifikation des rhombischen Pyroxens gleicher Zus. genannt, die aus der geschmolzenen rhombischen auskristallisiert, die synthetisch erhaltenen Magnesiopyroxene umfaßt und in vielen chondrenreichen Meteoriten nachweisbar ist), monokliner Augit, Feldspat (Labrador, $(Ab,Or)_{10}An_{11}$), Maskelynit, ein unbestimmtes, monticellitähnliches, aber viel schwächer doppelbrechendes Mineral, Chromit, Nickel- und Schwefeleisen, Graphit, Schreibersitspuren. Das, was TSCHERMAK Schmelzrinde, Saug- und Imprägnationszone nannte, ist zwar vorhanden, doch möchte Vf. darin Oxydationsstadien erblicken, da die Andesitlava des Mt. Pélée bei plötzlicher Berührung mit der Luft auch schwarze oder rote Färbung annahm. Die 16,47% metallischer Anteil bestehen aus 9,57 Nichteisen u. 6,9 Schwefeleisen, das Nichteisen setzt sich zusammen aus 81,1 Fe, 17,8 Ni und 1,1 Co, sowie Spuren von P, die mineralische Zus. des ganzen Chondrits ist 9,57 Nichteisen, Spur Schreibersit, Spur Graphit, 6,9 Schwefeleisen, 0,67 Chromit, 42,83 Olivin, 28,39 Hypersthen, 3,46 Diopsid, 8,39 Feldspat. Strukturdetails siehe im Original. (Bull. de la Soc. d. Sc. nat. de l'Ouest de la France [2] 6. 81—112; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 178 bis 181. 28/11. 1908. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

George P. Merrill, *Bemerkungen über die Zusammensetzung und Struktur des Meteoriten von Hendersonville, Nordkarolina.* Der 1876 gefallene, 1901 gefundene, 6 kg schwere Stein besteht aus Enstatit (Klinoenstatit mit 18—25° Auslöschungsschiefe), Olivin, Schwefel und Nichteisen. Die aus Enstatit u. Olivin aufgebauten Chondren liegen in glasfreier Grundmasse. Die mineralische Zus. auf Grund der von TASSIN ausgeführten Partialanalysen ist 2,59 Nichteisen, 4,43 Schwefeleisen, 0,08 Schreibersit, 0,8 Chromit, 40,48 Olivin, 51,62 Pyroxen. Die Gesamtanalyse ergab folgende Resultate:

Fe	Ni	Co	S	P	SiO ₂	FeO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
2,37	0,21	0,01	1,61	0,012	46,06	14,33	2,20	0,23
		CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Rückstand (Chromit)		
		2,13	28,62	0,10	0,96	0,51		

(Proceed. of the U. St. Nat. Mus. 32. 79—82; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 181 bis 182. 28/11. 1908. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

Wirt Tassin, *Graphiteisen in einem Meteoriten.* In dem Meteoreisen von Cañon Diablo fand sich ein dunkelstahlblaues *Kohlenstoffeisen* mit einer vom Cohenit abweichenden Zus. Die Analyse ergab 88,84 Fe, 4,00 Ni, Spuren Co, 2,00 Si, 4,35 C,

0,87 P. D. 6,91. (Proc. of the U. St. Nat. Mus. 31. 573—74; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 183. 28/11. 1908. Ref. v. WOLFF.)
ETZOLD.

Analytische Chemie.

G. Koestler, *Ein einfacher Apparat zur Katalasebestimmung*. Zur Ausführung der *Katalaseprobe* dient eine beiderseits offene, in $\frac{1}{10}$ ccm geteilte Röhre, die einen Agarzapfen (nach BUREI, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. Abt. II. 1902. 533) enthält. Es werden mit Milch u. H_2O_2 bei 15° beschickte Gärgläser mittels Gummidichtung derart mit der Röhre verbunden, daß zwischen Agarzapfen und Milch nur Spuren Luft eingeschlossen sind. Der ganze App. kommt dann in den Gärschrank oder nach Art der Gärprobe ins Wasserbad. Das sich hierbei innerhalb 2—6 Stdn. über der Milch ansammelnde Gas treibt den Agarzapfen in die Höhe. Seine Menge wird bei 15° direkt als Unterschied der beiden Einstellungen des Agarzapfens bei 15° vor und nach der Erwärmung des App. abgelesen. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 532—35. Dez. 1908. Rütli-Bern. Chem. Lab. d. Molkereischule.) RÜHLE.

Hans Pringsheim, *Über den Gebrauch des Natriumperoxyds zur quantitativen Analyse organischer Verbindungen*. (Dritte Mitteilung; zweite Mitt.: PRINGSHEIM, GIBSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2459; C. 1905. II. 650.) Gegenüber VIRGIN (S. 104) bemerkt der Vf., daß die früher angegebenen Vorzüge seiner Methode gegenüber der CARIUSSchen durch die neueren Erfahrungen ihre volle Bestätigung gefunden haben. Es gelingt, Substanzen zu analysieren, die, wie Anthracenderivate, mit HNO_3 auch nach tagelangem Erhitzen nicht oxydierbar sind. Der Vf. führt zum Beweis auch gelungene *Halogenbestimmungen* anderer Autoren an. Alle gefundenen Werte liegen innerhalb der erlaubten Fehlergrenzen.

Seit der ersten Veröffentlichung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 4244; C. 1904. I. 401) hat die Methode zwei wesentliche Verbesserungen erfahren: den Ersatz der schwefligen S. durch Na_2SO_3 oder $NaHSO_3 + H_2SO_4$ bei der Halogenbest. und die Einbeziehung des eventuellen Schwefelgehaltes in die Berechnung des zur Verbrennung zu verwendenden Verhältnisses von Substanz und Na_2O_2 . Das Verf. zerfällt in die Verbrennung und in die Vorbereitung zur Fällung der zu bestimmenden Elemente.

1. Die Verbrennung. Ergänzend zu C. 1904. I. 401 sei bemerkt, daß man die Zündung durch einen glühenden Eisennagel bewirkt, den Eisentiegel (zu beziehen von F. KÖHLER, Leipzig, Josephinenstr. 35) in der Porzellanschale bis zu $\frac{3}{4}$ seiner Höhe mit k. W. von außen bedeckt. Die Verbrennung ist in allen Fällen gelungen, wenn die Reaktionsmasse nach der Entzündung völlig durchgeschmolzen ist, auch wenn nach dem Lösen etwas Kohle zurückbleibt. Die früher für C + H angegebenen Mischungsverhältnisse mit Na_2O_2 bleiben auch für C + H + S in Gültigkeit. Bei As- und P-haltigen Körpern wendet man die halbe Menge an berechnetem Na_2O_2 mehr an. — 2. Die Vorbereitung zur Fällung. Lösung des Tiegelinhalts wie früher. Zur *Schwefelbestimmung* säuert man mit HCl an, wobei der Eisenniederschlag in Lsg. geht, filtriert eventuell von Kohle u. fällt wie üblich mit $BaCl_2$. — Zwecks *Halogenbestimmung* gibt man zur alkal. Lsg. 3 ccm einer gesättigten Lsg. von halogenfreiem Na_2SO_3 oder $NaHSO_3$ u. so viel verd. H_2SO_4 , bis der Nd. von Eisen verschwunden ist, erwärmt im bedeckten Becherglas bis zum Verschwinden von SO_2 , gibt noch 3 ccm konz. HNO_3 zu, die Ag_2SO_4 in Lsg. hält, fällt mit $AgNO_3$ und wägt im Goochtiegel. — Zur *Arsen- und Phosphorbestimmung* bedient man sich am besten eines Silbertiegels, den man bei der Verbrennung schräg stellt, säuert die Lsg. mit HCl an, filtriert, versetzt mit NH_3 und

fällt mit Magnesiainischung. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4267—71. 12/12. [24/11.] 1908. Chem. Inst. der Univ. Berlin u. Charlottenburg.) BLOCH.

C. Bloch und M. Hoffmann, *Beiträge zum Werte der heutigen Bodenanalyse*. Nachdem THIELE gezeigt hat, daß von einer Fläche von $\frac{1}{4}$ ha 10-10 Spatenstiche, in gleichmäßigen Abständen genommen, zu Durchschnittsproben vereinigt bei der N-Best. nach KJELDAHL keine Übereinstimmung ergeben (der Gehalt schwankte zwischen 0,1450 und 0,1556%), versuchten Vff., ob sich die anderen Mineralnährstoffe im Boden quantitativ genügend würden bestimmen lassen. Zu diesem Zwecke wurde einer Fläche von 25 qm an 5 gleichweit voneinander entfernten Stellen nach Entfernung der obersten 10 cm je ein Spatenstich Erde entnommen und diese zur Analyse vereinigt. So wurden von der Parzelle 5 *Bodenproben* hergestellt. Untersucht wurden auf diese Weise 4 Parzellen, die jährlich die gleiche Düngung erhielten, eine nämlich erhielt nichts, die zweite K_2O , die dritte $NaNO_3$, die vierte die Volldüngung (K_2O, CaO, P_2O_5) + N. Die Bestst. für $K_2O, Na_2O, CaO, P_2O_5, N$ wurden nach den Beschlüssen des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen ausgeführt. Die Unterss. ergaben, daß schon Parallelanalysen einer Probenahme, von denen jedesmal 5 ausgeführt wurden, nicht selten bedeutende Abweichungen zeigen, und daß noch mehr die Mittel derselben auf einer Parzelle bedeutende Unterschiede aufweisen; erst das aus den fünf Mittelzahlen der ganzen Parzelle berechnete Mittel, unter Berücksichtigung des demselben anhaftenden Fehlers, führt zu größtenteils brauchbaren Resultaten, die den Gehalt des Feldstückes an Nährstoffen angeben. Ferner zeigt sich, daß bei einem Vergleich der gedüngten Parzellen mit der ungedüngten sich K_2O - und Na_2O -Düngung nicht bemerkbar macht, hingegen CaO -, P_2O_5 - und N-Düngungen immerhin deutlich merkbar sind; doch zeigt eine Rechnung, daß sich *kurz nach der Düngung* diese durch die Analyse nicht mit Sicherheit nachweisen läßt, falls es sich nicht um erheblich größere Düngergaben handelt, als in der Regel Verwendung finden. (Mitt. d. Landw. Inst. d. K. Univ. Breslau 4. 305—19; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 186—87. 28/11. 1908. Ref. MILCH.) ETZOLD.

S. Zinberg, *Die Bestimmung von Wolfram, Chrom und Silicium in Chromwolframstahl*. Vff. gibt nachstehende Best.-Methode des W in Chromwolframstahl an, die einfacher und schneller ausführbar ist als die v. KNORRES (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 337; C. 1908. II. 829) und für die Praxis ganz genaue Resultate liefert; 1 g der Probe wird mit 60 ccm verd. HCl (1:4) in der Wärme behandelt, bis eine weitere Einw. der S. nicht mehr erfolgt, dann 2—3 ccm konz. HNO_3 (1,4) hinzugefügt, wobei das W als WO_3 ausfällt, und sämtliches Fe und Cr in Lsg. geht. Nach dem Verdünnen mit W. läßt man absitzen, filtriert, wäscht den Nd. mit verd. HCl (1:10) gut aus, verascht ihn und wägt. Nach zweimaligem Verdampfen des Filtrates mit HCl und Verdünnen mit w. W. wird die ausgeschiedene SiO_2 abfiltriert und geglüht. Das heiße Filtrat wird mit NH_3 versetzt, aufgeköcht, filtriert, der Nd. in konz. HNO_3 gel. Diese Lsg. verdampft man nach Zugabe von 4—5 g $KClO_3$ bis zur Krystallisation, verd. mit h. W., kühlt ab und fällt mit Mercuronitratlg. Der Nd. wird abfiltriert, mit W., dem einige Tropfen Mercuronitratlg. zugesetzt waren, gut ausgewaschen und verascht. (Stahl u. Eisen 28. 1819—20. 9/12. 1908. St. Petersburg.) HEIDUSCHKA.

Albert P. Sy, *Anordnung zur Vermeidung des Schäumens bei der Rohfaserbestimmung*. Das Schäumen kann durch Aufblasen von Luft auf die Oberfläche der kochenden Fl. verhindert werden. Um dabei eine Verminderung des Flüssigkeitsvolumens zu verhüten, kocht man am Rückflußkühler u. bläst die Luft durch

ein seitlich eingeführtes Rohr ein. Hat man mehrere derartige Lsgg., so kann man alle durch einfache Glasrohrverbindungen aneinanderschalten. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1792—93. Nov. 1908. Buffalo. N.-Y. Bureau of Chem. U. S. Departm. of Agriculture.) MEISENHEIMER.

A. C. Andersen, *Über die Bangsche Methode der Zuckerbestimmung und ihre Verwendung zur Harnzuckerbestimmung.* Vfs. Zuckerbest. nach der BANGSchen Methode ergeben zunächst für rein wss. Lsgg. (bezüglich der genauen Herst. und Prüfung der BANGSchen Lsgg. vgl. Original) gute Resultate. Die Abweichungen innerhalb der einzelnen Best. sind zwar etwas größer als innerhalb der nach KJELDAHLS Methode gewonnenen, aber doch so klein, daß sie in der Praxis ganz bedeutungslos werden. Ferner ist die Übereinstimmung zwischen den Durchschnittszahlen der titrimetrischen und denen der gravimetrischen Best. eine so gute, daß die BANGSche Methode für reine wss. Lsgg. als zuverlässig bezeichnet werden muß. — Was die *Best. des Zuckers im Harn* anlangt, so ergab die eingehende Unters., daß die Methode auch zur Best. des Harnzuckers wohl geeignet ist. Der durch andere reduzierende Harnsubstanzen verursachte Fehler ist so klein, daß er für klinische Zwecke wohl ganz ohne Bedeutung ist. Will man genau arbeiten, so kann man den Harn mittels Bleiacetat oder noch besser mittels Mercurinitrat klären und erst dann den Zucker bestimmen; auf diese Weise erhält man ganz einwandfreie Resultate. — Was die Eigenreduktion des Harnes anlangt, so kann deren Größe etwas (0,1—0,41%) variieren; sie läßt sich durch Behandlung des Harnes mit Bleiacetat oder noch besser mit Mercurinitrat erheblich vermindern. — Die vom Vf. genau beschriebene Fällung mit Mercurinitrat (vgl. G. PATEIN u. E. DUFAU, Journ. Pharm. et Chim. [6] 10. 433; C. 1900. I. 69) leistet auch vorzügliche Dienste, wenn es gilt, Zucker in dunkelfarbigem Lsgg. zu bestimmen, wie dies die Unters. des Vfs. bei Zuckerbest. in Melasse zeigen. Die dabei nötigen größeren Mengen Hg-Salz sind ohne jeden schädlichen Einfluß. (Biochem. Ztschr. 15. 76—94. 10/12. [14/11.] 1908. Kopenhagen. CARLSBERG-Lab. u. Physiol. Lab. der Univ.) RONA.

M. Siegfeld, *Über die Einwirkung von Licht und Luft auf das Butterfett.* Eine Probe Butterfett wurde belichtet, wobei sie ziemlich schnell an Gewicht zunahm; nach 3 Monaten um fast 1% des gesamten Fettes und $2\frac{1}{4}\%$ der darin enthaltenen Ölsäure. Unter der Annahme, daß nur O aufgenommen wurde, wurden danach in 1 g Fett 51,1 mg Ölsäure durch 9,5 mg O oxydiert; dies Verhältnis deutet nicht auf eine einfache Oxydation, sondern auf damit verbundene Spaltungen des Ölsäuremoleküls, u. zwar wahrscheinlich in 1 Molekül Nonylsäure u. 1 Molekül Oxynonylsäure, oder eine S. der Formel $\text{COOH}\cdot(\text{CH}_2)_7\cdot\text{COOH}$. Hierfür spricht auch die Erhöhung der Acidität, der VZ., der REICHERT-MEISSLSchen Zahl, die Zunahme der flüchtigen, namentlich der flüchtigen unl. SS. (Zunahme der POLENSKESchen Zahl) u. die Abnahme des mittleren Mol.-Gew. der letzteren. Das Mol.-Gew. der nichtflüchtigen, besonders der festen nichtflüchtigen SS., hat sich erhöht. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 4. 530—32. Dez. 1908. Hameln. Milchwirtsch. Inst.)

RÜHLE.

K. Lendrich und B. Murdfeld, *Über eine erhebliche Fehlerquelle bei der Bestimmung des Kaffeins nach dem Verfahren von Juckenack und Hilger.* (Vgl. Vff., Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 15. 705; C. 1908. II. 535.) Bei wiederholten Prüfungen von verschiedenen Seiten (GADAMER, Arch. der Pharm. 237. 58. C. 99. I. 713, WAENTIG, Arb. Kais. Gesundh.-Amt 23. 315; C. 1906. I. 1565, BEITTEB, Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 11. 334 [1901]) gab das Verfahren von JUCKENACK und HILGER (vgl. „Vereinbarungen“ und Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. 4. 145. [1897]; C. 97. I. 775 und II. 233) stets zu

wenig Kaffein im Vergleiche mit anderen Verf. Die Ursachen hierfür sind teils in einer unvollständigen Auslösung des Kaffeins aus der Droge, teils in einem Mitreißen des Kaffeins durch den Al-Nd., u. endlich in einer ungenügenden Extraktion der trocknen Aufsaugungsmasse durch CCl_4 erblickt worden.

Vf. haben zunächst festgestellt, daß in der Arbeitsweise des Einzelnen eine Fehlerquelle nicht liegt, daß dagegen, wie auch GADAMER und WAENTIG gefunden haben, die 8—10-stdg. Extraktion der getrockneten M. mit CCl_4 nicht genügt, um alles Kaffein auszuziehen. Von wesentlicher Einw. auf die Ausbeute an Kaffein war die Dauer und Art der Trocknung der Aufsaugungsmasse. Selbst durch wiederholte Extraktion der nach Vorschrift völlig trocknen M. kann dieser das Kaffein nicht quantitativ entzogen werden, sondern dies wird erst durch fortgesetzte Extraktion der mehr oder weniger feuchten M. erreicht. Es ist anzunehmen, daß die das Kaffein in den CCl_4 -Auszügen begleitenden Verunreinigungen keine N-Substanzen enthalten, da die aus dem N-Gehalte der Gesamtextrakte der einzelnen Versuchsreihen (s. u.) berechneten Kaffeinmengen annähernd gleich waren, während die Endsummen der Extrakte der einzelnen Versuchsreihen erhebliche Unterschiede aufwiesen. Es wurde bei ein und derselben Probe Kaffee, bei deren Unters. die Extraktion, wie oben angegeben, mehrfach durchgeführt wurde, gefunden:

	1.	2.	3.	4.	5.
Gesamtextrakt . . . %	1,604	1,468	1,139	1,560	1,381
Kaffein %	1,107	1,081	1,026	1,127	1,098

Von diesen Mengen Kaffein wurden durch 5-fache Extraktion der völlig trocknen M. gefunden entsprechend:

	79,2	88,3	95,6	71,9	75,1 %
--	------	------	------	------	--------

und durch weitere 5-fache Extraktion nach Zutritt von Feuchtigkeit:

	20,8	11,7	4,4	28,1	24,9 %.
--	------	------	-----	------	---------

Nach JUCKENACK-HILGER wurden gefunden (1. Extraktion) in % des Gesamtkaffeins:

	54,0	70,8	67,2	49,6	50,4.
--	------	------	------	------	-------

Durch weitere Verss. haben die Vf. gezeigt, daß GADAMERS Vermutung, daß nur „freies“ Kaffein durch CCl_4 ausgezogen werde, während noch als „Tannat“ vorhandenes wl. sei, nicht zutrifft, da auch bei Abwesenheit von Gerbsäure das Kaffein nach der bisherigen Vorschrift nicht quantitativ wiedergewonnen wird; ein Vers. mit Chlf. als Extraktionsmittel hatte dasselbe Ergebnis. Auch das verwendete $\text{Al}(\text{OH})_3$ kann eine Fehlerquelle nicht bedingen. Ferner wird das krystallwasserfreie Kaffein aus trocknen, mechanischen Gemischen durch 10-stdg. Extraktion mit CCl_4 fast quantitativ ausgezogen, so daß dessen etwaige Schwerlöslichkeit in CCl_4 auch nicht in Frage kommt.

Die Fehlerquelle des Verf. kann demnach nur in dem Verhalten des Kaffeins gegenüber Filtrierpapier als Aufsaugungs- und Verteilungsmasse liegen. Nach dahingehenden Verss. sind die nach 10-stdg. Extraktion erzielten Ausbeuten an Kaffein sehr verschieden und scheinen von der Größe der Oberfläche des Verteilungsmittels abhängig zu sein, da mit der Steigerung der Filtrierpapiermenge eine Abnahme in der Ausbeute an Kaffein eintritt. Ebenso sind bei Verwendung von Bimssteinpulver die Ausbeuten geringer als bei Verwendung grobkörnigen Bimssteins. Diese Erscheinung führen Vf. auf eine von der Größe der Oberfläche und vielleicht auch von der Art des Verteilungsmittels abhängige, durch die Natur des Kaffeins bedingte Adsorption zurück, die gegenüber Chlf. und CCl_4 nur in völlig trockenem Zustande der Extraktionsmasse beständig ist, da nach Zutritt von W. das Kaffein von beiden Fl. leicht ausgezogen wird. — Eine nennenswerte Fehlerquelle des Verf. kann in der Art der Herst. der wss. Auskochung nach einem Vers. der Vf. nicht liegen.

Das Verf. von JUCKENACK und HILGER gibt somit unter Berücksichtigung der nachgewiesenen Hauptfehlerquelle praktisch richtige Werte für den Kaffeingehalt gerösteten Kaffees. Da indes das Kafein aus dem N-Gehalte der erhaltenen unreinen Extrakte berechnet werden muß, so geht der Vorteil des Verf., der in der direkten Wägbarkeit des ausgezogenen Kaffees liegen soll, verloren. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 647—58. 1/12. [27/9.] 1908. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

A. Schneider, *Zur Untersuchung von Tabletten*. Vf. stellte in einer Lieferung *Antifebrintabletten* auf folgende Weise das Vorhandensein von *Antipyrintabletten* fest: Auf Filtrierpapier wurden mit dem Rand der betreffenden vorher mit einem Haarpinsel sorgfältig abgepinselten Tabletten Striche gemacht u. diese mit FeCl_3 -Lsg. betropft. 43% der Tabletten gab so eine scharfe Antipyrinreaktion. Es läßt sich diese Methode auch bei anderen Tabletten und Pastillen anwenden, nur muß man eine zur Unterscheidung dienliche Farbenreaktion auswählen. (Pharm. Zentralhalle 49. 1033—34. 17/12. 1908.) HEIDUSCHKA.

Technische Chemie.

Lührig, *Gedanken über die Sanierung der Breslauer Grundwassergewinnungsanlagen* (vgl. C. 1907. II. 1126). Vf. schildert die Ursachen der Breslauer Wasser- mißstände, die bekanntlich durch den Einbruch von sehr stark eisen- und mangan- haltigem Wasser erfolgt sind, die Vorschläge zur Beseitigung dieser Kalamität und vor allen Dingen seine eigenen Verss. über diese Frage. Er bespricht dabei die Abscheidung des Mangans durch Elektrolyse oder ozonisierte Luft, durch organische Stoffe in kolloidaler Lsg. (Huminsäuren), mittels Permanganaten, durch Bindung mit O in Form von hydratischen Oxydndd. mittels Alkalihydrate und besonders $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Eintritt des Mangans in unl. Silicatverb. (Aluminiumdoppelsilicate, künstliche und natürliche Zeolithe) und schließlich die Kombination der beiden letzten Verf. Vf. empfiehlt, das Breslauer Grundwasser zunächst zu enteisenen u. es dann durch Zusatz von Kalkwasser vom Mangan zu befreien. (Gesundh. Ing. 31. 629—37. 3/10. 645—52. 10/10. [7/2.*] 1908. Chem. Ges. zu Breslau.) PROSKAUER.

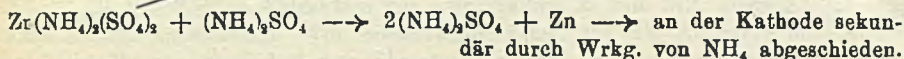
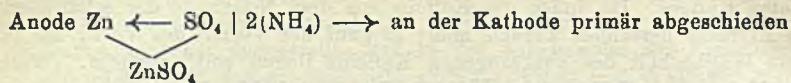
G. Heinzelmann, *Spiritus- und Preßhefefabrikation*. Bericht über Fortschritte und Neuerungen im zweiten Halbjahre 1907. (Chem. Ztschr. 7. 245—48. 15/11.; 257—59. 1/12. 1908. Charlottenburg.) BLOCH.

Carl Richter, *Einige Versuche über galvanische Verzinkung*. Vf. erhielt metallisch glänzende Zinküberzüge, deren Oberflächen von der von frisch geschmolzenem Zn nicht zu unterscheiden waren, bei gewöhnlicher Temp., 1—1,5 Amp. pro 1 qdm, 1,135—1,8 Volt und folgender Zus. des Bades:

Pro Liter in g		Pro Liter in g	
$\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$	140,23	NH_3	10,97
ZnSO_4	78,67	$\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$	94,54
Zn	31,76	H_2SO_4 , frei	1,274
ZnSO_4 außer dem Doppelsalz	26,72	Gesamtbetrag der wasserfreien	
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	42,59	Salze	121,26

Zur Konstanthaltung des Bades ist die Anwendung einer Zusatzflüssigkeit von folgender Zus. erforderlich: 1 g H_2SO_4 , 20,882 g H_2O , 0,889 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Offenbar

beruht das günstige Ergebnis des Verf. auf der sekundären Abscheidung des Zn nach dem Schema:



(Elektrochem. Ztschr. 15. 194—98. Dezember 1908.)

LÖB.

I. Traube, Verfahren zur Reinigung von Rohspiritus im Groß- und Kleinbetriebe. Das vom Vf. vor etwa 20 Jahren zur Entfuselung von Rohspiritus ausgearbeitete Verf. beruht auf folgendem: Behandelt man Äthylalkohol mit konz. Lsgg. gewisser Salze, wie K_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ etc., so bilden sich zwei Schichten, deren untere salzreich und alkoholarm, deren obere dagegen salzarm und alkoholreich ist. Bei Einhaltung gewisser Konzentrationen und Temp. kann man die obere Schicht beliebig klein erzeugen, so daß nur ein geringer Teil des Gesamtalkohols ausgesalzen wird. Enthält der A. Unreinheiten, wie Fuselöle, oder Vorlaufprod., so erfolgt nach dem Verteilungssatze die Verteilung der Unreinheiten in den beiden Schichten in der Weise, daß der größere Teil derselben sich in der oberen, alkoholreichen Schicht ansammelt. Entfernt man die obere Schicht und wiederholt diese Schichtenbildung mehrmals hintereinander, und werden die in Bassins gesammelten Fuselschichten in systematischer Weise an Fuselöl angereichert, so liefert dieses Vorreinigungsverf., welches die kostspielige Kohlenfiltration beseitigt, aus schlechten Rohwaren einen völlig fuselfreien Feinsprit von 99%. Der in einer kleinen landwirtschaftlichen Brennerei so gewonnene Sprit wird zu Kognak und feinsten Likören verarbeitet. — Der Vf. tritt für den Reinigungszwang bei Branntwein ein. (Chem.-Ztg. 32. 1226. 16/12. 1908. Charlottenburg.) BLOCH.

L. Pelet-Jolivet und A. Wild, Untersuchungen über die Farbstoffe in Lösung. Über den Inhalt dieser Abhandlung ist in der Hauptsache bereits (C. 1908. II. 1899) berichtet worden. Nachzutragen ist folgendes. Die Prüfung der Farbstofflsgg. mit dem Ultramikroskop hat eine Einteilung derselben in nichtkolloide, wenig kolloide und kolloide Lsgg. ermöglicht, wobei als wenig kolloide Lsgg. solche verstanden werden, in denen weniger als 50 Micellen unterschieden wurden, als kolloide solche, die mehr als 50 Micellen zeigten. Nichtkolloide Lsgg. bildeten Methylenblau, Eosin, Malachitgrün, Fluorescein, Alkaliblau; wenig kolloide Lsgg. Safranin, Nachtblau, Chrysoidin, Rhodamin 6G, Anisolin 3B, Krystallviolett, Krystallponceau, Lichtgrün SF bläulich, Helvetiablau, Orange II; kolloide Lsgg. Fuchsin, Roccellin, Kongorot, Benzopurpurin, Carbazolgelb, Oriolgelb und andere substantive Baumwollfarbstoffe. Von der kürzlich von FREUNDLICH u. NEUMANN (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 80; C. 1908. II. 1648) gegebenen Anordnung weicht diese Einteilung in einigen Punkten ab. — Sowohl den gewöhnlichen Salzlsgg. wie auch den kolloiden Lsgg. gegenüber sind die Farblsgg. dadurch in eigentümlicher Weise ausgezeichnet, daß sie einerseits Elektrolyte darstellen, die in zwei Ionen — und zwar in Ionen von sehr ungleicher Größe — spaltbar sind, und daß sie andererseits leicht unter der Einw. angemessener Elektrolyte in den Kolloidzustand übergehen. Auch die Berührung mit Adsorbentien scheint den Übergang des Farbstoffs in den Kolloidzustand zu begünstigen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 174—77. Oktbr. 1908. Lausanne.) HENLE.

Otto Vogel, *Zur Geschichte der Holzdestillation. III. Beschreibung einiger älterer Holzverkohlungsanlagen, sowie der Gewinnung von Holzkohle, Holzessig, Pech etc. im Anschluß an zwei frühere Abhandlungen* (Chem.-Ztg. 31. 1025 und 32. 561). (Chem.-Ztg. 32. 1210—12. 13/12. 1908. Düsseldorf.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12h. Nr. 205087 vom 11/7. 1906. [15/12. 1908].

Gustav Thiele, Charlottenburg, *Verfahren zur elektrolytischen Erzeugung von Oxydationsmitteln, wie Hypochloriten, Chloraten, Bromaten u. dgl.* Die bei diesem ohne Diaphragma arbeitenden Verf. auftretende u. die Gewinnung hochprozentiger Lsgg. verhindernde kathodische Reduktion von bereits gebildeten Oxydationsmitteln sucht man bereits dadurch zu vermindern, daß man dem Elektrolyten (Alkalichlorid) Verb. der alkal. Erdmetalle oder anderer Elemente (Calcium und Chrom), die bei der Elektrolyse an der Kathode Oxyde oder Hydroxyde unter Wasserstoffentw. abscheiden und durch den so auf der Kathode gebildeten Überzug den Zutritt des Oxydationsmittels zu derselben verhindern, zusetzt. Um diesen Überzügen eine größere mechanische Festigkeit u. Haftbarkeit zu geben u. ihren Diffusionswiderstand und so ihre schützende Wrkg. zu erhöhen, hat man bereits Gips oder einen Zusatz von Harzseifen vorgeschlagen. Noch bessere Resultate in dieser Beziehung, d. h. *hochkonzentrierte Lsgg. der in Frage kommenden Oxydationsmittel*, sollen nun erzielt werden, wenn neben den schon üblichen Calciumverb., wie Chlorcalcium oder Calciumhydroxyd, *hochmolekulare, nicht aromatische, organische Schwefelverb.*, wie *Türkischrotöl* oder andere *sulfurierte oder geschwefelte Fette*, bezw. *Fettsäuren* oder deren *l. Seifen* entweder vor oder während der Elektrolyse dem Elektrolyten (Alkalichloriden, Bromiden etc.) zugesetzt werden.

Kl. 12i. Nr. 204730 vom 26/1. 1908. [3/12. 1908].

Oskar Heinrich Ulrich Brünler, Brüssel, *Verfahren und Einrichtungen zur Gewinnung sauerstoffreicher Gasgemische aus Luft.* Dieses Verf. benutzt in bekannter Weise die Eigenschaft des W., aus der Luft mehr Sauerstoff als Stickstoff aufzunehmen, und zwar um so mehr, je sauerstoffreicher die Luft ist; die Ausführung des Verfahrens geschieht in der Weise, daß in stetiger Verb. mit der Atmosphäre stehendes W. durch ein ausreichend hohes umgekehrtes U-Rohr oder mehrere solcher Rohre unter Mithilfe einer am Scheitelstück der Rohre das sauerstoffreiche Gasgemisch absaugenden Pumpe in Ablauf oder Umlauf erhalten wird; dabei kann das U-Rohr zu einem Heber ausgebildet sein, dessen kürzerer Schenkel in das lufthaltige W. eintaucht, um durch Heberwrkg. den Umlauf oder Ablauf des W. zu unterstützen. Ferner können mehrere Heber u. offene Behälter hintereinander gebaut werden, durch welche das aus dem ersten Heberschenkel abgesaugte Gasgemisch nacheinander getrieben wird, um ein an Sauerstoff entsprechend reicheres Gasgemisch (bis zu 99%, O) zu erzielen.

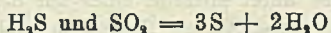
Kl. 12i. Nr. 204882 vom 22/5. 1907. [8/12. 1908].

Adolph Frank, Charlottenburg und Nikodem Caro, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von reinem Stickstoff aus Verbrennungsgasen.* Das neue Verf. bezweckt die Gewinnung von reinem Stickstoff aus Luft durch Überführung des Sauerstoffs derselben in Kohlensäure durch Verbrennung und Absorption der letzteren. Bei bester Leitung der Verbrennung von Kohle durch Luft erhält man Verbrennungs-

gase, die neben Kohlensäure und dem Stickstoff der Verbrennungsluft größere oder geringere Mengen von Kohlenoxyd, KW-stoffen, aber auch noch unverbrauchten Sauerstoff enthalten, u. welche daher, nach Entfernung der Kohlensäure durch Absorption mittels geeigneter Mittel, wie z. B. W., Kalk, Kohlensäure oder fixe Alkalien, neben Stickstoff noch Sauerstoff, Kohlenoxyd und KW-stoffe enthalten. Zu deren Entfernung leitet man nun die Verbrennungsgase, z. B. *durch Sekundärluft verbrannte Generatorgase*, eventuell direkt ohne vorherige Absorption der darin enthaltenen Kohlensäure über eine M., welche aus einer oxydierend und reduzierend wirkenden Substanz besteht, d. h. einer Substanz, die durch Sauerstoff oxydiert, deren Oxyd aber durch Kohlenoxyd, KW-stoffe oder dergleichen wieder reduziert wird, wie z. B. ein *Gemenge von Kupfer und Kupferoxyd* oder anderen ähnlich wirkenden Metallen und Metalloxyden. Hierbei wird der im Überschuß in den Verbrennungsgasen enthaltene Sauerstoff zurückgehalten, während das Kohlenoxyd, die KW-stoffe etc. zu Kohlensäure verbrennen, und man erhält Verbrennungsgase, welche nur aus Stickstoff und Kohlensäure und, nach Absorption der Kohlensäure, aus ganz *reinem Stickstoff* bestehen, während der gesamte zur Verbrennung verwendete Kohlenstoff in Form von Kohlensäure gewonnen wird.

Kl. 121. Nr. 205017 vom 21/4. 1907. [12/12. 1908].

Emil Fleischer, Dresden, *Verfahren zur Gewinnung von Schwefel aus durch Hitze zersetzbaren mehrfachen Schwefelmetallen*. Das neue Verf. benutzt die an sich bekannte Rk., nach der durch Einw. von schwefeliger S. auf Schwefelwasserstoff Schwefel niedergeschlagen wird, wobei die beiden Gase durch Einw. von Luft und Dampf auf *erhitzte Schwefelmetalle* gewonnen werden. Zu dem Zweck wird in einem Schachtofen durch Röstung der genannten Schwefelmetalle, wie *Doppelschwefeleisen*, die schweflige S. und gleichzeitig eine genügende Hitze erzeugt, um einen Teil des Schwefels zu destillieren und mit eingeführtem Dampf Schwefelwasserstoff zu erzeugen. Der Dampf kann, eventuell im Überschuß, entweder gleichzeitig mit der Luft unter dem Rost des Schachtofens zugeführt werden, wobei ein richtig bemessenes Dampf-Luftgemisch vorteilhaft durch Leitern der Luft durch auf 65° h. W. gewonnen werden kann, oder an der Stelle der Ofens, an welcher die B. der schwefligen S. durch Aufzehrung des Sauerstoffs der eingeleiteten Luft nahezu vollendet ist. Aus dem Röstofen entweicht hiernach ein h. Gemisch von Schwefeldampf, schwefeliger S. und Schwefelwasserstoff und eventuell Wasserdampf. Aus demselben wird in einem auf über 100° gehaltenen Kühler der Schwefel niedergeschlagen, worauf in einem zweiten vorteilhaft einem Gloverturne ähnlichen Kühler, dessen Temp. unter 100° gehalten werden muß, die bekannte Rk.:



stattfindet, wenn für die Ggw. von fl. W. gesorgt wird, was entweder durch Kondensation des anfänglich unter Umständen miteingeblasenen Dampfüberschusses oder aber durch nachträglich in den zweiten Kühler zugeführtes W. beschafft werden kann.

Kl. 121. Nr. 205018 vom 3/11. 1907. [12/12. 1908].

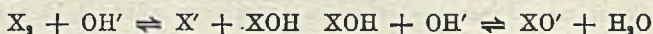
(Zus.-Pat. zu Nr. 196112 vom 4/2. 1906; vgl. C. 1908. I. 1220.)

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft m. b. H., Gelsenkirchen, *Verfahren zur Darstellung reiner Salpetersäure in handelsfähiger Konzentration aus nitrosen Gasen*. Das Verf. des Hauptpatents wird dahin abgeändert, daß die Abkühlung des aus nitrosen Gasen und dem W., bezw. Wasserdampf erhaltenen Gasgemisch unter Anwendung künstlich erzeugter Kälte, vorteilhaft in einer einzigen Stufe, bis unter 0° geschieht, wodurch nicht nur ein vollständigeres Ausbringen an

Salpetersäure, sondern auch eine bedeutend höhere Konzentration des ausgeschiedenen Prodd. erreicht wird. Kühlt man in mehreren Stufen, so erhält man Einzelprodd., deren Konzentration mit abnehmender Temp. steigt; bei 30° scheidet sich eine 5%ig., bei 20° eine 17%ig., bei 10° eine 30%ig. und bei Kühlung unter 0° eine 60%ig. S. ab. Je nach dem Gehalt des Gases an NO₂ muß die Kühlung wenig oder mehr unter 0°, bezw. bis zu -1 bis -10° getrieben werden. Dabei findet eine Ausscheidung von W. durch Eisbildung nicht statt. Das kondensierte W. ist vielmehr in voller Menge in der 60- oder mehrprozentigen S. enthalten.

Kl. 12i. Nr. 205019 vom 7/11. 1907. [12/12. 1908].

Felix Silbermann, Augsburg, *Verfahren und Vorrichtung zur elektrolytischen Darstellung von Chloraten und Perchloraten der Alkalien*. Mittels des neuen Verf. wirkt bezweckt, die Elektrolyten schwach sauer zu erhalten, wodurch bekanntlich die Ausbeute an Chloraten bei deren elektrolytischer Darst. sehr günstig beeinflußt wird, und zwar geschieht dies dadurch, daß der das Elektrolysiergefäß durchfließende Elektrolyt (u. a. mit Chromat oder Bichromat versetzte Chloridlsg.) gezwungen wird, vor seinem Austritt aus dem Gefäß an einem Teil, bezw. Element der Kathode mit passender Geschwindigkeit entlang zu fließen, so daß von dem gebildeten freien Alkali stets kleine Mengen dem Elektrolyten entnommen werden, bevor sie in Rk. mit dem an der Anode gebildeten Chlor treten können, und entsprechend der Theorie von FÖRSTER u. MÜLLER nach der Formel:



der Elektrolyt sauer wird. Die Formel zeigt auch, daß, wenn auf 1 Mol. Halogen zwischen 1 u. 2 Mol. Alkali einwirken, neben Hypohalogenit je nach der Menge des entzogenen Alkalis auch mehr oder weniger freie unterhalogenige S. auftritt, durch welche letztere bekanntlich eben die Ausbeute günstig beeinflusst wird. Auch lehrt die Praxis, daß zur Erreichung einer guten Ausbeute schon eine ganz schwach saure Bk. genügt. Die Entnahme von freiem Alkali zur Erzeugung derselben kann nun in der Weise geschehen, daß der das Elektrolysiiergefäß in passender Geschwindigkeit durchfließende Elektrolyt so geleitet wird, daß er beim Verlassen des Gefäßes eine geeignet geformte Kathode ganz oder teilweise umspült oder von der Kathode selbst gebildete Hohlräume oder Röhren durchströmt, so daß aus dem Elektrolyten stets kleine Mengen freies Alkali entfernt werden, bevor sie in Wechselwirkung mit dem anodischen Chlor treten können. Zu dem Zweck sind von den stabförmig angeordneten Kathodenelementen eines oder mehrere von einem beiderseits offenen und mit einem seitlichen, nach außen führenden Ansatzrohr versehenen Rohr umgeben, welches den Elektrolyten von unten nach oben leitet, oder aber die ganze Kathode oder ein Teil derselben ist durchbohrt oder als Rohr ausgebildet, welches vom Elektrolyten zwecks Durchspülung der Kathode durchströmt wird.

Kl. 12o. Nr. 204883 vom 17/7. 1906. [12/12. 1908].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Acetylentetrachlorid aus Acetylen und Chlor*. Das Verf. zur Darst. von Acetylentetrachlorid aus Acetylen und Chlor ist dadurch gekennzeichnet, daß man Chlor einerseits und Acetylen andererseits vor ihrer chemischen Vereinigung mit einem Verdünnungsmittel fester Natur mischt und sodann mit Hilfe einer Kontaktsubstanz, wie Eisen, Antimon oder Antimonpentachlorid, oder durch Einw. chemisch wirksamer Strahlen zur Bk. bringt, wobei man vorteilhaft die Verdünnung der beiden Komponenten auch während des Vereinigungsprozesses aufrechterhält. Als explosionsverhinderndes Material, in welches jedes der beiden Gase einströmt,

können feste Körper der verschiedensten Natur verwendet werden, wie Sand, Schlacken, Kieselgur und andere pulverförmige Materialien oder poröse Massen aus Ton oder ähnlichem Stoffe. Die Korn-, bezw. Porengröße darf nicht so groß sein, daß eine Entzündung der Gase möglich ist; sie darf aber den durchströmenden Gasen keinen zu großen Widerstand entgegensetzen.

Kl. 12o. Nr. 204895 vom 14/10. 1906. [14/12. 1908].

Elektrochemische Werke, G. m. b. H., Bitterfeld, *Verfahren zur Herstellung von Oxalaten aus den entsprechenden Formiaten durch Erhitzen unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes*. Das Verf. zur Herst. von Oxalaten aus den entsprechenden Formiaten durch Erhitzen unter Anwendung eines luftverdünnten Raumes ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Rk. bei einer Temp. von weniger als 360° durchführt. Die Rk. verläuft, selbst wenn ohne die üblichen Beimengungen gearbeitet wird, schon ganz glatt bei einer Temp. von 280°. Explosionen sind ausgeschlossen; die Operation kann sogar unterbrochen werden, da die bei dem Verf. eintretende Wasserstoffentw. bei der niedrigen Temp. sofort aufhört, sobald das Vakuum aufgehoben wird. Der abgesaugte Wasserstoff kann direkt als Feuerungsmaterial dienen oder, da er rein ist, auch für andere Zwecke verwandt werden.

Kl. 12o. Nr. 204921 vom 3/5. 1907. [17/12. 1908].

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Camphen*. Wenn man Pinenchlorhydrat im Autoklaven während 12 Stdn. auf 160° mit einem Überschuß an Natronlauge, welcher das Vierfache der theoretischen Menge beträgt, erhitzt, werden nur ungefähr 40% der Salzsäure abgespalten. Die Abspaltung wird hingegen quantitativ, und man gewinnt chlorfreies Camphen, wenn das Pinenchlorhydrat mit einem kleinen Überschuß an Natronlauge während derselben Zeit und auf diese Temp. in Ggw. einer konz. Lsg. von *p*-toluolsulfosaurem Natrium erhitzt wird. Diese beschleunigende Eigenschaft kommt auch anderen Alkali- und Erdalkalisalzen, nicht hydroxylierten Arylmono- und Polysulfosäuren zu. Die Verseifungsgeschwindigkeit ist größer mit den Alkalien als mit den Erdalkalien. Die zugesetzten sulfosauren Salze können ohne weitere Reinigung und ohne Verluste mehrmals hintereinander gebraucht werden, bis die Menge des gebildeten Kochsalzes eine einfache Umlösung erfordert.

Kl. 12o. Nr. 204922 vom 31/8. 1907. [14/12. 1908].

Vereinigte Chininfabriken Zimmer & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von Allophansäuresantalolester*. Der Allophansäureester des Santalols wird nach den zur Herst. der Allophansäureester bekannten Methoden gewonnen; z. B. aus Santalol durch Einw. von Cyansäure oder Harnstoffchlorid oder Phenolcarbammat oder von Allophansäurephenolester. Man kann auch aus Santalol u. der molekularen Menge Harnstoffchlorid das Santalolcarbammat (geschmackloses Öl) darstellen und dieses dann mit einem weiteren Mol. Harnstoffchlorid in Rk. bringen. Der Allophansäuresantalolester, $C_{15}H_{23} \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, mit einem Santalolgehalt von etwa 72%, krystallisiert in feinen, weißen Nadeln, F. 162°. Er ist geruch- und geschmacklos; in den meisten organischen Lösungsmitteln ll., in W. unl. Durch alkoh. Kalilauge wird er unter Freiwerden von Santalol verseift. Erhitzt man ihn über seinen F., so treten zuerst santalolartig, dann stechend riechende Dämpfe (Cyansäure) auf.

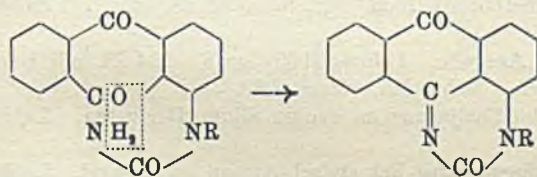
Kl. 12o. Nr. 204942 vom 23/11. 1904. [17/12. 1908].

Alphonse Charles Combes und Paul Robert Combes, Paris, *Verfahren zur Herstellung von Tetrachlorkohlenstoff*. Es ist ein Verf. zur Darst. von Tetrachlor-

kohlenstoff bekannt, welches darin besteht, die Dämpfe von *Chlorschwefel*, event. gemischt mit überschüssigem Chlor, bei einer Temp. von über 900° auf *Kohle* einwirken zu lassen (vgl. z. B. die amerikanische Patentschrift 735 948). Der bei dieser Rk. intermediär entstehende Schwefelkohlenstoff wird durch das überschüssig zugeleitete Chlor immer wieder in Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelchlorid zerlegt, so daß nur eine geringe Menge desselben als stets in den Prozeß zurückkehrendes Nebenprod. erhalten wird. Es wurde nun gefunden, daß die bei diesem Verf. mitunter ausbleibende Rk. mit voller Sicherheit durchgeführt werden kann, wenn man für die Ggw. geringer Mengen von Substanzen Sorge trägt, welche katalytisch als Überträger des Chlors zu wirken imstande sind. Als solche katalytisch wirkende Zusätze kommen in Betracht: Jod, die Chloride des Phosphors, Arsens u. Antimons, ferner eine Reihe von Metallchloriden, unter welchen sich diejenigen der Metalle der Eisengruppe als besonders wirksam erwiesen haben. Doch können auch die Chloride des Kupfers sowie überhaupt die Chloride von Metallen, welche mehrere Oxydationsstufen besitzen, die Rolle des Chlorüberträgers übernehmen. Die katalytisch wirksamen Substanzen können, soweit sie flüchtig sind, dampfförmig dem zur Verwendung kommenden Chlor und Schwefelchlorid beigemischt werden, oder man kann mit ihnen die für den Prozeß bestimmte Kohle oder die Wandungen des zur Durchführung des Prozesses dienenden App. bestreichen u. imprägnieren.

Kl. 12 p. Nr. 205 035 vom 5/11. 1907. [14/12. 1908].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Anthrapyrimidonen*. Durch Kondensation von α -Aminoanthrachinonen oder α -Alkylaminoanthrachinonen mit Urethanen entstehen Anthrapyrimidone, und zwar wahrscheinlich durch Wasserabspaltung aus intermediär gebildeten Harnstoffderivaten (Formel



nebenstehend). Die Rk. findet sowohl bei unsubstituierten α -Aminoanthrachinonen wie bei deren Substitutionsprod., so z. B. bei den Halogenderivaten oder den

α -Aminoanthrachinonsulfosäuren, statt; dabei entstehen entweder unmittelbar Farbstoffe oder neue Ausgangsmaterialien zur Darst. von solchen. Zur Ausführung der Rk. genügt es, die Aminoanthrachinone mit Urethanen unmittelbar zu erhitzen; die Anwendung eines Kondensationsmittels, wie Chlorzink, beschleunigt jedoch den Prozeß. Das aus α -Aminoanthrachinon gewonnene *1-Anthrapyrimidon*, $C_{16}H_8O_2N_2$, kristallisiert aus kochendem Nitrobenzol in goldgelben Nadeln, bei 280° noch nicht schm., und fällt als grüngelber, kristallinischer Nd. aus, wenn man die goldgelben Lsgg. in verd. Alkalien ansäuert oder die goldgelben Lsgg. in konz. Schwefelsäure oder Salzsäure verdünnt. Es besitzt nur schwachen Farbstoffcharakter. Das aus *1,5-Diaminoanthrachinon* dargestellte *1,5-Anthrapyrimidon* ist ein braunrotes Pulver, fast unl. in h. Nitrobenzol; Lsg. in Alkalien orange, durch SS. fällbar; Lsg. in konz. Schwefelsäure orange mit stark grüner Fluoreszenz; Lsg. in konz. Salzsäure rot.

Bibliographie.

Bertelsmann, W., *Entwicklung der Leuchtgaszerzeugung seit 1890*. Stuttgart (Samml. chem. Vortr.) 1908. gr. 8. 90 SS. mit 38 Figuren. Mark 2,40.

- Bloemendal, W. H.**, Arsenicum in het dierlijk Organisme. Leiden 1908. 8. 138 SS.
- Bourrey, G.**, et **Marquet, E.**, Traité d'Analyse Chimique industrielle, commerciale, agricole. Paris 1908. gr. in-8. 1000 pg. av. 236 figures. Mark 16,50.
- Calmette, A.**, et **Rolants, E.**, Recherches sur l'épuration biologique et chimique des Eaux d'égout effectuée à l'Institut Pasteur de Lille. Supplément I. Paris 1908. gr. in-8. 138 pg. av. 31 figures.
- Les mêmes. Vol. I—III, par **CALMETTE**. 1905—1907. 199, 318 et 279 pg. av. 8 planches et fig. Mark 13,50 (vol. I épuisé).
- Casares Gil, J.**, Técnica física de los aparatos de aplicación en los Trabajos químicos. Madrid 1908. 4. 509 pg. av. figures. Mark 13.
- Charabot, E.**, et **Gatin, C. L.**, Le parfum de la Plante. Paris 1908. 8. 420 pg. av. 21 figures. toile. Mark 4,50.
- Cole, S. W.**, Exercises in practical Physiological Chemistry. 2. edition. London 1908. 8. 172 pg. cloth. Mark 5,20.
- Durvelle, J. F.**, Fabrication des Essences et Parfums. Chimie des Parfums. 3. édition, refondue. Paris 1908. 8. av. 44 figures. Mark 12,50.
- Ehrhardt, R.**, Tabellen zur Berechnung von Kalianalysen. Halle 1908. 8. Leinenband. Mark 3.
- Essner, Ein** Lehrgang der Chemie am Gymnasium. Kempen (Posen) 1908. 4. 15 SS.
- Gatehouse, F. B.**, Handbook for Cement Work Chemists. London 1908. 8. 152 pg. cloth. Mark 5,20.
- Gebhard, K.**, Über die Einwirkung des Lichts auf Farben, nebst Anhang über Kolorimetrie. Berlin 1908. gr. 8. 103 SS. mit 1 Tafel. Mark 1.
- Grossmann, J.**, Das Ammoniak u. seine Verbindungen. Halle (Monographien über chem.-techn. Fabrikationsmethoden) 1908. gr. 8. 112 SS. mit 7 Figuren. Mark 3,50.
- John, G.**, Schulchemie. Große Ausgabe. Leipzig 1909. gr. 8. 294 SS. mit 1 farbigen Tafel und 180 Figuren. Gebunden. Mark 2,40.
- Jongkees, W. J. A.**, Het Iminodiazijnzuur en eenige zijner Derivaten. Leiden 1908. 8. 146 pg.
- Jonker, W. P. A.**, Onderzoekingen over het stelsel Arseen en Zwavel. Leiden 1908. 8. 95 pg. mit 1 Tafel.
- Kruyt, H. B.**, De dynamische Allotropie der Zwavel. Utrecht 1907. 8. 117 pg.
- Lunge, G.**, Technical Chemists' Handbook. Tables and methods of Analysis for Manufactures of inorganic chemical Products. London 1908. 8. 276 pg. bound in leather. Mark 10,60.
- Mager, H.**, Les Radiations des Corps minéraux. Recherche des mines et des sources par leur radiations. Paris 1908. 4. 72 pg. av. 66 figures. Mark 2,50.
- Milan**, Bedeutung des physikalisch-chemischen Unterrichts und seine Förderung durch praktische Schülerübungen. Kreuznach 1908. 8. 40 SS. Mark 1,50.
- Morisse, L.**, Recherches et expériences sur le Caoutchouc: Le Latex, son utilisation directe dans l'industrie. Paris 1908. 8. 684 pg. av. illustrations. Mark 13.
- Oechsner de Coninck, W. F.**, Cours de Chimie Minérale. Paris 1908. 8. 137 SS. Mark 2.
- Ornstein, L. S.**, Toepassing der statische Mechanica van Gibbs op molekulair-theoretische Vraagstukken. Leiden 1908. 8. 136 pg.
- Prinsen-Geerligs, H. C.**, De Fabricatie van Suiker uit Suikerriet op Java. Amsterdam 1908. 8. 493 pg. Gebunden. Mark 15.