

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I.

Nr. 5.

3. Februar.

Apparate.

Werner v. Bolton, *Zur Empfehlung eines neuartigen Kochkolbens.* (Vgl. DRP. 183222; C. 1907. II. 1041.) Den abgeänderten Erlenmeyerkolben, durch welchen beim Sieden ein Verschleudern des Inhalts u. beim Dekantieren ein Verlust von Substanz vermieden wird, zeigen Fig. 4 u. Fig. 5 (Gebrauch zum Dekantieren). — Zu beziehen von A. DETTLOFF, Berlin NW, Luisenstr. 59. (Chem.-Ztg. 32. 1201. 9/12. 1908. Physik.-chem. Lab. von SIEMENS & HALSKE, Charlottenburg-Nonnendamm.)

C. Alberte Garcia, *Neues Quecksilberazotometer.* Der neue App. (Fig. 6) unterscheidet sich dadurch vorteilhaft von den bisher gebräuchlichen Azotometern, daß in ihm der schädliche Raum fehlt, u. daß er eine mit W. gefüllte Wanne entbehrlich macht. Die graduierte Gasbürette *T*, deren Nullpunkt sich oben befindet, setzt sich nach unten in eine Erweiterung *G* von etwa 40 ccm Rauminhalt fort und schließt mit einem Hahn *C* ab. An ihrem oberen Ende ist sie mit Hilfe des Hahnes *A* mit einer bis zu 10 ccm ebenfalls in $\frac{1}{10}$ ccm eingeteilten Trichterröhre *F* verbunden. Die Bürette selbst faßt 20 ccm; unterhalb der Graduierung befindet sich seitlich ein Hahnrohr *B*, welches den App. mittels eines 15cm langen Gummischlauches mit dem Trichter *D* verbindet. Bei *C* stellt endlich



Fig. 4.



Fig. 5.

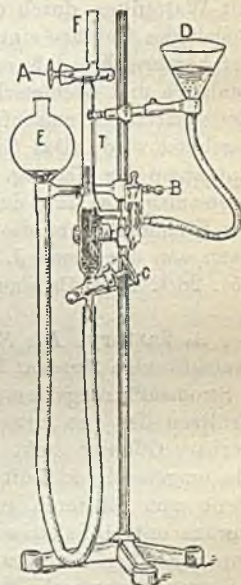


Fig. 6.

ein langer Vakuumschlauch die Verb. des App. mit dem Trichter *E* her.

Man füllt zunächst den Trichter *D* und den entsprechenden Gummischlauch mit ausgekochtem W., schließt *B* und öffnet *A* und *C*. Hierauf läßt man von *E* aus Hg in die Bürette *T* bis zum Hahn *A* eintreten und schließt dann letzteren sofort, wobei stets unterhalb des Hahnes *A* eine kleine Menge W., welches beim Füllen des Trichters *D* in den App. gelangt ist, bleiben soll. Man senkt jetzt das Hg im äußeren Arm um etwa 80 cm unter *C* herunter, schließt *C* und bringt *E* wieder an seinen Platz. Nunmehr ist der App. für die Best. eines sich bei einer

Rk. entwickelnden unl. Gases vorbereitet, bei welcher die reagierenden Körper sich in fl. oder gel. Form befinden.

Zur *Harnstoffbest. im Harn* mittels Natriumhypobromit läßt man vorsichtig 1—2 cem Harn durch *A* in die Bürette *T* eintreten, wäscht 2—3-mal mit *W.* nach und läßt Hypobromitlsg. zufließen, ohne daß bei diesen Operationen Luft eindringt. Nach beendigter Rk., die durch Schütteln beschleunigt wird, öffnet man vorsichtig den Hahn *B*, läßt *W.* in die Bürette eintreten, stellt die Flüssigkeitsschicht in *T* und *D* auf die gleiche Höhe ein und liest das Gasvolumen in *T* ab. — Der App. wird durch STROEHLEIN, Düsseldorf, hergestellt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1111—14. 5/12. 1908.)
DÜSTERBEHN.

L. Ehrmann, Apparat für elektrische Heizung mit Flüssigkeitregulator für mittlere Temperaturen. Beschreibung eines mit sehr einfachen Mitteln hergerichteten Heizschrankes. Als Wärmequelle dient eine Glühlampe, deren Temp. durch einen vorgeschalteten Flüssigkeitswiderstand reguliert werden kann. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 272—74. Okt. 1908.)
MEISENHEIMER.

Richard Falck, Apparat zur Aufbewahrung und Entnahme steriler Lösungen. Die Nährlsg. befindet sich in einem Erlenmeyerkolben, der mit einem doppelt gebohrten Gummistopfen geschlossen ist. Durch die eine Bohrung führt ein Glasrohr mit Wattefilter, durch die andere ebenfalls ein Glasrohr, welches aber bis auf den Boden des Gefäßes eintaucht, oberhalb des Stopfens umgebogen ist und außen so tief herabreicht, daß es als Heber wirken kann. Mit diesem Rohr ist mittels Schlauch und Klemmschraube ein weiteres kurzes Rohr verbunden, dessen unteres Ende durch ein umschließendes weiteres Glasstück mit Wattebausch vor Infektion geschützt wird. Das Ganze wird sterilisiert und auf einem Ständer montiert. Zur Entnahme der Nährlsg. wird von dem weiten Glasansatzstück der Wattebausch abgenommen; aus dem durch Lufteinblasen gefüllten Heberrohr tritt nach dem Öffnen der Klemmschraube die Nährlsg. aus. Der App. ist im Original abgebildet; er kann von der Firma J. H. BÜCHLER, Breslau, bezogen werden. (Pharmaz. Ztg. 53. 951. 28/1. 1908. Breslau. Mykologisches Lab.)
MEISENHEIMER.

A. Sartory, Die Sterilisation der Luft. Der vom Vf. konstruierte, tragbare, säulenförmige Apparat besteht aus 3 Kammern. Die mittlere Kammer besitzt außen 2 Stromzuführungsklemmen und enthält innen die nötigen Widerstände, welche ein Erhitzen der von unten einströmenden Luft auf 500° gestatten. Durch eine regulierbare Öffnung steht diese Kammer mit der unteren Kammer in Verb., welche die umgebende k. Luft durch Zug dem App. zuführt. Die obere Kammer endlich dient zum Filtrieren und Abkühlen der bereits sterilisierten Luft. 100 cbm Luft werden mit Hilfe eines Stromes von 10 Amp. und 110 Volt durch diesen App., der durch 3 Figg. im Text erläutert wird, innerhalb 3 Stdn. sterilisiert. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 625—29. November 1908. Paris. École sup. de Pharm.)
DÜSTERBEHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. Wald, Sind die stöchiometrischen Gesetze ohne Atomhypothese verständlich? (Vergl. Chem.-Ztg. 32. 767; C. 1908. II. 1003; Ztschr. f. physik. Ch. 63. 307; C. 1908. II. 1314.) Dasselbst weitere Literatur. Der Streit WALD-KUHN wird rekapituliert. So groß die experimentelle Gewissenhaftigkeit der Chemiker geworden ist, so unüberlegt ist oft die Behandlung theoretischer Fragen. Die in der Atomhypothese „resumierten“ Tatsachen bilden kein untrennbares Ganze, sondern sind

stets in eine Reihe einzelner Gesetze zerlegt worden. Bei jeder Deduktion wird das zu beweisende in irgend einer Form als Voraussetzung in die Beweisführung eingeführt. Bei den elementaren chemischen Tatsachen kann man aus einem kleinen Teil der Erfahrungen, die man gar nicht als stöchiometrisch zu bezeichnen gewohnt war, die minder naheliegenden ableiten. Die bekannten Tatsachen, aus denen der Vf. seine Deduktionen hergeleitet hat, werden nochmals zusammengestellt u. die Schlüsse kurz wiederholt. Stützt man die stöchiometrischen Gesetze, wie bisher, hauptsächlich auf quantitative Analysen, so ist ihre Genauigkeit nur so weit verbürgt, als die der Analysen; auf qualitative Wahrnehmungen gestützt, sind die Gesetze weitaus sicherer. Die quantitative Analyse hat nur noch die Werte der Zahlenkonstanten zu bestimmen, über die der Vf. nach seinen qualitativen Überlegungen selbstverständlich nichts ausgesagt hat. Den Beweis, daß die stöchiometrischen Gesetze auch ohne Atomtheorie verständlich sind, hat der Vf. geliefert. Neue Überlegungen zeigen dem Vf., daß die einfachen und multiplen Proportionen schon darum gelten müssen, weil wir ohne Mathematik Elemente aufzufinden vermochten. Die *Atomhypothese* hat sich in der Tat mit allen bisher gefundenen Tatsachen in Einklang bringen lassen; es gibt aber Probleme, die sie nicht bewältigen kann.

Die vieldiskutierten Größen λ fallen in allen richtig behandelten Fällen mit den *Valenzen* zusammen. Die einzige, wirklich wissenschaftliche Bedeutung der Valenzen ist die rein arithmetische der λ -Größen des Vfs. Keiner der dem Vf. gemachten Einwände ist sachlich berechtigt. (Chem.-Ztg. 32. 1249—50. 23/12. 1276—79. 30/12. 1908. Prag.)

W. A. ROTH-Greifswald.

P. von Weimarn, *Der krystallinisch-flüssige Zustand, als allgemeine Eigenschaft der Materie.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. Phys. Teil. 329—333. — C. 1908. II. 1910.)

V. ZAWIDZKI.

O. Lehmann, *Bemerkungen zu Fr. Reinitzers Mitteilung über die Geschichte der flüssigen Krystalle.* (Vgl. REINITZER Ann. der Physik [4] 27. 213; LEHMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3774; C. 1908. II. 1482. 1911.) Vf. nimmt das Verdienst der Entdeckung der fl. Krystalle, die am Jodsilber lange vor REINITZERS Entdeckung erfolgte, für sich in Anspruch. (Ann. der Physik. [4] 27. 1099—1102. 15/12. [21/11.] 1908. Karlsruhe.)

JOST.

Basil W. Clack, *Über den Diffusionskoeffizienten.* Der Vf. bezeichnet die von ihm zur Best. des Diffusionskoeffizienten von Salzen in Lsgg. benutzte Methode als eine *Gravitationsmethode*, da sie auf einer Wägung beruht. Eine mit der Lsg. gefüllte Kugel steht durch ein Rohr mit einem großen Volumen W. in Verbindung. Wenn aus dem Rohr Salz herausdiffundiert, und dafür W. eintritt, so ändert sich das Gewicht der Kugel, und die diffundierte Menge Salz kann durch Best. dieser Gewichts-differenz berechnet werden. Die Kugel war an einer empfindlichen Wage aufgehängt und befand sich in einem großen, auf 0° gehaltenen Wasserbehälter. Vor dem Beginn des Vers. wurde die andere Wagschale mit weniger Gewichten belastet als dem Gleichgewicht entsprach. Der Zeitpunkt, an dem sich Gleichgewicht einstellte, wurde automatisch registriert. Auf diese Weise ergab sich der Diffusionskoeffizient für *Kaliumchlorid* in 10% ig. Lsg. bei 0° zu $0,844 \cdot 10^{-5}$ cm/sec. in 5% ig. Lsg. zu $0,870 \cdot 10^{-5}$, für *Kaliumnitrat* entsprechend im Mittel zu $0,972 \cdot 10^{-5}$ und $0,955 \cdot 10^{-5}$. (Philos. Magazine [6] 16. 863—79. Dez. 1908. Birkbeck College.)

SACKUR.

W. J. Tschagowetz, *Über die erregende Wirkung des elektrischen Stromes auf das lebende Gewebe vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus betrachtet.* I. Die

Ursache der erregenden Wrkg. des elektrischen Stromes kann man ebenso gut in der Anhäufung der Ionen an den Elektroden suchen als in der dabei hervorgerufenen Konzentrationsänderung; letzteres tut NERNST (vergl. z. B. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 122. 275; C. 1908. II. 4). Die Vorgänge bei der Elektrolyse, wie Polarisierung oder kondensatorische Ladung der Elektroden mit Ionen werden ausführlich besprochen. Der im Körper bei der Elektrolyse stattfindende Vorgang unterscheidet sich von der Elektrolyse einer gewöhnlichen Lsg. wesentlich nur dadurch, daß statt der Oberfläche der Elektrode die Oberfläche der halbdurchlässigen Membran, die das halbflüssige Protoplasma einhüllt, als kondensierende Fläche für die Absonderung der Ionen dient. Die *elektrophysiologischen Grundgesetze* werden zusammengestellt. Nicht die durch die Ionenabscheidung hervorgerufenen sekundären Rkk. (B. von S. oder von Alkali) wirken physiologisch, sondern direkt zwischen Ionen und Protoplasma tritt eine Wechselwrkg. ein. Daß der Strom, namentlich an der Kathode erregend wirkt, ist bei der enormen katalytischen Fähigkeit der H⁺-Ionen nicht wunderbar. Bei der Öffnung entstehen die wirksamen Ionen, infolge des Polarisationsstromes, aus der Anode. Die Annahme, daß die kondensatorische Ansammlung der positiven freien Ionen, besonders der H⁺-Ionen, die Erregung verursachen, steht mit der Annahme eines Polarisationsstromes im *Nerven* oder *Muskel* besser im Einklang als die Hypothese über die chemische Wrkg. der Elektrolysenprod. Wie die Hypothese des Vfs. das Wesen des Polargesetzes der Erregung leicht erklärt, so erklärt sie auch die scheinbaren Ausnahmen, z. B. das Verhalten der Amöben, bei deren Reizung die Elektroden die Zelle nicht berühren, sondern durch das W. hindurchwirken. Auch das DU BOIS-REYMONDSche Grundgesetz erklärt sich leicht vom Standpunkte des Vfs. aus. Die weitere Entwicklung der Theorie gibt den Schlüssel zur Erklärung der komplizierten Erscheinungen, die von WEDENSKI, HOFFMANN und anderen untersucht und als *Hemmung* durch ein ungenügendes Intervall bei *Reizung* durch einen intermittierenden Strom bezeichnet worden sind. Die Auseinandersetzungen über die kondensatorischen Eigenschaften der Muskelelemente sind nicht kurz wiederzugeben.

Die Theorie des Vfs. von der Anhäufung der freien Ionen gibt die Verss. auch quantitativ wieder. Die Entladung eines Kondensators durch den Körper vollzieht sich anders als durch einen Draht vom gleichen Widerstand, was frühere Autoren nicht genügend beachtet haben. Das Gewebe wirkt vielmehr wie ein zweiter Kondensator. Das wird durch eine mechanische Analogie ausführlich erklärt. Die früher meist empirisch aufgestellten Formeln werden diskutiert und ähnliche auf Grund der Ansichten des Vfs. abgeleitet. In einem mathematisch-physikalischen Anhang werden Formeln für die bei der Entladung von Kondensatoren unter verschiedenen Umständen eintretenden Erscheinungen abgeleitet. In der Zusammenfassung wird ein kurzer und klarer Überblick über die Theorie des Vfs. und ihre Folgerungen gegeben; auf sie seien Interessenten besonders hingewiesen. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 125. 401—66. 29/11. 1908. St. Petersburg.) W. A. ROTH-Greifsw.

Hans Georg Möller, *Elektrolytische Vorgänge an der Elektrodenoberfläche. Überspannung und Elektrocapillarität*. Die bereits früher angedeuteten Beziehungen zwischen der Überspannung und der Capillarschicht, die sich bei Gasentladung zwischen Elektrode u. Lsg. ausbildet, werden eingehend erörtert (Ann. der Physik [4] 25. 725; C. 1908. I. 1597). Da die Überspannung eine irreversible Erscheinung ist, und die Ionenentladung selbst sehr rasch verläuft, so muß der Wasserstoff, ehe er in Bläschenform an der Elektrode entweicht, einen Zwischenzustand durchlaufen. Die Durchprüfung der verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten zeigt, daß sich an der Elektrode eine wasserstoffreiche Capillarschicht von etwa 10^{-7} cm Dicke bildet, und daß die mit dem explosionsartigen Einsturz dieser Schicht verbundene Energie-

änderung der Überspannung entspricht. Daraus folgt, daß die Überspannung wächst, wenn die spezifischen Molekularkräfte des Elektrolyten vergrößert u. die der Elektrode verringert werden. Die mathematische Formulierung des Problems nach den Theorien von VAN DER WAALS u. BAKKER kann im Referat nicht wiedergegeben werden.

Die wesentlichsten experimentellen Ergebnisse, welche die Richtigkeit der Theorie bestätigen, sind bereits in der ersten Abhandlung mitgeteilt worden. Nachzutragen ist, daß die Veränderung der Capillarspannung mit Hilfe der Randwinkelmethode bei einer größeren Anzahl von Metallen geprüft wurde. Die Maxima liegen stets bei demselben Potential, dem absoluten Nullpunkt, vorausgesetzt, daß der Elektrolyt Ionen des Elektrodenmetalles in größerer Konzentration enthält. Mit zunehmender Komplexität der Lag. verschiebt sich das Maximum nach kleineren Polarisierungen hin, u. zwar um so mehr, je größer die Molekularkräfte des Metalles sind. Dadurch ist die Brauchbarkeit der Tropfelektrode zur absoluten Potentialmessung erwiesen, und ebenso die Gültigkeit der NERNSTschen Theorie, die die treibende EMK. an die Grenze Elektrode/Elektrolyt setzt. (Ann. der Physik [4] 27. 665—711. 27/11. [7/9.]; Ztschr. f. physik. Ch. 65. 226—54. 15/12. 1908. Charlottenburg. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Emil Podszus, *Thermoelektrische Kräfte in Elektrolyten*. Die Arbeit prüft in Fortsetzung von Verss. DUANES (Ann. der Physik [3] 65. 375) die NERNSTsche Theorie über das Auftreten von thermoelektrischen Kräften an der Berührungsstelle von Elektrolytlösungen. Auf die Versuchsanordnung kann im Referat nicht näher eingegangen werden. Als Elektroden dienten bei den meisten Versuchen unpolarisierbare, gleiche Quecksilberelektroden, als Lsgg. solche der Halogenide u. Sulfate von Alkalien, Erdalkalien und einiger Schwermetalle. Die Potentialdifferenz zwischen den verschieden temperierten „Lötstellen“ erwies sich als abhängig von der chemischen Beschaffenheit der gelösten Stoffe. Säuren und Basen geben fast gleich große, aber entgegengesetzt gerichtete Kräfte, wenn sie mit Neutralsalzen kombiniert werden. Bei gleicher S. ordnen sich die Kräfte nach der Natur des Kations in einer Reihe, die dem periodischen System entspricht. Bei ein u. demselben Salzpaar ist die Thermokraft ungefähr der Temperaturdifferenz proportional, und zwar fließt im kurz geschlossenen Element der Strom von der kälteren zur wärmeren Stelle. Die Resultate stehen qualitativ mit der NERNSTschen Theorie im Einklang, eine quantitative Berechnung der Konstanten wird durch das Eintreten des Soretphänomens verhindert. (Ann. der Physik [4] 27. 859—89. 27/11. [27/6.] 1908. Lab. der Oberrealschule. Rixdorf.) SACKUR.

E. Rothé, *Einfluß des Druckes auf die Ionisationsphänomene: Stromkurven und Kurven bei konstantem Feld*. Für sehr schwache Felder ist die Intensität um so kleiner, je größer der Druck ist. Für eine bestimmte Feldstärke besteht ein Druckwert, für den die Stromintensität ein Maximum ist. Für schwache Felder ist das Maximum unterhalb 5 Atm. erreicht. Für über 80 Volt hinausgehende Potentialdifferenzen besitzen die Kurven bei konstantem Feld einen bis 5 Atm. steigenden Teil. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1279—81. [14/12.* 1908.]) LÖB.

P. Pascal, *Bemerkung zu den magnetischen Eigenschaften der einfachen Körper*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 742; C. 1908. II. 1913.) Betrachtet man die atomistische magnetische Empfindlichkeit eines Körpers X_a als das Prod. aus der spezifischen Empfindlichkeit X , u. dem At.-Gew. a , so kann man diesem Wert eine analoge Rolle zuerteilen, wie der Atomwärme, und für die diamagnetischen Elemente folgende Regel aufstellen: Die atomistische magnetische Empfindlichkeit

ist eine exponentielle Funktion des At.-Gew. für diamagnetische Verbb. von derselben Valenz und analogen chemischen Eigenschaften. Es ergibt sich hieraus die Gleichung: $\log. X_a = \alpha + \beta a$, in der α u. β zwei Konstanten sind, welche nur von der Valenz abhängen; α schwankt nur wenig, während β regelmäßig mit der Valenz zunimmt. — Zum Beweise der Richtigkeit dieses Gesetzes dienten dem Vf. die Werte von CURIE, diejenigen von KÖNIGSBERGER und ST. MEYER und die von ihm für Cl, Br u. P ermittelten Zahlen $-5,90 \cdot 10^{-7}$, $-3,99 \cdot 10^{-7}$ u. $-8,84 \cdot 10^{-7}$. — Das Gesetz ist nicht an einen bestimmten physikalischen Zustand gebunden, scheint aber bei gel. Metalloiden nicht zuzutreffen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1290—92. [14/12.* 1908].)

DÜSTERBEHN.

Victor Quittner, *Über die magnetischen Eigenschaften des kristallisierten Magnetits*. Wenn der Magnetit auch im kubischen System kristallisiert, so ist sein magnetisches Verhalten doch gar nicht das eines isotropen Körpers. Seine Magnetisierung ist nach verschiedenen Richtungen verschieden, wie schon frühere Arbeiten gezeigt haben. Er ähnelt den „anormalen Kristallen“. Es ist schwer, große und homogene Kristalle zu finden. Die ausführliche Beschreibung der Methoden und Instrumente muß im Original eingesehen werden. Die magnetische Symmetrie des Magnetits ist höchstens die des rhombischen Systems. Eine vollkommene Klärung der sehr komplizierten Verhältnisse führen die Verss. des Vfs. nicht herbei. Die Magnetitkristalle, welche die magnetische Nachwirkung zeigen, ähneln dem anomalen *Pyrrhotin*, der variable Hysteresis besitzt. Ganz normale Pyrrhotine existieren nicht.

Der Vf. betrachtet die Arbeit, welche zur Magnetisierung des Magnetits aufgewendet werden muß. Doch ist ein Eingehen in die mathematischen Einzelheiten unmöglich. Bei der gleichen Feldstärke ist das Potential in der Richtung der Achse und der Diagonalen in berechenbarer Weise verschieden. Diese Tatsache erlaubt Rückschlüsse auf die Struktur der Magnetitkristalle. Sie bestehen aus magnetischer und unmagnetischer Substanz, die zueinander regelmäßig, etwa wie ein Gitterwerk, angeordnet sind. Die magnetisierbaren Teilchen werden schon durch die kleinsten Feldstärken in einer bestimmten Richtung bis zur Sättigung magnetisiert (WEISSsche Theorie, gültig für alle ferromagnetischen Körper). Der Unterschied zwischen der Symmetrie des Magnetits und des kubischen Systems wechselt zwar von Punkt zu Punkt, ist aber eine charakteristische Eigenschaft des Minerals, nicht des Kristallindividuums. Das gleiche gilt für die Symmetrie des Pyrrhotins und des hexagonalen Systems. Die Elementarkristalle des Magnetits sind kubisch; sie sind aber in besonderer Weise in dem großen Kristall angeordnet, so daß die Symmetrie des Gesamtkristalls nicht mehr der kubischen entspricht. (3 magnetische Hauptrichtungen, den Würfelflächen entsprechend; 4 Spaltrichtungen, den Oktaederflächen entsprechend, in denen unmagnetische Substanz in verschiedener Dicke eingelagert ist.) Ein idealer Magnetitkristall ohne diese Bruchlinien u. Einlagerungen würde schon in den schwächsten Feldern bis zur Sättigung magnetisiert werden. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 26. 358—93. [15/10.]. 455 bis 501. [15/11.]. 585—608. [15/12.]. 1908.)

W. A. ROHM-Greifswald.

Clarence A. Skinner und A. Q. Tool, *Eine Untersuchung der optischen Eigenschaften von Filmen magnetischer Metalle*. Es sollten die Beziehungen zwischen dem magnetischen Drehungsvermögen, der Elliptizität, die in geradlinig polarisiertem Lichte erzeugt wird, dem Brechungs- u. Extinktionskoeffizienten bei dünnen Schichten magnetischer Metalle, d. h. Eisen, Nickel und Kobalt untersucht werden. Auf die Einzelheiten der Methode und der Resultate kann nicht eingegangen werden. Es ergab sich, daß die optischen Eigenschaften der Films von ihrer Herst. stark ab-

hängig sind, da sich die kathodisch zerstäubten Metallfilme ganz anders verhalten wie die elektrolytisch niedergeschlagenen. (Philos. Magazine [6] 16. 833—62. Dez. 1908. The Brace Lab. of Physics University of Nebraska, Lincoln.) SACKUR.

Sam Saeland, *Nachricht über die sogenannte Metallstrahlung*. Die Ergebnisse des Vf. (Ann. der Physik. [4] 26. 899; C. 1908. II. 1229) stehen mit den Resultaten von DONY (Bull. Soc. Chim. Belgique 22. 224; C. 1908. II. 569) in voller Übereinstimmung. (Ann. der Physik [4] 27. 903—4. 26/11. [26/10.] 1908.) SACKUR.

H. Guilleminot, *Filtration der X-Strahlen durch Aluminium*. Der Vf. untersucht den Zusammenhang zwischen der Dicke der Aluminiumfilter und der Intensität der austretenden Röntgenstrahlen und gibt Kurven, welche diese Beziehungen erkennen lassen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1425—28. [21/12.* 1908.]) BUGGE.

Herbert E. Ives, *Eine Experimentaluntersuchung über die Lippmannsche Farbenphotographie*. Der Vf. hat eine Reihe von Verss. angestellt, die die theoretischen Grundlagen der LIPPMANNschen Farbenphotographie und ihre praktische Verwendbarkeit prüfen sollen. Aus den Ergebnissen ist hervorzuheben, daß die Reinheit des reflektierten, monochromatischen Lichtes mit Abnahme des Bromsilbergehaltes wächst. Die stehenden Wellen bilden sich durch die ganze Dicke der Schicht aus. Zur Darst. von Mischfarben eignet sich Entw. mit Hydrochinon und nachheriges Bleichen. Die Farben natürlicher Objekte werden von grobkörnigen Emulsionen besser wiedergegeben, als von feinkörnigen, die ihrerseits zur Abbildung reiner Farben geeigneter sind. An Stelle des Quecksilberspiegels kann man auch eine reflektierende Silberschicht benutzen. Die LIPPMANNsche Schicht ist infolge ihrer Fähigkeit, reine Farben wiederzugeben, für die Verwendung der Dreifarbenphotographie sehr geeignet. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 6. 373—404. Nov. 1908.) SACKUR.

H. Greinacher, *Radioaktivität*. Vortrag über die Fortschritte auf diesem Gebiete von Anfang 1906 bis Mitte 1908, gehalten vor der schweizerischen naturforsch. Gesellschaft. (Chem.-Ztg. 32. 1261—62. 26/12. 1908. Zürich.) BUGGE.

W. H. Bragg und J. P. V. Madsen, *Eine Experimentaluntersuchung über die Natur der γ -Strahlen*. (Vergl. Chem. News 97. 162; C. 1908. I. 1760.) Die Vff. stellen einige weitere Verss. an u. diskutieren die Beobachtungen anderer Forscher, mit dem Ergebnis, daß die γ -Strahlen nicht aus Ätherwellen bestehen, sondern aus materiellen, neutralen Partikeln. (Philos. Magazine [6] 16. 918—39. Dezbr. 1908.) SACKUR.

T. H. Laby und G. W. C. Kaye, *Gasionisation und Druck*. Man müßte annehmen, daß bei der Einw. von γ -Strahlen auf ein konstantes Gasvolumen eine Sekundärstrahlung entsteht, die dem Druck proportional ist. Die hierdurch hervorgerufene Ionisation müßte ebenfalls dem Druck proportional sein, so daß die gesamte Ionisation dem Quadrate des Gasdruckes proportional ist. Da frühere Versuche diese Folgerung nicht zu bestätigen scheinen (PEBBIN, C. r. d. l'Acad. des sciences 123. 878) wurden neue Versuche bei Drucken von 1—17 Atmosphären ausgeführt. Als Strahlenquellen dienten γ -Strahlen des Radiums, die in eine Ionisationskammer aus Aluminium fielen. Es ergab sich in Wasserstoff ungefähr Proportionalität zwischen Gasdruck u. Sättigungsstrom. In Luft wächst die Ionisation etwas weniger rasch als der Druck, und in Kohlensäure ist die Krümmung dieser Kurve noch größer. Bei gleicher Strahlung u. gleichem Druck wächst die Sättigungsstromstärke bei allen untersuchten Drucken in der Reihenfolge Wasserstoff, Luft, Kohlensäure.

Man kann aus diesen Resultaten schließen, daß die *Ionisation durch die γ -Strahlen* selbst mit dem Druck proportional wächst, und daß das gleiche für die *sekundären β -Strahlen* gilt, die an den Al-Elektroden erzeugt werden. Die im Gas selbst erzeugte Sekundärstrahlung, die proportional mit dem Quadrate des Druckes steigen müßte, scheint nur einen geringen Anteil an der Gesamtionisation zu besitzen. Die sekundären β -Strahlen erzeugen eine tertiäre, weiche β -Strahlung, die schon bei geringen Drucken vollständig absorbiert wird und daher weniger rasch wächst als der Gasdruck. (Philos. Magazine [6] 16. 879—89. Dezember 1908. Cavendish. Lab. Cambridge.) SACKUR.

H. Gerdien und R. Holm, *Das Spektrum der Kanalstrahlen in Helium*. Das Spektrum der Kanalstrahlen in einer mit Helium gefüllten GOLDSTEIN'schen Röhre wurde durch ein schräg angebrachtes seitliches Rohr mit Quarzverschluß beobachtet. Der Dopplereffekt konnte nur bei den drei Linien 4471,6, 4026,3 u. 3888,8 gefunden werden. Im Gegensatz zu Wasserstoff wird die Verschiebung erst bei sehr hohen Spannungen merklich. Die spezifische Ladung des Linienträgers scheint bei allen 3 Linien die gleiche zu sein, die Massen schwanken jedoch zwischen dem 20—35-fachen Betrage der Masse eines Wasserstoffatoms, so daß die Existenz von Heliumkonglomeraten wahrscheinlich gemacht werden könne. Möglicherweise tritt jedoch beim Durchtritt der Kanalstrahlen durch die Kathode ein Geschwindigkeitsverlust ein, so daß die der Rechnung zugrunde gelegten Annahmen ungenau werden. (Ann. der Physik [4] 27. 844—58. 26/11. [14/9.] 1908. Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

R. W. Wood, *Über eine direkte Methode zum Nachweis einer etwaigen Fluoreszenzabsorption*. Es ist eine viel umstrittene und bisher noch nicht gelöste Frage, ob sich das *Absorptionsvermögen* eines fluoreszierenden Stoffes während der Fluoreszenz ändert. Der Vf. gibt eine direkte Methode an, die diese Änderung zu beobachten gestatten müßte; ihre Beschreibung ist ohne die der Abhandlung beigegebene Figur kaum möglich. Der erwartete Effekt trat niemals ein, d. h. das Absorptionsvermögen der verwendeten fluoreszierenden Lsg. wird während der Fluoreszenz nicht verändert. (Philos. Magazine [6] 16. 940—44. Dez. 1908.) SACKUR.

Jean Becquerel, *Über das Drehungsvermögen bei tiefen Temperaturen und den Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Drehung der Polarisationsenebene in Zinnoberkrystallen*. Mehrere optisch-aktive Verbb. absorbieren in Lsg. zwei Zirkularschwingungen von entgegengesetztem Sinn in ungleicher Weise. In den Absorptionsbanden ist das Gesetz der Drehungsdispersion modifiziert. Dieser Zusammenhang ist an optisch-aktiven Krystallen experimentell noch nicht festgestellt. Vf. liefert diese Unters. für den *Zinnober*. Die einzelnen Daten entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1281—84. [14/12.* 1908.]) LÖB.

W. P. Jorissen, *Hydratationswärme*. Es werden die Methoden zur Best. der Hydratationswärme beschrieben und die von den verschiedenen Forschern für eine große Anzahl von Salzen ermittelten Werte tabellarisch zusammengestellt u. kritisch besprochen. (Chemisch Weekblad 5. 875—88. 26/12. 1908. Leiden.) HENLE.

P. Pawlow, *Über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Oberflächenenergie eines festen Körpers*. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 1—35. — C. 1908. II. 1976.) V. ZAWIDZKI.

Anorganische Chemie.

Stephan Jahn, *Beiträge zur Kenntnis des Ozons. III.* (II. Ztschr. f. anorg. Ch. 48. 260; C. 1906. I. 892.) Über das Potential des Ozons. Vf. vermißt befriedigende Angaben über die freie Energie des Ozonzerfalles. Zunächst erörtert er aber die aus der Annahme sich ergebenden Konsequenzen, nach der bei der Ozonpotentialmessung Diffusionsphänome eine Rolle spielen. Er findet, daß das Geschwindigkeitsmaß des Ozonzerfalles an Pt nicht durch Diffusion bestimmt wird. Auch die Adsorptionshypothese, nach der innerhalb der Adsorptionsschicht eine Verarmung eintreten könnte, wird durch die vorliegenden Tatsachen nicht gestützt. Ferner spricht auch alles gegen eine Wrkg. eines in undefinierter kleiner Konzentration an der Elektrode vorhandenen Stoffes.

Versuchsanordnung. Eine kobaltsulfathaltige H_2SO_4 -Lsg. sollte der Einw. von Ozon bis zum Gleichgewichtszustand mit den beiden Oxydationsstufen des Kobalts unterworfen u. das Potential einer in die Lsg. getauchten Elektrode gegen eine Wasserstoffelektrode gemessen werden. Die Ozonisierung des aus KOH-Lsg. elektrolytisch entwickelten, durch H_2SO_4 getrockneten O_3 geschah zuerst durch eine Siemensröhre mittels Turbinenunterbrecher und großem Induktorium. Die Gasleitung wurde mit Paraffin gedichtet. Konzentrationsverhältnisse der Lsgg. Es wurde 3-n. H_2SO_4 benutzt, der Gehalt an Co war ca. 0,1-n. (5,9 g : l). Um das Ozon nicht vor jeder Titration des Kobaltisalztes verjagen zu müssen, bestimmte Vf. seine Löslichkeit zu 1—1,5-millinormal im l (0,048—0,064 g) für einen Partialdruck von 10%. In 0,01-n. H_2SO_4 fand man die Löslichkeit bei gleichem Druck ca. 2,2-millinormal. Die Titration erfolgte durch Titration in angesäuerter 0,5-n. KBr-Lsg. Die Versuchstemp. betrug 0—0,5°. Bei der Unters. des Verhältnisses $Co^{III} : Co^{II}$ im stationären Zustand mit wechselndem O_3 -Druck zeigte sich, daß der O_3 -Gehalt vor dem Eintritt in die Lsg. konzentrierter als dahinter war, auch wenn der stationäre Zustand erreicht war. Bei der Titration hochprozentigen Ozons in KJ-Lsgg. bei zu langsamer Durchleitung findet man ebenfalls zu wenig O_3 . Die Einstellung des stationären Zustandes ist sehr langwierig u. in 5 Tagen noch nicht erreicht. Vf. hat daher das *Kobaltisulfat* nach OBEBER (Dissertation der Universität Zürich, Basel 1903) elektrolytisch hergestellt u. das Gleichgewicht dann durch das O_3 herbeigeführt. Auch dann wurde das Gleichgewicht erst in 2 Tagen erreicht. Bei niedrigen Partialdrucken war es sehr schwer, die Ozonisierung konstant zu halten. Die Übereinstimmung der Versuchsergebnisse ist nach dem Vf. befriedigend, aber die Methode gestattet doch nur einen unteren Grenzwert des Ozonpotentials zu verwirklichen.

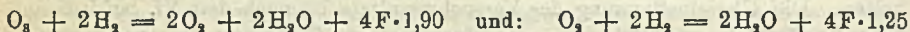
Potentialmessungen. Das Gas passierte zwei Glasgefäße, die zur Hälfte mit der Lsg. (25 ccm) gefüllt waren u. durch Glasrohre mit Glashähnen zur selben Wasserstoffelektrode führten. Im ersten Gefäße befand sich H_2SO_4 , im anderen $CoSO_4 \cdot H_2SO_4$ -Lsg. In der 3-n. H_2SO_4 erreicht die Pt-Elektrode nach 12—14 Stdn. ihren Maximalwert von 1,710—1,720, verliert aber die Spannung in einer Nacht um mehr als 0,15 Volt. In der 0,364-n. $CoSO_4$ -Lsg. sinkt das Potential sehr wenig, wenn das Ozon durch O_2 verdrängt wurde. Die weiteren Messungsergebnisse müssen im Original eingesehen werden. Die mit einer Elektrode gemessenen Potentialwerte ließen sich mit noch nicht benutzten nicht reproduzieren. Ein scharfes Maximum ist nicht vorhanden, die Höchstwerte werden erst in 2—3 Tagen erreicht. Schließlich fand Vf., daß man den hohen Wert wieder erhalten konnte, wenn die Elektrode aus der $CoSO_4$ -Lsg. herausgenommen und unabgewaschen geglüht wurde. Dann erhielt man z. B. nach 3 Stdn. ein Potential von 1,767 bei einem Verhältnis

$\text{Co}^{\text{III}}:\text{Co}^{\text{II}} = 0,60$. *Nickeloxyd* vermag das gebildete Kobaltoxyd zu vertreten, durch letzteres kann dem gegen das Pt zurückbleibenden Ir das richtige Potential aufgezwungen werden. Mit ungeglühtem Kobaltoxyd bedeckte Elektroden lassen das höhere Potential noch schneller eintreten und zeigen größere Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit, die wie sonst mit zunehmendem Potential wächst. Unter Berücksichtigung aller Beobachtungen ist anzunehmen, daß der Wert von 1,785 Volt für das Verhältnis $\text{Co}^{\text{III}}:\text{Co}^{\text{II}} = 1$ bis auf einige Millivolt der wirklichen Beladung entspricht.

Über die Anomalie des Ozonpotentials. Als Grundlage wird angenommen, daß Pt bei den hohen Potentialen mit Oxydschicht bedeckt ist, in der sich ein unbeständiges, für sich O_3 entwickelndes Platinoxid durch anodische Beladung bildet, dessen Konzentration das Potential der Pt-Elektrode bestimmt. Diese Auffassung ist ähnlich einer für Nickelsuperoxydelektroden ausgesprochenen Anschauung F. FÖRSTERS. Am Pt und Ir findet man das Potential zu tief und unabhängig von der Rührung. Es herrscht also chemische Polarisation, u. es ist die Geschwindigkeit der Nachbildung des die Edelmetalle oxydierenden Ozonderivats oder der Oxydation der Metalle zu klein, am Ir mehr als am Pt. Dies wird verständlich durch die Annahme, daß die instabilen Oxyde des Pt u. Ir verschiedene Konstitution haben, und somit scheinbar am Pt ein vierwertiges, am Ir ein zweiwertiges O_3 vortäuschen. Bei Anwendung einer oxydierten Kobaltsulfatlag. statt des O_3 wird die Oxydationsgeschwindigkeit größer sein können, werden die Potentiale dem wahren Wert näher sein, wenn auch der Einfluß der Rührung noch nicht eindeutig ist. Wird schließlich noch durch einen Sauerstoffüberträger, wie Kobaltoxyd, die Oxydationskraft des Gemisches gesteigert, so kann das Edelmetalloxyd bis zu einer dem Gleichgewicht nahen Konzentration entstehen, und das Potential sich dem für das Verhältnis $\text{Co}^{\text{III}}:\text{Co}^{\text{II}}$ berechneten Verlauf anschmiegen, wie es bis $\text{Co}^{\text{III}}:\text{Co}^{\text{II}} = 4$ der Fall ist.

Über elektrolytische Sauerstoffentwicklung. Die vermutete Beziehung zwischen dem sogenannten zweiten Wasserzersetzungspunkt (1,67 Volt) u. der Ozonbildung existiert nicht. Wahrscheinlich ist vielmehr die Ozonbildung eine Nebenreaktion des Zerfalles der durch direkte Entladung der OH -Ionen entstehenden instabilen Oxyde. Auch nach reaktionskinetischer Auffassung verbietet sich die Annahme, daß die O_3 -Entw. über das O_3 geht.

Berechnung des Stabilitätsgebietes des Ozons. Für die thermodynamische Berechnung wählt Vf. den Wert von 1,90 Volt als Mittelwert. Aus den Gleichungen:



berechnet sich pro Mol. O_3 30000 Cal. für die freie Energie des Vorganges $\text{O}_3 = 3/2 \cdot \text{O}_2$. Für denselben Vorgang bei Zimmertemp. ist nach der folgenden Arbeit bei konstantem Volumen die Änderung der Gesamtenergie 34000 Cal. Zur Berechnung des Stabilitätsgebietes dient die integrierte GIBBS-HELMHOLTZsche Gleichung, sie führt zur für niedere Temp. geltenden Gleichung:

$$\log K = \frac{7500}{T} + 0,88 \log T - 5,6.$$

Für höhere Temp. gibt sie nur eine ungefähre Skizze des Stabilitätsgebietes. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 292—336. 3/12. [2/9.] 1908. Charlottenburg. Phys. Inst. d. Techn. Hochsch.)

MEUSSER.

Stephan Jahn, *Beiträge zur Kenntnis des Ozons. IV.* Die Wärmetönung des Ozonzerfalles war noch nicht mit ausreichender Genauigkeit bekannt. Eine

Neubest. mit einer Unsicherheit von 2—3% befriedigt zunächst die Anforderungen und läßt sich durchführen. Vf. benutzte ein Verfahren, das dem von VAN DER MEULEN (Rec. trav. chim. Pays-Bas 2. 69) vorgeschlagenen im Prinzip gleich. Die Änderungen sind bedingt durch die Fortschritte der Ozonchemie und der Calorimetrie. Als Katalysator diente statt Platinschwarz der käufliche Natronkalk, der stärker ist, als der einfache Kalk, und der durch das Ozon nachweisbar nicht verändert wird. Die Gehaltsbest. geschah nach LADENBURG und QUASIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 1184; C. 1901. I. 1340) unter Vermeidung der Berührung des O_3 mit reinem W. Es zeigte sich ferner, daß die Durchleitungsgeschwindigkeit durch die KJ-Lsg. einen Einfluß hat, daß sich eine um 3—4% zu geringe Konzentration ergibt, wenn die Stromstärke 2 Amp. beträgt, sie aber richtig wird, wenn die Stromstärke 3 Amp. erreicht. Das KJ-Verf. wird unter Beachtung aller Kautelen eine Genauigkeit von 1% ergeben.

Die Versuchsanordnungen sind im Original durch Figuren verdeutlicht. Das Ozon wurde nach FISCHER und MASSENEZ (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 202; C. 1907. I. 607) hergestellt, durch H_2SO_4 getrocknet und konnte, mit O_3 gemischt, dem Calorimeter oder dem mit KJ gefüllten Absorptionsgefäß zugeführt werden. Das Calorimeter bestand aus einem WEINHOLD-DEWARschen Gefäß als Hülle, das bis zur Hälfte mit W. gefüllt war. In diese führte ein am unteren Ende zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr von 4 mm Durchmesser, das in ein spiralgewundenes Kupferrohr mündet. Die Desozonisation vollzog sich durch Natronkalk unmittelbar vor Eintritt des Gases in das Kupferrohr. Die Eichung des Thermometers u. des App. geschah elektrisch. Der Ozonzerfall lieferte namentlich mit 3 Amp. eine ausgezeichnete Versuchsreihe mit nur 0,5% Abweichung vom Mittelwert. Als Resultat ergibt sich 34100 Calorien pro Grammmolekül. Die Sicherheit des Wertes schätzt Vf. auf $\pm 2\%$. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 337—57. 3/12. [2/9.] 1908. Charlottenburg. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.) MEUSSER.

E. Paternò und A. Mazzucchelli, *Über die Emissionsspektren einiger Elemente bei hoher Temperatur*. Die Vff. haben (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 465; C. 1907. II. 11) beobachtet, daß Schwefeldampf beim Erwärmen in einem Quarzrohr auf 1500° blau leuchtet, u. wiederholen den Vers. unter einwandfreieren Bedingungen mit dem Ergebnis, daß es sich nicht um eine Lichterscheinung, die eine Oxydation begleitet, handelt. Das Licht ist fast kontinuierlich. Die kontinuierliche Emission hängt nach der Ansicht der Vff. mit der großen D. des Schwefeldampfes zusammen. Die bläuliche Farbe findet sich in der Schwefel Flamme wieder und in einem mit Schwefel beschickten Geißlerrohr, das mit einem kondensatorfreien Induktorium betrieben wird. Selendämpfe senden ein rötliches, bei der Erweichungstemperatur des Quarzes ein weißgelbliches Licht aus; das Spektrum besteht aus deutlichen, nach dem Rot zu abgeschattierten Banden; ähnlich verhält es sich mit Tellurdämpfen, deren Licht grünlich ist. Quecksilberdampf leuchtet gar nicht, Phosphordampf fast gar nicht, Arsendampf schwach weißlich. Antimondampf sendet bei 1400° ein Spektrum aus, dessen Banden sich wenig von dem leuchtenden Grund abheben.

Die Möglichkeit einer reinen Thermoluminescenz von Dämpfen ist durch die Arbeiten der letzten Jahre außer Zweifel gesetzt. Da die Vff. nie Linien beobachten, schließen sie, daß entweder die *Linienpektren* keiner reinen Temperaturstrahlung entsprechen oder einer wesentlich höheren Temperatur als die Bandenspektren. Die Elemente mit hohem At.-Gew. scheinen leichter zu imitieren. Zu dem Streit FREDENHAGEN-REINGANUM bemerken die Vff. auf Grund ihrer Vers., daß die Dissoziationsvorgänge nicht zur Emission einer diskontinuierlichen Strahlung genügen, da die sehr polymeren Elemente, die die Vff. untersuchen, in den ganz

ungleichmäßig erhitzten Quarzröhren fast kontinuierliche Spektren liefern, in denen die Banden nur sehr wenig ausgeprägt sind. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 428—32. 8/11.* 1908.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Olivari, *Untersuchungen über das System: Schwefel-Jod*. I. Eine Reihe von Schwefeljodiden ist in der Literatur beschrieben: S_8J_2 , S_2J_2 , SJ_2 u. SJ_3 . Doch fällt der F. von S_8J_2 u. von S_2J_2 mit dem eutektischen Punkt des binären Gemisches (66°) zusammen! Auch die andern Verb. sind unsicher (mechanische Gemische?, Legierungen?) Die Schmelzkurve hat keinen Anhalt gegeben; aber die Erhaltungskurve („thermische Analyse“) ist noch nicht bestimmt worden; sie muß Aufschlüsse geben, wenn die beiden Komponenten teilweise isomorph sind oder Verb. geben, die unterhalb ihres F. dissoziieren. — Auch die *Schmelzpunktskurve* bestimmt der Vf. nochmals und findet sie ebenso wie frühere Forscher; der eutektische Punkt liegt bei 65,7° u. 80,8 Atomprozenten Schwefel. Die beiden F.F. von S_8J_2 u. S_2J_2 haben also keine Realität. Mit *Jod* als Lösungsmittel (F. = 113,9°, $k = 253,5$) erhält man in verd. Lsgg. ein gut konstantes *Molekulargewicht von Schwefel* = 256 = S_8 . Es tritt *keine* Andeutung von *Isomorphie* auf. Die *spezi-fischen Volumina von Jod-Schwefel-Gemischen* sind bei 24° eine streng lineare Funktion der Zus., ohne Andeutung eines Knickes, der auf die Existenz einer Verb. hinweisen würde.

Da sich direkt keine J-S-Verb. bilden, untersucht der Vf. ternäre Gemische, in der Weise, daß bei konstanter Temperatur geprüft wird, wie die Löslichkeit des einen Körpers in einem Lösungsmittel durch Zusatz des anderen verändert wird. Wenn die Reaktion $4J_2 + S_8 \rightleftharpoons 4S_2J_2$ eintritt, müßte $C_1 \cdot C_2$ konstant sein. Als Lösungsmittel wird ein Gemisch von Chlf. und Schwefelkohlenstoff (3 : 1) benutzt. Da die Löslichkeit des Jodes selbst durch großen Schwefelzusatz (bis zur Sättigung) nicht geändert wird, müssen die beim Auskrystallisieren entstehenden festen Phasen einfache mechanische Gemische von Schwefel und Jod sein. Auch kryoskopische Bestat. in Äthylbromid zeigen, daß am kryohydratischen Punkt die Zus. des Gelösten die gleiche ist, ob man von gesättigten Jod- oder gesättigten Schwefellsgg. ausgeht. Es krystallisiert also keine Verb. aus. Auch bei der fraktionierten Behandlung von wss. Lsgg. von $KJ_2 + KCl$ mit Schwefelwasserstoff enthalten die rötlichen Sedimente keine Verb., sondern nur Gemische von S + J.

EPHRAIM (Ztschr. f. anorg. Ch. 58. 338; C. 1908. II. 755) hat aus den Resultaten der thermischen Analyse ebenfalls geschlossen, daß sich keine Verb. zwischen J u. S bilden, nur daß das Jod 7—8% Schwefel aufnehmen und Mischkrystalle bilden kann, während nach dem Befund des Vfs. auch ein partieller Isomorphismus ausgeschlossen ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 512—21. 8/11.* 1908. Parma. Inst. f. allgem. Chem. a. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Amé Pictet und Georges Karl, *Über einige gemischte Anhydride der Schwefelsäure*. Es ist eine Anzahl von Verb. bekannt, die durch Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit anderen Mineralsäureanhydriden entstehen. Bei den Verss. der Vff., in dieser Beziehung noch nicht geprüfte Mineralsäureanhydride zu verwenden, waren die Ergebnisse negativ bei Schwefligsäure-, Kohlensäure- und Kieselsäureanhydrid, während sich Salpetersäure-, Salpetrigsäure-, Borsäure- und Chromsäureanhydrid direkt mit SO_2 vereinigten zu neuen gemischten Anhydriden.

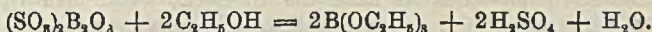
Schwefelsäureanhydrid und Salpetersäureanhydrid. Über das bei dieser Rk. als Hauptprod. ($\frac{1}{3}$) entstehende *Nitryltetrasulfat*, $(SO_2)_4N_2O_5 = NO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot SO_2 \cdot O \cdot NO_2$, wurde schon kurz nach C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 238; C. 1907. II. 1050 berichtet. Zu seiner Darst. wurden 17 g SO_2 in 5,4 g frisch dargestelltes N_2O_5 destilliert und das entstehende Prod. durch Weg-

destillieren von SO_2 gereinigt. Oder beide Körper wurden in CCl_4 -Lsg. zusammengebracht. Letztere Methode ist rascher und gestattet, den Überschuß an SO_2 leicht in CCl_4 -Lsg. abzufiltrieren, die Ausbeute ist jedoch geringer, da sich teilweise Hydratation durch die Luftfeuchtigkeit nicht umgehen läßt. Zur Analyse wurde das gemischte Anhydrid in W. gel. und in der Lsg. H_2SO_4 als BaSO_4 , und N nach KJELDAHL bestimmt. Als Nebenfraktion (etwa $\frac{1}{3}$) ging das

Anhydrid aus Schwefelsäure und salpetriger Säure, das *Sulfosalpetrigsäureanhydrid*, wahrscheinlich $(\text{SO}_2)_2(\text{N}_2\text{O}_5)_2$, über. Seine Entstehung ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß unter dem Einfluß der bei dieser Rk. entwickelten Wärme ein Teil des N_2O_5 zers. wird in O und N_2O_3 , welches letzteres sich dann mit SO_2 vereinigt. Der Körper entsteht tatsächlich auch aus SO_2 und N_2O_5 in CCl_4 -Lsg. u. bildet, wie Nitryltetrasulfat, weiße, verfilzte, sehr harte Nadeln vom F. 198 bis 200°; Kp.₇₃₆ 302—305°, ist sehr hygroskopisch und zieht Feuchtigkeit aus der Luft an unter Verflüssigung (aber ohne zu rauchen), l. sich in W. unter Wärmeerw. und Ausstoßung roter Dämpfe, und löst sich in Alkalien zu einem Gemisch von Sulfat, Nitrat und Nitrit.

Nach seinen physikalischen Eigenschaften (F. 217—230°; Kp. 360°) dürfte dem schon früher dargestellten *Nitrosylanhydrosulfat* nicht die einfache Formel $(\text{SO}_2)_2\text{N}_2\text{O}_3$, sondern die dreifache Formel $(\text{SO}_2)_3(\text{N}_2\text{O}_3)_3$ zukommen.

Schwefelsäureanhydrid und Borsäureanhydrid bilden 2 Verbb.: Das *Monosulfoborsäureanhydrid* oder *Borylsulfat*, $\text{SO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 = \text{SO}_2(\text{OBO})_2$, entsteht, wenn man B_2O_3 mit überschüssigem SO_2 im geschlossenen Rohr 6 Stdn. auf 115—120° erhitzt. Das *Disulfoborsäureanhydrid* oder *Boryldisulfat*, $(\text{SO}_2)_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3 = \text{OB} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{BO}$, entsteht, wenn man 6 Stdn. bis 230° erhitzt. Man vertreibt in beiden Fällen den Überschuß von SO_2 durch 4-stdg. Erhitzen des geöffneten Rohres in einem Ölbad, in welchem es bis zur Spitze eintaucht, auf 75—80°, kann die entweichenden Mengen SO_2 wägen (die letzten Reste treibt man mittels eines trocknen Luftstromes über) u. die Zus. des Prod. durch Auflösen in W. u. Best. als H_2SO_4 feststellen. Beide Verbb. bilden weiße, amorphe, leichte, lockere, zerfließliche Körper, rauchen jedoch nicht an der Luft, haben keinen F., zers. sich über 100° im offenen Gefäß, verlieren allmählich ihr gesamtes SO_2 u. sind in k. W. ll. zu einem Gemisch von Bor- und Schwefelsäure. Mit Alkoholen zers. sie sich unter bedeutender Wärmeerw. nach:



Die Rk., die nahezu quantitativ die *Borsäureester* ergibt, dürfte mit Vorteil zur Darst. der letzteren verwendbar sein. Die Vff. erhielten den *Äthylester* (Kp. gegen 118°), den *Methylester* (Kp. 65°) und den *Amylester* (Kp. 255°).

Schwefelsäureanhydrid und Chromsäureanhydrid. Die Vff. reinigten CrO_3 durch mehrmaliges Krystallisieren in H_2SO_4 , Waschen mit konz. HNO_3 , Trocknen im Vakuum und Erhitzen auf 150° zur Vertreibung der letzten Spuren HNO_3 . 4,277 g davon gaben, mit 8 g SO_2 im geschlossenen Rohr 6 Stdn. auf 75° erhitzt, eine gelbe, etwas bräunliche Masse von *Chromylsulfat*, $\text{SO}_2 \cdot \text{CrO}_3 =$

$\text{SO}_2 \cdot \left\langle \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{CrO}_2$, die etwas durchsetzt war mit grünen Punkten $[(\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3)]$, gebildet

zugleich mit O); mit W. oder Wasserdampf der Luft wird die braune M. sofort in H_2CrO_4 und H_2SO_4 zers. unter starker Wärmeerw. Erhitzt man das Gemisch auf 150°, so scheint Neigung zur B. eines Disulfochromsäureanhydrids zu bestehen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 26. 437—54. 15/11. 1908; Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 1114—26. 5/12. 1908. Lab. de chimie inorg. de l'Univ. Genève.)

BLOCH.

G. Athanasiadis, *Wirkung der Röntgenstrahlung auf den elektrischen Widerstand des Selens.* (Vgl. Ann. der Physik [4] 25. 93; C. 1908. I. 708.) Ebenso wie durch sichtbares Licht wird der Widerstand einer *Selenzelle* durch Bestrahlung mit *Röntgenstrahlen* vermindert. Eine quantitative Unters. zeigt, daß die Wrgk. ebenso wie bei Licht mit dem Quadrate des Abstandes der Strahlenquelle abnimmt. Durch Vergleich einer Röntgenröhre mit einer Lichtquelle, die gleiche Widerstandsänderung des Selens ergeben, hat man also ein Mittel, die *Intensität der Röntgenstrahlen* gewissermaßen in Kerzenstärken anzugeben. Für Licht wie für Röntgenstrahlen gilt in gleicher Weise die Gleichung $i = K(K - a)b$, wenn i die Intensität der Strahlung und K das Leitvermögen des Selens angibt. (Ann. der Physik [4] 27. 890—96. 27/11. [2/8.] 1908. Athen. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

L. Marino, *Über Strukturisomerie. Bereitung asymmetrischer Selenite.* (Gaz. chim. ital. 38. II. 545—56. — C. 1908. II. 1009.) ROTH-Cöthen.

Franz Fischer und George Ilivici, *Über die Produkte der Lichtbogen- und Funkenentladung in flüssigem Argon, bezw. Stickstoff. II. Mitteilung: Versuche mit Wasserstoff, Titan, Zinn, Blei, Antimon und Wismut.* (I. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3802; C. 1908. II. 1913.) *Spektraler Nachweis des Argons neben Stickstoff.* Um die Absorption von N_2 u. O_2 durch das Metall der Elektrode zu verhindern, verwendeten Vff. elektrodenlose Röhren mit Außenbelegungen und haben diesen zwecks Erzielung einer möglichst großen Oberfläche des äußeren Belages verschiedene Formen gegeben, die im Original abgebildet sind. Eine solche Röhre mit Argon von 0,5 mm Druck gibt das Argonspektrum; läßt man dann langsam Luft zutreten, so sind bei einem Gehalt von 3,9% Luft die roten Ar-Linien noch zu sehen; bei 5% Luft erscheint das Spektrum verwaschen, u. bei 8% nimmt man das Luftspektrum wahr. Dieselben Zahlen lassen sich feststellen, wenn man in die mit Luft gefüllte, evakuierte Röhre Ar einströmen läßt; zeigt also die Röhre das Luftspektrum, so sind mindestens 4 Vol.-% Luft im Ar enthalten. — Um für die spektralanalytische Unters. der Gase Vergleichsröhren zu haben, füllte man 3 Röhren derselben Form nach sorgfältigem Evakuieren mit Argon von 3 mm, 0,3 mm und 0,03 mm Druck. Die erste Röhre gibt das sogenannte rote Argonspektrum, die dritte das blaue, während in Röhre 2 eine Zwischenstufe zwischen beiden Spektren erscheint. (Das Ar hatte die D. 19,94, wenn man O_2 gleich 16 setzt.) Die Beobachtungen sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Stille elektrische Durchladung eines Argon-Wasserstoffgemisches bei der Temperatur der flüssigen Luft. Als Durchladungsgefäß diente ein doppelwandiges Glasgefäß in Form eines Hohlzylinders, dessen äußere und innere Mantelfläche Stanniolbelag trägt; der Hohlraum zwischen beiden Flächen enthält das Gasgemisch. Durch Einstellen in ein Gefäß mit fl. Luft wird die Kühlung bewirkt; der App. ist im Original abgebildet. — Als Vorversuch durchlud man reines Ar bei 379 mm Hg ca. 1 Std. lang, wobei eine Druckänderung nicht auftrat; die gleiche Beobachtung machte man beim Durchladen von H_2 . Alsdann wurde ein Teil des H_2 abgesaugt (550 mm Druck) und hierauf Ar zuströmen gelassen (573 mm), so daß von letzterem 4,2 Vol.-% vorhanden waren. Da bei $1\frac{1}{2}$ -stdg. Durchladung keine Druckänderung stattfand, so dürfte eine Änderung der Molekülzahl nicht eingetreten sein. — In derselben Art, wie früher (l. c.) beschrieben, ließ man zwischen Elektroden von Ti, Sn, Pb, Sb u. Bi unter fl. Ar den Strom als Funken, bezw. als Lichtbogen übergehen. Bei Ti findet durch den Lichtbogen kaum eine Zerstäubung statt; Sn lieferte in 50 Min. 75 mg schwarzes Pulver (das nicht mit konz. HNO_3 reagierte), Pb bei Funkenentladung in 30 Minuten nur Spuren eines grauweißen Pulvers, durch Lichtbogen 160 mg bläulichschwarze Substanz.

Mit Sb-, bezw. Bi-Elektroden entstanden in 40 Min. beim Arbeiten mit Lichtbogen 90, bezw. 150 mg schwarze Substanz.

Bei allen Verss. (außer mit Ti) war die Kathode auf der ganzen Oberfläche angegriffen, die Anode unverändert. Die gebildeten Pulver behandelte man wie beim Cd (l. c.) angegeben; das beim Erhitzen im Vakuum entweichende Gas erwies sich in allen Fällen als N_2 , was auf einen Nitridgehalt schließen läßt. Löst man die Substanzen in HCl, fällt mit H_2S die Metalle, kocht u. macht mit NaOH alkalisch, so erhält man mit NESSLERSchem Reagens eine Fällung. 50 mg Substanz lieferten bei Sn 1 ccm, 40 mg bei Sb ca. 0,45 ccm, 180 mg bei Bi 0,36 ccm N_2 . — Als Ursache der Nitridbildung nehmen Vf. (wie früher) an, daß allmählich Spuren von Luft in den App. eingetreten sind; die verwendeten Reagenzien, sowie die Elektrodenmetalle enthielten keine nachweisbaren Spuren von N_2 . — Mischt man die beim Glühen im Vakuum abgegebenen Gase mit der 4fachen Menge O_2 , durchfunkt über KOH bis zur Volumenkonstanz, fügt zu dem gebliebenen Gasrest (O_2) genau die doppelte Menge H_2 und bringt zur Explosion, so hinterbleibt nichts. Das abgepumpte Gas ist also reiner N_2 ohne Argon. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4449—57. 29/12. [12/12.] 1908. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

N. Parravano und A. Mieli, *Saure Phosphate*. (Gaz. chim. ital. 38. II. 535 bis 544. — C. 1908. II. 926.) ROTR-Cöthen.

H. Russell Ellis, *Die Bildung von Graphit durch Wechselwirkung zwischen Magnesiumpulver und Carbonaten*. Bei Einw. von Mg-Pulver auf die Carbonate des Ca, Sr, Ba, NH_4 , Cd und Mg, sowie bei Einw. von Mg auf CO_2 werden neben amorphem C stets beträchtliche Mengen Graphit gebildet. Vermutlich entsteht zunächst amorpher C; unter dem Einfluß der großen Hitze geht derselbe alsdann partiell in Graphit über. Wurde das Reaktionsprod. mit HCl ausgekocht und sodann mit rauchender HNO_3 und $KClO_3$ behandelt, so resultierten Huminsäure und Graphitsäure. (Chem. News 98. 309—10. 24/12. 1908.) HENLE.

Paul Rohland, *Über die Adsorptionsfähigkeit der Hydroxyde des Siliciums, Aluminiums, Eisens*. II. (I. Mitteilung: Ztschr. f. anorg. Ch. 56. 46; C. 1907. II. 2078.) Vf. hat gefunden, daß das Kohlensäureion von den in der Überschrift genannten Hydroxyden völlig adsorbiert wird. Bisher hat man es nur an den komplizierten organischen Farbstoffen u. Kolloidstoffen, wie Stärke, Eiweiß, Dextrin u. a., beobachtet. Vom Phosphorsäureion wird ein Teil ebenfalls festgehalten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 366—68. 3/12. [7/10.] 1908. Stuttgart. Inst. f. Elektrochemie und techn. Chemie d. techn. Hochschule.) MEUSSER.

R. W. Wood, *Über die Ausdehnung der Hauptserie des Natriumspektrums*. Von der Hauptserie des Natriumspektrums waren bisher nur 7 Linien bekannt. Durch Unters. des ultravioletten] Absorptionsspektrums von Natriumdampf bei starker Rotglut gelang es dem Vf., 30 Linien zu beobachten. Dies ist die *größte Linienzahl*, die bisher in einer Serie beobachtet wurde. Bei größerer Dispersion und stärkerer Absorption (in einem längeren Rohr) könnte man diese Zahl vermutlich noch vermehren. (Philos. Magazine [6] 16. 945—47. Dez. 1908.) SACKUR.

Soury, *Über die Dissoziation des Natriumdicarbonats*. Während bei der Dissoziation des $CaCO_3$ 2 Bestandteile u. 3 Phasen auftreten, sind bei der Dissoziation des $NaHCO_3$ 3 Bestandteile vorhanden. Es sind also im letzteren Falle 4 Phasen notwendig, um beständige Tensionen zu bekommen, z. B. die Dampfphase, die fl. Phase (Lsg. der vorhandenen Carbonate) und 2 feste Phasen (zwei verschiedene

Carbonate in Ggw. der gesättigten Lsg.). Die Verss. wurden mit Gemischen von NaHCO_3 und W., z. B. mit einem solchen aus 27,54 g NaHCO_3 und 5,4 g W., an- gestellt, wobei das System zunächst auf 100° erhitzt wurde. Sodann wurden diesem System wachsende Mengen von CO_2 entzogen und jedesmal die korrespondierenden Endtensionen notiert. Hierbei wurden 2 Perioden beständiger Tensionen beobachtet: die eine lag zwischen 260 und 1760, die andere zwischen 2560 und 3210 ccm ent- nommener CO_2 . Das Aufhören der beständigen Tensionen zwischen 1760 und 1960 ccm entnommener CO_2 fällt genau mit der vollständigen Umwandlung des NaHCO_3 in das Carbonat $3\text{Na}_2\text{O} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zusammen; dieses Salz bildet daher die zweite feste Phase, welche der Existenz beständiger Tensionen entspricht. Die zweite Reihe beständiger Tensionen beginnt mit der Entnahme von 2560 ccm CO_2 und entspricht wahrscheinlich der Dissoziation des eben erwähnten Carbonats in Ggw. des neutralen Monohydrats, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, welches die vierte Phase des Systems bilden wird. Diese Tension unterscheidet sich indessen zu wenig von der Dampftension der gesättigten Lsg., um eine genaue Schätzung des Partialdruckes der CO_2 vornehmen zu können. — Die gleichen Verss. wurden bei verschiedenen Temp. ausgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1296—99. [14/12.* 1908.])

DÜSTERBEHN.

E. Kohn-Abrest, *Untersuchungen über das Aluminium. Analyse des Aluminiumpulvers*. Vf. bestimmte nach den beiden früher angegebenen Methoden (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 31. 232; C. 1904. I. 1105) den Gehalt eines Aluminiumpulvers an metallischem Al und fand bei der Behandlung mit Ferrisulfat 92,51, bei der Be- handlung mit HCl 92,60%. Eine vollständige Analyse dieses Aluminiumpulvers liefert folgende Werte. Gesamt-Al: 95,930, Fe: 0,613, SiO_2 : 0,259, unl. Si: 0,418, C: 0,310, N: 0,152, Na: 0,0064, Ca: 0, Ti: Spuren, Al des in SS. unl. Anteiles: 0,024, O durch Differenz: 2,288%. Legt man der Analyse das Reduktionsvermögen des Al auf Ferrisulfat oder, was das Gleiche ist, die H-Entw. durch HCl zugrunde und berücksichtigt die Verunreinigungen, welche, wie das mit dem Al verbundene Fe und Si, die H-Menge beeinflussen, so gelangt man zu folgenden Zahlen. Metal- lisches Al: 92,499, Si: 0,418, SiO_2 : 0,259, Fe: 0,613, N: 0,152, C: 0,3100, Na: 0,0064, Al des in SS. unl. Anteiles: 0,024, Al_2O_3 , durch Differenz: 5,719%. Berechnet man andererseits das im Aluminiumpulver enthaltene Al_2O_3 aus der Menge des nicht im metallischen Zustand vorhandenen Al (3,430%) u. der aus der Differenz gefundenen O-Menge (2,288%), so findet man den Wert 5,718. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1293—96. [14/12.* 1908.])

DÜSTERBEHN.

B. Urbain und G. Jantsch, *Über den Magnetismus der seltenen Erden*. Die von St. MEYER früher zu seinen Bestat. (Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien 110; vgl. auch Monatshefte f. Chemie 29. 1017; C. 1908. II. 1984) benutzten Salze der seltenen Erden waren nicht von ihm selbst dargestellt worden u. sind anscheinend nicht völlig rein gewesen. So erteilt er dem Sm einen doppelt so starken Magne- tismus, als dem Nd zu, während spektroskopisch reines Sm einen um das 5-fache schwächeren Magnetismus als das Nd besitzt. In Wirklichkeit zeigt der Magne- tismus in der Reihe der seltenen Erden nicht ein Maximum, sondern 2 Maxima, und zwar eines in der Cer-, das zweite in der Yttergruppe. Das La, das erste Glied der Cergruppe, ist diamagnetisch, das Pr paramagnetisch, aber nicht so stark als das Nd. Ebenso ist das Eu sehr viel weniger magnetisch, als das Gd, und der Magnetismus fällt weiter vom Gd zum Tr und vom Tr zum Dy. Das Ho dürfte stark magnetisch sein, während das Er, Tm, Neoytterbium und Lutetium hinsicht- lich des Magnetisierungskoeffizienten eine absteigende Reihe bilden. Das diamagne- tische Bi schiebt sich zwischen Sm und Eu ein.

Die folgenden Magnetisierungskoeffizienten $\times 10^6$ beziehen sich auf Kobaltsulfat,

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 39,7$. Die zu den Bestst. benutzten Oxyde wurden durch Glühen der Oxalate frisch dargestellt; das Terbiumperoxyd wurde bei Rotglut im H-Strom reduziert:

	Nd	Sm	Eu	Gd	Tr	Dy
At.-Gew.	144,3	150,4	152	157,3	159,2	162,5
$\times 10^6$	33,5	6,5	33,5	161	237	290

(C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1286—88. [14/12.* 1908.]

DÜSTERBEHN.

W. Fraenkel und G. Tammann, *Über meteorisches Eisen*. Vff. diskutieren die Arbeiten von GUERTLER u. TAMMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. 45. 205; C. 1905 II. 108), OSMOND und CARTAUD (Revue de Metallurgie 1904. 69; C. r. d. l'Acad. des sciences 137. 1057; C. 1904. I. 400), BERWERTH (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 114. Abt. I. 343; C. 1908. I. 164), RINNE u. BOECKE (N. Jahrb. f. Mineral. Festband 1907. 227; C. 1908. I. 984) und teilen eigene Verss. an *Meteoreisen aus Damaraland* (mit 7,8% Ni; enthielt neben Kamazit und Taenit erhebliche Mengen Plessit) u. *Tolukaeisen* (mit 9,0% Ni; Struktur ähnlich dem von BERWERTH untersuchten) mit. Danach geht Meteoreisen oberhalb 400° in das technische Nickелеisen über, u. zwar um so schneller, je höher es erhitzt wird. Aus theoretischen Gründen muß auch die α -Form des Meteoreisens instabil sein. Daß sich das instabile Meteoreisen so lange unverändert erhält, liegt nach Vff. daran, daß das spontane Umwandlungsvermögen (die Zahl der sich in der Zeiteinheit pro Gewichtseinheit bildenden Umwandlungszentren) u. die Umwandlungsgeschwindigkeit bei niedrigeren Temp. verschwindend klein ist. — Die Temp. der magnetischen Umwandlung schwanken beim Damaraeisen erheblich (560—850°); nach dem Erhitzen war es bezüglich dieser Umwandlung dem technischen Nickелеisen ähnlich. Bei Tolukaeisen, dessen Intensität der Magnetisierbarkeit erheblich kleiner als bei technischem Nickелеisen war, zeigten die Umwandlungstemp. nicht so große Differenzen.

Verss., die meteorische Struktur künstlich zu erzeugen (Abkühlen in fl. Luft), schlugen fehl. D.²¹ von Damaraeisen 7,908, nach 1-stünd. Erhitzen auf 1300° 7,938; danach ist nicht wahrscheinlich, daß bei hohen Drucken ein Stabilitätswechsel eintreten wird. Die Orientierung der Kamazitkrystalle weist darauf hin, daß sich die Meteorstruktur bei einer Zustandsänderung unterhalb des F. des Meteoreisens aus einem anisotropen Medium gebildet hat. Eine Beobachtung von ARNOLD und MC WILLIAM (Nature 71. 32. [1904]) an Gußstahlstücken mit 0,4% C (die meteorische Struktur desselben ging beim Erhitzen auf 950° verloren) scheint für die Existenz einer nicht stabilen γ' -Modifikation des Eisens zu sprechen. Durch Impfen von Ni-Fe-Schmelzen mit Kamazit konnte jedoch keine meteorische Struktur erzielt werden. Aluminothermisch hergestellte (cf LAUTSCH u. TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 386; C. 1907. II. 1730; TREISCHKE und TAMMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. 55. 402; C. 1907. II. 1732) Legierungen zeigten keine abweichende Struktur. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 416—35. 19/12. [11/10.] 1908. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.)

GROSCHUFF.

L. Michel, *Über die Veränderungen in der Zusammensetzung der Kolloide, welche sich in einer Lösung von FeCl_3 unter den Bedingungen der Hydrolyse bilden*. In Fortsetzung der früheren Untersuchungen (S. 133) stellt Verfasser fest, daß in dem Maße, wie die Hydrolyse fortschreitet, die Menge des Kolloids sich vermehrt. Seine Zusammensetzung wechselt in unregelmäßiger Weise. Der Gehalt an Cl im Kolloid wechselt mit der Geschwindigkeit der Temperatursteigerung; er ist bei langsamem Erwärmen der FeCl_3 -Lsgg. im allgemeinen größer, geringer hingegen bei schwacher FeCl_3 -Konzentration und Erhitzung auf höhere Temperatur. Bei

Zusatz von HCl sinkt die Menge des Kolloids und ebenso der Gehalt an Cl. Die Art der Unters. ist die folgende: Durch elektrische Leitfähigkeit läßt sich der Gang der Hydrolyse verfolgen, die B. des Kolloids durch das optische Verhalten feststellen und der Gehalt an Fe u. Cl durch Analyse der durch Kolloidum filtrierten Lsgg. direkt ermitteln. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1288—90. [14/12.* 1908.])

LÖB.

Camille Matignon, *Über die Darstellung des Thoriumchlorids*. Vf. legt dar, daß das von ihm in Gemeinschaft mit BOUBION ausgearbeitete Verf. (C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 631. 760; C. 1904. I. 1056. 1191), welches auf der Verwendung von Chlor und Chlorschwefel als Chlorierungsmittel beruht, die Methode von CHAUVENET (S. 134) weit übertrifft. Reines ThCl_4 ist, wie auch CHAUVENET gefunden hat, kein sehr zerfließlicher Körper. Als Lösungswärme des ThCl_4 (1 Mol. in 2700 Mol. W.) fand Vf. bei 18° den Wert $+53,80$ Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1292—93. [14/12.* 1908.])

DÜSTERBEHN.

N. Konstantinow, *Verbindungen von Nickel und Phosphor*. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 405—15. — C. 1908. II. 1673.)

BLOCH.

Hartwig Franzen und O. von Mayer, *Über die Hydrazinate einiger Metallsalze*. Die Vf. haben die Unters. der von CURTIUS u. SCHRADER (Journ. f. prakt. Ch. N. F. 50. 311; C. 94. II. 834) und von HOFMANN und MARBURG (LIEBIGS Ann. 305. 214; C. 99. I. 975) zuerst beschriebenen Salze wieder aufgenommen, besonders in der Absicht festzustellen, ob sich nicht den Ammoniakaten entsprechende Salze mit dreiwertigem Co darstellen lassen. Das gelang nicht. Zur Darst. der Salze wurde die Kobaltsalzammoniakverb. mit einem Überschuß von 50% Hydrazinhydrat erwärmt, dann abgesaugt, gewaschen, getrocknet, oder es wurden Hydrazindoppelsulfate des Co, Ni in überschüssigem NH_3 gel. und erhitzt bis zum Verschwinden des NH_3 , oder es wurde z. B. wasserfreies CoCl_2 und Hydrazin in absol. alkoh. Lsg. zusammengebracht, oder das Salz in Ammoniak gel. und mit Hydrazinhydrat versetzt und erwärmt. Man kann auch das Metallsalz in A. lösen, mit Hydrazinhydrat fällen, mit A. und Ä. waschen oder das entwässerte Erdalkalimetallsalz in warmem Hydrazinhydrat lösen und das Hydrazinat durch A. abscheiden. Auf das analytische Verf. sei hier nur hingewiesen, ebenso auf die Zusammenstellungen der Salze in Tabellen. Vf. stellen das Diammonium mit den zweiwertigen Erdalkalimetallen in Parallele, doch verhält es sich auch vielfach wie ein einwertiges und steht zwischen Erdalkalimetallen und Erdalkalien. Bei den untersuchten Salzen werden 2NH_3 immer durch ein Hydrazin ersetzt.

Experimenteller Teil. *Nickelochloridihydrazin*, $\text{NiCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, feines, blauweißes Pulver. — *Nickelochloridtrihydrazin*, $\text{NiCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$, B. aus 12 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ mit 40 ccm 50% Hydrazinhydrat, violettrot, krystallines Pulver. — *Nickelobromidihydrazin*, $\text{NiBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, bläulichweißer Nd. — *Nickelobromidtrihydrazin*, $\text{NiBr}_2 \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)_3$, violettrot, in verd. SS. mit grüner Farbe l. krystallines Pulver. — *Nickelooxalaldihydrazin*, $\text{NiC}_2\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$. B. aus Nickeloxalat und 50% Hydrazinhydrat beim Erwärmen, blaues Krystallpulver. — *Nickelosulfattrihydrazin*, $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)_3$, schon von CURTIUS u. SCHRADER beschrieben, rotvioletter Nd. — *Nickelomitattrihydrazin*, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$, B. aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hydrazinhydrat}$ in h. Lsg. rotviolett, in W. unl., beim Erhitzen explodierendes Pulver. — *Nickelodithionattrihydrazin*, $\text{NiS}_2\text{O}_6(\text{N}_2\text{H}_4)_3$, rotvioletter Nd. — *Kobaltchloridihydrazin*, $\text{CoCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$. Aus $[\text{ClCo}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ oder $[(\text{H}_2\text{O})\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ oder $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ entsteht immer das rosenrote, in W. unl. Dihydrazin, ebenso auch aus den wasserfreien Komponenten CoCl_2 u. Hydrazin. — *Kobaltbromidihydrazin*, $\text{CoBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, violettes Krystallpulver, bisweilen braunrote Krystalle. — *Kobalt-*

oxalatdihydrazin, $\text{CoC}_2\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, B. aus 5 g Aquopentamminkobaltioxalat + $4\text{H}_2\text{O}$ und 20 ccm 50%ig. Hydrazinhydrat beim Erwärmen. Himbeerfarbenes, krystallines Pulver. — *Kobaltsulfatdihydrazin*, $\text{CoSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, B. aus Pentaminsulfat u. 40 ccm 50%ig. Hydrazinhydrat. Über H_2SO_4 getrocknet, lehmgelbes, in W. unl. Pulver, das sich in sd. W. zu grünem Pulver zers. — *Kobaltnitratdihydrazin*, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{N}_2\text{H}_4)_2$, hellgelbes, leichtes Pulver, das durch Erhitzen u. durch H_2SO_4 explodiert.

Zinkchloriddihydrazin, $\text{ZnCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, Darst. am besten aus wasserfreiem Zinkchlorid und Hydrazinhydrat in A., weißer, körniger Nd. — *Zinkbromiddihydrazin*, $\text{ZnBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, weißes, in NH_3 ll. Krystallpulver. — *Zinkjodiddihydrazin*, $\text{ZnJ}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, weißes, lockeres Pulver. — *Zinksulfatdihydrazin*, $\text{ZnSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, weißer, krystallinischer Nd. — *Zinkoxalatdihydrazin*, $\text{ZnC}_2\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, B. aus Zinkoxalat, gel. in Ammoniak und Hydrazinhydrat, weißes, krystallines Pulver. — *Zinknitratdihydrazin*, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, weißes, krystallines Pulver. — *Cadmiumchloriddihydrazin*, $\text{CdCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, schwach gelbes, in NH_3 ll. Pulver. — *Cadmiumbromiddihydrazin*, $\text{CdBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, schwach gelbes, krystallines Pulver. — *Cadmiumjodiddihydrazin*, $\text{CdJ}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, weißes, krystallines Pulver. — *Cadmiumoxalatdihydrazin*, $\text{CdC}_2\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, weißer, krystalliner Nd. — *Cadmiumcarbonatdihydrazin*, $\text{CdCO}_3(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, schwach gelbes, in k. NH_3 ll. Pulver. — *Cadmiumsulfatdihydrazin*, $\text{CdSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, weißes, krystallines Pulver. — *Cadmiumnitratdihydrazin*, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, glänzende, schwach gelbgrüne Krystalle. — *Saures Cadmiumphosphatdihydrazin*, $\text{CdHPO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, weißer, krystallinischer Nd., der bei längerer Belichtung grau färbt.

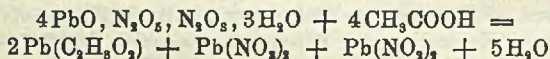
Ferrochloriddihydrazin, $\text{FeCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, schwach gelbliches, durch sd. W. zers. Pulver. — *Ferrooxalatdihydrazin*, $\text{FeC}_2\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, hellgelber, krystallinischer Nd. — *Manganochloriddihydrazin*, $\text{MnCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, weißes, beständiges Pulver. — *Mangansulfatdihydrazin*, $\text{MnSO}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, weißes, sehr zers. Krystallpulver. — *Manganonitratdihydrazin*, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, weißes, beim Erhitzen verpuffendes Pulver. — *Zinnchlorürdihydrazin*, $\text{SnCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, bräunlichweißes, in NH_3 unl. Pulver. — *Kupferoxalatdihydrazin*, $\text{CuC}_2\text{O}_4(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, violettes, in k. W. unl. Pulver. — *Silberoxalat* und *Hydrazinhydrat* liefert einen gelbbraunen, sehr zers., körnigen Nd. — *Calciumchloriddihydrazin*, $\text{CaCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, krystalliner Nd. — *Calciumbromidtrihydrazin*, $\text{CaBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$, körniger, weißer Nd. — *Calciumnitratdihydrazin*, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, farblose, harte Krystalle. — *Strontiumchloriddihydrazin*, $\text{SrCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, weißes, hygroskopisches Pulver. — *Strontiumbromiddihydrazin*, $\text{SrBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$, farblose, feine Nadeln. — *Bariumchloriddihydrazin*, $\text{BaCl}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2$, weißes, aus Nadeln bestehendes, krystallines Pulver. — *Bariumbromiddihydrazin*, $\text{BaBr}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_3$, weiße, hygroskopische, in W. ll., in A. unl. Krystallmasse. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 247–91. 13/12. [7/10.] 1908. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

R. W. Boyle, *Die Absorption der radioaktiven Emanationen durch Holzkohle*. (Mitgeteilt von H. T. Barnes.) Im Anschluß an die Arbeiten von DEWAR (Proc. Royal Soc. London 74. 122; C. 1904. II. 637), RAMSAY und RUTHERFORD hat der Vf. die Abhängigkeit der *Absorption von Radium- und Thoriumemanation durch Holzkohle* von den dabei in Betracht kommenden Faktoren untersucht. Er ließ ein Gemisch von Radiumemanation mit Luft aus dem mit einem Goldblattelektroskop in Verbindung stehenden Behälter in einen Glaskolben diffundieren, der mit einigen Gramm Cocosnußkohle beschießt war, und bestimmte den Ionisationsstrom. Es ergab sich zunächst der gleiche Wert für die Geschwindigkeit der Diffusion aus dem Behälter in das Gefäß mit Holzkohle wie für die Diffusion in freie Luft, entsprechend einer halben Zerfallsperiode von 1,0 Tag. Dana nahm dieser Wert ab, wahrscheinlich infolge der allmählich eintretenden Sättigung der obersten Schicht Kohle mit Emanation. Befindet sich die Holzkohle im Emanationsbehälter, so ist der Absorptionsbetrag größer. Alle Verss. wurden bei konstanter Temp. ausgeführt.

Für die *Thoriumemanation* muß die Versuchsanordnung wegen der kurzen Zerfallsperiode (Halbwert 54 Sekunden) dahin abgeändert werden, daß ein durch Thoriumhydroxyd gegangener Luftstrom durch den Apparat gesaugt und seine Geschwindigkeit mittels eines eingeschalteten Manometers bestimmt wird. Das Versuchsgefäß ist mit dem einen Pol einer Batterie verbunden, deren anderer Pol geerdet ist. Die Absorption durch Holzkohle ist unter diesen Bedingungen nur vollständig, wenn die Kohle völlig gesättigt mit Luft ist. Ist zwischen Th-Hydroxyd und Versuchsgefäß kein absorbierendes Material eingeschaltet, und trägt man die Werte der Ionisationsströme als Ordinaten und die entsprechenden Geschwindigkeiten des Luftstromes (in ccm pro Sekunde) als Abszissen in ein Koordinatensystem, so erhält man eine Kurve (sogenannte $i-q$ -Kurve), deren Gestalt sich aus theoretischen Betrachtungen ableiten läßt. Außer von der Geschwindigkeit des Luftstromes und vom Volumen des Versuchsgefäßes ist die Größe des Ionisationsstromes abhängig von dem Volumen des Raumes, den die Emanation zu passieren hat. Das freie Volumen zwischen Th-Hydroxyd und Behälter muß also konstant gehalten werden, wenn man die Absorptionen durch verschiedene Substanzen vergleichen will.

Bei der Absorption der Thoriumemanation hat sich herausgestellt, daß Cocosußkohle am besten, Tierkohle mittelgut und gewöhnliche Holzkohle am schlechtesten absorbiert. Ferner ist die Absorption am vollständigsten, wenn der Luftstrom langsam über die Kohle streicht, und um so größer, je größer die Oberfläche ist. Wie bei gewöhnlichen Gasen nimmt die Absorption bei steigender Temp. ab und bei abnehmender Temp. zu. (Journ. of Physical Chem. 12. 484—506. Oktober 1908.) BUGGE.

Alberto Chilesotti, *Über Verbindungen von Blei mit salpetriger Säure*. (Fortsetzung von Seite 136.) Die in der Literatur beschriebenen *Bleinitratenitrite* sind wohl zumeist Gemische. Anders verhält es sich mit dem Salze $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2$, $2\text{Pb}(\text{OH})_2$, $2\text{H}_2\text{O}$, das von PROUST, BERZELIUS, PELIGOT, GERHARDT, BROMEIS, VON LORENZ und PETERS beschrieben worden ist. Dieses Salz könnte nach dem Schema: 4PbO , N_2O_5 , $\text{N}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 4\text{PbNO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ das neutrale Bleisalz der hypothetischen S. H_2NO_3 ergeben. Vf. suchte die Existenz derartiger Ionen festzustellen, doch ergaben Verss. mit der essigsäuren Lsg. des Salzes — in k. W. ist es wl. — daß in dieser Lsg. nach der Gleichung:



statt des unveränderten basischen Salzes ein Gemisch von 2 Mol. Acetat, 1 Mol. Nitrat und 1 Mol. Nitrit vorliegt. Elektrolytische Verss. mit der essigsäuren Lsg. des Salzes in dem App. von BORELLI (Memorie della R. Accad. delle Scienze di Torino [2] 58. 48—56) bestätigten, daß (NO_2) -haltige komplexe Ionen nicht auftreten, daß also sich ein Salz wie etwa $(\text{PbNO}_2)\text{NO}_2'$ oder $[\text{Pb}(\text{NO}_2)_2\text{Pb}](\text{NO}_2)_2$ nicht bildet. Die Ionen NO_2' leiten den Strom weit besser als die Ionen NO_2 ; beide Arten von Ionen können daher nebeneinander existieren, ohne komplexe Anionen wie $[\text{NO}_2 \cdot \text{NO}_2]'$ oder $(\text{NO}_2)''$, $(\text{N}_2\text{O}_4)''$ etc. zu bilden. Unters. nach der Methode von MIOLATI (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 417; C. 1908. II. 26) ergaben, daß Bleinitrat und -nitrit zum größten Teil frei in der Lsg. vorhanden sind. In geringer Menge bildet sich wohl ein komplexes Salz, das gebildete Ion entspricht vielleicht einer der Formeln $(\text{NO}_2)''(\text{NO}_2)'''$ oder $(\text{N}_2\text{O}_4)''$ oder $(\text{N}_4\text{O}_6)''$ oder dergleichen. — Vf. bestätigt noch durch Verss. die Angabe von PELIGOT, daß die von GOMÈS und GERHARDT (C. r. d. l'Acad. des sciences 34. 187; Ztschr. f. Biologie 1852. 396) als $3\text{PbN}_2\text{O}_4$, PbN_2O_6 , $4\text{H}_2\text{O}$ beschriebene Verb. nur ein Gemenge sei. (Atti R. Accad.

dei Lincei, Roma [5] 17. II. 474—83. 8/11.* 1908. Turin. Elektrochem. Lab. des K. Polytechnikums.) ROTH-Cöthen.

Iw. Kablukow, *Über die Umsetzung zwischen Silbernitrat und den Kaliumhalogeniden in Abwesenheit des Lösungsmittels.* (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 121—29. — C. 1908. I. 105.) V. ZAWIDZKI.

N. Stepanow, *Die elektrische Leitfähigkeit der Magnesium-Blei-Legierungen.* Diejenigen Forscher wie MATTHIESSEN (1864), LE CHATELIER (1895), LIEBENOW (1897), BENEDICKS (1902), KURNAKOW-SHEMTCUSHNY (1906) u. GUERTLER (1907), die sich hauptsächlich mit der elektrischen Leitfähigkeit metallischer Legierungen beschäftigt hatten, führten ihre Messungen fast ausschließlich mit mechanischen Gemengen oder festen Lsgg. aus. Legierungen, in denen chemische Verb. zustande kommen, wurden vereinzelt von MATTHIESSEN (1863), G. WIEDEMANN (1859), HAAS (1894) und WEBER (1899) und dazu recht unvollständig untersucht. Die außerordentliche Sprödigkeit und Härte dieser Legierungen, welche eine mechanische Bearbeitung derselben erschwerte, verhinderte auch deren zweckentsprechende Formierung. — Vf. hatte ein systematisches Studium gerade dieser letzteren Legierungen unternommen, wobei mit den *Magnesium-Blei-Legierungen* angefangen wurde, die eine wohldefinierte Atomverb., Mg_3Pb , bilden. Die Schwierigkeiten der mechanischen Formierung dieser Legierungen wurden auf solche Weise umgangen, daß die fl. Schmelzen mittels einer Quecksilberluftpumpe in elektrisch vorgeheizte, innen mit Ruß bedeckte schwer schmelzbare Glasröhren eingesogen, und nach dem Erkalten der Schmelzen deren Glashülle vorsichtig zerschlagen wurde. Folgende Tabelle gibt im Auszuge die nach der Kompensationsmethode bei 25 und 100° bestimmten spezifischen Leitfähigkeitswiderstände ρ in Ohm, sowie deren Temperaturkoeffizienten:

$$\alpha = \frac{\rho_{100} - \rho_{25}}{100\rho_{25} - 25\rho_{100}}$$

Atom-% Mg	0,00	12,13	19,37	32,65	43,59	50,32	60,00	65,40
ρ 10° bei 25°	21,07	30,70	36,70	46,50	55,00	73,50	121,0	149,0
ρ 10° bei 100°	27,19	37,80	43,97	55,85	66,15	86,55	140,3	172,0
α 10°	429	335	280	284	290	253	220	220
Atom-% Mg	70,42	75,13	80,71	90,42	96,97	98,24	99,25	100,0
ρ 10° bei 25°	129,0	107,0	46,00	28,00	16,60	9,00	9,00	4,40
ρ 10° bei 100°	144,5	115,0	50,00	29,45	17,60	9,86	9,86	5,63
α 10°	180	95	123	65	80	170	170	410.

Das Erstarrungsdiagramm der Mg-Pb-Legierungen ist durch das der Verb. Mg_3Pb entsprechende Temperaturmaximum und durch zwei eutektische Punkte charakterisiert. Die B. von Mischkrystallen konnte weder thermometrisch, noch mikroskopisch festgestellt werden. In Übereinstimmung mit diesem Erstarrungsdiagramm verläuft auch die Leitfähigkeitskurve in dem konz. Gebiet von 0 bis 66,66 Atom-% Mg nahezu geradlinig, und in dem übrigen konz. Gebiet besteht sie aus zwei besonderen Abschnitten. Aber der Kurvenzweig von 95,5—100 Atom-% Mg verläuft so steil, wie dies nur für feste Lsgg. beobachtet wurde. Hieraus schließt auch Vf. auf Bildung solcher fester Lsgg. mit einem Maximalgehalt von 4,5 Atom-% Pb und spricht die Meinung aus, die *elektrische Leitfähigkeit* wäre das empfindlichste Kriterium zur Feststellung der Existenz solcher Gebilde. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1448—67. 10/5. [7/1.]; Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 209—29. 3/12. 1908. Petersburg. Chem. Lab. d. Berg-Inst.) V. ZAWIDZKI.

G. Arrivaut, *Über Silicium-Silber-Legierungen.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 436 bis 440. 19/12. [15/10.] 1908. Inst. f. physik. Chem. d. Univ. Göttingen. — C. 1909. I. 16.)
BLOCH.

Organische Chemie.

William Arthur Bone und Hubert Frank Coward, *Die direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Synthese des Methans.* Nach einer Kritik der gegen die Arbeit von BONE und JERDAN (Journ. Chem. Soc. London 79. 1042; C. 1901. II. 576) gemachten Einwendungen anderer Forscher berichten Vff. über neue Verss., in deren Verlauf es ihnen gelang, aus sehr reinem Kohlenstoff und Wasserstoff ca. 75% des C bei 1100—1200° in *Methan* zu verwandeln. Ein Teil des gebildeten Methans geht durch Zers. an der h. Wand des Porzellanrohres verloren. Platin fördert die Rk. (Proceedings Chem. Soc. 24. 222. 13/11.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1975—93. Nov. 1908. Leeds. Univ. Fuel and Metallurg. Departm. Manchester. Univ. Chem. Departm.)
FRANZ.

Louis Henry, *Beobachtungen über die direkte Dehydratation gewisser tertiärer Alkohole.* Früheren Unterss. des Vfs. zufolge (C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 552; C. 1907. I. 1487), liefert das *Dimethylisopropylcarbinol* beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Ggw. von einigen Tropfen H_2SO_4 ein Gemisch von Tetramethyläthylen und Isopropylmethyläthylen. In Anbetracht der geringen Menge H_2SO_4 hatte Vf. das Essigsäureanhydrid für das wasserabspaltende Agens gehalten, tatsächlich aber ist es die kleine Menge H_2SO_4 , welche die Abspaltung des W. bewirkt. Nach den Beobachtungen von DELACRE (Bull. Soc. Chim. de France [4] I. 455; C. 1907. II. 214) entsteht nämlich bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Dimethylisopropylcarbinol dessen Acetat, was Vf. bestätigen konnte. Die Ggw. von Essigsäureanhydrid bei dieser Wasserabspaltung ist übrigens durchaus nicht unnötig, denn die Spaltung des Acetats geht weit leichter vor sich, als diejenige des freien Alkohols in Ggw. einiger Tropfen H_2SO_4 ohne Essigsäureanhydrid. Im Gegensatz zum Dimethylisopropylcarbinol wird das *Trimethylendimethylcarbinol* (HENRY u. BRUYLANTS, C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 557; C. 1908. II. 1435) durch Essigsäureanhydrid in Ggw. einiger Tropfen H_2SO_4 lediglich acetyliert, aber nicht gespalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1260—62. [14/12.* 1908.]
DÜSTERBEHN.

Maud Gazdar und Samuel Smiles, *Über die Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf Sulfide.* Die übliche Methode der Darst. von Sulfoxyden aus organischen Sulfiden mittels konz. HNO_3 ist unbrauchbar bei empfindlichen Substanzen wie Di-p-aminophenylsulfid oder Thiodiglykolsäure; es wird hierbei oft das aliphatische Sulfid zerstört, das aromatische nitriert. Die Vff. fanden, daß *Wasserstoffperoxyd* in Acetonlsg. oder in wss. Lsg. auf organische Sulfide bei gewöhnlicher Temp. reagiert und hierbei fast quantitative Ausbeuten an Sulfoxyd erzeugt. Die Rk. kann auf Sulfide von sehr verschiedenem Charakter angewendet werden, besonders auch dort, wo überschüssige HNO_3 zerstörend oder verändernd wirkt. Diphenylendisulfid u. Tetranitrodiphenylidisulfid werden unter gewöhnlichen Bedingungen vom Reagens nicht angegriffen. Wie HINSBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2836; C. 1908. II. 1348) beobachteten auch die Vff., daß ein Überschuß von H_2O_2 das Sulfoxyd nicht zum Sulfon oxydiert.

Diisoamylsulfoxyd, $C_{10}H_{22}OS = (C_5H_{11})_2SO$; aus 5 g Diisoamylsulfid, gel. in Aceton, und einem geringen Überschuß von 30%ig. wss. H_2O_2 nach 24 Stunden; Krystalle (aus PAe.), F. 35°. — *Thionylglykolsäure*, $C_2H_2O_3S = OS(CH_2CO_2H)_2$; aus Thiodiglykolsäure, gel. in überschüssigem wss. H_2O_2 , nach 48 Stunden; F. 79

bis 80°. — Ba·C₆H₄O₆S; kleine Krystalle mit 2 Mol. Krystallwasser, die bei 130° weggehen; wl. in W. — Pb·C₆H₄O₆S; weißer, dicker Nd., unl. in h. W., wird dadurch etwas zers. — Ag-Salz: gelatinöser Nd., wird beim Trocknen hornartig. — *Dibenzylsulfoxyd*, (C₆H₅CH₂)₂SO; aus Dibenzylsulfid in Acetonlsg. u. H₂O₂; F. 134°. — *4,4'-Diäthoxydiphenylsulfoxyd*, C₁₆H₁₈O₆S = (C₂H₅OC₆H₄)₂SO; aus 4,4'-Diäthoxydiphenylsulfid in Acetonlsg. u. überschüssigem wss. H₂O₂; F. 116°; gibt mit konz. H₂SO₄ preußischblaue Färbung, die auf Zusatz von Phenetol verschwindet. — *4,4'-Diaminodiphenylsulfoxyd*, C₁₂H₁₂ON₂S = (NH₂C₆H₄)₂SO; aus Diaminodiphenylsulfid in Acetonlsg. u. H₂O₂ nach 24 Stunden; farblose Prismen, F. 175° unter Zers.; gibt mit konz. H₂SO₄ eine tiefblaugrüne Färbung, welche durch Phenetol verschwindet. — *Tetramethyldiaminodiphenylsulfid* gibt mit dem Reagens eine Substanz vom F. 135°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 216. 30/10.; Journ. Chem. Soc. London 93. 1833—36. Nov. 1908. Org. Chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

T. Slater Price und Douglas Frank Twiss, Über die Einwirkung von Alkalien auf Natriumalkylthiosulfate. Die Vff. erörtern die Resultate, welche sie bei früheren derartigen Unterss. erhalten haben (vgl. Journ. Chem. Soc. London 93. 1395. 1401. 1645; C. 1908. II. 1171. 1172. 1994). Die GUTMANNsche Auffassung dieser und ähnlicher Rkk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1650. 3351; C. 1908. II. 32. 1727) scheint von FROMMS Anschauungen über die Konstitution der Thioschwefelsäure, der Tri- u. Tetrathionsäuren abzuhängen. Man kann aber alle Resultate GUTMANNs mit den für diese Verbb. gewöhnlich angenommenen Formeln erklären. FROMM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3397; C. 1908. II. 1808) hat die Meinung der Vff. über die *Nichtexistenz des Thioäthylhydroperoxyds* bestätigt; wenn es existierte, hätte als Hauptprod. bei seinen Verss. Benzyläthylsulfoxyd entstehen müssen. Die B. von Mercaptan und Sulfinsäure als Hauptprodd. aus dem Disulfid mit alkoholischen Alkalien nach FROMM bestätigt die Ansicht der Vff., daß das Hauptprod. der Rk. zwischen einem Alkylthiosulfat u. NaOH das entsprechende Disulfid ist, das von wässrigen Alkalien (bei den Verss. der Vff.) nicht weiter angegriffen, von alkoholischen Alkalien (bei den Verss. von GUTMANN) weiter zers. wird. — Die erste Stufe der Rk. ist also die folgende: R·S₂O₂Na + NaOH = RS· + Na₂SO₃ + ·OH; dann verbinden sich die RS-Reste zum Teil miteinander und bilden *Disulfide*, sie werden aber auch teilweise oxydiert. Die Entstehung von Disulfiden scheint allgemein zu sein, aber die Oxydationsprodd. können mit den verschiedenen Radikalen, sogar mit den verschiedenen Lösungsmitteln variieren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4375—78. 29/12. [26/11.] 1908. Chem. Dep. Munic. Techn. School. Birmingham.) BLOCH.

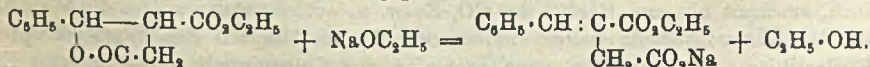
Wilhelm Steinkopf, Zur Nitromethandarstellung. Für die Darst. des *Nitromethans* aus chloressigsäurem K u. KNO₃ nach PREIBISCH (Journ. f. prakt. Ch. [2] 8. 310) gibt MEISTER (Dissert., Zürich 1906, 55) die Vorschrift, daß man auf 100 g Chloressigsäure in 200 g W. 62 g KOH in 200 g W. und 300 g KNO₃ in 500 g W. verwenden solle. Der Vf. ändert dieses Verf. dadurch ab, daß er einen zu großen Überschuß an KNO₃ vermeidet und mit Lsgg. von höherer Konzentration arbeitet. Es wird hierdurch ermöglicht, größere Mengen bei gleicher Ausbeute wie nach den früheren Verf. in Arbeit zu nehmen und die lästige B. von HCN sehr stark einzuschränken. — Man gibt zu einer Lsg. von 200 g Monochloressigsäure in 200 g W. eine Lsg. von 146 g K₂CO₃ in 200 g W., fügt zu der Lsg. 300 g KNO₃ in 300 g W. hinzu, erwärmt bis zum Beginn der CO₂-Entw. u. entfernt dann sofort die Flamme. Die Rk. geht von selbst weiter, indem das Nitromethan mit den Wasserdämpfen überdestilliert. Läßt die Rk. nach, so wird der Kolbeninhalt durch direktes Erhitzen soweit als möglich abdestilliert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4457—58. 29/12. [12/12.] 1908. Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Maurice François, *Über eine Modifikation der Darstellung des Monomethylamins durch Bromacetamid*. Über den Inhalt der vorliegenden Abhandlung ist bereits aus den C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1908. II. 1771 berichtet worden. Bemerkte sei noch, daß der zur Zers. des Gemisches von Bromacetamidlg. und Natronlauge benutzte App. hier durch 2 Figuren wiedergegeben ist. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 535—40. 16/12. 1908.)
DÜSTERBEHN.

Walter Schrauth und Walter Schoeller, *Erwiderung an Herrn Einar Billmann, betreffend „Organische Quecksilberverbindungen“*. (Vgl. S. 153.) Die Einführung von Hg in die Methylengruppe des Malonesters gelingt sowohl durch Salzbildung zwischen HgO und Malonestern, wie auch durch einfachen, bezw. doppelten Umsatz zwischen Hg-Salzen und Malonestern, bezw. Natriummalonestern. Den Rkk. der veröffentlichten Mitteilung lag das erstere Prinzip zugrunde; in einer weiteren (bereits angekündigten) Arbeit werden auch die Umsatzrkk. beschrieben werden. Da BILLMANN nur auf letzterem Gebiete arbeitete, so denken Vff. in der neuen Veröffentlichung ihr Arbeitsgebiet abzugrenzen. Die Arbeit von BILLMANN war den Vff. bekannt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4479—80. 29/12. [15/12.] 1908. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
JOST.

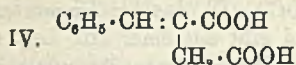
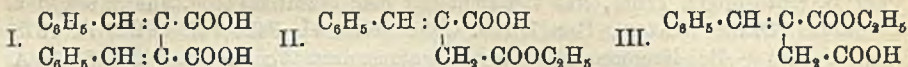
Hans Stobbe, *Zur Geschichte der Phenylitaconsäure*. Im Gegensatz zu FITTIG (LIEBIGS Ann. 256. 63; C. 90. I. 637) hat Vf. gemeinsam mit KLOEPEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2405; C. 94. II. 676) die Phenylitaconsäure zuerst in einer einzigen Operation erhalten. Unter Verwendung der vom Vf. benutzten Ingredienzien erhielt HECHT (Monatsh. f. Chemie 24. 367; C. 1903. II. 496) beim Arbeiten in alkoh. Na-Äthylatlg. und unter zeitweiser Kühlung die S. in einer Ausbeute von ca. 29%. Bis 35% erzielt man mit Na-Äthylat; das unter ad. Ä. suspendiert ist. Da die Bereitung dieser Suspension sich nicht schwieriger gestaltet als die einer alkoh. Äthylatlg., so übertrifft dieses Verf. alle früheren. Läßt man bei der Darst. die Einw. von Benzaldehyd auf Bernsteinsäureester bei Temp. von -17 bis $+20^{\circ}$ vor sich gehen, so entsteht hauptsächlich *Dibenzalbernsteinsäure* (I.), während bei $20-40^{\circ}$ vorwiegend Phenylitaconsäure gebildet wird. Daneben findet sich stets Phenylatonsäure, und zwar in dem gleichen Verhältnis (90% Itaconsäure und 10% Aticonsäure) wie nach dem Kochen der Phenylitaconsäure mit NaOH. — Das Phenylitaconsäureanhydrid (FITTIG, BROOKE) entsteht beim Erhitzen der S. auf $180-185^{\circ}$ unter teilweiser Umlagerung in *Phenylcitraconsäureanhydrid*; viel einfacher erhält man es durch Übergießen der S. mit k. Acetylchlorid.

Der Phenylitaconsäure entsprechen die beiden Estersäuren II. und III. (a- und b-Estersäure). Die zuerst von FITTIG, LEONI als Öl gewonnene a-Säure erhielt Vf. in Form farbloser Krystalle; sie ist monomolekular, wird leicht verseift und läßt sich schwer weiter esterifizieren. Letztere Tatsache bietet eine Erklärung dafür, daß bei der Veresterung der Phenylitaconsäure nach der HCl-Methode der Diäthylester nur bei langem Einleiten des Gases gebildet wird, und daß bei der H_2SO_4 -Methode fast gar nichts vom neutralen Ester resultiert. Unter bestimmten Bedingungen läßt sich die (von FITTIG und LEONI gleichfalls als Öl erhaltene) b-Säure in Krystallform gewinnen; die monomolekulare S. ist schwerer verseifbar als die a-Estersäure; ihre Konstitution wird bewiesen durch ihre Entstehung bei der Einw. von Na-Äthylat auf Phenylparaconsäureester:



Vers., die b-Estersäure durch halbseitige Verseifung des Neutralesters zu gewinnen, waren ohne Erfolg.

Zur Darst. der *Phenylitaconsäure* (IV.) (nach Verss. von Otto Horn) läßt man



Bernsteinsäureester + Benzaldehyd langsam zu staubförmigem Natriumäthylat in sd. Ä. tropfen und erwärmt; das resultierende Gemisch der Na-Salze der Dibenzalbernsteinsäure, Phenylitacon-

säure und Phenylitaconsäure wird in bekannter Weise (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2406; C. 94. II. 676 und S. 19) getrennt; die reine S. schm. bei 192° unter Zers.; die *Phenylitaconsäure* bei 149–151°. In einer Tabelle gibt Vf. die F.F. der Gemische beider SS.; z. B. ist bei einem Gehalt von 10% Aticonsäure der F. 177 bis 180°, bei 50% 161–163°, bei 80% 138–140°. Bei der Best. des F. muß schnell erhitzt werden, da sonst Anhydrid sich bildet. Beigemengte Aticonsäure läßt sich ganz beseitigen, wenn man eine Chlf.-Lsg. des Säuregemisches + wenig verd. Br-Chlf.-Lsg. von direktem Sonnenlichte bestrahlen läßt (FITTING). — *Phenylitaconsäureanhydrid*, Krystalle aus Bzl.; F. 164–166°. — *Phenylitacon-a-estersäure* (II.) (nach Verss. von Ph. Naoum), aus Phenylitaconsäure beim Kochen in A. + H₂SO₄; durch Einleiten von HCl in die alkoh. Lsg. (neutraler und saurer Ester); durch Kochen des Anhydrids in A.; haarfeine, wollige Nadeln aus PAe. oder W.; F. 76 bis 79°; ll. — *Phenylitacon-b-estersäure* (III.) (von O. HORN bearbeitet); Vf. gibt eine genaue Beschreibung der Arbeitsmethode, nach welcher man die S. kristallisiert erhält; Nadeln oder Tafeln aus CS₂; F. 72°; ll. in Ä. und A., schwerer in CS₂ und PAe. — Ba(C₁₃H₁₃O₄)₂, glänzende Blättchen. — Ca(C₁₃H₁₃O₄)₂, Blättchen aus W. — AgC₁₃H₁₃O₄, Krystalle aus W. — Durch Erwärmen des Diäthylesters mit wss., bezw. alkoh. KOH oder mit alkoh. Na-Äthylat ließ sich eine halbseitige Verseifung unter B. der b-Säure nicht erzielen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4350 bis 4357. 29/12. [23/11.] 1908. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) Jost.

H. Staudinger und St. Bereza, Über Ketene. II. Mitteilung: Neue Bildungsweise des Kohlensuboxyds. (Letzte Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2209; C. 1908. II. 296.) Die Vff. haben versucht, das Malonsäureanhydrid aus dem Malonylchlorid durch Einw. von Oxyden (Ag₂O, PbO), von malonsaurem Ag u. oxalsaurem Ag darzustellen. Es wurde in allen Fällen statt des erwarteten Anhydrids *Kohlensuboxyd* erhalten. Das gleiche Ergebnis lieferte die Umsetzung von malonsaurem Ag mit Säurechloriden. Die B. von Kohlensuboxyd ist auf die intermediäre B. von Malonsäureanhydrid zurückzuführen, welches sich nicht analog den Anhydriden der disubstituierten Malonsäuren in Keten und CO₂, sondern in Suboxyd u. H₂O spaltet. — In guter Ausbeute kann das Suboxyd aus dem Chlorid der Dibrommalonsäure gewonnen werden. — Verss., die Anhydride disubstituierter Malonsäuren auf analogem Wege zu erhalten, waren resultatlos; so gab Dimethylmalonylchlorid mit Ag₂O oder oxalsaurem Ag sofort das Zerfallsprod. des Anhydrids, das Dimethylketen.

Zur Darst. des Malonylchlorids, CH₂(COCl)₂, erwärmt man 50 g Malonsäure u. 160 g Thionylchlorid 2 Tage auf 40°, dann 6 Stdn. auf 60° u. destilliert schließlich die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum. Ag₂O, PbO wirken auf das Chlorid in äth. Lsg. sehr langsam ein, besser ZnO beim Kochen. In Essigesterlsg. reagieren auch die erstgenannten Oxyde leicht. Auf oxalsaures und malonsaures Ag wirkt das Chlorid in äth. Lsg. nur langsam, in sd. Essigesterlsg. lebhaft ein. Als Reaktionsprod. wird in allen Fällen das Kohlensuboxyd erhalten, das durch Überführung in Malonanilid nachgewiesen wird. — Säurechloride reagieren mit malonsaurem Ag

nur sehr langsam. In äth. Lsg. reagiert nur Acetylchlorid einigermaßen lebhaft unter B. eines öligen Prod., das vielleicht mit dem Additionsprod. aus Suboxyd u. Essigsäure (DIELS, LALIN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3426; C. 1908. II. 1678) identisch ist. — Bei längerem Stehen von malonsaurem Ag mit Oxalylechlorid in Ä. entsteht Malonylchlorid. — Beim Kochen einer äth. Lsg. von Dibrommalonsäure mit PCl_5 entsteht das *Dibrommalonylchlorid*, $\text{CBr}_2(\text{COCl})_2$; Öl, das bei Zimmertemp. krystallinisch erstarrt; Kp._{15} 75—77°. — Das Chlorid gibt mit einer äth. Lsg. von Anilin das *Dibrommalonsäureanilid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$; Krystalle aus Methylalkohol, F. 143—144°. — Läßt man auf eine Lsg. des Dibrommalonylchlorids in Ä. oder Essigester Zn einwirken, so wird das Suboxyd in ca. 80% (Ä.), bezw. 40—50% (Essigester) Ausbeute erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4461—65. 29/12. [14/12.] 1908. Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) SCHMIDT.

A. F. Holleman, J. J. Polak, F. H. Van der Laan und P. C. J. Euwes, *Studien über die Bromierung des Toluols*. II. Mitteilung. (Forts. von Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 1; C. 1907. II. 689.) Es wurde die Bromierung des Toluols im offenen Gefäß bei verschiedenen Konzentrationen (d. h. unter Vriierung des Mengenverhältnisses $\text{Br}_2 : \text{C}_7\text{H}_8$) u. bei verschiedenen Tempp. untersucht. In Übereinstimmung mit den früheren Resultaten u. mit den Ergebnissen der Unters. von BRUNER u. DLUSKA (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1907. 691; C. 1908. I. 1169) zeigte sich, daß mit abnehmender Konzentration des Br die Menge des gebildeten Benzylbromids zunimmt, wogegen das Verhältnis o-Bromtoluol : p-Bromtoluol nur wenig von dem Verhältnis $\text{Br}_2 : \text{C}_7\text{H}_8$ beeinflußt wird. Steigerung der Temp. veranlaßt bei jeder Konzentration eine Zunahme des gebildeten Benzylbromids; bei 84° und darüber entsteht bei Einw. von 1 Mol. Br_2 auf 8 Mol. C_7H_8 Benzylbromid ausschließlich. — Um festzustellen, ob etwa bei der Einw. von Br auf Toluol primär nur Benzylbromid gebildet wird, und dies sich alsdann unter dem Einfluß katalytisch wirkender Agenzien partiell in Bromtoluol umwandelt, wurden ferner Gemische von Benzylbromid mit Toluol unter Zusatz von FeBr_3 , SbBr_3 u. Br selbst hergestellt u. mehrere Tage im Dunkeln bei 50° sich selbst überlassen. In keinem Falle fand eine B. von Bromtoluol aus Benzylbromid statt. Bei Ggw. von FeBr_3 bildete sich aus Benzylbromid und Toluol *p-Benzyltoluol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, E. ca. —30°, Kp._{15} 159,5°, Kp._{760} 271—272°, $D._{15}$ 0,9976.

BRUNER und DLUSKA nehmen an (l. c.), daß die Substitution im Kern durch Bromatome oder -ionen, die Substitution in der CH_3 -Gruppe durch Brommoleküle veranlaßt wird. Zwecks Prüfung dieser Hypothese wurde Toluol im diffusen Licht 2 Stdn. hindurch der Einw. von sd. konz. HBr-Säure unterworfen, durch welche ein elektrischer Strom hindurchgeleitet wurde. Dabei wurden beträchtliche Mengen von Benzylbromid gebildet, was mit genannter Hypothese nicht in Einklang zu bringen ist. Dagegen ließ sich feststellen, daß HBr einen beträchtlichen Einfluß auf die Art der durch Br im Toluol bewirkten Substitution ausübt. Wurde ein Gemisch von 25 ccm Toluol mit 100 ccm Eg.-HBr und 1,5 ccm Br 6 Stdn. im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbad im Sonnenlicht erwärmt, so resultierten 13% Benzylbromid, wogegen unter sonst gleichen Bedingungen, aber ohne Zusatz von HBr, 68% Benzylbromid erhalten wurden. Analoge im Dunkeln ausgeführte Verss. gaben ähnliche Resultate. Möglicherweise wird der Benzolkern durch Verbb. von der Zus. HBr_n angegriffen, wogegen die freien Br-Moleküle ausschließlich auf die Seitenkette einwirken. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 435—54. 31/12. 1908. Amsterdam. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

A. F. Holleman, *Darstellung des 2-Chlor-3-nitrotoluols*. Man löst 7,6 g 2-Amino-3-nitrotoluol in 100 ccm Eg. u. 20 ccm 39%ig. HCl, kühlt mit Eis, fügt eine Lsg.

von 7 g NaNO_2 in wenig W. hinzu und gießt in ein zuvor zum Sieden erhitztes Gemisch von 6,2 g Kupfervitriol, 11,2 g KCl , 40 g H_2O , 5,5 g 96%ig. H_2SO_4 , 10 g Kupferfeilicht und 5 ccm 39%ig. HCl . Man destilliert mit Wasserdampf, nimmt mit Bzl. auf und destilliert im Vakuum. Das resultierende 2-Chlor-3-nitrotoluol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{Cl}(\text{NO}_2)$, bildet gelbe Krystalle vom F. 21,5°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 455—57. 31/12. 1908. Amsterdam.) HENLE.

A. F. Holleman, *Über eine Methode zur Bestimmung geringer Mengen von Verunreinigungen im o-Toluidin und im o-Nitrotoluol*. Um im o-Toluidin kleine Mengen des p-Isomeren nachzuweisen, behandelt man die Base mit h. wss. Oxalsäurelsg., zersetzt die so gebildeten Oxalatkrystalle wie auch die Mutterlauge gesondert mit NaOH , acetyliert beide Portionen und bestimmt den E. Reines o-Acetaminotoluol zeigt E. 109,15°; ein Gemisch mit 1,12% p-Acetaminotoluol erstarrt bei 108,45°, ein solches mit 2,42% bei 107,75°, ein solches mit 9,58% bei 103,2°. — Geringe Mengen p-Nitrotoluol im o-Nitrotoluol kann man nachweisen, indem man mittels Fe und HCl zu Toluidin reduziert und dann wie angegeben verfährt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 458—62. 31/12. 1908. Amsterdam.) HENLE.

J. Troeger und O. Müller, *Über die bei der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf Diazobenzolsulfat entstehende Azobenzol-p-hydrazinsulfosäure und ihre Kondensation mit Aldehyden und Ketonen*. (Vgl. TROEGER, PUTTKAMMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 206; C. 1907. I. 803.) Die Darstellungsmethode der im Titel genannten Säure ist nunmehr an einer großen Zahl von Aminoazoverbb. erprobt worden, wobei nicht nur blutrote, sondern auch blaue und violette Hydrazinsulfosäuren erhalten wurden. Bei Einw. von SO_2 auf eine Diazobenzollsg. entsteht Diazobenzolsulfit, wenn ein großer Säureüberschuß in der Diazolsg. vorhanden ist, es bildet sich dabei Sulfazid, wenn die Diazolsg. nicht zuviel freie S. enthält und die Diazolsg. genügend verd. ist, es bildet sich die Azobenzolhydrazinsulfosäure, wenn bei geringem Säureüberschuß die Diazolsg. weniger verd. ist. Man kann also, von derselben Diazolsg. ausgehend, zum Sulfazid oder zur roten Hydrazinsulfosäure gelangen, je nachdem man die Diazolsg. mit wss. schwefliger S. versetzt oder SO_2 -Gas in die Lsg. einleitet. Zur Darst. und Reinigung der Azobenzol-p-hydrazinsulfosäure, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{SO}_3\text{H}$, leitet man in die aus 15 g Anilin, 300 g H_2O und 50 g konz. H_2SO_4 dargestellte klare Diazolsg. unter Eiskühlung SO_2 ein, saugt vom entstehenden roten Brei nach 6 Stdn. ab, wäscht mehrmals mit W., erhitzt schwach mit einer Ammoniumacetatlsg., filtriert heiß und säuert das Filtrat, sobald sich Krystalle des NH_4 -Salzes auszuscheiden beginnen, mit konz. HCl an.

Die S. kondensiert sich mit Aldehyden, bezw. Ketonen unter Abspaltung der Sulfogruppe zu Hydrazonen. Die Abspaltung von SO_2 erfolgt auch (vgl. TROEGER, BERLIN, FRANKE, Arch. der Pharm. 244. 326; C. 1906. II. 1601), wenn man die Sulfosäure in Eg. oder Alkoholsuspension mit anderen SS. als H_2SO_4 erwärmt. In Ggw. von Aldehyden oder Ketonen bilden sich bei dieser hydrolytischen Spaltung Hydrazone, welche mit den abgespaltenen Mineralsäuren zu salzartigen, blauen, violetten oder schwärzlichen, meist gut krystallisierenden Verbb. zusammentreten, mit HCl u. HBr entstehen Chlor- und Bromhydrate, A. u. H_2SO_4 , sowie Eg. allein ergeben Sulfate. Aus diesen Säureadditionsprodd. setzt wss. NH_3 die gelben oder roten Hydrazone in Freiheit. Die Vff. gewannen nachstehende Hydrazone (die Bezeichnung der früher erhaltenen Verbb. ist nun die folgende: Benzal-, m-(p)-Nitrobenzal-, o-Oxybenzal-, Cinnamalazobenzol-4-hydrazon).

p-Tolylalazobenzol-p-hydrazon, $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\text{N:N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}\cdot\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$; aus 1,5 g Azobenzol-p-hydrazinsulfosäure, 0,6 g p-Tolylaldehyd und alkoh. HCl auf dem Wasserbade, bis die rote Farbe der Sulfosäure völlig verschwunden ist u. ein

einheitliches dunkelblaues Reaktionsprod. vorliegt; orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 178°, unl. in W. — Das zuerst entstehende HCl-Salz bildet kleine, blaue Krystallnadeln. — *Cuminalazobenzol-p-hydraron*, $C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$; entsteht bei 1-stünd. Erwärmen auf dem Wasserbade mit alkoh. HCl; gelbrote Nadeln (aus wenig A.), F. 144—145°. — HCl-Salz; dunkelblaue Nadeln. — *m-Chlorbenzalazobenzol-p-hydraron*, $C_{10}H_{11}N_4Cl = C_6H_5N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4Cl$; in Eg.-Lsg. entsteht das Sulfat (dunkelblaue Nadeln) der Verb.; letztere bildet goldgelbe Blättchen (aus A.), F. 160,5°. — *m-Brombenzalazobenzol-p-hydraron*, $C_{10}H_{11}N_4Br = C_6H_5N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4Br$; es entsteht wie bei der Chlorverb. das Sulfat, $C_{10}H_{11}N_4Br \cdot H_2SO_4$; stahlblaue Nadelchen; das freie Hydraron bildet goldgelbe Blättchen (aus A.), F. 173°. — *p-Aminobenzalazobenzol-p-hydraron*, $C_{10}H_{11}N_4 = C_6H_5N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4NH_2$; entsteht in mit etwas konz. HCl versetztem Eg. als dunkelblaues Säureadditionsprod.; das freie Hydraron bildet rotbraune Blättchen (aus verd. A.), färbt sich bei 136° dunkel, zers. sich bei höherem Erhitzen teilweise u. der Rückstand schm. bei 180,5° unter Zers. — *p-Dimethylaminobenzalazobenzol-p-hydraron*, $C_{11}H_{11}N_4 = C_6H_5N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4N(CH_3)_2$; entsteht in alkoh. Suspension in Ggw. von wenig rauchender HCl auf dem Wasserbade als HCl-Salz, blaue Nadeln; das freie Hydraron bildet zinnoberrote Nadeln (aus A.), F. 185,5°. — *p-Oxybenzalazobenzol-p-hydraron*, $C_{10}H_{10}ON_4 = C_6H_5N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_4OH$; entsteht in Gegenwart von Eg. oder alkoh. HCl als mikrokristallinisches Sulfat, bzw. als HCl-Salz (dunkelblaue Nadeln); das freie Hydraron bildet dunkelrote Nadeln (aus A.), F. 196°. — *Furfuralazobenzol-p-hydraron*, $C_{11}H_{11}ON_4 = C_6H_5N:N \cdot C_6H_4NH \cdot N:CH \cdot C_4H_3O$; in Ggw. von alkoh. HCl entsteht das HCl-Salz, braunschwarz, nicht kristallinisch; gibt mit NH_3 eine blauschwarze, unreine M., die beim Auskochen mit W. das freie Hydraron zurückerläßt; rotbraune Tafelchen (aus verd. A.), F. 133°. — *Azobenzol-p-hydraronchlorid*, $C_{10}H_{10}N_4 \cdot HCl = C_6H_5N:N \cdot C_6H_4NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5 \cdot HCl$; aus dem Hydraron und HCl in Eg.-Lsg.; schwärzliches Pulver.

Benzophenonazobenzol-p-hydraron, $C_{25}H_{20}N_4 = C_6H_5N:N \cdot C_6H_4NH \cdot N:C(C_6H_5)_2$; aus 2,92 g reiner, kristallinischer Azobenzol-4-hydrazinsulfosäure, 1,82 g Benzophenon u. Eg. und etwas alkoh. HCl entstand das HCl-Salz; blaue Nadeln oder Blättchen. Das freie Hydraron bildet braunrote Blättchen (aus A.), F. 144°. — *Benzilazobenzol-p-hydraron*, $C_{33}H_{30}N_4 = C_6H_5N:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot N:C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5):N \cdot NH \cdot C_6H_4N:NC_6H_5$; aus 1 Mol. Benzil u. 2 Mol. Azobenzol-4-hydrazinsulfosäure in Ggw. von A. und alkoh. HCl; HCl-Salz; blaue Nadelchen; das freie Hydraron bildet orangerote Nadeln (aus A. + wenig Bzl.), F. 184—185°. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 369—83. 27/10. 1908. Pharmaz.-chem. Lab. d. techn. Hochschule. Braunschweig.)

BLOCH.

J. Troeger und G. Puttkammer, *Über die bei der Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid auf m-Diazotoluolsulfat entstehende 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfosäure und ihre Kondensation mit Aldehyden und Ketonen.* (Vgl. auch vorstehendes Referat.) Die Vff. wollten weitere Kondensationsprodd. der 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfosäure (*m-Toluolazotoluolhydrazinsulfosäure*), $C_6H_4(CH_3)_2N:N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NHNH \cdot SO_3H$, darstellen (vgl. TROEGER, WARNECKE, SCHAUB, Arch. der Pharm. 244. 315; C. 1906. II. 1600) und auch ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Ketonen prüfen. Das nachstehende Referat handelt über Säureadditionsprodd. der so erhaltenen Hydrzone. Zur Reinigung wurde die S. mit W. ausgekocht und mit A. und Ä. nachgewaschen. Als für die Abspaltung der Sulfogruppe bei der Kondensation wirksame Agenzien erwiesen sich Eg. mit und ohne Mineralsäurezusatz, alkoh. HBr, HJ, H_2SO_4 und H_3PO_4 ; bestes Mittel war alkoh. HCl, mit welcher die Kondensation nach 1—2 Stdn. beendet war, und mit welcher gute

Ausbeuten erzielt wurden, da die Hydrazonchloride in alkoh. HCl wl. sind (mit Ausnahme desjenigen aus *p*-Aminobenzaldehyd und *p*-Dimethylaminobenzaldehyd). Die Hydrazonchloride bilden feinkristallinische Prodd., die mit Ä. und Pae. gut nachgewaschen werden können, in A. ll. sind und durch denselben zum Teil, durch W. alle hydrolytisch gespalten werden. Aus den Hydrazonsalzen entstehen mit wss. NH₃ die freien Hydrazone, die, aus A. umkristallisiert, gelbe, orange bis braune kristallinische Körper vorstellen, in W. unl., in A. und den sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ll. sind und mit SS. dunkelblaue, violettblaue bis dunkelgrüne Additionsprodd., Hydrazonsalze, liefern. Man übergießt am besten die Sulfosäure mit dem Aldehyd oder Keton mit A., so daß die Sulfosäure eben mit A. bedeckt wird, erwärmt auf dem Wasserbad und fügt erst das Kondensationsmittel (alkoh. HCl etc.) zu, wenn eine innige Mischung der Sulfosäure mit dem durch den h. A. in Lsg. gegangenen Aldehyd oder Keton eingetreten ist. Den Beginn der Kondensation zeigt ein Farbenumschlag von Rot nach Blau oder Violett an.

p-Tolylal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon, C₁₄H₁₃N₄ = C₇H₇N : NC₆H₄NH·N : CHC₆H₄CH₃; das Hydrazonchlorid bildet schwarzblaue, feinkristallinische Massen, das freie Hydrazon gelbe Blättchen (aus A.), F. 180–181°. — *p*-Isopropylbenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon, C₁₄H₁₅N₄ = C₇H₇N : N·C₇H₆NH·N : CH·C₆H₄C₃H₇; entsteht mit Cuminol und alkoh. H₂SO₄ oder 25%ig. HCl + ZnCl₂, am besten mit alkoh. HCl; das Hydrazonchlorid ist blauschwarz, mikrokrystallinisch, das freie Hydrazon besteht aus sternförmigen Gebilden von derben, braunen, kürbisähnlichen Krystallen (aus verd. A.) vom F. 137°. — *m*-Chlorbenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon, C₁₃H₁₀N₄Cl = C₇H₇N : N·C₇H₅NH·N : CHC₆H₄Cl; mit *m*-Chlorbenzaldehyd in Eg.-Suspension und etwas konz. H₂SO₄ entsteht das Hydrazonsulfat, bronzegrünes, mikrokrystallinisches Pulver; das freie Hydrazon bildet hellorange, leichte, seidenweiche Krystalle (aus A.) vom F. 140°. — *m*-Brombenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon, C₁₃H₁₀N₄Br = C₇H₇N : N·C₇H₅NH·N : CH·C₆H₄Br; das Hydrazonsulfat entsteht wie beim Chlorbenzaldehyd; dunkelgrünes, kristallinisches Pulver; das freie Hydrazon bildet leichte, hellorange gefärbte Blättchen (aus A. + wenig Bzl.) vom F. 137°. — *p*-Oxybenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon, C₁₃H₁₀ON₄ = C₇H₇N : N·C₇H₅NH·N : CHC₆H₄OH; Hydrazonchlorid: dunkelgraublaues Krystallpulver, das freie Hydrazon bildet braune Blättchen (aus verd. A.) vom F. 202–203°. — *p*-Dimethylaminobenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon, C₁₅H₁₅N₅ = C₇H₇N : N·C₇H₅NH·N : CH·C₆H₄N(CH₂)₂. Das aus dem schlammigen Hydrochlorid dargestellte freie Hydrazon bildet ein orangefarbiges Pulver (aus 7 Tln. A. + 3 Tln. W.), das bei 154–155° unter Zers. schm. — *p*-Aminobenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon, C₁₅H₁₁N₅ = C₇H₇N : N·C₇H₅NH·N : CHC₆H₄NH₂; das Hydrochlorid ist amorph, dunkelgrün, in A. mit grüner Farbe l.; das freie Hydrazon ist ein orangefarbiges, amorphes Pulver, das bei 188–190° unter Zers. schm. — Mit Furfurol wurde auch ein kristallinisches Hydrazon erhalten.

Benzophenon-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon, C₁₇H₁₄N₄ = C₇H₇N : N·C₇H₅NH·N : C(C₆H₅)₂; mit alkoh. HCl oder H₂SO₄ entsteht ein mikrokrystallinisches, stahlblaues, bezw. schwarzblaues Säureprod.; das freie Hydrazon bildet mkr., scharfkantige, sechseckige Prismen (aus A.) von rotoranger Farbe vom F. 137°; daneben kamen lockere, goldglänzende Blättchen vom F. 128–129° (aus mäßig konz. alkoh. Lsg.) vor, weiter ein grobkörniges Pulver, aus harten, bräunlichen Oktaedern bestehend, vom F. 134°; die bei 128–129° schm. Form ging beim Umkristallisieren zum großen Teil in diese Form über. Bei freiwilligem Verdunsten des A. blieben kugelige Komplexe von flach zusammengedrückten, ovalen Einzelkrystallen vom F. 134° zurück. — *Benzil-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*, C₁₈H₁₄N₄ = (C₇H₇N : N·C₇H₅NH·N)₂ : C₂(C₆H₅)₂; das freie Hydrazon bildet orange gefärbte, rechteckige

Tafeln vom F. 141—142°. — Aceton-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrason, $C_{17}H_{20}N_4 = C_7H_7N:N \cdot C_7H_6NH \cdot N:C(CH_3)_2$; das Hydrazonchlorid ist schwärzlich, mikrokristallinisch; das daraus mit alkob. NH_3 entstehende freie Hydrazon bildet bräunliche, flache, ovale Kryställchen vom F. 125°.

Die bei früheren Verss. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 520; Arch. der Pharm. 244. 322; C. 1906. I. 343; II. 1600) erhaltenen Kondensationsprodd., deren Zus. nicht auf Hydrazone stimmt, sind aus der Literatur zu streichen; die Arch. der Pharm. 244. 315 beschriebenen Kondensationsprodd. mit Benzaldehyd, m- und p-Nitrobenzaldehyd und o-Oxybenzaldehyd sind als *Benzal-, m-(p-)Nitrobenzal- und o-Oxybenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrasone* zu bezeichnen. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 437—49. 28/11. 1908. Pharmaz.-chem. Lab. der Techn. Hochschule Braunschweig.)
BLOCH.

J. Troeger und Georg Puttkammer, *Über Säureadditionsprodukte von 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrasonen (m-Toluolazo-m-toluolhydrasonen)*. Die 2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrasinsulfosäure (*m-Toluolazo-m-toluolhydrasinsulfosäure*), $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N:NC_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot NH \cdot SO_3H$, kondensiert sich mit aromatischen Aldehyden (vgl. TROEGER, WARNECKE, SCHAUB, Arch. der Pharm. 244. 315; C. 1906. II. 1600) nicht direkt zu den Hydrazonen, sondern zunächst zu deren Schwefelsäureverbb., gut kristallisierten, tiefblau bis cantharidengrün gefärbten Körpern, aus denen wss. oder gasförmiges NH_3 die Hydrazone freimacht. Die Schwefelsäureverbb. sind fast unl. in Ä., Bzl. und Aceton, l. in A. unter teilweiser hydrolytischer Spaltung, am besten löst Eg. mit tiefblauer oder blauer Farbe; W. spaltet in Hydrazon u. Säure unvollständig, vollständig erst, wenn die Schwefelsäureverbb. zuvor mit A. oder Eg. durchfeuchtet waren. Wss. NH_3 verwandelt die Säureverbb. leicht in freie Hydrazone, während dieses mit KOH oder NaOH kaum oder nicht gelingt, was auf die vollständigere Durchdringung mit NH_3 -Gas bei wss. NH_3 zurückzuführen ist. Bringt man in die Nähe solcher Schwefelsäureverbb. wss. NH_3 , so tritt die B. von freiem Hydrazon ein, erkenntlich am Farbenschlag von Violett nach Orange; bringt man in die Nähe der freien Hydrazone Säurenebel, so tritt umgekehrt Salzbildung ein, erkennbar am Farbenschlag von Orange nach Blau, Violett oder Cantharidengrün. Durch abwechselndes Nähern von NH_3 und HCl erzielt man ein fortwährendes Farbenspiel.

Nach Feststellung der Konstitution der S. müssen in den dunkel gefärbten Kondensationsprodd. mit Aldehyden und Ketonen Säureadditionsprodd. von Hydrazonen der Formel $C_7H_7N:N \cdot C_7H_6NH \cdot N:CH \cdot R$ vorliegen. Die Hydrazone enthalten außer dem Hydrazinrest keine direkt basischen Gruppen und zeigen doch ausgesprochene Neigung zur B. von Salzen, in nicht zu verd. Lsg. auch mit organischen SS. Diese Basizität ist am ehesten durch den Einfluß des Azorestes auf die benachbarte Hydrazingruppe zu erklären.

Die Kondensation erfolgt nicht, wie früher vermutet, zwischen 2 Mol. Sulfosäure und 1 Mol. Aldehyd (Salicylaldehyd), dergestalt, daß die H-Atome des Hydrazins, sondern der Toluolkerne mit dem Aldehyd-O in Rk. treten (TROEGER, HILLE, VASTERLING, Journ. f. prakt. Ch. [2] 72. 520; C. 1906. I. 343), sondern nach den untenstehenden Verss. bilden sich in Ggw. starker Mineralsäuren nur Hydrazonsalze. Entgegenstehende Befunde sind teils durch die große Empfindlichkeit der entstehenden Prodd., teils durch die nicht absolute Reinheit der Sulfosäure zu erklären. — Auch andere SS. als H_2SO_4 bilden Salze mit den Hydrazonen. Die Vf. suchten auf dreierlei Wegen zu solchen (analysenreinen) Prodd. zu kommen, durch Kondensation der Sulfosäure mit den Aldehyden, durch Anlagerung der Mineralsäure an das analysenreine Hydrazon, und endlich durch Kondensation des freien Dimethylazobenzolhydrazins (dargestellt aus der Sulfosäure durch Abspaltung der

Sulfogruppe) mit den Aldehyden etc. — Die *Sulfosäure* wird zur *Reinigung* mit reichlich W. fein angerieben, mit wss. Na_2CO_3 -Lsg. bis zum Farbumschlag nach Gelb versetzt, auf dem Wasserbad erwärmt, bis Lsg. des Na-Salzes erfolgt ist (nicht kochen, da das Na-Salz hierbei zers. wird!), heiß filtriert und mit HCl wieder ausgefällt. Von Wichtigkeit ist ein genauer S-Gehalt, bei zu hohem S-Gehalt erfolgt weitere Spaltung bei der Kondensation. — Zur Kondensation wurde die reine, möglichst fein mit Eg. verriebene Sulfosäure mit dem Aldehyd in molekularen Mengen auf dem Wasserbad (bisweilen im Ölbad) erwärmt; es entsteht dann das Sulfat des Hydrazons. Gibt man jedoch zum Gemisch HCl, HBr, HJ, H_3PO_4 in Eisessigsig. im Überschuß, so entsteht das HCl-, HBr-Salz etc. des Hydrazons. Zum Umkrystallisieren eignet sich besonders schwach schwefelsäurehaltiger Eg., bisweilen auch Nitrobenzol unter Zugabe der S. des betreffenden Salzes.

Säureadditionsprodukte (über die freien Hydrazone vgl. das vorsteh. Ref.).
o-Oxybenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ON}_4$; Krystalle (aus A., besser Amylalkohol); F. 132° . — Chlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON}_4\text{Cl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{HCl}$; entsteht auch in alkoh. Suspension mit alkoh. HCl oder in A. mit Eg-HCl; entsteht auch aus dem durch Abspaltung der Sulfogruppe (mit A. und HCl) aus der Sulfosäure erhaltenen Dimethylazobenzolhydrazin u. Salicylaldehyd mit Eg-HCl; dunkelgrünes, aus Nadelchen bestehendes Krystallpulver. — Bromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON}_4\text{Br}$; braunschwarze, mkr. Nadelchen. — Sulfat, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ON}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; dunkelgrüne Nadelchen. — Mit Eg-HJ werden vom Kondensationsprod. 1 Mol. HJ u. 2 Atome J aufgenommen, von welchen mit NH_3 nur das Mol. HJ abgespalten wird. — Mit Phosphorsäure entstehen auch krystallinische, anscheinend einheitliche Hydrazonphosphate.
p-Oxybenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon; Chlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON}_4\text{Cl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{HCl}$; blaugrüne Nadelchen. — Bromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON}_4\text{Br}$; grüne Nadelchen. — Sulfat, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{ON}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, dunkelblaue Nadelchen. — *Benzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*; Chlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{Cl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$, dunkelviolette Nadelchen. — Bromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_4\text{Br}$; schwarze Nadelchen mit violetter Oberflächenschimmer. — Sulfat, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; blaues, filzigkrystallinisches Prod., ll. in Eg. — *m-Brombenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*; Bromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Br}_2 = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{HBr}$, tiefviolette Nadelchen. — Sulfat, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{N}_4\text{Br} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; bronzegrüne Nadelchen. — *m-Chlorbenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*; Chlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{Cl}_2 = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{HCl}$, violette Nadelchen. — *p-Tolylal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*; Chlorid, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_4 \cdot \text{HCl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{HCl}$; sandigkrystallinisches, violettes Pulver.

p-Isopropylbenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon; Chlorid, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4 \cdot \text{HCl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{HCl}$; aus Cuminol in Eg-HCl; tief rotviolette Krystallmehl. — Bromid, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_4 \cdot \text{HBr}$; schwarzes Krystallpulver mit violettem Schimmer. — Sulfat, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; schlammige M. mit grünem Oberflächenschimmer im trocknen Zustand. — *m-Nitrobenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*; Chlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_5 \cdot \text{HCl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CHC}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{HCl}$; dunkelgrüne, feine Nadelchen. — Bromid, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_5 \cdot \text{HBr}$; aus Nadelchen bestehendes rotviolettes Krystallpulver. — Sulfat, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; cantharidengrüne Krystalle (aus schwach schwefelsäurehaltigem Eg.). — *p-Nitrobenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*; Chlorid, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_5 \cdot \text{HCl}$; blauviolette Nadelchen. — Sulfat, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_5 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; tiefgrüne Nadelchen. — *p-Methoxybenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*; Chlorid, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ON}_4 \cdot \text{HCl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3) \cdot \text{HCl}$; blaue Nadelchen. — Bromid, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ON}_4 \cdot \text{HBr}$; blau krystallinisch. — Sulfat, $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{ON}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$; stahlblaue Nadelchen. — *Cinnamal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*; Chlorid, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4 \cdot \text{HCl} = \text{C}_7\text{H}_7\text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_7\text{H}_6\text{NH} \cdot \text{N} : \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HCl}$; graublau Nadelchen. — Bromid, $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_4 \cdot \text{HBr}$; braunschwarze, lockere Nadelchen. — Sulfat; es

entsteht die Verb. $C_{23}H_{22}N_4 \cdot H_2SO_4$, nicht die früher vermutete Verb. $C_6H_5CH:CH \cdot CH(C_7H_6N:NC_7H_6NH \cdot NH_3)_2 \cdot H_2SO_4$; bronzegrünes, aus Nadelchen bestehendes Krystallpulver; das mit A. u. konz. H_2SO_4 kondensierte Prod. ist im durchscheinenden Licht violett; das durch Anlagerung von H_2SO_4 erhaltene Sulfat ist ein bräunlich-grünes Pulver. — Mit HJ in A.-Eg. entsteht in der Kälte ein lockeres, krystallinisches, schwarzblaues Pulver, in der Wärme ein dunkelblaues, schweres Krystallmehl der Verb. $C_{33}H_{32}N_4 \cdot HJ$, die mit NH_3 das Hydrazon regeneriert, während die Jodide des Anis- und o-Oxybenzaldehydhydrazons dies nicht tun. — *p*-Dimethylaminobenzal-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon; Chlorid u. Sulfat bilden schlammige, amorphe Massen; das Bromid, $C_{33}H_{32}N_4 \cdot 2HBr = C_7H_7N:N \cdot C_7H_6NH:N:CHC_6H_4N(CH_3)_2 \cdot 2HBr$, ist braunschwarz u. krystallinisch. — Aceton-2,3'-dimethylazobenzol-4-hydrazon; Chlorid, $C_{17}H_{20}N_4 \cdot HCl$; braunrotes Krystallpulver. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 450—77. 28/11. 1908. Pharmaz.-chem. Lab. d. Techn. Hochschule. Braunschweig.)

BLOCH.

Bernard Dunstan Wilkinson Luff und Frederic Stanley Kipping, *Organische Derivate des Siliciums*. Teil VII. *Synthese des d,l-Sulfobenzyläthylisobutylsilicyloxyds*. (Teil VI.: Journ. Chem. Soc. London 93. 457; C. 1908. I. 1688.) Die Darst. des früher (Journ. Chem. Soc. London 91. 717; C. 1907. II. 43) beschriebenen *Benzyläthylsiliciumdichlorids* kann vereinfacht werden, indem man Benzylchlorid zu 1 Mol. Äthylsiliciumtrichlorid, mit 6 Vol. Äther verdünnt und Mg fließen läßt. — *Benzyläthylisobutylsilichlorid*, $C_{13}H_{21}ClSi = (C_7H_7)(C_2H_5)(C_4H_9)SiCl$, farblose Flüssigkeit, Kp_{100} 198—202°, entsteht bei 6-stdg. Erhitzen von 1 Mol. Magnesiumisobutylbromid in Ä. mit 1 Mol. Benzyläthylsiliciumdichlorid in Ä. und weiterem 8-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade nach dem Abdestillieren des Ä.; dem Prod. entzieht Ä. ein Öl, das unter vermindertem Druck fraktioniert wird. — Durch W. erhält man hieraus das entsprechende Silicol und Oxyd, die durch fraktionierte Dest. getrennt werden können. — *Benzyläthylisobutylsilicol*, $C_{13}H_{21}OSi = (C_7H_7)(C_2H_5)(C_4H_9)Si \cdot OH$, farblose Fl., Kp_{25} 162—164°, unl. in W., leichter als W. — *Benzyläthylisobutylsilicyloxyd*, $C_{26}H_{43}OSi_2 = [(C_7H_7)(C_2H_5)(C_4H_9)Si]_2O$, farblose Fl., Kp_{30} 250—252°, unl. in W., l. in organischen Fl., schwerer als W.

Bei der Sulfonierung dieser Verbb. unter verschiedenen Bedingungen entstehen Körpergemische, aus denen stets das *d,l-Sulfobenzyläthylisobutylsilicyloxyd* als l-Menthylaminsalz isoliert werden konnte; so kann man 5 g Silicol mit $1\frac{1}{2}$ Vol. konz. H_2SO_4 unter starkem Schütteln schnell auf 60—65° erhitzen und das Prod. in W. gießen; oder das Chlorid in 5 Vol. Chlf. lösen, unter Kühlung mit 1 Mol. Chlorsulfosäure langsam versetzen und nach dem Aufgießen auf Eis das Chlf. mit Dampf abtreiben; aus dem Oxyd erhält man schlechtere Ausbeuten. Aus den mit NH_3 neutralisierten wss. Lsgg. fällt dann l-Menthylaminchlorhydrat das Salz $C_{26}H_{43}O_7N_2S_2Si_2 + 4H_2O = [(HO_3S \cdot C_7H_7)(C_2H_5)(C_4H_9)Si]_2O \cdot 2C_{10}H_{21}N + 4H_2O$, Tafeln aus feuchtem Essigester, die nach dem Trocknen bei 100° bei 240° erweichen u. bei 245° völlig schm., l. in feuchtem Aceton oder Essigester, unl. in den trocknen Fl., $[\alpha]_D = -14,7^\circ$ (0,447 g wasserfreier Substanz in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.); wird beim Umkrystallisieren nicht gespalten. — d-Bornylaminsalz, Nadeln aus wss. Methylalkohol, F. 207—209°. — Cinchonidinsalz, Krystalle aus Aceton + wenig Methylalkohol, erweicht bei 175°, schm. bei 177°, $[\alpha]_D = -69,3^\circ$ (0,3767 g in 20 ccm der methylalkoh. Lsg.), unl. in W. — Saures Cinchonidinsalz, mkr. Krystalle aus Aceton + wenig Methylalkohol, F. 225—229°. — Als Nebenprod. der Einw. von Chlorsulfosäure auf das Chlorid beobachtet man eine *Sulfosäure des Isobutylalkohols*, deren l-Menthylaminsalz, $C_6H_5(OH) \cdot SO_3H \cdot C_{10}H_{21}N$, Nadeln aus W., F. 187°, bildet. (Proceedings Chem. Soc. 24. 224. 13/11.; Journ. Chem. Soc. London 93. 2004—16. Nov. 1908. Nottingham. Univ.-College.)

FRANZ.

Eug. Grandmougin und Hans Frelmann, *Zur Kenntnis der Azoderivate des Phenols und der Phenolcarbonsäuren*. Ergänzung der früheren Mitteilungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2662. 3450. 3453; C. 1907. II. 588. 1505) über dieses Gebiet. — Die Azokuppelung des Phenols ist sehr von den Versuchsbedingungen abhängig. Bei der Darst. von Oxyazobenzol ist es gleichgültig, ob man soda- oder ätzalkalisch arbeitet oder Acetatlg. verwendet. Die Ausbeute ist in allen Fällen gut, doch bilden sich stets auch kleine Mengen der o-Verb., u. die B. von Phenoldisazobenzol ist kaum zu vermeiden. — Zur Kuppelung von Diazoverbb. mit p-Oxybenzoesäureäthylester kann Natronlauge nicht verwendet werden, dagegen erzielt man mit Soda glatte Kuppelung. p-Oxybenzoesäure gibt in NaOH neben wenig Benzolazo-p-oxybenzoesäure hauptsächlich Phenoldis- und -trisazobenzol, während mit Soda die B. des Trisazokörpers unterbleibt. — Bei der Darst. der Disazoverbb. ist Acetat ungünstig, dagegen sind Soda und NaOH geeignet. Mit letzterer kann auch Trisazoverb. entstehen, mit Soda nicht. — Die Trisazostufe konnte nur in ätzalkal. Lsg. erreicht werden. — Einfluß der Konzentration auf die Azokuppelung vgl. HELLER, Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 189; C. 1908. I. 1269. — Einfluß der Temperatur: Bei der Kuppelung mit diazotiertem o-Toluidin in ätzalkal. Lsg. begünstigt tiefe Temperatur die Indazolbildung. — Wie kompliziert die Kuppelung verlaufen kann, zeigt z. B. die Einw. von 2 Mol. diazotiertem o-Toluidin auf Salicylsäure in ätzalkal. Lsg., wobei außer Dis-o-toluolazosalicylsäure noch o-Toluolazosalicylsäure, Phenoldis- und -trisazotoluol und o-Toluolazoiudazol, möglicherweise noch o-Toluolazokresol etc. entstehen. — Mehr als 3 Azogruppen konnten nicht in das Molekül des Phenols eingeführt werden.

I. Azoderivate des Phenols. *Benzolsulfosäureester des p-Oxyazobenzols*, $C_{18}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot SO_3 \cdot C_6H_5$, aus 2 g mit A. befeuchtetem Oxyazobenzol, 10 cem W., 1,5 g calc. Soda und 2,5 g Benzolsulfochlorid auf dem Wasserbad; gelbe Nadeln (aus A.), F. 109°. — *p-Oxyazobenzol* hat F. 152° (*Acetylverb.*, F. 84–85°), l. in konz. H_2SO_4 mit rein gelber Farbe, die beim Verdünnen bleibt. Disazoverbb. des Phenols l. sich in konz. H_2SO_4 mit gelboranger Farbe, die beim Verdünnen rot bis rotviolett wird, Trisazoverbb. mit rotvioletter Farbe. — *Phenoldisazobenzol*, F. 131° (aus Chlf.-A. oder Eg.). *Acetylverb.*, F. 116°. — *Benzolsulfoverb.*, $C_9H_{13}O_3N_2S$, gelbbraune Nadeln (aus Chlf.-A.), F. 99°. — *Phenoltrisazobenzol*, $C_{24}H_{18}ON_6$, orange Nadeln (aus Eg., Bzl. oder Nitrobenzol), F. 215°. — *Acetylverb.*, gelbe Nadeln (aus Chlf.-A.), F. 165–166°. — *Benzolsulfoverb.*, $C_{30}H_{22}O_3N_6S$, in alkoh.-alkal. Lsg. dargestellt; rote Krystalle (aus Chlf.-A.), F. 202°; l. in konz. H_2SO_4 mit brauner Farbe, die bald in die rotviolette des Phenoltrisazobenzols übergeht. — *Phenolazo-o-toluol*, F. 107–108° (aus Bzl.-Lg. oder Sodalsg.). — *Acetylverbindung*, $C_{16}H_{11}O_2N_2$, rotgelbe Blättchen (aus A.), F. 63°. — *Benzolsulfoverb.*, $C_{19}H_{16}O_3N_2S$, orange Blättchen (aus Chlf.-A.), F. 64°.

Phenoldisazo o-toluol, $C_{20}H_{15}ON_4$, aus 2 Mol. Diazo-o-toluolchlorid und 1 Mol. Phenol in ätzalkal. Lsg. oder aus diazotiertem o-Toluidin und p-Oxybenzoesäure; dunkelrotbraune Nadeln (aus Chlf.-A.), F. 116°. — *Acetylverb.*, rotgelbe Nadeln, F. 75–76°. — Eine andere Modifikation des Phenoldisazo-o-toluols erhält man durch Einw. von diazotiertem o-Toluidin auf p-Oxybenzoesäureäthylester in sodaalkal. Lsg.; F. 150° (s. u.). — *Acetylverb.*, F. 93°. — Zur Darst. von *Phenoltrisazo-o-toluol*, $C_{27}H_{21}ON_6$, gibt man zu einer Lsg. von 9,4 g Phenol in 46 g NaOH und 500 cem W. eine Diazolsg. aus 32,1 g o-Toluidin, 90 cem 30%ig. HCl, 180 cem W. u. 24 g $NaNO_2$. Broncefarbene Nadeln (aus Bzl. oder Nitrobenzol), F. 193°. Die Lsg. in H_2SO_4 ist erst kirschrot, wird beim Stehen rotviolett. — *Phenoldisazo-m-toluol*, $C_{20}H_{15}ON_4$, aus 4,7 g Phenol in 25 g calc. Soda u. 150 cem W. mit einer Diazolsg. aus 10,7 g m-Toluidin unter guter Kühlung. Gelbbraune Nadeln (aus A.), F. 94°, ll. in den gewöhnlichen organ. Lösungsmitteln, l. in k. NaOH, in Sodalsg. erst

beim Erwärmen. — *Acetylverb.*, $C_{23}H_{20}O_2N_4$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 75°. — *Phenoltrisazo-m-toluol*, $C_{27}H_{24}ON_6$, entsteht aus Phenol und m-Diazotoluol nur in Spuren; in besserer Ausbeute bei der Kuppelung von m-Diazotoluol mit Salicylsäure; braune Nadeln (aus Nitrobenzol), F. 160°. — *Phenolazo-p-toluol*, gelbe Krystalle, F. 151°. — *Acetylverb.*, orange Nadeln (aus A.), F. 95°. — *Benzolsulfoverb.*, $C_{19}H_{16}O_3N_2S$, braungelbe Blättchen (aus A.), F. 111°. — Als Nebenprod. entsteht bei der Darst. des Monoazokörpers immer *Phenoldisazo-p-toluol*, F. 176°. — *Acetylverb.*, F. 133°. — *Phenoltrisazo-p-toluol*, $C_{27}H_{24}ON_6$, aus 3 Mol. diazotiertem p-Toluidin und 1 Mol. Phenol in ätzalkal. Lsg.; braunrote Nadeln (aus Nitrobenzol), F. 238°. — *Acetylverb.*, $C_{29}H_{26}O_2N_6$, goldglänzende Nadeln (aus Chlf.-A.), F. 187°.

Phenoldisazo-p-nitrobenzol, $C_{18}H_{13}O_5N_6$, aus 2 Mol. p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid und 1 Mol. Phenol in ätz- oder sodaalkal. Lsg.; braune Nadeln (aus Nitrobenzol oder Tetrachloräthan), F. 278°. — *Acetylverb.*, F. 208°. — *Phenoldisazo-2-p-nitrobenzol-4-benzol*, $C_{18}H_{13}O_5N_6 = C_6H_5(OH)(N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)^2(N_2 \cdot C_6H_5)^2$, entsteht aus p-Oxyazobenzol und diazotiertem p-Nitroanilin in sodaalkal. Lsg. Krystalle (aus Nitrobenzol), F. 196°. — *Acetylverb.*, Krystalle (aus A.), F. 189°. — *Phenoldisazo-2-benzol-4-p-nitrobenzol*, $C_6H_5(OH)(N_2 \cdot C_6H_5)^2(N_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)^2$, aus o-Oxyazobenzol und p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in alkoh.-alkal. Lsg.; Krystalle (aus Nitrobenzol oder Bzl.), F. 189°. — *Acetylverb.*, F. 154°. — *p-Nitrobenzoloazo-p-acetylaminophenol*, $C_{14}H_{11}O_3N_4 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5(OH)(NHCCH_3)^2$, aus 5 g Acetylaminophenol in 20 g Soda u. 500 g W. mit einer Diazolsol. aus 5,3 g p-Nitroanilin. Braune Nadeln (aus Eg.), F. 227°. Die gelborange Lsg. in konz. H_2SO_4 wird beim Verdünnen röter. Die konz. alkal. Lsg. ist blau, beim Verdünnen wird sie rot. — Durch Erhitzen mit 60-grädiger H_2SO_4 erhält man *p-Nitrobenzoloazo-p-aminophenol*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5(OH)(NH_2)^2$, goldglänzende Krystalle (aus Eg.), F. 211°. Die indigblaue Farbe der konz. alkal. Lsg. wird beim Verdünnen rotviolett. Spaltung mit $SnCl_2$ u. HCl führt zu 1,2,4-Diaminophenol. — *Phenolazo-β-naphthalin*, $C_{18}H_{13}ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_7$, aus Diazo-β-naphthalinchlorid und alkal. Phenollsg. Bronzeglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol, Tetrachloräthan und Chlf.), F. 240°; wl. in Eg., Chlf. u. Bzl., fast unl. in A. und $NaOH$. Dunkelrotviolett l. in konz. H_2SO_4 . — *Acetylverb.*, braune Nadeln (aus Chlf.-A.), F. 180°.

II. Azoderivate der Salicylsäure. (Vgl. GRANDMOUGIN, GUIBAN, Revue générale des Mat. colorantes 12. 129; C. 1908. II. 310.) *Nitrobenzoloazosalicylsäuremethylester*, $C_{14}H_{11}O_5N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5(OH)(CO_2CH_3)$, entsteht durch 6–8-stdg. Erhitzen von Nitrobenzoloazosalicylsäure mit methylalkoh. H_2SO_4 am Rückflußkühler; seidenglänzende, orange Nadeln, F. 166°. — *Acetylverb.*, orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 131°. — *Acetylbenzoloazosalol*, $C_{21}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot N_2 \cdot C_6H_5(CO_2CH_3)(CO_2C_6H_5)$, durch Acetylieren des von LIMPRICHT (LIEBIGS Ann. 263. 229) beschriebenen Benzoloazosalols dargestellt; goldglänzende Nadeln (aus A.), F. 132°. Gibt mit $SnCl_2$ und HCl Anilin und Aminosalicylsäure. Beim Salol gelang es nicht, über die Monoazostufe hinauszukommen. — Das von LIMPRICHT (l. c.) als Salicylsäurephenylesterdiazobenzol beschriebene Prod. erwies sich als *Oxyazobenzol*. — Bei der Einw. von diazotiertem p-Nitroanilin auf Salol entsteht außer *p-Nitrobenzoloazosalol*, $C_{19}H_{13}O_5N_3 = NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5(OH)(CO_2C_6H_5)$ (gelbe Nadeln aus Eg.), F. 165°; *Acetylverb.*, gelbe Nadeln aus A., F. 155°, durch Verdrängung des Carboxyls nach vorheriger Verseifung *Phenoldisazo-p-nitrobenzol*. — *o-Nitrobenzoloazosalicylaldehyd*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_5(OH)(CHO)$, entsteht aus diazotiertem o-Nitroanilin und Salicylaldehyd in ätzalkal. Lsg.; bräunliche Krystalle (aus A. oder Eg.), F. 141°. — *Phenylhydrason*, $C_{19}H_{14}O_5N_6$, braune Nadeln (aus Eg.), F. 192°. — Durch Methylieren der Disbenzoloazosalicylsäure oder Kuppeln von 2 Mol. Benzoldiazoniumchlorid mit Salicylsäuremethylester erhält man *Disbenzoloazosalicylsäuremethylester*, $C_{26}H_{18}O_5N_4 =$

$C_6H_5 \cdot N_3 \cdot C_6H_4(OH)(CO_2CH_3)$; braune Krystalle (aus A.), F. 141°. — Acetylverb., (gelbrote Nadeln, F. 145°.

Zur Darst. von *Dis-o-toluolazosalicylsäure*, $C_{21}H_{18}O_3N_4$, diazotiert man 21,4 g o-Toluidin in 60 ccm 30%ig. HCl + 120 ccm W. mit 15 g $NaNO_2$ in 60 ccm W., kuppelt unter Eiskühlung mit 13,8 g Salicylsäure in 24 g NaOH + 300 ccm W. u. läßt ca. 5 Tage in der Kälte stehen, bis keine Diazoverb. mehr vorhanden ist (Nebenprodd. s. o.). Metallglänzende, dunkelviolette Krystalle (aus A.), F. 170°; dunkelrot l. in Nitrobenzol und Chlf., rotbraun in Eg., gelbbraun in A. u. Aceton. — *Acetylverb.*, $C_{23}H_{20}O_4N_4$, gelbe Krystalle, F. 173°. — *Dis-o-toluolazosalicylsäuremethylester*, mit CH_3OH und H_2SO_4 dargestellt, braungelbe Nadeln, F. 154°. — *Dis-m-toluolazosalicylsäure* (Darst. wie bei der o-Verb.), $C_{21}H_{18}O_3N_4$, braunolive Nadeln, F. 210°. *Acetylverb.*, gelbe Nadeln (aus A.), F. 170°. — *Dis-p-toluolazosalicylsäure*, $C_{21}H_{18}O_3N_4$, braune bis olive Nadelchen (aus Nitrobenzol, Chlf. oder Eg), F. 214°. — *Acetylverb.*, rotbraune Tafeln (aus Chlf.-A.), F. 198°. — Bei allen Darstellungsmethoden der Disazosalicylsäuren arbeitet man ätzalkal.; in sodaalkal. Lsg. entstehen durch Abspaltung des Carboxyls hauptsächlich Disazoverbb. des Phenols.

III. Azoderivate der p-Oxybenzoesäure. Läßt man äquimolekulare Mengen p-Oxybenzoesäure und Diazoniumverb. aufeinander einwirken, so entstehen neben wenig p-Oxybenzoesäureazokörper hauptsächlich Azoverbb. des Phenols, und zwar sowohl in ätz-, als auch in sodaalkal. Lsg. — *Benzolazo-p-oxybenzoesäure* (l. c.) entsteht auch in geringer Menge beim Kuppeln in ätzalkal. Lsg. Gelb l. in organischen Lösungsmitteln; ll. beim Erwärmen in Sodalg. u. verd. NaOH. Die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 behält ihre Farbe beim Verdünnen. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{14}O_4N_2$, orangerote Nadeln (aus Chlf.-A.), F. 205°. — *Äthylester*, durch Kochen der alkoh. Lsg. mit H_2SO_4 ; orange Krystalle, F. 103—105°. — *o-Toluolazo-p-oxybenzoesäure*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, entsteht aus Diazotoluolchlorid und p-Oxybenzoesäure in ätzalkal. Lsg. neben Phenoldisazo-o-toluol und o-Toluolazoindazol; orangegelbe Nadeln (aus Bzl. oder A.), F. 223°. (*Is-3-o-Toluolazoindazol* ist rotviolett l. in konz. H_2SO_4 . *Acetis-3-o-toluolazoindazol*, $C_{16}H_{14}ON_4$, goldgelbe Nadeln, F. 163°. — *Benzoyliz-3-o-toluolazindazol*, $C_{21}H_{16}ON_4$, hellgelbe Nadeln aus Chlf.-A., F. 179,5°) — *p-Toluolazo-p-oxybenzoesäure*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$, gelbe Nadeln (aus A.), F. 236°. — *Acetylverb.*, gelbe Nadeln (aus A.), F. 205°. — p-Oxybenzoesäureäthylester liefert in ätzalkal. Lsg. mit Diazoverbb. keine definierbaren Prodd., dagegen kuppelt er gut in sodaalkal. Lsg. und liefert so den *Benzolazo-p-oxybenzoesäureäthylester* (s. o.) in nahezu quantitativer Ausbeute. — *Benzolazo-p-oxybenzoesäureäthylesteracetat*, $C_{17}H_{16}O_4N_2$, gelb-orange Nadeln (aus Chlf.-A.), F. 137°. — Mit o-Diazotoluolchlorid gibt p-Oxybenzoesäureester in sodaalkal. Lsg. neben *o-Toluolazo-p-oxybenzoesäureäthylester*, $C_{15}H_{14}O_3N_2$ (F. 105°), der Hauptsache nach die bei 150° schm. Modifikation des Phenoldisazo-o-toluols. — Durch Reduktion der Azoverbb. des p-Oxybenzoesäureäthylesters entsteht der Ester der *m-Amino-p-oxybenzoesäure*, z. B. aus p-Sulfobenzolazo-p-oxybenzoesäureester mit Hydrosulfit.

IV. Azoderivate der m-Oxybenzoesäure. *Benzolazo-m-oxybenzoesäure*, $C_{13}H_{10}O_3N_2$, in Sodalg. dargestellt; gelbbraune Krystalle, F. 221°. Wl. in Bzl., ll. in anderen organischen Solvenzien; ferner in k. NaOH und Sodalg. — Mit CH_3OH und H_2SO_4 am Rückfluß entsteht der *Methylester*, $C_{14}H_{12}O_3N_2$; braune Nadeln (aus verd. Eg. oder CH_3OH), F. 78—79°. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat erfolgt keine Acetylierung, sondern wahrscheinlich Ringschluß zwischen der o-ständigen Azo- und Carboxylgruppe; es entstehen schwarzblaue, in Eg. und Chlf. violett l. Nadeln, die durch Reduktion in einen farblosen Leukokörper überführbar sind. — Mit 2 Mol. Diazoniumchlorid gibt m-Oxybenzoesäure die 2 isomeren, durch fraktionierte Krystallisation aus Eg. oder CH_3OH trennbaren Verb., $C_6H_3(OH)(CO_2H)^2(N_2 \cdot C_6H_5)_2$ ^{2,4} und $C_6H_3(OH)(CO_2H)^2(N_2 \cdot C_6H_5)_2$ ^{4,6}. — *α,m-Oxybenzoesäuredisazo-*

benzol, $C_{10}H_{14}O_3N_4$, braune Nadeln (aus Eg.), F. 222—223°; ll. in organischen Lösungsmitteln, besonders CH_3OH , auch in Sodalsg. und NaOH. Die orangegelbe Lsg. in H_2SO_4 wird beim Verdünnen rotviolett. Beim Acetylieren erfolgt unter intensiver Rotviolettfärbung Farbstoffbildung. — β, m -Oxybenzoesäuredisazobenzol, $C_{10}H_{14}O_3N_4$, F. 226—227°, wl. in CH_3OH . Liefert beim Acetylieren nur wenig Farbstoff. — *Methylester*, bronzegelbe Nadeln (aus CH_3OH), F. 183°, wl. in Soda und NaOH. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 384—408. 27/10. 1908. Zürich. Chem.-techn. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

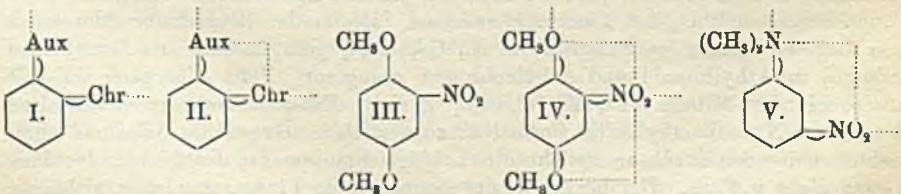
Hugo Kauffmann, *Über den Nitrohydrochinondimethyläther und zur Theorie der Lösungen*. Mit Rücksicht darauf, daß der Nitrohydrochinondimethyläther je nach der Natur der Lösungsmittel verschiedenfarbige Lsgg. gibt, wies Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4242; C. 1907. I. 544) auf die Notwendigkeit hin, zur Erklärung dieser Verhältnisse die Lehre von der Teilbarkeit der Valenz heranzuziehen. Durch Annahme von Residualaffinitäten nähert sich HANTZSCH der Anschauungsweise des Vfs., der schon früher betonte, daß an Auxochromen u. Chromophoren Beträge von Valenz disponibel seien. Die Auffassung von echten und unechten Nitrohydrochinondimethyläthern vermag Vf. nicht zu teilen; auf Grund seiner Unterss. erscheint die Annahme zweier Modifikationen überflüssig. Es gibt bis jetzt nur eine Modifikation, die, isoliert, gelbe, in Lsg. wechselnde Farbe besitzt, eine Farbänderung, die in der Regel ohne Änderung der Konstitution erfolgt. Eine Heranziehung der Mol.-Refr. zur Erklärung ist nicht einwandfrei, da abnorme Erhöhungen dieser Größe auf Kosten beider Bestandteile der Lsg. zu setzen sind. Man muß für die Unterss. solche Eigenschaften auswählen, die ihren Sitz allein in der gelösten Substanz haben; neben der Farbe kommt hier die noch viel charakteristischere *Luminescenz* in Betracht, die Vf. für seine Verss. benutzte.

In Gemeinschaft mit BEISSWENGER hat Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2612; C. 1904. II. 516) festgestellt, daß der Wechsel in der Fluoreszenzfarbe Zustandsänderungen im Benzolring zuzuschreiben ist; die Fluorescenz ist eine der empfindlichsten konstitutiven Eigenschaften; schon geringe Eingriffe, die den Benzolring noch nicht verändern, sind von großem Einfluß. Feste *o*-Aminosäure fluoresciert ziemlich kräftig, ihr Ester nur ganz schwach; umgekehrt verhält es sich beim *Aminodiphenylchinoxalin* u. seinem *Dimethylderivat*; *2-Nitro-p-phenetidin* u. *8-Nitro- β -naphthalin* sind rot, eine Fluorescenz war nicht an ihnen nachzuweisen; ihre *Acetylderivate* fluorescieren. Über Fluorescenz im Ultraviolett vgl. LEY, v. ENGELHARDT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2988; C. 1908. II. 1166). — Bei Lsgg. rührt die Fluorescenz her von dem gelösten Stoffe, bezw. von dessen etw. durch Anlagerung von Lösungsmittel entstandenen Additionsprodd. Wäre die B. der Additionsprodd. in verschiedenen Lösungsmitteln von Änderungen der Konstitution begleitet, so müßte die konstitutiv hochempfindliche Fluorescenz häufig ganz verschwinden; da dies aber nur vereinzelt geschieht, so besitzen die Additionsprodd. keine veränderte Konstitution. Der Fluorescenzwechsel vollzieht also im allgemeinen ohne Konstitutionsänderung.

Um eine Verschiebung der Fluorescenz ins Ultraviolett zu vermeiden, hat Vf. bei seinen Verss. über die Häufigkeit der Fluorescenz bei Lsgg. fluoreszierender Stoffe ausschließlich nicht farblose Körper benutzt. Die Beobachtung geschah bei Violett bis Blau oder Grün im Sonnenlicht mit Hilfe eines Reagensrohres; die von Grün bis Rot wechselnden Fluorescenzen wurden im Quecksilberlicht hinter einer Blauscheibe untersucht. Als Lösungsmittel (die sämtlich auf Abwesenheit sichtbarer Eigenfluorescenz geprüft wurden) verwendete man: Grenzkohlenwasserstoffe, Amylen, Bzl. u. einige seiner Homologen; $CHCl_3$, CCl_4 , Äthylbromid, Äthylenbromid, Brombenzol, Benzylchlorid, Methyl-, Äthyl- u. Isobutylalkohol, Ä., Methylal, Ortho-

ameisensäureester, Epichlorhydrin, m-Kresol, Anisol, Eg, Acetanhydrid, Acetylchlorid, Benzoylchlorid, Ester der Ameisen-, Essig-, Oxal- und Benzoesäure, Aceton, Cyclohexanon, Acetophenon, Benzaldehyd, Benzylecyanid, Phenylsenföf, Thiocyan säuremethylester, Nitromethan, Nitrobenzol, Diäthylamin, Dimethylamin, Pyridin, Thiophen. — In allen diesen Fl. (auch in Dimethylsulfat) fluoresciert das orange-rote *2,5-Dimethoxybenzalindandion*; die Fluorescenz ist beim festen Körper etwa ziegelrot, bei den Lsgg. schwankt sie zwischen Grün u. Orange. — *Dimethylamino-diphenylchinoxalin* fluoresciert gleichfalls in allen brauchbaren Lösungsmitteln; Nitrobenzol absorbiert die erregenden Strahlen u. verhindert so eine deutliche Fluorescenz. In Acetylchlorid löst sich die gelbe Substanz unter Rotfärbung (Salz); die anfangs gelbe Lsg. in Benzoylchlorid zeigt hinter der Blauscheibe grüne Fluorescenz. — Analog verhält sich in den nicht chemisch einwirkenden Medien das *Aminodiphenylchinoxalin*; die Fluorescenz ist violett bis grün (beim Dimethylderivat blau bis gelb); beide Chinoxaline fluorescieren in m-Kresol sehr schwach, in Eg. hinter der Blauscheibe orange bis rot. — *3-Aminophthalimid* u. *3-Aminophthalanil* fluorescieren in allen brauchbaren Lösungsmitteln (violett bis blaugrün). Bei *o-Aminozimtsäureäthylester* ist die Fluorescenz gering in CS_2 u. Acetophenon, in Dimethylanilin u. Nitromethan unsicher, nicht merklich in Nitrobenzol. — *2,5-Dimethoxyzimtsäureäthylester* fluoresciert nicht in Nitrobenzol, Dimethylanilin, Benzoylchlorid und CS_2 , sehr schwach in Nitromethan. Beide letztgenannten Stoffe wechseln die Fluorescenz im Bereiche von Violett und Grün, doch ist bei der Aminoverb. die Nuance eine beträchtlich vertieftere. — Ein Vergleich der Fluorescenzspektren von Aminophthalimid, Aminophthalanil, Aminodiphenylchinoxalin und von dessen Dimethylderivat in A. (dissozierend) und Ä. zeigt, daß die äth. Lsg. bei kürzeren Wellen fluoresciert als die alkoh.; wichtig ist hierbei, daß die ganze Fluorescenzbande sich verschiebt.

Aus der Tatsache, daß der Fluorescenzwechsel sich im allgemeinen ohne Änderung der Konstitution vollzieht, folgt, daß der Begriff der Konstitution ein unzulänglicher ist; die üblichen Formeln geben nur die Isomerieverhältnisse wieder. Auch bei unveränderlicher Konstitution muß noch etwas Wechselfähiges im Molekül vorhanden sein; je nach den äußeren Bedingungen befindet sich das Molekül in verschiedenen Zuständen, für deren graphische Darst. Vf. die Bezeichnung Zustandsformeln vorschlägt. Demnach besitzen die Stoffe nur eine unveränderliche Konstitutionsformel, aber eine ein- oder mehrfache Mannigfaltigkeit von Zustandsformeln. — Auxochrome und Chromophore sind mit mehr als gerade einer ganzen Valenz an den Benzolkern gebunden, und an beiden sind gewisse Valenzbeträge verfügbar (vgl. I.). Striche und punktierte Linien bedeuten Kraftliniensysteme; die punktierten Linien müssen also irgendwo auf einem Atom endigen. Entweder laufen sie zu ihrem Molekül zurück, oder sie ziehen sich hinüber zu den Atomen eines anderen Moleküls; meist wird beides gleichzeitig eintreten (II.). — In Lsg. verschiebt sich, je nach Beanspruchung der verfügbaren Valenzen durch das Lösungsmittel (Additionsprodd.), die Valenzverteilung an Auxochrom, Chromophor und Benzolring und damit auch die Fluorescenz.

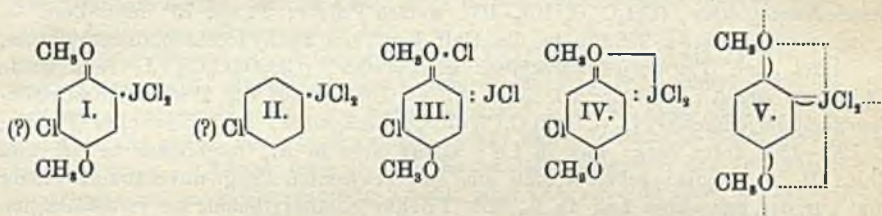


In dissoziierenden Mitteln tritt diese Verschiebung nach Rot ein, was (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2341; C. 1907. II. 306) eine Vergrößerung der zwischen Auxochrom, Chromophor und Ring wirkenden Valenzmengen bedeutet. Da dies aber nur möglich ist, wenn die freien Valenzbeträge vom Solvens stark beansprucht werden, so ersieht man, daß dissoziierende Mittel die Fähigkeit haben, die von Valenzen ausgehenden Kraftlinien gelöster Stoffe in sich hereinzuziehen. Nicht dissoziierende Mittel tun dies in geringerem Maße; in ihnen liegt die Fluorescenz bei den kürzesten Wellen; die Auxochrom und Chromophor an den Ring kettende Valenzmenge ist geringer als vorhin, übersteigt aber immer noch denjenigen Betrag, welchen die Konstitutionsformel als Ideal hinstellt. In letzterem Falle müßte die Lsg. ultraviolett (wie Bzl.) fluorescieren, was nicht zutrifft; der Zustand der untersuchten Stoffe in Grenzkohlenwasserstoffen ist also noch weit vom idealen, durch die Konstitutionsformel ausgedrückten, entfernt. — Im Gasezustand wird ein Molekül möglichst wenig von anderen Molekülen beeinflußt; zur Feststellung dieses natürlichen Zustandes muß man das Luminescenzspektrum von Gasen und Dämpfen untersuchen. Allerdings bietet diese Methode Schwierigkeiten, da nur wenig der in Frage kommenden Substanzen unzers. verdampfbar sind. *Anilin*, *Hydrochinon*, *Naphthalin* fluorescieren in A. ultraviolett, ihr Dampf dagegen, durch Teslaströme zur Luminescenz erregt, blauviolett; der natürliche Zustand im Dampf kann sich also vom idealen noch weiter entfernen, als dies in einem dissoziierenden Medium geschieht.

Der Dampf des schwachfarbigen *Methylketols* luminesciert rotorange, die Lsgg. fluorescieren violett bis blaugrün; die gefundenen Werte (Lsg. in Ä., Bzl., Chlf., A.) sind in einer Tabelle zusammengestellt. Die Verschiebung der Luminescenzbanden beim Übergang von der Lsg. zum Dampf ist nicht auf den Temperaturunterschied zurückzuführen, da die Fluorescenzfarbe sich beim Anwärmen nicht nach Rot, sondern nach Violett verschiebt (*Methylketol* in *Isobutylalkohol*: kalt blaugrün, heiß blau; *Aminophthalimid* und sein *Anil*: k. grün, h. blau). — Der Zustand fester Substanzen ist ungefähr derjenige, der auch in Lsgg. besteht. An kompakten Krystallen kann man häufig die Fluorescenz leicht spektroskopisch untersuchen. — Im Gegensatz zu den dissoziierenden Medien drängen die indifferenten die Kraftlinien in die gelösten Moleküle zurück; je mehr dies stattfindet, desto größer wird die Annäherung an den idealen Zustand. Weil beim Dampf dieser Zwang am geringsten ist, so kann hier eine weitere Entfernung von jenem Zustand stattfinden, der wahrscheinlich den stärksten Zwang repräsentiert. — Dem Fluorescenzwechsel läuft bei farbigen Substanzen eine Verschiebung der Farbe parallel. *Aminophthalimid* und -*anil*, sowie *o*-*Aminozimtsäure*-ester sind in A. gelb, in A. fast farblos. Aus der Farbverschiebung beim *Nitrohydrochinondimethyläther*, welche der bei anderen fluorescierenden Stoffen beobachteten vollkommen analog ist, kann man schließen, daß der Zustand nicht durch III. ausgedrückt wird; die Zustandsformeln sind nach IV. zu bilden. Je hellerfarbig die Lsgg., desto näher an III. Die gelben Krystalle fluorescieren hinter der Blauscheibe gelb (Zustand weit vom idealen entfernt). — Die Krystalle des auxochromhaltigen Nitrokörpers *m*-*Nitrodimethylanilin* fluorescieren kräftig rot; seine Lsgg. zeigen deutlich den Fluorescenzwechsel. Hinter der Blauscheibe fluoresciert die Lsg. in Hexan gelblichgrün, in Ä., CS₂, CCl₄ gelb, in Bzl. und Brombenzol orange, in Äthylbromid und Äthylbromid orangerot. Beim Übergang zu den dissoziierenden Mitteln wird die Intensität gering. Entsprechend seinem Verhalten ist dem *m*-*Nitrodimethylanilin* Formel V. zuzuerteilen. Gegen die Annahme einer echten chinoiden Struktur spricht die kräftige Fluorescenz, desgleichen das Vorliegen einer *m*-Verb. Um bezüglich der beobachteten Fluorescenz ganz sicher zu gehen hat Vf. die Substanz nach 4 verschiedenen Methoden und mit wechselnden

Ausgangsmaterialien dargestellt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4396—4412. 29/12. [26/11.] 1908. Stuttgart. Lab. f. reine u. pharm. Ch., Organ. Abt.) JOST.

Hugo Kauffmann und Immanuel Fritz, *Chromophore ohne Doppelbindung*. Ein Chromophor mit Doppelbindung zwischen den Atomen A' und A'' läßt sich darstellen durch das Schema: $C_6H_5 \sim A' = A'' \dots$; üben hier A' u. A'' ihre Maximalvalenz aus, so ist der Betrag an freier Valenz bei A'' (falls A' u. A'' nicht Teile von Valenzen zu Nebenwirkungen abgeben) durch den Bogen zwischen C_6H_5 und A' ausgedrückt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2341; C. 1907. II. 307). — Vff. haben die Anschauungen der Auxochromtheorie an aromatischen Jodidchloriden geprüft, deren einwertige Gruppe $\cdot JCl_2$ chromophore Wirksamkeit vermuten ließ. Die vom Hydrochinondimethyläther sich ableitenden Jodidchloride sind stark farbig; durch Einw. von Cl_2 auf Jodhydrochinondimethyläther ergibt sich, selbst bei sehr kräftiger Kühlung, ein im Kern gechlortes Jodidchlorid. Von den zu vergleichenden Stoffen I. und II. ist die methoxyhaltige Verb. intensiv rot, die andere nur hellgelb; das Methoxyl entfaltet also auch hier seine n. auxochrome Tätigkeit. Der Ort, welchen das Cl einnimmt, steht noch nicht fest; doch hat dies keinen Einfluß auf das Resultat, denn die Chloride sämtlicher isomerer Chlorjodbenzole sind nur hellgelb. Durch jedes weitere, in den Kern eingeführte Cl wird die Farbe heller; die Lsg. der Trichlorverb. in Bzl. erscheint so gut wie farblos. Bei colorimetrischem Vergleich verlangt die Bzl.-Lsg. der Dichlorverb. eine 12 mal längere Schicht als die des Monochlorderivats.



Nimmt man chinoide Umlagerung an, so gelingt eine Formulierung nur unter Zuhilfenahme vierwertigen Sauerstoffs, bezw. fünfwertigen Jods (vgl. III. und IV.); doch ist diese Auffassung nicht sehr wahrscheinlich, zumal da die Substanzen die typischen Eigenschaften der Jodidchloride zeigen. Die Auxochromtheorie verlangt Schema V. — Fluorescenz wurde an den untersuchten Jodidchloriden nicht wahrgenommen. — Das Chlorid des Dijodhydrochinondimethyläthers ist orange; das aus p-Dijodbenzol entstehende Chlorid, welchem es vermutlich entspricht, nur hellgelb ist, so fände sich auch hier wieder die auxochrome Wrkg. der beiden Methoxye. — Die Gewinnung des *Jodhydrochinondimethyläthers*, $(CH_3O)_2C_6H_3J$, nach ULLMANN, MEYER, LOEWENTHAL, GILLI (LIEBIGS Ann. 332. 69; C. 1904. II. 39) ist mühsam und liefert geringe Ausbeute; direkte Jodierung des Hydrochinondimethyläthers führte schließlich zu ca. 90% Ausbeute. Man löst den Äther in A., gibt allmählich Jod und HgO hinzu und schüttelt bei 50—60°; schwach gelbliches Öl, das beim Abkühlen erstarrt und dann bei 23° schm.; Kp_{10} 157°. — Als Nebenprod. entsteht *Dijodhydrochinondimethyläther*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot J_2$; Krystalle aus A.; F. 171°; ll. in Bzl., Chlf.; wl. in Lg. und Ä.; swl. in k. A.

Monochlorjodhydrochinondimethyläther, $(CH_3O)_2C_6H_3ClJ$; man leitet in die Chlf.-Lsg. des Jodhydrochinondimethyläthers unter Kühlung Cl_2 ein, verreibt das rote Jodidchlorid mit $NaOH$ und reduziert den entstandenen Jodoskörper mit angesäuertem KJ -Lsg.; rein weiße Nadeln aus A.; F. 115°; ll. in CS_2 , Chlf., Bzl., schwerer in A., Ä. und Lg. Man erhält die Substanz auch durch Auskochen des

Jodoskörper mit W. oder durch Kochen des Jodidchlorids mit A. — *Chlorid des Monochlorjodhydrochinondimethyläthers*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{JCl}_2)\text{Cl}$, durch Einleiten von Cl_2 in die gekühlte Chlf.-Lsg. von Chlorjodhydrochinondimethyläther; krystallinisch glänzendes, ziegelrotes Pulver; schm. unscharf bei $45-50^\circ$ unter Zers. zu einer braunroten Fl., die beim Erkalten wieder fest wird; in den meisten Medien mit gelber Farbe l.; ll. in Pyridin (tiefgelb). Die Substanz ist haltbar in dünner Schicht zwischen Filtrierpapier; in geschlossenem Gefäß zers. sie sich in wenigen Stdn. unter Abspaltung von HCl ; durch Erhitzen der alkoh. Lsg. wird Monochlorjodäther zurückgebildet. — Durch Verreiben mit 10% ig. NaOH erhält man *Chlorjodoshydrochinondimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}\cdot\text{JO}$; weißes, anscheinend amorphes Pulver; F. unscharf 106° unter Zers.; wird durch HJ zum Chlorjodhydrochinondimethyläther reduziert. — *Dichlorjodhydrochinondimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{HCl}_2\text{J}$, entsteht, wenn man das rote Jodidchlorid des Monochlorjodhydrochinondimethyläthers einige Tage im geschlossenen Gefäß aufbewahrt und das fast weiße Zers.-Prod. etwa 5 mal aus A. krystallisiert; rein weißes, wollige Krystalle; F. 81° ; ll. in Chlf., CS_2 , Bzl.; wl. in A., Ä. und Lg.

Chlorid des Dichlorjodhydrochinondimethyläthers, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}\cdot\text{Cl}_2\cdot\text{JCl}_2$, durch Einleiten von Cl_2 in die gekühlte Lsg. der vorigen Verb.; citronengelbes, krystallinisches Pulver; F. ca. 130° ; l. in Chlf., Bzl., Pyridin (gelb); an der Luft beständig; auch im Gefäß tritt keine Verfärbung ein. Die Lsg. in A. entfärbt sich beim Kochen; auf dem Wasserbade geht die Substanz in Trichlorjodhydrochinondimethyläther (s. u.) über. — Durch Behandeln mit NaOH erhält man *Dichlorjodoshydrochinondimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{HCl}_2\cdot\text{JO}$, weißes Pulver; F. ca. 70° unter Zers. — Leitet man bei etwa 30° Cl_2 in die Chlf.-Lsg. von Jodhydrochinondimethyläther, so bildet sich *Trichlorjodhydrochinondimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{Cl}_3\cdot\text{J}$; rein weiße Nadelchen aus A.; F. 135° ; wl. in k. A. — Liefert mit Cl_2 *Trichlorhydrochinondimethylätherjodidchlorid*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{Cl}_3\cdot\text{JCl}_2$; blaßgelbes, krystallinisches Pulver; F. $125-130^\circ$ unter Zers.; swl. in Lg.; etwas mehr in Ä., reichlicher in Bzl. und Chlf.; ll. in Pyridin; scheidet sich aus den erwärmten Lsgg. unverändert wieder aus; aus der gekochten Lsg. in A. fällt Trichlorjodäther; behält im verschlossenen Gefäß die Farbe. — *Jodosotrichlorhydrochinondimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{Cl}_3\cdot\text{JO}$; weißes, amorphes Pulver; F. $120-125^\circ$; wird im Exsiccator gelblich. — *Dijodidchloridhydrochinondimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{JCl}_2)_2$, durch Einleiten von Cl_2 in die k. Chlf.-Lsg. von Dijodhydrochinondimethyläther; feurig orange gefärbtes krystallinisches Pulver; F. unscharf $50-60^\circ$ unter Zers.; kaum l. in h. Chlf.; wird auf Fließpapier nach längerer Zeit gelbbraun; im Gefäß unbeständig; das Zers.-Prod. (aus A. krystallisiert) ist Dichlordijodäther (s. u.). — Mit NaOH liefert das Dijodidchlorid *Dijodoshydrochinondimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{JO})_2$; gelbliches Pulver; l. in h. A. unter Zers. — *Dichlordijodhydrochinondimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{Cl}_2\text{J}_2$, rein weiße Nadeln aus A.; F. 131° ; ll. in Chlf., Bzl. und h. A.; gibt mit Cl_2 ein Jodidchlorid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4413—22. 29/12. [26/11.] 1908.) JOST.

Hugo Kauffmann, *Fluorescenz des hydrochinondisulfosauren Kaliums*. (Vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1214; C. 1908. I. 1889.) Als besonders wichtig weist Vf. hin auf die äußerst intensive, prächtige Fluorescenz der alkal. Lsg., auf welche Erscheinung von HANTZSCH zuletzt nicht mehr eingegangen wurde. Die keineswegs an der Grenze der Wahrnehmbarkeit stehende Fluorescenz der mit etwas Essigsäure versetzten Lsg. ist in einem gewöhnlichen Reagensrohr mit bloßem Auge zu erkennen. Erforderlich sind Gefäße aus dünnem Glas; Vorschaltung von dicken Glasplatten oder Linsen vernichtet die Erscheinung, weil die erregenden ultravioletten Strahlen absorbiert werden. Je nach dem Stand der Sonne unterdrückt schon das Glas des geschlossenen Fensters die Fluorescenz. Am

besten gibt man nur wenig Lsg. in das Rohr, legt es fast horizontal und schaut, die Sonne im Rücken, gegen das zugeschr. Ende. — Das Verteilungsgesetz der Auxochrome findet immer weitere Bestätigung. Vf. hat (zum Teil gemeinsam mit SCHWEIZER) fluoreszierende Verb. mit p-, o- und m-ständigen Auxochromen hergestellt; die Fluoreacenzfarbe des p-Derivats ist eine viel vertiefere als die der Isomeren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4422—23. 29/12. [26/12.] 1908.) JOST.

Hugo Kauffmann und Immanuel Fritz, *Zur Kenntnis der Triphenylcarbinole.*

Die von KAUFFMANN, GROMBACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2702; C. 1905. II. 1093) beobachtete leichte Reduzierbarkeit einiger Triphenylcarbinole haben Vf. auch fornerhin bestätigt gefunden. Ggw. von Methoxyl erhöht die Reduzierbarkeit; führt man bei dem früher untersuchten 2,5-Dimethoxytriphenylcarbinol auch in den zweiten und dritten Ring Methoxyle ein, so erfolgt in allen Fällen die Reduktion zu dem betreffenden Methanderivat schon durch Aufkochen mit alkoh. HCl; die p-Stellung der Methoxyle ist nicht Bedingung. — Als Ausgangsmaterial für die Darst. der Triphenylcarbinole wurde der *Jodhydrochinondimethyläther*, $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-J}$, benutzt, der sich für GRIGNARDSche Synthesen als sehr brauchbar erwies. — 2,5,2',5'-Tetramethoxytriphenylcarbinol, $\text{HO}\cdot\text{C}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2]_2\text{C}_6\text{H}_5$; man läßt die aus Jodhydrochinondimethyläther und Mg-Spänen in Ä. erzeugte Mg-Verb. (graues, schweres Öl) auf Dimethoxybenzophenon in Ä. einwirken, erwärmt zum Schluß kurze Zeit und zers. mit verd. HCl; rein weiße Nadeln aus A.; F. 120°; ll. in Chlf., Bzl., CS₂; wl. in A., Ä., Eg. u. Lg. In konz. H₂SO₄ löst sich die Substanz sofort mit tiefgrüner Farbe; swl. in konz. HCl; in der Kälte entsteht eine schwachgrüne, in der Hitze eine stärker grüne Lsg.

2,5,2',5'-Tetramethoxytriphenylmethan, $\text{HC}[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2]_2\text{C}_6\text{H}_5$, durch Einleiten von HCl in die h., alkoh. Lsg. des Carbinols (die Lsg. wird zuerst grünlich, dann gelbbraun), rein weiße, blättrige Krystalle aus A.; F. 74°; konz. H₂SO₄ wird durch die Krystalle grün, dann blau gefärbt, wirkt also anscheinend tiefer ein; h. HCl bleibt farblos. — Leitet man in die Organomagnesiumverb. des Jodhydrochinondimethyläthers unter Umschütteln 3 Stdn. lang CO₂ ein und zers. mit HCl, so erhält man 2,5,2',5'-Tetramethoxybenzophenon, $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)_2$; gelbstichige Krystalle aus A.; F. 109°; zeigt hinter der Blauscheibe schwache, gelbe Fluorecenz (identisch mit dem von KAUFFMANN, GROMBACH auf anderem Wege erhaltenen Prod.) — Die hierbei als Nebenprod. auftretende *Dimethylgentisinsäure* bildet nadelförmige Krystalle aus W.; F. 76°. — 2,5,2',5',2'',5''-Hexamethoxytriphenylcarbinol, $\text{HO}\cdot\text{C}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_6]_2$, aus der Mg-Verb. des Jodhydrochinondimethyläthers und Tetramethoxybenzophenon beim Zers. des zunächst entstehenden (goldgelben, stark gelborange fluoreszierenden) Körpers mit verd. HCl; weiße Nadelchen aus A.; F. 136°; die Lsg. in H₂SO₄ ist intensiv indigoblau; mit konz. HCl erfolgt Grünfärbung. — Liefert bei der Reduktion mit alkoh. HCl (oder Zinkstaub + Eg.) 2,5,2',5',2'',5''-Hexamethoxytriphenylmethan, $\text{HC}[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_6]_2$; weiße Krystalle aus A.; F. 151°; swl. in A.; färbt weder k., noch h. HCl; konz. H₂SO₄ erteilt es langsam eine indigoblaue Farbe, die in der Hitze nach Braun umschlägt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4423—27. 29/12. [26/11.] 1908.) JOST.

Emil Fromm, *Über das Benzaldehydsulfoxylat.* (Berichtigung.) Der Vf. hat zusammen mit O. GAUPP (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3425; C. 1908. II. 1811) aus Benzaldehydsulfoxylat, Benzylchlorid u. NaOH neben etwas Benzyldisulfid ein Salz von der Zus. $\text{Na}\cdot\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{S}$ erhalten, also der gleichen Zus. wie das Ausgangsmaterial, u. daher angenommen, daß das Ausgangsmaterial unverändert geblieben war. In der Tat ist das Reaktionsprod. nicht Benzaldehydsulfoxylat, sondern *benzylsulfo-saures Natrium*. Demnach ist das Sulfoxylat keineswegs ein sehr be-

ständiger Körper. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41, 4385. 29/12. [4/12.] 1908. Freiburg i/B.) BLOCH.

Mario Betti und Mario Mayer, *Optische Spaltung der α -Aminophenyllessigsäure*. (Gaz. chim. ital. 38. II. 571—76. — C. 1908. II. 412.) BLOCH.

G. Stadnikow, *Über Iminodicarbonsäuren*. Die Bildungsgeschwindigkeit von Derivaten der Iminosäuren nimmt mit der Zunahme der Molekulargröße der Oxynitrile ab, steht aber mit der Molekulargröße der Aminosäureester in keinem Zusammenhang (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1014. 4350. 4353; C. 1907. I. 1185; 1908. II. 20. 21). — Läßt man salzsauren Glykokolläthylester, KCN und Benzaldehyd in äth. Lsg. in Ggw. von wenig W. 7 Tage im Sonnenlicht aufeinander einwirken und sättigt dann die äth. Lsg. mit HCl, so erhält man die Verbindung $C_6H_5 \cdot CH(CN)NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, HCl als feinkrystallinische, in absol. A. swl., in Ä. unl. M. Das Salz schm. im zugeschmolzenen Capillarrohr bei 82°, zerfällt mit k. W. in die freie Base und HCl. Beim Kochen des Salzes mit 20% ig. HCl entd. das HCl-Salz der *C-Phenyliminodiessigsäure*. Die aus dem HCl-Salz nach der üblichen Methode gewonnene *Iminosäure*, $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H) \cdot CO_2H$, krystallisiert aus W. in Nadeln; F. 220° unter Zers., wl. in W., unl. in A. u. Ä. — $C_{10}H_{11}O_4N \cdot HCl$. Blättchen, F. 220° unter Zers., ll. in W. und A., unl. in Ä. und Aceton; wird in wss. Lsg. in HCl und die freie Iminosäure gespalten. — $Cu \cdot C_{10}H_9O_4N + 3H_2O$. Blaue Krystalle. — *Äthylester*, $C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Fl., Kp.₁₇ 195—196°; unl. in W., ll. in A. u. Ä. — *Nitrosoverb. des Äthylesters*, $C_{14}H_{18}O_4N \cdot NO$. Gelbgefärbtes, dickfl. Öl, Kp.₁₇ 220—221° unter geringer Zers., ll. in A. und Ä. — *Methylester*, $C_{12}H_{16}O_4N$. Dicke Fl., Kp.₁₇ 188—189°. — *Nitrosoverb. des Methylesters*, $C_{12}H_{14}O_6N_2$. Gelbes, dickes Öl; Kp.₁₆ 201—203° unter geringer Zers., unl. in W.

Aus dem salzsauren Phenylaminoessigsäureäthylester, KCN und Acetaldehyd in Ä. wird bei 5stdg. Stehen der *salzsaure Nitrilester*, $C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot CH_2$, HCl erhalten; Krystalle, F. 160—161° unter Zers.; swl. in absol. A., unl. in W. und Ä.; unl. in k. 20% ig. HCl; wird durch W. in den freien Nitrilester und HCl gespalten. — Beim Erwärmen mit 20% ig. HCl wird der Ester unter hydrolytischer Spaltung allmählich gelöst. Diese verläuft je nach der Art des Erwärmens in zwei Richtungen. Wird das Salz unter mäßigem Erwärmen auf dem Wasserbade in 20% ig. HCl gel. u. die Lsg. eingedampft, so wird neben geringeren Mengen Phenylaminoessigsäure (Hydrolyse der Iminogruppe) die *s. C-Methyl-C-phenyliminodiessigsäure* (Hydrolyse der Ester- und Nitrilgruppen) als Hauptprod. erhalten, während beim Kochen des Nitrilesters mit HCl neben Acetaldehyd, HCN und geringer Menge Iminosäure vorzugsweise das Phenylglykokoll entsteht. — *Methylphenyliminoessigsäureester*, $C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Nadeln aus W., zers. sich bei 210—213°; l. in W., sonst unl. — $C_{11}H_{13}O_4N \cdot HCl$. Krystalle; F. 210—212° unter Zers., l. in W. und A., unl. in Ä. u. Aceton. — *Äthylester*, $C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Dickes Öl, Kp.₁₈ 182—183°; unl. in W., l. in A. u. Ä. — Aus dem salzsauren Phenylaminoessigsäureester, Benzaldehyd und KCN wird in Ä. in Ggw. von wenig W. bei 7tägigem Stehen im Sonnenlicht der *salzsaure Nitrilester*, $C_6H_5 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CH(CN) \cdot C_6H_5$, HCl erhalten; Nadeln aus A., F. 156—157°, swl. in absol. A., unl. in Ä. und W. In Berührung mit W. zerfällt das Salz in HCl u. den freien *Nitrilester*, $C_{18}H_{18}O_4N_2$; Krystalle, F. 43—45°; ll. in Bzl., A., Ä., unl. in W. und Lg. — Während beim Arbeiten in direktem Sonnenlicht bei obiger Rk. 90% des salzsauren Nitrilesters entstehen, werden im Dunklen bei 11tägigem Stehen nur 61% erhalten. Wird obige Rk. unter gewöhnlichen Bedingungen ausgeführt, so findet überhaupt keine Umsetzung statt. — Beim

Kochen mit 20% ig. HCl wird der Nitrilester in Phenylaminoessigsäure, Benzaldehyd und HCN gespalten. — *Propioiminocycloheptancarbonsäure*, s. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 142; C. 1908. II. 502. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 1638—49; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4364—73. 29/12. [1/12.] 1908. Moskau. Org. Lab. d. Univ.)

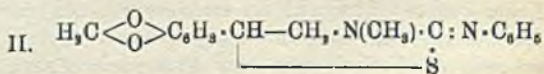
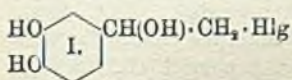
SCHMIDT.

H. Pauly und K. Neukam, *Über einige Derivate des Äthylbrenzcatechins*. Vff. haben die in vorliegender Mitteilung beschriebenen, zum Zwecke der synthetischen Erschließung des Adrenalingebietes dargestellten Verb. zum größten Teil bereits zu Anfang des Jahres 1905 unter den Händen gehabt; die Ergebnisse sind also unbeeinflusst durch die Arbeiten von BARGER u. JOWETT (Journ. Chem. Soc. London 87. 967; C. 1905. II. 685) u. a.; mitgeteilt werden nur neue und abweichend von anderen Autoren gefundene Tatsachen. In ihren Vers. lehnten sich Vff. an die Methoden von TIFFENEAU und FOURNEAU (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 774; Journ. Pharm. et Chim. [6] 20. 481; C. 1902. I. 1092; 1905. I. 232) zur Gewinnung gemischt aromatischer Halogenhydrine und Alkamine an.

I. Vinylbrenzcatechin (3,4-Dioxystyrol). *Methylenäther*, B. nach KLAGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 3595; C. 1903. II. 1366) bei der Einw. von 2 Mol. Methylmagnesiumjodid auf Piperonal, wobei man aber nicht nachträglich auf dem Wasserbade erwärmt, sondern bei der Dest. in vacuo des primär entstehenden Carbinols die Temp. so reguliert, daß das niedriger sd. Styrol, nicht aber das Carbinol übergehen kann. Ausbeute 82%. — Das *Dibromid des Methylenäthers*, $C_8H_8O_2Br_2$, weiße, filzige Nadeln, aus Ä., F. 82°, gibt mit der 2 Atomen entsprechenden Menge Br in CS_2 -Lsg. bei 50—55° 7—8 Stdn. gekocht das *Tribromid*, $C_8H_7O_2Br_3$, farblose Nadeln, F. 62°, das kein Br in der Äthergruppe trägt, da nach dem Kochen mit Sodalg. die $FeCl_3$ -Rk. ausbleibt. — Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf Dichlorpiperonal findet zwar die B. einer Mg-Verb. statt, aber keine Kernverktettung,

auch wirkt das Halogenstörend. — *Vinylbrenzcatechincarbonat*, $OC \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_5 \cdot CH:CH_2$,

B. durch trockene Vakuumdest. von Dioxybenzmalonsäurecarbonat oder in kleiner Menge aus Protocatechualdehydcarbonat mit Magnesiummethyljodid; Kp._{5—8} 115 bis 116°; Kp._{12—18} 128—129°; erstarrt sofort unter B. farblos, langer Nadeln. Bringt man sehr langsam und bei —10° trockne CS_2 -Lsgg. des Styrols und Br in berechneter Menge und im zerstreuten Tageslichte zusammen, so bildet sich glatt sein *Dibromid*, $C_8H_8O_2Br_2$, kurze, schräg abgeschnittene Prismen, aus Bzl. + Lg., F. 69 bis 70° unter vorübergehendem Sintern, ll. in allen organischen Lösungsmitteln, unl. in W., geruchlos. — Das *Dioxybenzmalonsäurecarbonat* existiert in zwei Formen, die beide bei der Dest. dasselbe Styrol geben; Nadeln vom F. 195° (korr.) und Nadeln vom F. 200° (korr.), die in der Robsäure im Verhältnis 9 : 1 enthalten sind; die höher schm. Form bleibt beim wiederholten Extrahieren des Gemisches mit kleinen Mengen k. Aceton zurück. — Bei dem Vers. zur Reindarst. des freien *Vinylbrenzcatechins* wurden die früheren Angaben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3489; C. 1907. II. 1739) bestätigt; es scheint ein dickflüssiges, tiefgelbes Öl zu sein, das sich sehr leicht polymerisiert, mit wss. Pyridin in der Kälte sich farblos mischt u. wahrscheinlich damit ein sehr lockeres Molekularadditionsprod. bildet; in rauchender HCl ist es l. mit rosenroter Farbe, die beim Verd. mit W. wieder verschwindet im Gegensatz zu der Rk. mit konz. H_2SO_4 .



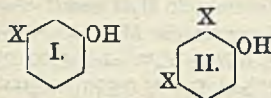
II. 3,4-Dioxyphenyl- β -halogeno- α -Äthanole (I.). — *Chlorhydrin des Methylenäthers*, $C_8H_8O_2Cl$, B. in permanganatbeständigem PAe. bei —5° aus dem

Styrol + der ca. doppelten theoretischen Menge Hypochloritlsg., dargestellt nach GRÄBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 2753; C. 1902. II. 628), wobei die freie S. durch Borsäure in Freiheit gesetzt wurde oder nach WOHL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 94; C. 1907. I. 531); farbloses, geruchloses Öl, Kp.₉ 157° (korr.), Kp.₁₃ 163 bis 164°; l. in PAe. Beim Aufbewahren oder bei langsamer Dest. entsteht aus demselben wahrscheinlich unter Abspaltung von W. das *chlorierte Styrol*, C₉H₇O₂Cl; fast wasserhelles Öl, Kp.₁₁ 138°; Kp.₁₃ 141—142°; es riecht anis- und piperonalartig und addiert langsam 2 At. Br unter B. eines öligen Dibromids. — Neben dem Chlorhydrin entsteht die feste *Verb.* C₉H₈O₃Cl₂; glänzende, weiße Nadeln, aus Bzl., F. 127,5° (korr.); unl. in Lg. und W., zl. in allen anderen üblichen Lösungsmitteln. Da es, mit Sodalg. gekocht, keine Brenzcatechinr. gibt, so sitzt wahrscheinlich das zweite Atom Cl entweder in der Seitenkette oder im Kern. — *Chlorhydrin des Vinylbrenzcatechincarbonats*, C₉H₇O₄Cl, B. aus Vinylbrenzcatechincarbonat in Bzl. + einer wss. Lsg. von unterchloriger S., die nach MARKOWNIKOW (LIEBIGS Ann. 336. 314; C. 1905. I. 92) bereitet wurde, bei -5°; körnige, farblose Krystalldrusen, aus Bzl., F. 95—96°; ll. in Aceton., Ä., A., l. in Bzl., Toluol, swl. in Lg. u. W. — Das entsprechende *Bromhydrin*, C₉H₇O₄Br, entsteht durch 7-stdg. Erwärmen auf 50—55° des Dibromids des Vinylbrenzcatechincarbonats (s. o.), gel. in Bisulfitaceton, unter Zugabe von W. und etwas Magnesit, um die auftretende HBr zu binden; farblose Prismen mit keilförmig zugespitzten Enden, aus Ä.-Bzl.; es schm. bei ca. 100° zu einer rötlichen Fl., um dann sofort unter starkem Aufblähen und HCl-Entw. in einen grauioletten Beizenfarbstoff überzugehen; der F. variiert je nach dem Erhitzen von 96—107°. — Die Carbonate der Halogenhydrine geben mit FeCl₃ gelbbraune Färbung in reinem Zustande. — Von den freien Phenolen konnten wegen ihrer hohen Labilität bisher nur das *Chlorhydrin*, C₉H₇O₃Cl, in annähernd reinem Zustande erhalten werden, indem das zugehörige Carbonat in W. u. Aceton in einem auf 70—75° erhitzten Bade in Ggw. von Magnesitstücken in gelindem Sieden gehalten wurde; beim Umlösen aus warmem Bzl. (bei Anwendung von sd. Bzl. oder beim Verdunstenlassen von k. Bzl.-Lsg. tritt B. oben erwähnter Farbstoffe ein) erhält man dünne, farblose, spitze Blättchen, die starke FeCl₃-Rk. auf den Brenzcatechinrest gaben; doch weicht der Cl-Gehalt beträchtlich von dem berechneten ab; es schm. bei 102° und geht unter starkem Aufblähen in einen grauioletten Beizenfarbstoff über.

III. 3,4-Dioxyphenyl-β-methylamino-α-äthanol. — *Methylenäther*, C₁₀H₁₃NO₃, B. aus dem entsprechenden Chlorhydrin in wss.-alkoh. Lsg. + 33% ig., wss. Methylaminlsg. bei einer während 15 Stdn. bis auf 100° steigenden Temp.; nebenher bildet sich eine beträchtliche Menge des oben beschriebenen chlorierten Methylendioxyetyrols, von dem die Base durch wss. Oxalsäure getrennt wird; das Methylalkamin scheint mit der von BARGER und JOWETT aus dem Bromhydrin mit Methylamin gewonnenen Base identisch zu sein; zähflüssiges, farbloses Öl, Kp._{11—13} 170°, fluoresciert schwach violett, riecht basisch, bläut Lackmus. Pikrat, C₁₆H₁₆O₁₀N₄, gelbe, sandige Krystalle, aus Ä., F. 188° (korr.) — Mit Phenylsenföl entsteht in alkoh. Lsg. anscheinend unter Austritt von W. eine *Verb.* C₁₇H₁₆O₂N₂S, aus A. in Warzen krystallisierend, F. 155°, der die B. eines ll. Öles voraufgeht; es dürfte ein Ringschluß des primär gebildeten Thioharnstoffs zu einem Hydrothiazol (II.) stattgefunden haben. — Ein cyclisches Carbonat und freies Phenol (Adrenalin) dieser Reihe konnte bisher aus den Halogenhydrinen nicht erhalten werden. Das Carbonat des Chlorhydrins lieferte dagegen mit Methylamin eine amorphe Base, die weitgehende Ähnlichkeit mit dem *Epinephrin* ABELS (Ztschr. f. physiol. Ch. 28. 318; C. 99. II. 882 und PAULY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 1394; C. 1904. I. 1526) besitzt. — Nach dem im Obigen mitgeteilten Erfahrungen scheinen die Halogenhydrine für die synthetische Darst. von dem Typus des Adrenalins zugehörigen

Basen wenig geeignet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4151—61. 12/12. [17/11.] 1908. Würzburg. Univ.-Lab.) BUSCH.

Arthur Clayton, *Die Cumarinkondensation*. Aus den Resultaten einer Reihe von Verss., *Phenole mit Äpfelsäure oder Acetessigester zu kondensieren*, zusammen mit den Ergebnissen von früheren Arbeiten anderer Forscher, läßt sich der Schluß ziehen, daß die *Cumarinkondensation* bei Phenolen vom Typus I. und II. (X = Alkyl, Hydroxyl, Dialkylaminogruppe) leicht eintritt; daß Cl als Substituent einen ähnlichen, aber schwächeren Einfluß ausübt u. daß schließlich $\cdot\text{NO}_2$, $\cdot\text{CO}_2\text{H}$ u. $\cdot\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ die Kondensation verhindern. — *6,7-Dimethylcumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$,



Nadeln aus A., F. 148—149°, entsteht aus 2,5 g 1,2,4-Xylenol und 2,7 g Äpfelsäure beim Erhitzen mit 6 ccm konz. H_2SO_4 bis zum Aufhören der CO -Entw. und Aufgießen der erkalteten Fl. auf Eis. — *4,6,7-Trimethylcumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Nadeln aus A., F. 169—170°, aus 2 g 1,2,4-Xylenol und 2 g Acetessigester bei 20-stdg. Stehen mit 4 ccm konz. H_2SO_4 . — *3,4,6,7-Tetramethylcumarin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Nadeln aus A., F. 134—135°, aus 2,5 g 1,2,4-Xylenol und 2,7 g Methylacetessigsäureäthylester in Ggw. von konz. H_2SO_4 . — *6,8-Dimethylcumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Nadeln aus Lg., F. 95°, aus 1,3,4-Xylenol und Äpfelsäure. — *4,6,8-Trimethylcumarin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Nadeln aus A., F. 116—117°, aus 1,3,4-Xylenol und Acetessigester in ca. 50% Ausbeute. — *3,4,6,8-Tetramethylcumarin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Nadeln aus A., F. 110—111°, aus 1,3,4-Xylenol und Methylacetessigsäureäthylester in 25% Ausbeute. — *4,5,7-Trimethylcumarin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Schuppen aus A., F. 175—176°, aus 1,3,5-Xylenol und Acetessigester in ca. 40% Ausbeute. — *3,4,5,7-Tetramethylcumarin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Krystalle aus A., F. 154°, aus 1,3,5-Xylenol und Methylacetessigsäureäthylester. — *5,8-Dimethylcumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$, Nadeln aus Lg., F. 122—123°, aus 12 g 1,4,5-Xylenol und 13 g Äpfelsäure beim Erhitzen mit 30 ccm konz. H_2SO_4 in geringer Ausbeute. — *5,6,8-Trimethylcumarin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Krystalle aus A., F. 114—115°, aus 3 g ψ -Cumenol und 3 g Äpfelsäure beim Erhitzen mit 8 ccm konz. H_2SO_4 in ca. 40% Ausbeute. — *4,5,6,8-Tetramethylcumarin*, $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Nadeln aus A., F. 114—115°, aus ψ -Cumenol und Acetessigester in 12% Ausbeute. — *3,4,5,6,8-Pentamethylcumarin*, $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_2$, Nadeln aus Lg., F. 127°, aus ψ -Cumenol u. Methylacetessigsäureäthylester in sehr kleiner Ausbeute.

7-Chlorcumarin, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, Nadeln aus A., F. 129°, aus 5 g m-Chlorphenol und 5 g Äpfelsäure beim Erhitzen mit 13 ccm konz. H_2SO_4 . — *7-Chlor-4-methylcumarin*, $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, Nadeln aus A., F. 144°, aus 5 g m-Chlorphenol und 5 g Acetessigester in Ggw. von 12 ccm H_2SO_4 in ca. 6% Ausbeute. — *6-Chlorcumarin*, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, Nadeln aus A., F. 161—162°, aus 13 g p-Chlorphenol und 14 g Äpfelsäure beim Erhitzen mit 30 ccm H_2SO_4 in 2,5% Ausbeute. — *6-Chlor-4-methylcumarin*, $\text{C}_{11}\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, Nadeln aus A., F. 184—185°, aus 5 g Acetessigester und 5 g p-Chlorphenol beim Stehen mit 12 ccm H_2SO_4 in 2,7% Ausbeute. (Proceedings Chem. Soc. 24. 229—30. 13/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2016—22. Nov. 1908. South Kensington, S. W. London. Royal College of Science.) FRANZ.

C. J. Enklaar, *Über die aliphatischen Terpene und ihre Derivate*. III. Mitteilung. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 26. 157; C. 1907. II. 679; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2033; C. 1908. II. 320.) Es wurde die *Einw. von Ozon auf Ocimen, Alloocimen und Dihydroocimen* untersucht. *Ocimen* liefert, nach der HARRIESSchen Methode in CCl_4 -Lsg. ozonisiert, ein öliges Ozonid, dessen Zus. von der Dauer des Ozonisierens abhängt; dasselbe ist unl. in CCl_4 , verbrennt beim Erhitzen explosionsartig u. entzündet sich bei Berührung mit konz. H_2SO_4 . Als Nebenprodd. werden

Trioxymethylen und Acetonperoxyd gebildet. Erwärmt man das Ozonid mit H_2O auf 60° , so entstehen CO_2 , Methylglyoxal, $CH_3 \cdot CO \cdot CHO$, Aceton, Malonsäurealdehyd, $CH_2(CHO)_2$, Essigsäure, Malonsäure. — Das durch Dest. von Ocimen unter gewöhnlichem Druck zu erhaltende *Alloocimen*, $C_{10}H_{18}$, gibt bei der Ozonisierung in CCl_4 -Lsg. Trioxymethylen, Acetonperoxyd u. Alloocimenozonid, $C_{10}H_{16}O_9$ (?), explosives Öl, das bei der Zers. mit H_2O CO_2 , Aceton u. Brenztraubensäure liefert. — Durch Ozonisierung von *Dihydroocimen*, $C_{10}H_{18}$, erhält man ein öliges, in CCl_4 l., in PAe. unl. Ozonid von geringer Explosivität, das durch Erwärmen mit H_2O zersetzt wird unter B. von Aceton u. Lävulinsäure. — Anschließend wurde die Molekulardispersion der drei KW-stoffe bestimmt. Ocimen hat D_{20}^{21} 0,799, $n_D^{21} = 1,4809$, Dispersion 2,24 (berechnet für $C_{10}H_{18}$ 1,66); Alloocimen hat $D_{20}^{21,5}$ 0,899, $n_D^{21,5} = 1,532$, Dispersion 3,78 (berechnet für $C_{10}H_{16}$ 1,66); Dihydroocimen zeigt D_{20}^{21} 0,775, $n_D^{21} = 1,45$, Dispersion 1,79 (berechnet für $C_{10}H_{16}$ 1,5). (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 422—34. 31/12. 1908. Kiel. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

R. Liesegang, Über die Bewegungen des Camphers auf Wasser. Streut man kleine Campherstückchen auf W., so geraten sie bekanntlich auf dessen Oberfläche in rapide, durch die Propellerwirkung des verdampfenden Camphers bedingte Bewegungen; dieselben hören erst nach einiger Zeit auf, und die Campherstückchen lagern sich zu Linien zusammen. Setzt man eine sehr geringe Menge *Äthylgrün*-lsg. hinzu, so hört die Bewegung sofort auf; diese Ursache hierfür ist zu suchen in einer Hautbildung des Farbstoffes an der Wasseroberfläche. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 228. November 1908.) HENLE.

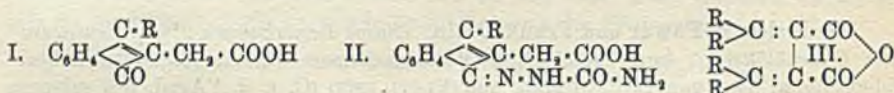
Luigi Mascarelli, Über die Eigenschaften des Diphenylenjodoniumhydrats und einige seiner Derivate. (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 562; C. 1908. I. 133.) *Diphenylenjodoniumjodür*, $C_{12}H_{10}J_2$, gibt mit feuchtem Ag_2O , besonders bei $60-70^\circ$, neben AgJ eine stark alkal. Verb., die in Form des Bicarbonats beim Einengen der Lsg. erhalten wurde. Das freie Hydrat $(C_6H_5)_2JOH$ ließ sich nicht isolieren; seine wss. Lsg. gibt mit Natriumamalgam fast quantitativ *Diphenyl*, $C_6H_5C_6H_5$. Beim Erwärmen des Diphenylenjodoniumjodürs auf seinen F. geht es fast quantitativ in sein Isomeres, *o,o'-Dijoddiphenyl*, $JC_6H_4 \cdot C_6H_4J$, über. In analoger Weise lassen sich auch andere bisher schwer zugängliche Diphenylderivate gewinnen, z. B. aus dem Diphenylenjodoniumbromür das *o-Brom-o'-joddiphenyl*. Beim Verühren des Diphenylenjodoniumjodürs im Mörser mit einer alkoh. Jodlsg. wurde das *Perjodür*, $(C_6H_4)_2JJ_2$, erhalten.

Experimenteller Teil. *Diphenylenjodoniumjodür*, $(C_6H_5)_2J_2$, liefert mit feuchtem Ag_2O bei $60-70^\circ$ eine stark alkal. Lsg., aus der beim Einengen auf dem Wasserbade das *Carbonat der Base*, weiße Krystalle, erhalten wurden, die, in Berichtigung der früheren Angaben (l. c.), bei $115-120^\circ$ anfangen, sich zu schwärzen, bei 150° stark sich schwärzen u. sich bei $165-175^\circ$ zers. — Etwa 10 g *Diphenylenjodoniumjodür* wurden, in überschüssiges Ag_2O enthaltendem W. suspendiert, allmählich mit Natriumamalgam bis 5% versetzt, wobei *Diphenyl*, F. 71° , erhalten wurde. — Beim Erhitzen von 5 g *Diphenylenjodoniumjodür* auf etwa 200° im Ölbad entsteht in quantitativer Ausbeute *o,o'-Dijoddiphenyl*, F. 109° . Das aus der Lsg. des *Diphenylenjodoniumhydrats* mit KBr erhaltene *Diphenylenjodoniumbromür*, $(C_6H_5)_2JBr$, aus W. weißes Pulver, bei 220° etwa gelb werdend, bei $245-250^\circ$ sich schwärzend, lieferte, allerdings noch nicht ganz reines *o-Brom-o'-joddiphenyl*, F. $91,5^\circ$. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 580—83. 22/11. 1908. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Hans Stobbe, Die Farbe der Indonessigsäuren und ihrer Semicarbazone. *Indonessigsäure* (I.) und *Methylindonessigsäure* (R = CH_3) sind citronengelb, ihre Semi-

carbazone hellcitronengelb; die Farbe der *Phenylindonessigsäure* ($R = C_6H_5$) ist orange, die ihres *Semicarbazons* citronengelb. Zur genauen Ermittlung dieser Farbunterschiede hat Vf. in Gemeinschaft mit Otto Horn die *Absorptionsspektren* in $\frac{1}{100}$ -n. Eg.-Lsg. photographiert; alle 6 Verbb. geben bei dieser Konzentration ein vom Ultraviolett ausgehendes, kontinuierliches Absorptionsband. Da Indon- u. Methylindonessigsäure sowie deren Semicarbazone gleiche Absorptionsgrenzen zeigen, so wurden für diese Substanzen noch die Farbtintensitäten durch Best. der *Extinktionskoeffizienten* im KÖNIG-MARTENS-GRÜNBAUMSchen Spektralphotometer ermittelt; die Werte sind in Tabellen zusammengestellt. — Aus allen diesen Messungen folgt: Indonessigsäure und ihr Methylderivat sowie deren Semicarbazone sind gleichfarbig; die Substitution von H durch CH_3 hat keinen Einfluß auf die Farbe.

Von tieferer Farbe ist die Phenylindonessigsäure; ihre Absorptionsgrenze ist um 34 Wellenlängen nach Rot verschoben. Ebenso ist ihr Semicarbazon tieferfarbig als die beiden anderen Semicarbazone. Mithin übt bei den Indonessigsäuren der Eintritt von Phenyl an Stelle von H, bezw. CH_3 eine stark bathochrome Wrkg. aus, ähnlich wie bei analog konstituierten Verbb. mit gleicher Folge der Chromophore, z. B. bei den ungesättigten Ketonen $R \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R$, $R \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH : CH \cdot R$ und bei den Fulgiden (III.) ($R = H, CH_3$ oder C_6H_5). Ferner zeigt sich,



daß alle drei Semicarbazone hellerfarbig sind, als die zugehörigen SS.; der Ersatz des Ketosauerstoffs durch das Semicarbazidradikal wirkt also hypochrom.

Gemeinsam mit S. Seidel u. R. Nowack hat Vf. festgestellt, daß bei den bekannten *Ketonen*, bezw. *Chinonen* im Vergleich mit ihren *Oximen* etc. in drei Vierteln der Fälle die Ketone (Chinone) von tieferer, in einem Viertel von hellerer Farbnuance sind. Durch genaue optische Messungen wurden bei bisher nicht bekannten Umwandlungen mehrerer Diketone der Benzilreihe und mehrerer cyclischer Ketocarbonsäuren in ihre Oxime, Hydrazone und Semicarbazone teils Hypochromien, teils Bathochromien beobachtet. Diese Farbvariationen sind nicht immer nur durch einen bloßen Übergang der Gruppe $>C=O$ in $>C=N$, sondern vielmehr durch anderweitige molekulare Umlagerungen zu erklären. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4381—84. 29/12. [5/12.] 1908. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

G. Bargellini und G. Melacini, *Über einige Homologe des Naphthalins*. (Gaz. chim. ital. 38. II. 567—71. — C. 1908. II. 948.) ROTH-Cöthen.

L. Rosenthaler, *Durch Enzyme bewirkte asymmetrische Synthesen* (vgl. Arch. der Pharm. 246. 365; C. 1908. II. 797). Aus Benzaldehyd und Blausäure entsteht unter dem Einflusse des *Emulsins d-Benzaldehydcyanhydrin* (*asymmetrische Synthese*). — Als Emulsinpräparate dienen käufliche oder selbst nach BULL oder HÉRISSEY bereitete Präparate. Die Emulsinlsgg. wurden mit Benzaldehyd und Blausäure bei Ggw. von viel W. auf der Maschine geschüttelt, nach beendeter Einw. mit Chlf. ausgezogen und der getrocknete und filtrierte Extrakt direkt polarisiert. — Das Enzym wird während der Synthese verbraucht; weder Benzaldehyd, noch Blausäure noch Chlf. allein greifen das Enzym nennenswert an. Die synthetisierende Substanz wird bei 80° zerstört. Am meisten aktive Substanz wird erhalten, wenn man bei $25-30^\circ$ 2—3 Stdn. schüttelt; bei längerer Dauer der Rk. tritt aus noch nicht aufgeklärter Ursache Verlust an aktivem Nitril ein. Emulsin beschleunigt die (auch schon beim Schütteln von Benzaldehyd mit HCN und W. allein stattfindende) Synthese des Benzaldehydcyanhydrins.

Erhitzt man eine 2%ig. Emulsinlösung 14 Tage auf 40°, so spaltet sie kein *Amygdalin* mehr, synthetisiert aber noch das d-Cyanhydrin, ein Beweis, daß das synthetisierende und das hydrolysierende Enzym nicht identisch sind. Mit der Enzymmenge steigt bei gleichbleibender Menge Substrat die Ausbeute an aktiver Substanz; ein Überschuß von Benzaldehyd wirkt im gleichen, Blausäure im entgegengesetzten Sinne. — 5 g Emulsin werden mit 20 ccm W. angerieben, darauf 0,675 g HCN u. nach 1 Stde. 20 g Benzaldehyd unter ständigem Schütteln während 1½ Stdn. zugegeben. Nachher wird noch 1 Stde. bei 20° geschüttelt. Das mit Chlf. extrahierte Nitril liefert bei der Verseifung mit Salzsäure nahezu polarimetrisch reine *Mandelsäure* ($[\alpha]_D = -153,8^\circ$). — Auch Anisaldehyd u. Zimtaldehyd liefern bei analoger Behandlung optisch aktive Nitrile. — Läßt man Hefe oder Milch unter Aufrechterhaltung schwach alkal. Rk. 8 Tage auf *Benzoylameisensäure* einwirken, so scheint ebenfalls l-Mandelsäure zu entstehen. (Biochem. Ztschr. 14. 238—53. 14/11. [6/10.] 1908. Straßburg im Elsaß. Pharmazent. Inst. der Univ.)

MEISENHEIMER.

Em. Bourquelot und J. Vintilescu, *Über das Oleuropein, einen neuen glucosidischen Bestandteil des Ölbaumes (Olea europaea L.)*. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 303—14. 1/10. 1908. — C. 1908. II. 1441.)

DÜSTERBEHN.

Frederick B. Power und Frank Tutin, *Einige Bemerkungen über „Oleuropein“ aus Olivenblättern*. Auf Grund ihrer Verss. kommen Vff. zu folgenden Schlußfolgerungen: Das von BOURQUELOT und VINTILESCO (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 533; C. 1908. II. 1441) beschriebene Oleuropein ist kein einheitlicher Stoff, sondern ein kompliziertes Gemisch amorpher Stoffe. Seine Komponenten unterscheiden sich bedeutend voneinander in bezug auf Löslichkeit, optisches Drehungsvermögen und Verhalten gegen Alkalien, auch sind einige davon nicht glucosidischer Natur. Es ist überhaupt zurzeit noch kein einheitliches Glucosid von genügender Reinheit aus irgend einem Teil des Olivenbaumes isoliert worden. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 714—15. 5/12. 1908. WELLCOME Chem. Research Lab.)

HEIDUSCHKA.

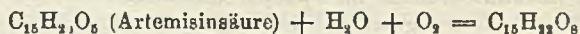
E. Léger, *Über das Aloesol, ein komplexes Phenol, dargestellt aus gewissen Aloearten*. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 529—34. 16/12. 1908. — C. 1908. II. 2013.)

DÜSTERBEHN.

Mario Levi-Malvano und Antonio Mannino, *Gleichgewichte in den Stereoisomeren des Santonins*. Vff. untersuchten Gemische von a) *Iso- und Lävoadesmotroposantonin*, b) *Acetyladesmotroposantonin* und *Acetylävoadesmotroposantonin*, c) *Acetylidesmotroposantonin* und *Acetylisodesmotroposantonin*, d) *desmotroposantonin* u. *lävoadesmotroposantonige Säure* und e) *desmotroposantonige Säure* u. *isodesmotroposantonige Säure*. Aus den tabellarisch und graphisch wiedergegebenen Resultaten sei hervorgehoben, daß die Existenz des *racemischen Acetyladesmotroposantonins* als erwiesen anzunehmen ist. Das inaktive Desmotroposantonin dürfte aus der Vereinigung von Isodesmotroposantonin, F. 188°, Drehungsvermögen +129,7°, und von Lävoadesmotroposantonin, F. 194°, Drehungsvermögen -139,4°, hervorgehen. Die beiden Bestandteile gehören demnach nicht zu derselben Gruppe von Antipoden, das Prod. ihrer molekularen Vereinigung ist danach als partiell racemische Verb. zu bezeichnen, während ANDREOCCI diese Verb. als normal racemisch ansieht und ihre beiden Bestandteile als Glieder derselben Gruppe betrachtet, da alle ihre Derivate sich als Antipoden verhalten. Die von A. ANDREOCCI (Gaz. chim. ital. 29. I. 513; C. 99. II. 528) aus den stereoisomeren Acetyladesmotroposantonin und Acetylävoadesmotroposantonin erhaltene, partiell racemische Verb., F. 142°, existiert bei 70° und verwandelt sich bei etwa 142° in ein Gemisch; bei 144,6° besteht an-

scheinend nur das Gemenge der beiden aktiven Formen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 484—94. 8/11.* 1908. Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

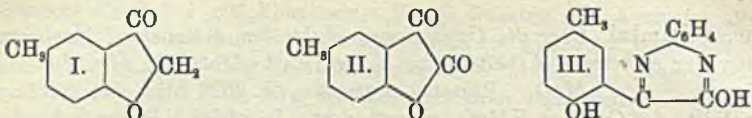
Enrico Rimini, *Über die Oxydationsprodukte des Artemisins*. Nach einer Beschreibung der bisherigen Arbeiten über Artemisin berichtet Vf. über das Verhalten des Körpers gegen KMnO_4 . Reinstes Artemisin, F. 202°, blieb bei der Oxydation mit der Hälfte des Gew. an KMnO_4 unverändert. In gleicher Weise behandelt, gab MERCKsches Artemisin, F. 193°, Santonin und unverändertes Artemisin; als ein Gemisch dieser Verbb., wahrscheinlich noch durch Oxydationsprodd. verunreinigt, ist wohl auch die von HORST (Chem.-Ztg. 26. 203; C. 1902. I. 877) erhaltene Artemisinsäure anzusehen. In der von ANGELI u. MARINO-ZUCO (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 159; C. 1907. I. 1333) beim Santonin angegebenen Weise hat Vf. in ein Gemisch von 10 g reinem Artemisin in 25 ccm w., 15%ig. NaOH u. 250 g Eis unter Kühlen und Rühren eine Lsg. von 21,5 g KMnO_4 in 450 ccm W. eintröpfeln lassen. Dabei wurde durch Behandeln mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lsg., Zers. des Phenylhydrazons mittels H_2SO_4 und Zurückverwandlung des gebildeten Sirups in das Hydrazon die Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8(\text{N}_2\text{HC}_6\text{H}_5)_2$ erhalten, krystallinische, gelbe M., bei 100° sich rötend und bei 116—118° unter Gasentw. schm., der die Ketonsäure $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}_8$ zugrunde liegt, die nach der Gleichung:



entsteht. Bei Einw. von 9,6 g KMnO_4 in 180 ccm W. auf 1,9956 g Artemisin in 8 ccm 15%ig. NaOH und 200 g Eis wurde aus 1 Mol. Artemisin 1 Mol. Oxalsäure erhalten. Schließlich wendet sich Vf. gegen BERTOLO (Rend. Soc. Chim. di Roma 1908. 59), der nach Erscheinen der vorläufigen Mitteilung vom Vf. (Rend. Soc. Chim. di Roma 1908. 32) das Gebiet der Oxydationsprodd. des Artemisins sich zum Studium vorbehalten will, und dessen Gründe für die Konstitution des Artemisins und Artemisins Vf. für durchaus anfechtbar hält. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 590—97. 22/11. 1908. Sassari. Pharmaceut.-chem. Lab. der Univ.) ROTH-Cöthen.

K. Fries und G. Finck, *Über Homologe des Cumaranon und ihre Abkömmlinge*. (Vgl. auch den experimentellen Teil.) Der B. von Cumaranon durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus o-Oxy- ω -halogenacetophenonen (vgl. FEUERSTEIN und BRASS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 817; C. 1904. I. 1150) haben Vff. dadurch eine allgemeinere Anwendbarkeit erschlossen, daß sie für die Gewinnung letzterer ein bequemes Verf. gefunden haben. Die Chloracetate von Phenolen erleiden nämlich beim Erhitzen mit AlCl_3 leicht und glatt eine Umlagerung zu Oxy- ω -halogenacetophenonen, und zwar entstehen, wenn in den Chloracetaten das zum O p-ständige H-Atom substituiert ist, ausschließlich die o-Verbb., bei den Phenolabkömmlingen mit freier p-Stellung die o- u. p-Verbb. nebeneinander, von denen nur die o-Verbb. mit Wasserdämpfen flüchtig sind. Die direkte Einführung der Chloracetylgruppe in den Phenolkern mit Chloracetylchlorid und AlCl_3 verläuft lange nicht so glatt; auch treten dabei leicht mehrere Chloressigsäurereste in den Kern. — Die Cumarone wurden nie vollkommen farblos erhalten, sondern behielten eine schwach gelbe Farbe bei; sie sind ohne Veränderung l. in wss. Alkalien, wobei sie offenbar als 2-Oxycumarone reagieren; die alkal. Lsg. färbt sich an der Luft blutrot, und es tritt Oxydation unter gleichzeitiger Kondensation ein; auch mit trockener HCl in Eg. entsteht ein Kondensationsprod., rote Nadeln, dessen genauere Unters. noch aussteht. — Das 4-Methyl-2-cumaranon (I.) reagiert mit salpetrigsauerm Salz unter B. der 1-Isonitroverb., die unter Einw. starker SS. Hydroxylamin abspaltet und unter Wasseraufnahme die 5-Methyl-2-oxylbenzoylameisensäure bildet. Beim vor-

sichtigen Erhitzen dieser S. entweicht nur wenig CO_2 , hauptsächlich W. und es bildet sich wahrscheinlich das 4-Methyldiketocumaranon (II.), gelbe Prismen, aus



Bzn., unl. in k. W., l. aber in Soda, worin dann wieder die S. vorhanden ist; rein konnte das Lacton bisher nicht erhalten werden; in analoger Weise haben Vff. wahrscheinlich auch die entsprechende 5-Methylverb. erhalten. Die Lsgg. der Oxybenzoylamoisensäuren in Eg., Bzl. und Bzn. sind intensiv gelb, die wss. Lsgg. nur schwach gelb gefärbt; das Auftreten der gelben Farbe ist wohl mit der B. der Lactone in Beziehung zu bringen, die sich mit den SS. und W. ins Gleichgewicht setzen; solche Lsgg. reagieren darum häufig, besonders bei Ggw. von HCl oder H_2SO_4 , als ob sie nur Diketocumaranon enthielten (vgl. die folgende Abhandlung).

Experimenteller Teil. I. Chloracetate von Phenolen. Die im Folgenden beschriebenen Chloracetylverbb. entstehen in fast quantitativer Ausbeute, wenn man 100 g Phenol + 120 g Chloracetylchlorid 4 Stdn. im Ölbad auf 135° erhitzt und das Reaktionsgemisch im Vakuum fraktioniert. — *p*-Kresolchloracetat, Kp.₄₅ 162° ; F. 32° ; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. Das Cl-Atom ist leicht austauschbar; mit Anilin z. B. entsteht die Verb. $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, schwach gelb gefärbte Nadelchen, F. 109° . — *m*-Kresolchloracetat, Kp.₃₀ 153° . — *as-m*-Xylenolchloracetat, Kp.₄₅ 173° . Beide erstarren nicht bei gewöhnlicher Temp. — II. Kernhomologe des *o*-Oxy- ω -chloracetophenons. 5-Methyl-2-oxy- ω -chloracetophenon, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$, B. aus *p*-Kresolchloracetat durch 4-stdg. Erhitzen im Ölbad auf 140° mit der doppelten Menge von gepulvertem AlCl_3 ; flache Prismen aus Bzn. (in k. wl), F. 65° ; hat einen stechenden, zu Tränen reizenden Geruch; sl. in den anderen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; wird von verd. Alkalien unverändert aufgenommen, doch färben sich die Lsgg. bald rot, und es tritt Zers. ein. Acetylverb., F. 59° . — 4-Methyl-2-oxy- ω -chloracetophenon, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{Cl}$, B. wie die vorige Verb. aus *m*-Kresolchloracetat, doch durch 5-stdg. Erhitzen auf 150° ; flache Prismen, aus Bzn., F. 101° ; Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie die der isomeren Verb. — 3,5-Dimethyl-2-oxy- ω -chloracetophenon, $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Cl}$, B. nicht so leicht wie die Kresolderivate, aus dem Xylenolchloracetat und der dreifachen Menge AlCl_3 ; hat ähnliche Eigenschaften wie die Chloracetokresole; Nadeln, aus Bzn., F. 92° . — 5-Methyl-3-chloracetyl-2-oxy- ω -chloracetophenon, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Cl}_2$, B. durch 4-stdg. Erhitzen von 40 g *p*-Kresol, 100 g Chloracetylchlorid u. 150 g AlCl_3 auf 140° neben etwas Monochloracetyl-*p*-kresol, das mit Wasserdämpfen abgetrieben wird; weiße, weiche Nadeln, aus Eg., F. 168° , zwl. in Eg. und Bzl., swl. in Bzn.; l. in stark verd., wss. Alkali mit gelblicher Farbe; beim Stehen tritt Rotfärbung ein. Acetylverb., farblose Krystalle, aus Bzn., F. 117° .

III. 2-Cumaranone. 4-Methyl-2-cumaranon, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ (I), B. durch Kochen einer Lsg. von 5-Methyl-2-oxy- ω -chloracetophenon in A. + Natriumacetat; dünne Blättchen, aus Bzn., F. 54° ; sl. in Bzl., Eg., A., Ä., l. in Bzn. u. PAe.; l. in konz. H_2SO_4 mit blutroter Farbe; rein läßt es sich längere Zeit unverändert aufbewahren (vgl. S. 381). Oxim, B. beim Kochen mit Hydroxylaminchlorhydrat in alkoh.-wss. Lsg. unter Zusatz von Soda; F. 148° . — 5-Methyl-2-cumaranon, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$, B. ebenso aus dem 4-Chloraceto-1,3-kresol; Nadeln, aus A., F. 85° ; in A. u. Eg. etwas schwerer l. wie die 4-Methylverb., gleicht ihr aber sonst vollkommen. Oxim, farblose Nadeln, aus A., F. 165° , l. in NaOH u. konz. H_2SO_4 farblos. — 4,6-Dimethyl-2-cumaranon, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2$, B. ebenso aus 3,5-Dimethyl-2-oxy- ω -chloracetophenon; Nadeln, aus Bzn., F. 75° ; gleicht den Monomethyl-

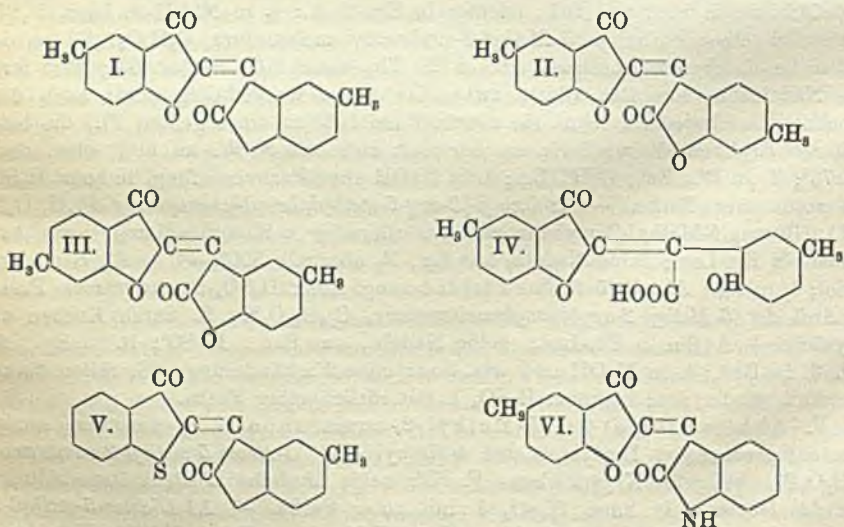
verbb. in seinen physikal. und chem. Eigenschaften. — *4-Methyl-6-chloracetyl-2-cumaranon*, $C_{11}H_9O_3Cl$, B. aus 3,5-Dichloraceto-1,4-kresol; gelbe Kryställchen, aus Eg., F. 173°, zwl. in A., Bzl., Eg., swl. in Bzn.; l. in Alkali u. konz. H_2SO_4 unter Veränderung mit blutroter Farbe.

IV. Abkömmlinge des 4-Methyl-2-cumaranon. *1-[p-Nitrobenzal-]4-methyl-2-cumaranon*, $C_{16}H_{11}O_4N$, B. durch Kochen von Methylcumaranon + p-Nitrobenzaldehyd in A. + konz. HCl; gelbe Nadeln, aus Eg., F. 208°; wl. in A. u. in Bzn., l. in Bzl. u. Eg.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelbroter Farbe, fällt mit W. daraus unverändert aus; beständig gegen Alkali. — *1-[o-Nitrobenzal-]4-methyl-2-cumaranon*, $C_{16}H_{11}O_4N$, rote Nadeln, aus Eg., F. 156°, l. in Bzl. und Eg. etwas leichter wie sein Isomeres; in konz. H_2SO_4 l. mit roter Farbe. — *1-Brom-4-methyl-2-cumaranon*, $C_9H_7O_2Br$, B. aus dem Cumaranon in 4 Tln. Eg. + 1 Teil verd. HCl durch Versetzen unter Kühlung mit 1,1 Tln. Br in 1 Tl. Eg.; schwach rötlich gefärbte Krystalle, aus Bzn.; F. 86°; ll. in den üblichen organ. Lösungsmitteln außer in PAe. und Bzn.; wird beim Kochen mit A. und mit Eg. zers., ebenso durch wss. Alkali; l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; das Br ist wie auch die Halogene in den folgenden Verbb. leicht austauschbar. — *1,1-Dibrom-4-methylcumaranon*, $C_9H_5O_2Br_2$, B. ähnlich unter Anwendung der entsprechenden Menge Br; schwach gelb gefärbte Nadeln, aus A. + wenig W., F. 107°; ll. in Bzl., Eg., Ä., l. in Bzn. und A.; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; unl. in NaOH. Aus Bleioxyd werden die Br-Atome gegen O ausgetauscht, wobei aber nicht das Diketocumaranon, sondern die 5-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure entsteht. — *1,1-Dichlor-4-methyl-2-cumaranon*, $C_9H_7O_2Cl_2$, B. durch Sättigen einer Lsg. von 4-Methylcumaranon in 4 Tln. Eg. mit Cl; farblose Blättchen, aus PAe., F. 62°; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln; beständig gegen k., wss. NaOH, beim Erwärmen damit tritt Zers. ein; in konz. H_2SO_4 l. mit schwach gelber Farbe. — *1-Acetoxy-4-methylcumaranon*, $C_{11}H_{10}O_4$, B. durch Kochen von Monobrommethylcumaranon in Eg. mit Silberacetat; flache, gelbliche Prismen, aus PAe., F. 74°; ll. in den übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln. Vers., es zum Oxyumaranon zu verseifen, führten bisher zu keinem einwandfreien Ergebnis. — *4-Methyl-1-isonitroso-2-cumaranon*, $C_9H_7O_3N$, B. aus dem Cumaranon in 10 Tln. Eg. + $NaNO_2$; schwach gelb gefärbte Blättchen, aus verd. Methylalkohol, F. 187°; zwl. in Bzn. und Bzl., leichter in Eg. u. A.; l. in NaOH u. konz. H_2SO_4 mit rötlichgelber Farbe. — *5-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure*, $C_9H_8O_4$, B. aus der vorher beschriebenen Isonitrosoverb. in 20 Tln. konz. HCl bei ca. 60°; fast farblose Nadelchen, aus Bzn. (darin zwl.), die etwas wasserhaltig sind; nach dem Trocknen im Exsiccator schm. sie unscharf bei 105° zu einer gelben Fl., die beim weiteren Erhitzen W. verliert; an der Luft zieht die S. W. an und schm. dann bei 75°; ll. in W., Bzl., Chlf., Eg.; l. in NaOH ohne Farbvertiefung, in konz. H_2SO_4 mit rotbrauner Farbe. — α -Oxy- β -[2-oxy-5-methylphenyl]-chinoxalin, $C_{16}H_{13}O_3N_2$ (III.), B. aus 5-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure + o-Phenylendiamin beim Aufkochen in Eg.-Lsg.; gelbe Nadeln, aus Eg., F. oberhalb 300°; wl. in A., Bzn., Bzl., Xylol; l. in Eg.; Alkali löst ohne Farbänderung, konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe. — *Anil der 5-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure*, $C_{18}H_{13}O_3N$, B. durch Kochen der Oxysäure + Anilin in Eg.-Lsg.; gelbe Nadeln, aus Bzn., F. 80°; ll. in Eg., A., Bzl., l. in Bzn.; l. in NaOH und wss. Soda ohne Farbänderung; SS. fallen daraus das Anil wieder aus; in konz. H_2SO_4 l. mit rötlichgelber Farbe.

V. Abkömmlinge des 5-Methyl-2-cumaranon. B. derselben analog den entsprechenden Derivaten der 4-Methylverb. *1-Brom-5-methyl-2-cumaranon*, $C_9H_7O_2Br$, hellgelbe Kryställchen, F. 90°; zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Isomere; in konz. H_2SO_4 l. mit roter Farbe. — *1,1-Dichlor-5-methyl-2-cumaranon*, $C_9H_5O_2Cl_2$, fast farblose Kryställchen, aus Bzn., F. 96°; l. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, wird durch wss. Alkalien zers. — *1-Isonitroso-5-methyl-*

2-cumaranon, $C_9H_7O_2$, schwach gelb gefärbte Blättchen, aus A., F. 185° (Zers.); gleicht in seinen Eigenschaften der isomeren Verb. — 4-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure, $C_9H_8O_4$, farblose Blättchen, aus Bzn., F. wasserhaltig 64° , wasserfrei 100° . — α -Oxy- β -[2-oxy-4-methylphenyl]-chinoxalin, $C_{18}H_{13}O_3N_2$, gelbe Nadelchen, aus Eg., F. über 300° , gleicht vollkommen dem oben beschriebenen Isomeren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4271—84. 12/12. [2/12.] 1908. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

K. Fries und G. Finck, *Über Sauerstoffisologe homologer Indirubine*. Bei der Oxydation der in vorstehender Mitteilung beschriebenen Homologen des Cumaranon in alkal. Lsg. mit verschiedenen Oxydationsmitteln, Ferricyankalium, H_2O_2 , etc. wurden gelbe oder rote amorphe Prodd. erhalten, in denen nach ihrem Verhalten sicher keine Sauerstoffisologe des Indigos (eine Bezeichnung, die zuerst von DECKER gebraucht wurde; über die Nomenklatur vgl. auch FRIEDLÄNDER und JACOBSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 773; C. 1908. I. 1463) vorliegen. Auch durch den Luftsauerstoff werden die alkal. Lsgg. oder Suspensionen der Cumaranone oxydiert; aus 4-Methyl-2-cumaranon ließ sich dabei eine kristallisierte Verb. $C_{18}H_{14}O_3$ erhalten, die auch in besserer Ausbeute bei der Behandlung des Methylcumaranon oder direkt des 2-Oxy-5-methyl- ω -chloracetophenons durch Kochen mit einer 5%ig. Natriumäthylatlg. entsteht. Die Konstitution dieser Verb. konnte bisher noch nicht ermittelt werden; beim Kochen ihrer Eg.-Lsg. wird sie in die Verbb. $C_{18}H_{14}O_3$ und $C_{18}H_{13}O_4$ gespalten. Während die Konstitution ersterer noch nicht sicher gestellt ist, kommt letzterer die des 1,2-Bis-[4-methylcumaran]-indigos (I.) zu; sie entsteht auch noch auf verschiedene andere Weisen (vgl. den experimentellen Teil), u. a. bei der Kondensation von 4-Methylcumaranon mit 4-Methyldiketocumaran; entscheidend dafür, daß der indigoiden Verb. die unsymm. Formel I. und nicht die eines symm. Bismethylcumaranindigos zukommt, ist der Umstand, daß bei der Kondensation einerseits des 4-Methylcumaranon mit 5-Methyldiketocumaran, andererseits des 5-Methylcumaranon mit 4-Methyldiketocumaran zwei isomere Verbb. II. u. III. entstanden. — Diese Sauerstoffisologen des Dimethylindirubins sind orangegefärbte, gut kristallisierende Verbb., die im Vakuum unzers. sublimieren; sie sind beständig gegen k., wss. Alkali, werden beim Erwärmen damit langsam angegriffen;



von w., alkob. Kali werden sie rasch gelöst, daraus scheiden sich gefärbte Di-

kaliumsalze ab; das des 1,2-Bis-[4-methylcumaran]-indigos (I.) löst sich in W. unter starker Hydrolyse mit brauner Farbe, woraus Essigsäure eine gelbgefärbte, in W. l. S. fällt, die beim Erwärmen ihrer Lsg. langsam, rasch auf Zusatz von Mineralsäuren den 1,2-Methylcumaranindigo regeneriert, weshalb ihr die Formel IV. zukommt. Von gemischten indigoiden Verbb. stellten Vff. noch V. u. VI. her. — Die dargestellten indigoiden Verbb., die einen Cumaranonrest enthalten, scheinen keine Küpenfarbstoffe zu sein.

Experimenteller Teil (vergl. auch den theoretischen Teil). *Verbindung* $C_{18}H_{14}O_4$. B. s. o.; sie konnte auch in ziemlich beträchtlicher Menge aus den bei der Selbstzers. des nicht gereinigten Methylcumarons (vgl. S. 378) entstehenden schmierigen Prodd. mittels k. Acetons gewonnen werden, in dem sich die Beimengungen leicht lösen; gelbe Nadelchen, aus Bzl., die bei 205° zusammensintern u. bei 215° schm. (Zers.); wl. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, etwas leichter in den hochsd., wobei es sich aber zers., l. in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe, in k. starken, wss. Alkali mit gelber; beim Erwärmen mit Alkalien tritt Zers. ein. Durch Erhitzen ihrer Lsg. in Eg. oder Xylol wird sie in den 1,2-Bis-[4-methylcumaran]-indigo und die *Verbindung* $C_{18}H_{14}O_8$ gespalten, die dabei in gelben, flachen Kryställchen ausfällt; swl. in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln, auch in Nitrobenzol; sie ist darum wohl ein Polymeres von $C_{18}H_{14}O_8$; von k., konz. H_2SO_4 und von sd. NaOH wird sie kaum angegriffen; in w. alkoh. Kali ist sie l. mit gelber Farbe und wird daraus mit Säuren zurückgewonnen.

1,2-Bis-[4-methylcumaran]-indigo, $C_{18}H_{14}O_4$ (I.), B. aus 4-Methylcumaranon + 5-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure in w. Eg. + konz. H_2SO_4 . Die Oxyssäure ist unter diesen Verhältnissen wohl als 4-Methyldiketocumaron vorhanden oder reagiert wenigstens wie dieses (vgl. S. 378); orangefarbene Nadeln, aus Eg. oder Xylol, die bei 240° zu sintern beginnen u. bei 264° scharf schm.; l. in konz. H_2SO_4 mit braunroter Farbe, fällt auf Zusatz von W. unverändert daraus aus; die Lsg. in w. alkoh. Kali ist blauviolett gefärbt, sie erstarrt bald zu Kryställchen, die grünlichgoldenen Oberflächenglanz zeigen und fein zerrieben blauviolett sind; das Salz ist fast unl. in A., zll. dagegen in Methylalkohol; die braunrote, wss. Lsg. reagiert stark alkal. und scheidet beim Verdunsten ein gelbes, wahrscheinlich Monokaliumsalz aus; die aus der wss. Lsg. mit Essigsäure gefällte S. (IV.) gibt mit Alkali das blaue Salz zurück; sie läßt sich aus Bzl. und Methylalkohol umkrystallisieren, wobei aber bereits teilweise Rückverwandlung in die indigoide Verb. stattfindet. — Der 1,2-Bis-methylcumaranindigo entsteht aus durch mehrstünd. Kochen von 4-Methylcumaranon mit 4-Methyl-1,1-dibrom- oder 4-Methyldichlorcumaranon in Eg.; desgleichen entsteht er beim Kochen einer Lsg. von Monobrom-4-methylcumaranon in Eg., wobei HBr entweicht. Bei der B. aus der Dibromverb. spielen wohl hydrolytische Prozesse eine Rolle, indem diese vielleicht unter dem Einfluß des W. in Methyldiketocumaron und HBr gespalten wird und dieser dann die Kondensation bewirkt. Bei der B. aus der Monobromverb. entstehen vielleicht aus 2 Mol. je 1 Mol. Dibrommethylcumaranon und Methylcumaranon, die dann miteinander reagieren. Merkwürdig bleibt es jedenfalls, daß bei keiner dieser Rkk. der symm. Sauerstoffindigo entsteht. — *1,2-Bis-[5-methylcumaran]-indigo*, $C_{18}H_{14}O_4$, B. aus 5-Methylcumaranon + 4-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure analog der vor der beschriebenen isomeren Verb.; orange-farbene Nadeln von gelbstichigerer Nuance wie die vorigen, aus Eg., F. 279°, bei 235° tritt Sintorn ein; swl. in Bzl. und A., l. in Eg., leichter in Xylol; in konz. H_2SO_4 l. mit violetter Farbe. — *1-[4-Methylcumaran]-2-[5-methylcumaran]-indigo*, $C_{18}H_{14}O_4$ (II.), B. aus 4-Methylcumaranon + 5-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure; orangegefärbte Nadeln, ähnlich wie I., aus Xylol, F. 286°, beginnt von 250° an zu sintern; Löslichkeitsverhältnisse wie die von I. In konz. H_2SO_4 l. mit violetter Farbe. — *1-[5-Methylcumaran]-2-[4-methylcumaran]-indigo*, $C_{18}H_{14}O_4$ (III.), B. aus

5-Methylcumaranon + 4-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure; orangerote Nadelchen, aus Xylol, F. 258°, beginnt bei 250° zu sintern; sublimiert im Vakuum in kleinen hellroten Krytälchen; l. in konz. H_2SO_4 mit braunvioletter Farbe.

1-Thionaphthen-2-[4-methylcumaranon]-indigo, $C_{17}H_{10}O_2S$ (V.), Bildung aus Oxythionaphthencarbonsäure, die vorsichtig bis zur Beendigung der CO_2 -Abspaltung erhitzt wurde, + 5-Methyl-2-oxybenzoylameisensäure in w. Eg. + konz. H_2SO_4 ; leuchtend rot gefärbte Nadeln, aus Xylol, sintern bei 250°, schm. bei 257°; zl. nur in hochsd. Lösungsmitteln; gegen wss. Alkalien sehr beständig; l. in alkoh. Kali, woraus sich aber kein wl. Salz abscheidet; sublimiert im Vakuum; l. in konz. H_2SO_4 mit olivgrüner Farbe; W. fällt daraus die Verb. unverändert aus. Die gleiche indigoide Verb. entsteht auch aus Dibromoxythionaphthen u. 4-Methylcumaranon beim Kochen in Eg.-Lsg., was vielleicht so zu erklären ist, daß das Dibromoxythionaphthen u. Methylcumaranon sich teilweise in Oxythionaphthen u. Dibrommethylcumaranon umsetzen; dieses wird hydrolytisch gespalten in Diketomethylcumaranon und HBr, der dann die Kondensation bewirkt. — *1-[4-Methylcumaranon]-2-indolindigo*, $C_{17}H_{11}O_2N$ (VI.), B. aus Isatin + 4-Methylcumaranon in w. Eg. + konz. H_2SO_4 ; dunkelrote Nadeln aus Eg., F. 286°, beginnt bei 250° zu sintern; die Verb. enthält, bei 120° getrocknet, auf 2 Mol. 1 Mol. Essigsäure, die erst bei längerem Erhitzen auf 200° abgegeben wird; sie ist dann braunrot, nimmt aber beim Umkrystallisieren aus Eg. wieder die dunkelrote Farbe an; unl. in k., wss. Alkalien; ll. in alkoh. Kali; in konz. H_2SO_4 l. mit rotbrauner Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4284—94. 12/12. [3/12.] 1908. Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

William James Sell, *Die Chlorierung von Methylderivaten des Pyridins*. Teil II. *2-Methylpyridin*. Neben dem in Teil I. (Journ. Chem. Soc. London 87. 799; C. 1905. II. 492) beschriebenen Hexachlorpicolin entsteht aus α -Picolinchlorhydrat und Chlor bei 105—110° ein fl. Prod., das nun als *Pentachlorpicolin*, $C_6H_2Cl_5N \cdot CCl_2$, Kp.₁₁ 153—168°, erkannt wurde. Erhitzt man 20 g desselben mit 50 ccm 80%ig. H_2SO_4 auf 130—132° bis die HCl-Entw. aufhört, so erhält man *3,5-Dichlorpicolinsäure*, welche nach Zusatz von 200 ccm W. und Abtreiben unveränderten Materials mit Dampf in kristallisierter Form erhalten wird; $C_6H_2O_2NCl_2$ bildet farblose Nadeln aus W., F. 153—154° (Zers.), wl. in k., zl. in h. W., ll. in sd. A. und anderen organischen Fll. — *Methylester*, Nadeln aus Methylalkohol, F. 78—79°, mit Wasserdampf unzers. flüchtig. — *Amid*, $C_6H_4ONCl_2$, aus dem Ester und überschüssigem konz., wss. NH_3 bei längerem Stehen, Nadeln aus W., F. 175 bis 176°. — Beim Destillieren von 5 g 3,5-Dichlorpicolinsäure mit 20 ccm Glycerin entsteht *3,5-Dichlorpyridin* (vergl. folgendes Ref.), Tafeln aus A., F. 66—67°. — *Hexachlorpicolin*, Kp.₁₂ 175—180°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 225. 13/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1993—96. Nov. 1908. Cambridge. Univ.-Lab.) FRANZ.

William James Sell, *Die Chlorderivate des Pyridins*. Teil IX. *Darstellung und Konstitution des 3,5-Dichlorpyridins*. (Teil VIII.: Journ. Chem. Soc. London 83. 396; C. 1903. I. 1141.) Das *Dichlorpyridin* (vgl. vorstehendes Ref.) erinnert in seinen Eigenschaften lebhaft an das 3,5-Dibrompyridin (PFEIFFER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1343), so daß man auf eine analoge Konstitution schließen könnte. Eine Bestätigung dieses Schlusses findet man in der B. des Diäthoxypyridins, das aus beiden Halogenderivaten erhalten werden kann. Erhitzt man 2 g Dichlorpyridin 5 Stdn. mit einer Lsg. von 1,5 g Na in 20 ccm A. auf 190—200°, so erhält man *Diäthoxypyridin*, das nach der Dest. mit Wasserdampf in verd. HCl gel. wurde. Aus dieser Lsg. fällt das Chloroplatinat, $[C_6H_3(OC_2H_5)_2N]_2 \cdot H_2PtCl_6$, in orangegelben Nadeln. Auf Zusatz von Bromwasser zum Chlorhydrat fällt *Dibromdiäthoxypyridin*, $C_6H_{11}O_2NBr_2$, Nadeln aus A., F. 141—142°, fast unl. in k., wl. in h. W. Analog

entsteht *Dichlordiäthoxyppyridin*, $C_8H_{11}O_2NCl_2$, Prismen aus verd. A., F. 124°, wl. in W., ll. in A., Ä., Aceton. — *Dichlordioxyppyridin*, $C_8H_9O_2NCl_2$, aus 1 g Dichlordiäthoxyppyridin bei 6-stdg. Erhitzen mit 20 ccm konz. HCl auf 150—155°, Nadeln mit $3H_2O$ aus W., F. 83—84°, wasserfrei F. 194—195°. (Proceedings Chem. Soc. 24. 225. 13/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 1997—2000. Nov. 1908. Cambridge. Univ.-Lab.) FRANZ.

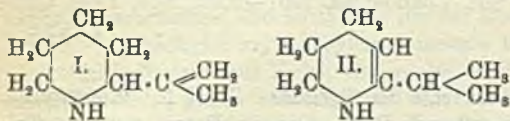
William James Sell, *Die Chloride des Pyridins*. Teil X. *Konstitution des 2,3,5-Trichlorpyridins*. (Vgl. vorstehende Ref.) Das in Frage stehende Trichlorpyridin liefert mit NH_3 3,5-Dichlor-2-aminopyridin, das auch aus 3,5-Dichlorpicolinamid entsteht; aus beiden Verb. läßt sich auch dasselbe Dichloroxyppyridin darstellen. — *3,5-Dichlor-2-aminopyridin* entsteht aus 2 g Trichlorpyridin, F. 49—50°, beim 3-stdg. Erhitzen mit einem Gemisch aus gleichen Volumina A. und konz. wss. NH_3 auf 180° oder aus 3,5-Dichlorpicolinamid nach der HOFMANNschen Rk.; aus salzsaurer Lsg. durch NH_3 gefällt, bildet es farb. Nadeln aus verd. A., F. 84—85°, ll. in A., Aceton, wl. in h. W., swl. in k. W. Chloroplatinat, $(C_8H_9N_2Cl_2)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$, orangegelbe Prismen. — *3,5-Dichlor-2-oxypyridin*, Nadeln aus W., F. 178 bis 179°, entsteht beim $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen des Dichloramins in 80% ig. H_2SO_4 mit Nitrosulfosäure; man gießt in W., kocht 2—3 Minuten und neutralisiert mit NaOH. (Proceedings Chem. Soc. 24. 225—26. 13/11. 1908; Journ. Chem. Soc. London 93. 2001—3. Nov. 1908. Cambridge. Univ.-Lab.) FRANZ.

Wladislaw Sobocki, *Synthese tertiärer Pyridylalkine und ihrer Derivate*. Vf. hat in vorliegender Arbeit die Einw. von Organomagnesiumverb. auf die Ester von Pyridincarbonsäuren untersucht. — Bei der Einw. von $3\frac{1}{4}$ Mol. Methylmagnesiumjodid auf 1 Mol. Picolinsäureäthylester (Kp.₁₂ 122—122,5°) in gut gekühlter äth. Lsg., kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade, nachdem aller Ester in absol. A. hinzugefügt worden ist, und Versetzen des Reaktionsprod. mit konz. K_2CO_3 -Lsg. entsteht das *Dimethyl- α -pyridylalkin*, $C_8H_{11}NO = NC_6H_4 \cdot C(OH)(CH_3)_2$; von den anorgan. Salzen wird es am besten durch Übertreiben im Wasserdampfstrom, mit dem es ziemlich flüchtig ist, getrennt; Kp.₁₀ 83,5—84°; Kp. 204—205° (kor.), F. 50—51°; es entfärbt in der Kälte nicht schwefelsaure $KMnO_4$ -Lsg. Pt-Salz: F. 178°, all. in W.; Au-Salz: gelbe Blättchen, F. 117—118°; Pikrat: hellgelbe Nadeln aus Benzol, F. 100—101°. — Bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Nicotinsäureester entsteht in analoger Weise das *Diäthyl- β -pyridylalkin*, $C_{10}H_{15}NO$, das durch Extraktion mit A. den Mg-Salzen entzogen wird. Kp.₃₄ ca. 152—155°; sehr zähe Fl., die auch bei längerem Stehen nicht fest wird; wl. in W., ll. in SS; gegen schwefelsaure $KMnO_4$ -Lsg. in der Kälte beständig. Pt-Salz: Zersetzungspunkt 199°, wl. in W., zl. in verd. HCl; Au-Salz: gelbe Schuppen, F. 108°; Pikrat: Krystalle aus A., F. 112—113°.

Bei der Reduktion des Dimethyl- α -pyridylalkins mit Na u. absol. A. nach LADENBURG entstand neben *Isopropylpiperidin* das *Dimethyl- α -piperidylalkin*, $C_8H_{17}NO$. Zäher Sirup, der nicht fest wird; Kp.₁₂ 92,5—93°; Kp. 209—210° (korr.), D.₄¹⁵ 0,9787; beständig gegen Permanganat; riecht ähnlich, aber schwächer wie das Coniin. Pt-Salz: aus A. + Ä., F. 185° (Zers.), all. in W. und A.; Au-Salz: goldglänzende Blättchen, F. 128—129°; Pikrat: aus Bzl., F. 139°. — *Isopropylpiperidin*, $C_8H_{17}N$, Kp. 162° (korr., 160° unkor.); D.^o 0,8651; Chlorhydrat: F. 216°; Pt-Salz: Warzen, ll. in W., F. 215—216° (Zers.); Au-Salz: F. 123—124°; Pikrat: derbe Krystalle aus verd. A.; ll. in starkem A., F. 137—138°. — Beim Versetzen des Isopropylpiperidins mit d-Weinsäure und W. krystallisierte nach dem Impfen mit d-Coniinbitartrat das *d-weinsäure l-Isopropylpiperidin* aus, F. 51,5—52,5° (luft-

trocken); die daraus erhaltene freie Base zeigte $[\alpha]_D = -13,05^\circ$, D.¹⁰ 0,8503, Kp. 161,5° (korr.). Chlorhydrat: Nadeln aus Aceton, F. 232°; Pt-Salz: F. 213—214°.

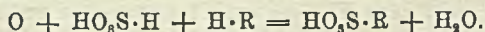
Bei der Wasserabspaltung aus dem Dimethyl- α -piperidylalkin durch Erhitzen mit P₂O₅ auf 80° entsteht neben dem α -Methovinylpiperidin (I.) das



Δ^2 -Isopropylpiperidein, C₈H₁₅N (II), das sich mit der nach LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 20. 1646 [1887]) aus Isopropylpiperidin, Br und KOH dargestellten Base identisch er-

wies; Kp. 164—166° (korr.), D.²¹ 0,8727; entfärbt nur träge schwefelsaure Permanganatlsg.; geht, mit Na und A. behandelt, leicht in Isopropylpiperidin über; Pikrat, C₈H₁₅N·C₆H₅O₇N, Krystalle aus 96%ig. A., F. 118—119°; Pt-Salz: Nadeln, F. 202—203°, nicht sl. in k. W.; Au-Salz: goldgelbe Nadeln, F. 137—138°, zers. sich schnell beim Kochen. Jodäthylat, B. durch Kochen der Base mit JC₂H₅ und Kali in alkoh. Lsg.; Pt-Salz von der anomalen Zus. [C₈H₁₄N(C₂H₅)₂Cl, C₂H₅·OH], PtCl₄, aus W., F. 145—146°. — Das Methovinylpiperidin, C₈H₁₅N (I.), wurde aus den Mutterlaugen der Pikrate der Basen gewonnen, die aus dem Dimethylpiperidylalkin durch Abspaltung von W. entstehen; Kp. ca. 160°; C₈H₁₅N·HCl, schneeweiß, aus Aceton, F. 193°; Pt-Salz: Nadeln, F. 175—176° (Zers.). — Zur Spaltung der Base wurde sie mit d-Weinsäure angesetzt; nach dem Impfen mit l-Isopropylpiperidin-d-bitartrat begann die Krystallisation; die aus den Krystallen abgeschiedene Base zeigte, etwas mit Ä. verd., im 3-cm-Rohr $\alpha = +1,4^\circ$; die aus der Mutterlauge freigemachte Base, die auch etwas verd. wurde, zeigte im 5-cm-Rohr $\alpha = -0,9^\circ$, wodurch die Spaltbarkeit der Base in zwei opt.-aktive Komponenten bewiesen war. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4103—10. 12/12. [17/11.] 1908. Breslau. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Hermann Leuchs und Wilhelm Schneider, Über ein neues Verfahren zur Darstellung von Sulfosäuren. II. Mitteilung über Strychnosalkaloide. (I. vgl. LEUCHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1711; C. 1908. II. 75.) Schweflige Säure bildet mit Strychnin ein Sulfid, aus welchem nach längerem Kochen unter Durchleiten von SO₂ die Base unverändert wieder abgeschieden werden kann, das sich auch nicht durch Erwärmen mit Bisulfidlg. verändert. In Ggw. von Braunstein bildet sich aus Strychnin und SO₂ in der Kälte wie in der Wärme eine Monosulfosäure des Strychnins, ein Vorgang, der analog der Dithionatbildung auf der Aboxydation eines leicht wegzuoxydierenden H-Atoms beruht:



Auch bei Nitrostrychnin und Brucin verläuft die Rk. in ähnlich glatter Weise. — Strychninsulfosäuren sind auf dem gewöhnlichen Weg (mittels konz. oder Anhydrid enthaltender H₂SO₄) kaum zu erhalten, da das Alkaloid dabei noch in anderer Weise verändert wird. Deshalb dürften die von STÖHR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 3429), LÖBISCH und SCHOOP (Monatshefte f. Chemie 6. 857) und von GUARESCHI (Gaz. chim. ital. [2] 17. 109) als Sulfosäuren des Strychnins beschriebenen Substanzen kaum solche sein. Sie sind unreine Gemenge (amorph), enthalten überhaupt nichts von der hier beschriebenen Sulfosäure (Fehlen der Strychninrk. mit H₂SO₄ und K₂Cr₂O₇), welche die reine Sulfosäure sehr schön gibt. Die Sulfosäure liefert keine beständigen Salze, während die Prodd. der obigen Vff. hauptsächlich in Form von Salzen isoliert und analysiert worden sind.

Strychninsulfosäure, C₂₁H₃₃O₅N₂S; es wurden 2 g fein gepulvertes Strychnin in 160 ccm W. eingetragen, auf 50° erwärmt, SO₂ eingeleitet bis zur Lsg. der Base,

dann 14 g gepulverter Braunstein zugefügt, unter Umschütteln weiter SO_2 eingeleitet, bis das feine Pulver von MnO_2 verschwunden war, in Eis gekühlt, die ausgeschiedenen Krystalle von unverändertem MnO_2 und Gangart abgeschlämmt und aus 170 Tln. h. W. umgelöst. Ohne Erwärmung dargestellt, enthält der Nd. noch *schwefligsaures Strychnin* (zwl. quadratische Tafeln), von welchem er durch Ausschütteln der alkal. Lsg. mit Chlf. befreit werden kann. Die Sulfosäure bildet Nadeln mit $4\text{H}_2\text{O}$ oder Prismen (aus A.); F. $350-360^\circ$ unter Zers.; sehr hygroskopisch; swl. oder unl. in org. Lösungsmitteln; l. in 30 Tln. h. 50% ig. Essigsäure; krystallisiert daraus mit nur $9,5\%$ H_2O ; kocht man die S. längere Zeit unter W., so entstehen wasserärmere, massive Prismen mit dachförmigen Enden, die beim Abkühlen undurchsichtig werden, Längsriefen bekommen u. in die gewöhnlich erbältlichen Nadeln zerfallen. Aus der mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH neutralisierten Lsg. krystallisiert beim Abkühlen die freie S. aus; die h. neutralisierte Lsg. gibt mit Schwermetallealzen ein Gemenge von Oxyd und freier Sulfosäure. $[\alpha]_D^{20}$ (0,1990 g S., gel. zu 9,75 g in $\frac{1}{10}$ -n. NaOH) = -233° . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4393—96. 29/12. [7/12.*] 1908. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

BLOCH.

Thomas B. Osborne, C. S. Leavenworth und C. A. Brautlecht, *Die verschiedenen Formen des Stickstoffs in den Eiweißkörpern*. Vff. teilen die Resultate von Unterss. mit über die Best. der basischen Zersetzungsprodd. der Eiweißkörper, woraus Vff. schließen, daß unter angemessenen Bedingungen das NH_3 , Histidin, Arginin u. Lysin mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden können. Hierdurch ist eine wichtige Handhabe gegeben, um die einzelnen Eiweißkörper zu differenzieren. Ammoniak läßt sich mit ziemlicher Genauigkeit in den Eiweißkörpern durch Hydrolyse bestimmen. Das Freiwerden des NH_3 aus dem Eiweiß durch Säurehydrolyse ähnelt, dem Freiwerden aus Asparagin, wodurch höchst wahrscheinlich wird, daß in dem Eiweißmolekül eine Bindung der NH_2 -Gruppe mit einer Carboxylgruppe existiert. Dies wird weiterhin bestätigt durch den NH_3 - und Glutaminsäure- und Asparaginsäuregehalt der meisten Eiweißkörper. Dabei ist nicht zu vergessen, daß es auch Eiweißkörper gibt, die nicht dieser Regel folgen. Der durch Kochen mit einer NaOH-Lauge freigemachte NH_3 -Gehalt entspricht bei den bisher untersuchten Proteinen nahezu der Summe des N, der bei der Säurehydrolyse in Gestalt von NH_3 und der Hälfte des N, der als Arginin gefunden wird. Nur der in der Gruppe CONH_2 gefundene N u. die Hälfte des in Arginin enthaltenen N kann bei der alkal. Hydrolyse in NH_3 umgewandelt werden. Hierdurch erscheint es wahrscheinlich, das die Proteine noch N in einer Bindung enthalten, die leicht in NH_3 umgewandelt werden kann, vielleicht in der Form $\text{R}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{R}$.

Vff. fanden des weiteren, daß bei vielen Eiweißkörpern der Gehalt an N in Form von Histidin, Arginin u. Lysin sich deckt mit dem durch Phosphorwolframsäure fällbaren N-Gehalt, wodurch es unwahrscheinlich ist, daß noch weitere basische Zersetzungsprodd. der Eiweißkörper gefunden werden können. Die großen Unterschiede bei den Samenproteinen in bezug auf den Gehalt an durch Phosphorwolframsäure fällbaren N werden hauptsächlich durch einen Gehalt an Arginin bedingt, das in allen untersuchten Proteinen gefunden wurde. Dem Gehalt an Arginin nach lassen sich die Proteine in 3 Gruppen einteilen, Eiweißkörper aus Ölsaaten, aus Leguminosensamen und aus Cerealien. Nur das Glutelin aus Mais läßt sich nicht in diese Tabelle einordnen und scheint eine Mischung zu sein. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 23. 180—200. 1/12. 1908. Lab. of the Connecticut Agricultural Experiment Stat.)

BRAHM.

Joseph T. Wood, *Die Verbindungen der Gelatine mit Tannin*. Die Fällbarkeit des Tannins durch Gelatine (Journ. Soc. Chem. Ind. 27. 384; C. 1908. II. 77)

hängt vom Aschengehalt der Gelatine ab u. wird mit diesem geringer. Es handelt sich also um eine kolloidale Fällung. Da solche bei der *Gerbstoffanalyse* ebenfalls vorliegen, so dürfte es nicht leicht sein, ein zuverlässiges Verf. für dieselbe aufzufinden. (Collegium 1908. 494—95. 5/12. 1908.) FRANZ.

A. Etard und A. Vila, *Versuche über die molekulare Analyse der Protoplastiden*. Durch Auflösen der trocknen Prodd. der Hydrolyse in wasserfreiem Menthol und Zusatz von *Bariummetholat* (aus trockenem Ba(OH)₂, u. kochendem Menthol) gelingt die auch zur Titriermethode brauchbare Fällung der sauren Körper. So haben Vf. in *Heringsseign Asparthsäure*, in *Heringsmilch Glutaminsäure* ermittelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1323—24. [14/12.* 1908].) LÖB.

Physiologische Chemie.

M. Fluri, *Der Einfluß von Aluminiumsalzen auf das Protoplasma*. Unter den *Pflanzenzellen* verlieren *Spirogyrazellen* im Licht unter dem Einfluß von Al-Salzen ihren reichen *Stärkeinhalt* (schon durch 0,003—0,01%ige Lsgg. von Al-Sulfat, Nitrat, Dichromat etc.). Nach dem Auswaschen mit dest. W. in gewöhnliches Leitungswasser gebracht, bilden die Fäden von neuem Stärke. Auch Lanthan- und Yttriumnitrat wirken entstärkend, ferner Al-Lsgg. auch bei *Elodea canadensis* und *Lemna trisulca*. Kalisalpete u. andere Salze, Glycerin, Zucker usw. waren nicht mehr imstande, bei mit Al-Sulfat behandelten *Spirogyren* Plasmolyse hervorzurufen, der Plasmanschlauch ist für die plasmolytischen Stoffe durchlässig geworden. Die Plasmolysierbarkeit kehrt zurück, wenn man die Zellen in Leitungswasser oder auch in sehr verd. Lsgg. von Zucker oder neutralen Salzen bringt. Durch Zusatz von Traubenzucker (2,3% in 0,02% Al-Sulfatlsg.), Isodulcit oder Glycerin wird die Wrkg. der Al-Salze auf den Plasmanschlauch aufgehoben. Das Plasma in den Zellen von *Lycopodien*, die reichlich Al aufnehmen, kontrahiert sich unter der Einw. plasmolysierender Stoffe wie anderwärts, ist also für diese Stoffe nicht durchlässig. Die den *Lycopodien* im Boden zur Verfügung stehenden Lsgg. von Al-Salzen müssen nur sehr schwach konz. sein. — Die Protoplasmaströmung in den mit Al-Salzen behandelten Pflanzenzellen hört trotz der im Plasma vorgegangenen Veränderungen nicht auf, nimmt aber an Geschwindigkeit ab.

Die hervorgerufene Entstärkung durch Al-Salze kann in einer Beschleunigung der Wrkg. der Diastase, besser aber in einer Permeabilität des Plasmas gesucht werden. Der Zucker wird rasch ausgewaschen u. die bereits gebildete Stärke deswegen schneller aufgel., während neue Stärke wegen der raschen Zuckerableitung nicht mehr erzeugt werden kann. Die Assimilation wird während der Entstärkung nicht unterbrochen. — Der Vf. diskutiert die Hypothesen zur Permeabilität und Isopermeabilität der Plasmahaut und die verschiedene Absorptionsfähigkeit der *Eiweißkörper*. Es würden gefällte *Eiweißkörper* größeres Absorptionsvermögen zeigen als gelöste, u. da sämtliche Al-Salze eiweißartige Stoffe fällen, so könnten sie eine Steigerung des Absorptionsvermögens der Eiweißstoffe des Protoplasmas herbeiführen und dieses auf solche Weise durchlässig machen. (Vgl. die Rolle der Tonerde beim Beizprozeß in der Färberei.) (Flora 99. 81—126; Naturw. Rundsch. 23. 610—12. 26/11. 1908.) BLOCH.

O. Tunmann, *Beiträge zur Kenntnis der Hautdrüsen*. Nach einer kritischen Besprechung und Nachprüfung der die Sekretbildung behandelnden Arbeiten gelangt Vf. zu dem Schlusse, daß das *Sekret* nur im subcuticularen Drüsenraum auftritt und nur dort gebildet sein kann. Des weiteren führt Vf. eine Zusammenstellung

sämtlicher bisher untersuchten Pflanzen an und bespricht die Art der Sekretbildung, sowie die resinogene Schicht TSCHIRCHS. In bezug auf die Biologie der Sekrete der Hautdrüsen vertritt Vf. die Anschauung TSCHIRCHS, daß die pflanzlichen Sekrete zu ganz bestimmten und zu ganz verschiedenen biologischen Zwecken aufgebaut werden; die stetige Änderung im Chemismus der *ätherischen Öle* beruht in erster Linie auf der fortwährenden Verdunstung überwiegend flüchtiger Anteile; blühende Pflanzen liefern kein so wertvolles Öl wie junge Blätter des Frühlings. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 18. 491—540. [10/7. 1908.] Jena.) HEIDUSCHKA.

E. Couperot, *Über einige Cyanwasserstoff liefernde Pflanzen*. Durch Emulsin spaltbare, HCN liefernde *Glucoside* wurden vom Vf. nachgewiesen in 8 Gramineen und 6 Compositen, nämlich in: *Briza minor* L., *Catabrosa aquatica* L., *Lamareckia aurea* D. C., *Stipa tortilis* L., *Sorghum nigrum* L., *Holcus lanatus* L., *Poa pratensis* L., *Festuca Poa* Kunth, *Aplotaxis caudicans* D. C., *Centaurea montana* L., *Centaurea solstitialis* L., *Pyrethrum caucasicum* Wild., *Dimorphotheca pluvialis* Moench., *Cirsium arvense* Lmk. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 542. 16/12. 1908.) DÜSTERB.

W. Palladin, *Die Verbreitung und Bildung der Atmungschromogene in den Pflanzen*. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1908. 977—90. — C. 1908. II. 890—91.) V. ZAWIDZKI.

Svante Arrhenius, *Über Agglutination und Koagulation*. Die Ansichten über die Natur der Koagulation gehen noch auseinander; während die einen die Erscheinung auf die für Kolloide geltenden Gesetze zurückführen, bringen andere sie mit den chemischen Substanzen in den Zellen und speziell in deren Grenzteilen in Zusammenhang. Um diese Fragen aufzuklären, hat Vf. Verss. über das Verhalten der roten Blutkörperchen zu Salzen angestellt. Diese Verss. waren so angeordnet, daß auf Emulsionen von Blutkörperchen in 0,9%ig. Kochsalzlg. oder 7%ig. Rohrzuckerlg., Lsgg. verschiedener Salze in molekularen Verhältnissen einwirkten, und diese gesteigert wurden, bis die Agglutinationserscheinungen eintraten. In analoger Weise wurden die Prüfungen auf Koagulation oder richtiger Präcipitation vorgenommen. Die Resultate sind in einer Tabelle zusammengestellt. Man kann schließen, daß, entsprechend der Ansicht von DUCLAUX, die Agglutination ein Präcipitationsprozeß ist, der durch eine chemische Rk. zwischen den Metallionen und den Eiweißstoffen in den Erythrocyten veranlaßt wird. In den meisten Fällen erforderte die Agglutination der Erythrocyten in der Rohrzuckerlg. geringere Mengen der Salze als in der 0,9% Kochsalzaufschwemmung; ausgenommen hiervon sind die Salze mit 3- und 4-wertigen Ionen. Zusatz von Lecithin verzögerte die Agglutination in der NaCl-Emulsion.

Alle vom Vf. angeführten Tatsachen sprechen zugunsten der chemisch-physikalischen Theorie des Agglutinationsprozesses. Die beobachteten Erscheinungen sind mit solchen chemischen Prozessen zu vergleichen, bei denen die Gesetze des Gleichgewichtes eine wichtige Rolle spielen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1382 bis 1388. Sept. [12/6.] 1908. Stockholm. Phys. chem. Inst.) PROSKAUER.

J. Eury, *Acetolösliches Albumin*. Vf. beobachtete bei einem Harn, der nur 1,75%₀₀ NaCl enthielt, und dessen Eiweiß acetolöslich war, daß dieses Eiweiß — 3,30%₀₀ — auch in Ggw. von einigen Tropfen Essigsäure völlig ausfiel, wenn lange genug, d. h. mindestens $\frac{1}{2}$ Stde., im sd. Wasserbade erhitzt wurde. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 632—33. Nov. 1908.) DÜSTERBEHN.

Alfred Fischel, *Über Beeinflussung der vitalen Nervenfärbung durch chemische Agenzien*. Vf. hatte festgestellt (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 154—57; C. 1908.

II. 1289), daß das Alizarin als spezifisch nervenfärbendes Agens besonders für vitale Färbungen bei Cladoceren und Copepoden anwendbar ist. Er prüft das *Verhalten der Nervenfärbung*, nachdem er die Cladoceren mit verschiedenen nerven- u. muskel-erregenden (bezw. lähmenden) Substanzen behandelt hatte. Die Wirkungsart dieser Stoffe war bei den verwendeten Cladoceren u. Copepoden sowie bei den einzelnen Tierarten (*Daphnia longispina* und *Bosmina coregoni*, bezw. *Cyclops* u. *Diaptomus gracilis*) verschieden. Doch konnten folgende Beziehungen zwischen den verursachten funktionellen Störungen und der vitalen Nervenfärbung beobachtet werden. Die durch Physostigmin bewirkte Lähmung verhindert die Nervenfärbung nicht. Nach Vorbehandlung mit $MgCl_2$ und Koffeinhydrochlorat tritt sehr selten Nervenfärbung auf. Nach Einw. der übrigen Substanzen (KNO_3 , Kalk, Chloralhydrat, Guanidincarbonat, Chininhydrochlorat) konnte keine vitale Nervenfärbung erzielt werden. Von $CaCl_2$ u. $MgCl_2$ konnten Legg. verhältnismäßig starker Konzentration verwendet werden, ohne sichtbare funktionelle Störungen hervorzurufen. Die Nervenfärbung aber unterblieb. Die Vernichtung der chemischen Vorbedingungen der Nervenfärbung scheint demnach mit den funktionellen Störungen in nur unwesentlichem Zusammenhang zu stehen. (Zentralblatt f. Physiol. 22. 591 bis 597. 12/12. [19/11.] 1908. Lunz (Niederösterreich) Biolog. Station.) GUGGENHEIM.

Arthur F. Hertz, F. Cook und E. G. Schlesinger, *Die Empfindlichkeit des Magens und der Eingeweide beim Menschen*. Während die Ösophaguswand Kälte, resp. Wärme zu unterscheiden vermag, sind Magen- und Darmschleimbaut gegen thermale Reize völlig unempfindlich. Infusion von eiskaltem W. oder W. von 40 bis 50° löst keine Empfindung aus. 0,4—0,5%ig. Salzsäure verursacht weder im Magen, noch im unteren Teil des Ösophagus eine Schmerzempfindung. Die bei Hyperchlorhydrie auftretenden Schmerzen sind demnach nicht bloß durch einen Überschuß freier Salzsäure bedingt. Es muß zugleich eine abnorme Hyperästhesie gegen S. vorhanden sein. A. (Crème de menthe) ruft im untern Ösophag ein Brennen, im Magen ein Wärmegefühl hervor. Vf. halten es für möglich, daß das sog. Sodbrennen durch Zurückfließen des durch Gärung im Magen gebildeten A. in den Ösophagus verursacht wird. In einem Falle von Appendicitis konnte bewiesen werden, daß die Eingeweide für Schmerz direkt empfänglich sind, nicht bloß indirekt durch Reizung des somatischen Nervensystems des Peritoneums. (Journ. of Physiol. 37. 481—90. 15/12. 1908. Guy's Hospital. Physiol. Abt.) GUGGENHEIM.

A. J. Carlson und A. B. Luckhardt, *Über Diastasen im Blute und den Körperflüssigkeiten*. Veranlaßt durch die Unterss. von CARLSON u. RYAN (Amer. Journ. Physiol. 22. 1—15; C. 1908. II. 718) stellten Vf. Versuche über das Vorkommen und Entstehung der *Diastasen im Blut und Lymphe* und den Einfluß der Nahrung auf den Gehalt an Diastasen an. Im Verfolg ihrer Unterss. konnten Vf. nachweisen, daß die Körperflüssigkeiten die Diastasen in wechselnder Menge enthalten. Am reichsten ist das Serum, dann absteigend die Thoraxlymphe, Nackenlymphe, Pericardialflüssigkeit, Cerebrospinalflüssigkeit. Durch Injektion von Handeuropepton wird der Gehalt der Thoraxlymphe an Diastase angereichert, nicht dagegen die Nackenlymphe. Beim Serum ist die Steigerung zweifelhaft. Ein konstanter Unterschied in der Diastasekonzentration des Pfort- und Leberserums konnte nicht nachgewiesen werden. Reizung der zentralen Vagusenden bewirkt eine schwache Steigerung des Blutdiastasegehaltes, dagegen bewirkt Pankreatektomie keinerlei Veränderung im Diastasegehalt des Blutes und der Lymphe. Durch Anästhesie tritt eine schwache Anreicherung der Blutdiastase ein. Beziehungen zwischen dem Gehalt des Blutes an Diastasen und einem Überschuß von Kohlenhydraten in der normalen Nahrung bestehen nicht, ebenso wenig wie durch Übergang von einer

Fleischkost zu einer stärkehaltigen Kost eine Änderung im Diastasegehalt auftritt. Zwischen der Diastasekonzentration im Blute und den Oxydationsvorgängen im tierischen Organismus bestehen keinerlei Beziehungen. Vff. glauben aus ihren Unterss. zu der Annahme berechtigt, daß die Blut- und Lymphdiastasen Ausscheidungsprodd. der Gewebe in ihrer Gesamtheit sind und nur die stärke-spaltende Funktion haben. (Amer. Journ. Physiol. 23. 148—64. 1/12. 1908. Chicago. Hull. Physiol. Lab.)
BRAHM.

B. Pfeiffer, Über die Beziehungen der sogenannten Endotoxine zu den Toxinen. Die Endotoxine spielen bei den Infektionsprozessen eine ausschlaggebende Rolle; ob es möglich ist, gegen diese nativen Endotoxine antitoxisch wirkende Sera zu erzeugen, ist eine offene Frage. Die gel. Gifte, welche in älteren Bakterienkulturen sich finden, sind größtenteils autolytisch veränderte, aus den Bakterienzellen ausgelaugte Giftsubstanzen artifizieller Natur, welche für die natürlich entstehenden Krankheitsprozesse wohl bedeutungslos sein dürften. Auch andere Methoden (nach MAC FADYEN, CONRADI, SHIGA-NEISSER, BERGELL-MEYER), l. Gifte aus den Bakterien zu gewinnen, unterliegen gewissen prinzipiellen Bedenken. Neben den Endotoxinen und ihren Derivaten existieren bei einzelnen Bakterienarten sezernierte Gifte von typischem Toxincharakter, gegen welche im Tierkörper antitoxische Reaktionsprodd. entstehen. Derartige echte Toxine können neben den autolytisch abgebauten Endotoxinen in Bouillonkulturfiltraten sich vorfinden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 42. Beiheft 1—12. 27/10. [11/6.*] 1908. Königsberg. Freie Vereinig. f. Mikrobiol.)
PROSKAUER.

Filippo Bottazzi und Noè Scalinci, Physikalisch-chemische Untersuchungen über die Linse. II. Das Protein der Linse. Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 153; C. 1908. II. 1371. Ein Urteil über die Ursachen der Starbildung u. dergl. ist erst möglich, wenn die Zus. der Linse und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften bekannt sind. Die bisherigen Arbeiten werden kurz zusammengefaßt. — Die Vff. dialysieren Hundelinsen 3 Monate lang gegen destilliertes (CHCl_3 -haltiges) W., wobei ein weißlicher Rückstand bleibt. Die einfache homogene Quellung in destilliertem W. ist an sich nicht die Ursache der Trübung der Linsen. Die Trübung wird durch die mit der Quellung schließlich verbundene mechanische Lockerung und Aufsplitterung der krystallinischen Fibern bewirkt, wodurch die Linse optisch inhomogen wird. Das Fortdialysieren der in der Linse enthaltenen Salze ist ebenfalls kein Grund zur Trübung. — Die im Dialysator zurückgebliebene Fl. ist wasserklar, neutral und besitzt kein merkliches Leitvermögen.

Bei längerer Elektrolyse (110 Volt) zeigt sich ein Nd. und schwach saure Rk. Aus dem Gang des Vers. folgern die Vff., daß die Kolloide ursprünglich negative Ladungen haben, wenn auch in höchst geringer Zahl. Die Rkk. des Proteins zeigen, daß es fast neutral ist. MÖRNER hat 1893 in dem l. Teil des Linseneiweißes ein Albumin und zwei Globuline unterschieden, was nicht mehr aufrecht zu halten ist. Jedenfalls enthält die Linse in W. l., salzfreies, schwach elektronegatives Eiweiß („*Facoprotein*“).

Der Rückstand im Dialysator, Fibrillenfragmente, ähnelt durchaus dem Bleiweiß. Jedes Teilchen ist durchsichtig und glänzend, unl. in W. u. 1-n. NaCl -Lsg, aber l. in Alkalien u. SS. Aus der alkal. Lsg. wird das Protein schon durch kleine Mengen S. wieder gefällt. Das Alkaliprotein ist auch in Ggw. von Salzen l., das Acidoprotein nur in Abwesenheit von Salzen, gegen die es äußerst empfindlich ist. Doch ist das Eiweiß im normalen Zustande als Alkaliprotein vorhanden. Die Rkk. des Körpers, in der geringsten Menge Alkali gel., werden studiert, nachdem der kleine Alkaliüberschuß abdialysiert ist (*Alkalifacoprotein*). A. fällt nicht; Kochen

fällt nicht, nur nach Zugabe von 1-n. NaCl-Lsg., die in der Kälte nicht fällt. CaCl₂ und BaCl₂ fällen und lösen im Überschuß; kolloidale Lsgg. von Eisenhydroxyd, arseniger S. und Acidofakoprotein fällen. Das *Acidofakoprotein* ist weniger l. als das Alkalifakoprotein; es ist ebenfalls empfindlicher gegen Erwärmen und gegen A. Es zeigt manche Rkk. von neutralem und manche von sehr schwach elektro-positivem Eiweiß.

Die Linse enthält normalerweise so viel Alkali, daß ihr Eiweiß elektronegativ ist; da die OH'-Gruppen aber an Eiweiß gebunden sind, wird Phenolphthalein durch die wss. Auszüge der Linse nicht gerötet.

Das Material, das die Linsenfibern bildet, ist ein Hydrogel von eher fl., als fester Konsistenz. Seine Rkk. sollen ohne vorhergehende Hydrolyse studiert werden. Wenn es in natürlichem Zustand elektronegativ ist und sich wie eine dialysierte Alkalifakoproteinlsg. verhält, muß es bei der Absättigung seiner negativen Ladungen ausfallen. Die Kationen müssen die Linse also um so schneller trüben, je schneller sie eindringen können, und je mehr Ladungen sie besitzen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 305—16. [4/10.* 1908.] Neapel. Lab. f. Exper. Physiol. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Ida. H. Hyde, *Der Einfluß von Salzlösungen auf die Respiration, Herzschlag und Blutdruck des Engelfisches. Zu den Versuchen diente Raia binoculata und Raia erinacea.* Geprüft wurden NaCl, KCl, CaCl₂, MgSO₄, Na₂CO₃, Na₂HPO₄, NaOH-HCl, NH₄Cl, Na₂SO₄, BaCl₂, Harnstoff und destilliertes W. Es zeigte sich, daß eine Steigerung der Herzstätigkeit von einer gesteigerten Respiration u. einer Steigerung des Blutdruckes begleitet war. Nur NH₄Cl-Harnstoff- und Na₂HPO₄-Lsgg. zeigten hiervon eine Ausnahme. Am stärksten wirkten auf die Herzstätigkeit und die Respiration KCl u. MgSO₄. Die Wrkg. der einzelnen Salze wechselt mit der Konzentration. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 23. 201—13. 1/12. 1908. Marine Biolog. Lab. of Woods Hole and the Leland Stanford Jr. Univ. and the Physiol. Lab. of the Univ. of Kansas.) BRAHM.

A. E. Boycott und J. S. Haldane, *Die Wirkungen niedriger atmosphärischer Drucke auf die Atmung.* Die Unters. beschäftigt sich mit den Veränderungen der Partaldrucke von CO₂ und O in der Alveolarluft bei niedrigem Luftdruck. Die Verminderung des Luftdruckes wurde sowohl künstlich in Stahlkammern erzielt, als auch durch Besteigen großer Höhen (Monte Rosa). In Übereinstimmung mit den Befunden von HALDANE u. PRIESTLEY (Journ. of Physiol. 32. 486; C. 1905. I. 1661) zeigte sich, daß bei Verminderung des atmosphärischen Druckes der alveolare CO₂-Druck bei kurzdauernden Verss. konstant bleibt, solange der Luftdruck nicht unter ca. 550 mm oder solange der alveolare O-Druck nicht unter 62 mm fällt. Wird der Luftdruck niedriger als 550 mm, so fällt der alveolare CO₂-Druck mit wachsender Geschwindigkeit. Diese Abnahme des alveolaren CO₂-Druckes tritt bei genügend langer Versuchsdauer bereits bei höheren Luftdruckten ein. Die Verminderung des alveolaren CO₂-Druckes bewirkt eine Erhöhung des alveolaren O-Druckes u. somit eine Kompensation des bei niedrigen Luftdruckten oder in großen Höhen eintretenden O-Mangels. Wird der prozentuale O-Gehalt der verd. Luft vermehrt, so tritt diese Erniedrigung des alveolaren CO₂-Druckes nicht auf. Das Sinken des alveolaren CO₂-Druckes wird durch Hyperpnoe bewirkt. Diese hat ihre Ursache, nach der Ansicht der Vff., nicht unmittelbar in dem bestehenden Sauerstoffmangel, sondern in einer, durch den O-Mangel bedingten allmählichen B. von Milchsäure oder anderen Substanzen, welche auf das Respirationzentrum denselben Einfluß haben wie CO₂, so daß weniger CO₂ nötig ist, um das Zentrum zu reizen. — Der alveolare CO₂-Druck zeigte sich in geringem Grade von der äußeren Temp. abhängig; Wärme

bewirkt ein Fallen, Kälte ein Steigen des alveolaren Druckes. (Journ. of Physiol. **37**. 355—77. 15/12. 1908. Lister Inst. of Preventive Medicine.) GUGGENHEIM.

Ogier Ward, *Alveolarluft auf dem Monte Rosa*. Der Inhalt dieser Arbeit ist bereits im vorst. Ref. mitgeteilt. (Journ. of Physiol. **37**. 378—89. 15/12. 1908. Oxford.) GUGGENHEIM.

J. S. Haldane und E. P. Poulton, *Die Wirkung des Sauerstoffmangels auf die Atmung*. Das Einatmen von sauerstoffarmer Luft kann eine bedeutende Hyperpnoe veranlassen. Diese Hyperpnoe ist keine direkte Wrkg. des O-Mangels auf das Respirationszentrum, sondern eine Wrkg. des CO₂ (vgl. vorst. Ref.). Durch den O-Mangel sind im Blut SS. u. andere Substanzen vorhanden, welche auf das Respirationszentrum in derselben erregenden Weise wirken u. dessen stimulierenden Einfluß zur Hyperpnoe erhöhen. Wenn das gebildete CO₂ durch starkes Atmen entfernt wird, so übt O-Mangel keine Reizwrkg. auf das Respirationszentrum, und es kann trotz O-Mangel Apnoe auftreten. Diese verschwindet erst, wenn der CO₂-Druck wieder die normale Höhe erreicht hat, u. kann durch die stimulierende Wrkg. der abnormen Oxydationsprodd. allein nicht aufgehoben werden. Die B. dieser abnormen, das Respirationszentrum reizenden Prodd. erfolgt sehr allmählich. Wird der O-Mangel nach und nach hervorgerufen, so kann gebildetes CO₂ allmählich entweichen, und es tritt keine Hyperpnoe auf. Die Atmung wird trotz des verminderten O-Druckes nicht vermehrt, und es zeigen sich die psychischen und anderen Symptome des O-Mangels, die bei einer schnellen Verminderung des O ausbleiben. Erfolgt die O-Abnahme noch langsamer, so genügen die allmählich angehäuften abnormen Oxydationsprodd., um die Atmung derart anzuregen, daß die Symptome des O-Mangels ausbleiben. (Journ. of Physiol. **37**. 390—407. 15/12. 1908. Oxford. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

George Ralph Mines, *Über die spontanen Bewegungen des Amphibienskelettmuskels in Salzlösungen mit Rücksicht auf den Einfluß von Kalium- und Calciumchlorid auf die Reizbarkeit des Muskels*. Das Studium von photographischen Registrierungen der „spontanen“ Bewegungen von Amphibiemuskeln in Salzlsg. zeigt, daß diese Bewegungen oft einen bestimmten Rhythmus besitzen, der in seiner Regelmäßigkeit mit dem Rhythmus physiologischer Bewegungen (Herzschlag) vergleichbar ist. Wenn die registrierten Kurven Unregelmäßigkeiten zeigen, so können diese fast immer als das Resultat mechanischer Interferenz mehrerer rhythmischen Komponenten nachgewiesen werden. Die rhythmischen Zuckungen werden durch 0,7%ige NaCl-Lsg. in verschiedenen Muskeln verschieden leicht hervorgerufen. Werden die Blutgefäße mit der Salzlsg. durchströmt, so werden diese Bewegungen in der ganzen Körpermuskulatur ausgelöst. Die rhythmischen Perioden schwanken in den verschiedenen Fällen zwischen 0,6 und 6 Sekunden. Die beobachteten rhythmischen Kontraktionen scheinen myogener Natur zu sein. Dafür spricht einerseits das Verhalten gegen Curare, welches in verhältnismäßig großen Dosen die Bewegungen der Muskeln nicht lähmt. Die lähmende Wrkg. sehr großer Curaremengen stammt von den darin enthaltenen anorganischen Verunreinigungen. Andererseits spricht die vermehrte Reizbarkeit der in spontaner Bewegung sich befindlichen Muskeln gegen galvanische Ströme langer Dauer dafür, daß die Quelle der rhythmischen Bewegungen in der Muskelsubstanz liegt.

Es existiert ferner ein Parallelismus zwischen der Wrkg. von CaCl₂ und KCl auf die spontanen Bewegungen und den Einfluß dieser Salze auf die elektrische Reizbarkeit. Die Zugabe von CaCl₂ zu der den Muskel umgebenden NaCl-Lsg. verursacht eine unmittelbare Verminderung oder Hemmung der Zuckungen und zugleich eine verminderte Reizbarkeit der nervenlosen Muskelregionen gegen die

galvanischen Ströme. KCl fördert anfangs die Bewegungen und hemmt sie dann völlig. Seine Wrkg. auf die Reizbarkeit gegen galvanische Ströme zeigt sich in einer primären Erhöhung mit nachfolgender Depression. (Journ. of Physiol. **37**. 408—44. 15/12. 1908. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Keith Lucas, *Über die Schnelligkeit der Entwicklung der Reizwirkung in Muskeln und Nerven*. Nach der NERNST'schen Theorie des elektrischen Reizes (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **122**. 275—314; C. 1908. II. 5) muß bei Stromstößen die der Reizschwelle entsprechende Stromstärke mit der Wurzel aus der Zeit multipliziert eine Konstante ergeben. Vf. zeigte, daß bei Reizung des Froschmuskels durch Änderung der anorganischen Salze des Bades eine Änderung in der Beziehung zwischen Stromstärke und Stromdauer auftritt. Parallel damit geht ein Schwanken in der Kurve, welche die Beziehung zwischen Potential u. Erregungsstärke des Stromes zum Ausdruck bringt. Vf. glaubt, daß sich diese Schwankungen in Übereinstimmung mit der NERNST'schen Hypothese erklären lassen, wenn man annimmt, daß in einem gegebenen Gewebe die zur Erregung nötige Konzentration der Ionen mit der Natur der im Bad enthaltenen anorganischen Salze variiert. (Journ. of Physiol. **37**. 459—80. 15/12. 1908. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

W. H. Howell und W. W. Duke, *Mitteilung über die Reizwirkung des Acceleratornerven auf den Calcium, Kalium- und Stickstoffstoffwechsel des isolierten Herzens*. Im Anschluß an frühere Verss. (Amer. Journ. Physiol. **21**. 51; C. 1908. I. 1476) konnten Vf. am isolierten Säugetierherzen zeigen, daß weder der Kalium, noch Calciumgehalt der durch das Herz zirkulierenden Fl. sich geändert hatte, selbst bei stundenlanger Perfusion und einer fortgesetzten Erregung des Herzens durch den Acceleratornerven. Des weiteren konnten keine Purinbasen nachgewiesen werden, dagegen ließ sich Kreatinin nachweisen. (Amer. Journ. Physiol. **23**. 174 bis 179. 1/12. 1908. JOHNS HOPKINS Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

Ernst Th. v. Brücke, *Über die angebliche Mästung von Schmetterlingspuppen mit Kohlensäure*. Bei der Nachprüfung der Unterss. M. VON LINDENS (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1906**. Supplem. I. 1—108; C. 1906. II. 1857) mit Segelfalterpuppen, die je in einer Atmosphäre mit einem CO₂-Gehalt von 12% und in atmosphärischer Luft gehalten wurden, konnte Vf. nachweisen, daß ein prinzipieller Unterschied zwischen den Gewichtskurven der in atmosphärischer Luft und der in einem Luft-CO₂-Gemisch aufgezogenen Segelfalterpuppen nicht besteht. Unter beiden Bedingungen nehmen die Puppen an Gewicht zu, wenn sie naß gehalten werden, und nehmen trotz feuchter Kammer ab, wenn sie unbenetzt aufbewahrt werden. Der höhere Gehalt der Kohlensäurepuppen an organischem Material ist nicht durch Assimilation, sondern durch geringeren Verbrauch der sich relativ langsam entwickelnden Puppen zu erklären. Bei den Puppen, die in einer Atmosphäre mit einem CO₂-Gehalte von 12% gehalten werden, findet eine Verzögerung des Entwicklungsprozesses statt, die sich durch den langsameren Abfall bei Trockenheit bzw. den rascheren Anstieg der Gewichtskurve in feuchtem Zustand, andererseits durch die Verspätung des Schlüpftermines äußert. Weder die Versuche VON LINDENS, noch die vorliegenden des Vfs. bieten einen Anhalt für die Annahme einer CO₂-Assimilation, wie sie unter Umwandlung von strahlender in chemischer Energie für die chlorophyllhaltige Pflanze charakteristisch ist. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1908**. 431 bis 444. 24/12. 1908. Leipzig. Univ. Physiol. Inst.) BRAHM.

S. G. Shattock und C. G. Seligmann, *Versuche über die Wirkung des Extraktes der Nebennierenrinde*. Durch Injektion eines Extraktes der Rinde der Nebenniere

vom Schaf in das Brustmuskelfgewebe von Enten konnten Vf. die B. von nekrotischem Gewebe feststellen. (Proc. Royal Soc. London Ser. B. 80. 473—77. 20/11. [15/7.] 1908.)
BRAHM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

W. Hoffmann, *Über das Wärmeleitungsvermögen des Linoleums als Fußbodenbelag im Vergleich zu Holz- und Estrichfußböden.* Zu diesen Verss. diente ein für den vorliegenden Zweck abgeändertes STEFANSches Calorimeter, das mit einem registrierenden Galvanometer verbunden war. Es bestehen Unterschiede in dem Wärmeleitungsvermögen gleich dicker Linoleumplatten, die von verschiedenen Fabriken bezogen wurden. Der Grund für diese Unterschiede liegt wahrscheinlich in der verschiedenen Zus., in erster Linie dem Mischungsverhältnis von Kork und Linoxyn. Dieses Verhältnis ist Fabrikgeheimnis; genauere chemische und physikalische Unterss. über die Zus. der verschiedenen Linoleumqualitäten liegen nicht vor, sind aber zur Aufklärung der Unterschiede im Wärmeleitungsvermögen erforderlich. Am schlechtesten von allen Linoleumsorten leitet die Wärme das Korklinoleum, das bei einer Dicke von 7 mm ein schlechterer Wärmeleiter ist als die meisten im Handel vorkommenden Panzerlinoleumproben von 10 mm; ob seine Haltbarkeit derjenigen der übrigen Linoleumsorten gleich ist, ist nicht bewiesen. Im Vergleich zu Kiefern- und Parkettfußböden ist auch das am schlechtesten leitende Korklinoleum ein guter Wärmeleiter. Ein gut gelegter, trockener Holzfußboden von der üblichen Dicke hat bei weitem den größten Anteil an einem warmen Fußboden; dieser Effekt kann durch Linoleum nur in geringem Grade erhöht werden, zu welchem Zwecke in erster Linie Korklinoleum in Betracht käme. — Die Holzfußböden ohne Linoleumbelag sind als Wärme haltende Fußböden den Estrichen aus Gips und Zement, selbst mit Linoleumbelag überlegen.

Die Best. des Wärmeleitungsvermögens plattenförmigen Materiales mit einer plattenförmigen Thermoelementplatte und einem selbstregistrierenden Galvanometer kann auch für andere ähnliche Zwecke empfohlen werden. (Arch. f. Hyg. 68. 54—94. Berlin. Hyg.-chem. Lab. der Kaiser Wilhelms-Akad. für das militärärztl. Bildungswes.)
PROSKAUER.

W. Winkler, *Bemerkungen zur Butterbereitung und über eine einfache Methode, Beimischungen von Kunstbutter (Margarine) zur Butter zu erkennen.* VOELTZ hat gezeigt (1904), daß die Fettkügelchen der Milch eigene Hüllen besitzen, und Vf. folgert aus seinen Unterss. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 562; C. 1908. II. 427), daß diese Hüllen schmiegsame Häute sind, die aus Fett und Eiweißstoffen bestehen. In guter Butter sind diese Hüllen u. Mk. (bei Zusatz von etwas Glycerin zur Butter) zu erkennen; die Fettkügelchen der Milch und des Rahms sind in guter Butter vollkommen erhalten. Bei überarbeiteter oder bei zu schnell oder zu warm bereiteter Butter wird ein Teil der Hüllen zerrissen und eine weiche, schmierige Beschaffenheit der Butter bedingt. In Margarine kommen diese Hüllen, wenn überhaupt, so nur ganz vereinzelt vor, dagegen ist sie durchsetzt von spindelförmigen Körperchen, die entweder Krystalle oder Reste von Zellmembranen sind, vom Vf. in reiner Butter bisher nicht beobachtet wurden und daher kleine Beimischungen von Margarine zu Butter anzeigen.

Sauerrahmbutter enthält zwischen den Fettkügelchen feine Caseinkörnchen und Eiweißklümpchen, die in frischer Süßrahmbutter fehlen. Wie die Fettkügelchen in der Butter zusammenhaften, ist noch nicht mit Sicherheit ermittelt. Einige aus dem Vorhergehenden folgende Regeln für die Butterbereitung schließen

sich an. (Österreichische Molkereizeitung 1908. Nr. 16; Milch Ztg. 37. 604—5. 19/12. 1908.) RÜHLE.

A. Wolf, *Über die Wichtigkeit der Milchsäuregärung bei der Käsefabrikation.* Jeder Käse ist sofort nach seiner Herst. einer Milchsäuregärung unterworfen, die durch verschiedene Bakterien hervorgerufen werden kann und für die weitere Reifung des Käses und die Qualität des fertigen Prod. von großer Wichtigkeit ist. Vf. gibt einen Überblick über die in verschiedenen Ländern geübten Verff., diese Milchsäuregärung künstlich einzuleiten durch Zusatz von sauren Molken oder von Reinkulturen von Milchsäurebakterien. (Milch-Ztg. 37. 601—2. 19/12. 1908. Kiel.) RÜHLE.

Amand Valeur, *Über ein nach Cumarin riechendes Brot.* Der eigentümliche, schwer zu definierende Geruch des fraglichen Brotes rührte daher, daß das aus Algier stammende Korn mit Schoten von *Melilotus infesta* verunreinigt war, die durch Sieben nicht völlig entfernt werden konnten und mit vermahlen wurden. Diese Schoten enthielten 0,70% Cumarin. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 623—25. Nov. 1908.) DÜSTERBEHN.

Medizinische Chemie.

A. Bloch, *Analyse eines gemischten Steines mit einem aus dem Blattsaum einer Monokotyledone gebildeten Kern.* Ein bei einem Chinesen durch Operation entfernter, 55 g schwerer Blasenstein bestand aus 16,96% Ammoniumurat, 52,80% Ammoniummagnesiumphosphat und 26,70% Dicalciumphosphat. Der Stein war aus 3 Einzelsteinen zusammengesetzt, von denen jeder einen aus einem Bruchstück eines Monokotyledonenblattes bestehenden Kern besaß. Oxalsäure, Gallenfarbstoffe u. Cholesterin konnten gar nicht, Chloride nur in Spuren nachgewiesen werden. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 634—36. Nov. 1908.) DÜSTERBEHN.

A. Buisson, *Über Pseudogallensteine.* Ein derartiger Stein im Gewichte von 1,154 g enthielt 24% Wismutsubnitrat, 11% CaCO_3 , 18% MgO und 62% NaHCO_3 . Es stellte sich heraus, daß die betreffende Patientin einige Tage vorher Tabletten aus 0,75 g NaHCO_3 , 0,25 g Wismutsubnitrat, 0,30 g MgO und 0,15 g präparierte Kreide eingenommen hatte. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 28. 540—42. 16/12. 1908.) DÜSTERBEHN.

E. de Bourgade la Dardye, *Über die Behandlung von tiefliegenden Tumoren durch ein Verfahren, das die strahlende Energie im Innern der Gewebe zur Wirkung bringt, ohne die Haut zu schädigen.* Vf. empfiehlt zur Vermeidung von Schädigungen der Haut eine möglichst kurze Bestrahlung mit X-Strahlen u. Einführung von ZnS in die Geschwulst. ZnS hat den Vorzug, durch seine Unlöslichkeit nicht in den Säftestrom überzutreten, die durch die Bestrahlung empfangene Phosphoreszenz lange Zeit zu behalten u. so die Strahlung auf die Umgebung ohne weitere Einw. der äußeren Strahlungsquelle zu übertragen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1343—45. [14/12.* 1908.].) LÖB.

H. G. Plimmer und H. R. Bateman, *Weitere Resultate über die experimentelle Behandlung von Trypanosomiasis.* Fortlaufender Bericht des Ausschusses der Royal Society. Im Anschluß an frühere Verss. (Proc. Royal Soc. London 80. Serie B. 1—10; C. 1908. I. 878) teilen Vf. weitere Unterss. an Ratten mit, die mit Trypanosomen infiziert waren. Kaliumantimonat erwies sich als unbrauchbar, da die

Ratten starben, ohne daß die Trypanosome abgetötet waren. Dann wurden Mischungen von Atoxyl u. Natriumantimonyltartrat angewandt, ferner metallisches Antimon und Natriumantimonyltartrat in fettiger Suspension. Die Wrkg. des Antimons war gut und zeigte einen deutlichen Einfluß auf Trypanosome, besonders in kleinen Dosen. Auch das *Lithiumantimonyltartrat* erwies sich als sehr wirksam. Auch über die Organe, worin die Trypanosome angereichert sind, zu einer Zeit, wenn das periphere Blut durch Antimonbehandlung frei davon ist, finden sich Angaben. Besonders ist es das Knochenmark, weniger die Leber, woselbst die Trypanosome am längsten leben. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 80. 477—87. 20/11. [25/8.] 1908.)

BRAHM.

Agrikulturechemie.

G. Wimmer (Berichterstatter; mitbearbeitet von H. Wilfarth, W. Krüger, H. Roemer, G. Geisthoff, O. Bingleben und J. Storck), *Nach welchen Gesetzen erfolgt die Kaliumaufnahme der Pflanzen aus dem Boden?* Nach einer einleitenden Schilderung der *Bedeutung des Kaliums für das Pflanzenleben* u. einer Beschreibung der *Kalimangelercheinungen*, schildert Vf. die Ergebnisse von Topfvers., welche die Aufklärung der nachstehenden Fragen bezweckten. 1. Nach welchen Gesetzen nimmt die Pflanze das Kalium aus dem Boden auf? und 2. Kann der Vegetationsvers. in Gefäßen bei geeigneter Anwendung zur Feststellung der Kalibedürftigkeit eines Bodens dienen?

Die Bodenproben wurden mit Hilfe des WILFARTH'schen Erdbohrers entnommen. Der Inhalt von 3 Bohrerfüllungen diente zur Beschickung eines Kulturgefäßes. Als solche dienten Glastöpfe von 33 cm Höhe mit einem oberen Durchmesser von 21 cm u. einem unteren von 19 cm. Im Boden befand sich kein Loch, aber an 2 sich gegenüberliegenden Seiten waren, 5 cm vom Boden entfernt, zwei Löcher angebracht. Die Bodenarten zeigten einen bestimmten Feuchtigkeitsgehalt, der immer festgestellt wurde. Die Aussaat erfolgte bei demselben Wassergehalt, welchen der Boden nach dem Füllen der Gefäße hatte. Bis zum Aufgange der Pflanzen wurde der Boden nicht besprengt, sondern gebräust, um Krustenbildung zu vermeiden. Die bei 100° getrockneten Pflanzenteile wurden in bekannter Weise analysiert. Als Versuchspflanzen zur Auffindung von Gesetzmäßigkeiten, nach denen die Kalibindung oder die Kaliabgabe im Boden erfolgt, dienten verschiedene Kulturpflanzen.

In ausführlicher Weise wird die Absorption des Kaliums vom Boden, der Einfluß der Bodenfeuchtigkeit, der Einfluß der Düngung, die Rückwanderung des Kaliums aus der Pflanze in den Boden geschildert. Ferner finden sich wertvolle Angaben über die niederen Lebewesen in ihren Beziehungen zur Kaliumaufnahme der Pflanzen und die Bedeutung der Nematoden für die Kaliumaufnahme der Pflanzen. Die vorliegenden Arbeiten können nur als Vers. gelten, bei dem heutigen Stande unserer Kenntnisse der Bodenvorgänge allgemein gültige Gesetze für die Kaliumaufnahme aus dem Boden aufzustellen und voneinander abzugrenzen. Während die Absorption des Kaliums durch den Boden, die Wrkg. der Witterung im allgemeinen und die Wrkkg. verschiedener Düngungen durch chemische Vorgänge beeinflußt werden, sind es bei der Rückwanderung des Kaliums in den Boden, dem Einfluß der niederen Organismen auf die Umsetzung der Bodenbestandteile und der Wrkg. der Nematoden mehr Vorgänge physiologischer Natur innerhalb und außerhalb der Pflanzen. Die Vf. glauben, daß einer dieser Vorgänge allein sich im Boden nicht abspielen wird, sondern ein Vorgang den anderen ablöst. Die Vers. zeigen wieder mit großer Deutlichkeit, daß durch den Feldvers. allein die Kalifrage in ihren

Grundgesetzen nicht gel. wird, da bei dem Feldvers. nicht wie beim Gefäßvers. die verschiedensten Versuchsbedingungen nebeneinander hergestellt werden können. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Arbeiten d. Deutschen Landwirtsch. Gesellsch. Heft 143. 1908. Bernburg. Herzogl. Anhalt. Landw. Vers.-Stat. Sep.)

BRAHM.

Johann J. Vanha und **Otto Kyas**, *Vergleichende Sortenanbauversuche mit Futterrüben*. Vff. teilen die Resultate von vergleichenden *Anbauversuchen mit Zuckerrübensorten* mit, die auf dem Versuchsfelde der landwirtschaftlichen Versuchstation Brünn während des Zeitraumes von 2 Jahren ausgeführt wurden. Zur Prüfung gelangten: Erfurter Modell, Oberdorfer, rote Eckendorfer, Askania, Mammut, **CHRESTENSENS** Vollendungsrübe, **VILMORINS** Vauriak und **STEIGERS** Leutewitzer. Es finden sich ausführliche Angaben über Keimfähigkeit, Bewertung der Sorten, Analyse der Versuchsrüben im Vergleich mit dem Durchschnittsgewicht der analysierten Rüben. Es zeigte sich, daß bei den Sorten, bei denen das Durchschnittsgewicht einer Rübe größer ist, auch die Menge der Eiweißstoffe und der Asche, wenn auch nicht immer, größer wird, und daß bei den meisten Sorten die Zuckermenge in der Rübe abnimmt, während der Gehalt an Trockensubstanz in keinem Verhältnis zur Größe der Rübe steht. Die Regel, daß kleinere Rüben immer mehr Zucker enthalten, konnte nicht abgeleitet werden. Weiter finden sich Angaben über die Eiweißmenge, Markgehalt, Aschengehalt, Fettgehalt und Extrakt. Ausführlich ist ferner der Wert und Habitus der einzelnen Sorten beschrieben und eine Vergleichung der Rüben auf Grund der chemischen Analyse. Hierbei zeigte es sich, daß der Witterungseinfluß und der Düngungszustand viel größer sind als der Einfluß der Sorteneigenschaften, dasselbe zeigte sich auch für den Rohfasergehalt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 864—67. Dezember 1908. Brünn. Landw. Landes-Versuchsstat. f. Pflanzenkultur.)

BRAHM.

Joh. J. Vanha, **Otto Kyas** und **Joh. Bukovanský**, *Vergleichender Anbauversuch mit Futterrübensorten und Prüfung des Einflusses der Imprägnierung des Rübensamens nach Mauthner*. Als Versuchssorten wurden benutzt: Rote Mammut, rote Eckendorfer, Oberdorfer und **MAUTHNERS** olivenförmige. Die Imprägnierung bestand in der Behandlung mit Cl und SO₂. Es zeigte sich, daß weder die Keimkraft, noch der Gesundheitszustand des Rübensamens durch die Imprägnierung beeinträchtigt wird. Eine bestimmte günstige Wrkg. nach dem tatsächlichen Bestande auf dem Felde läßt sich für das *Samenimprägnierungsverfahren* nicht feststellen, ebensowenig konnte ein bedeutender Einfluß der Imprägnierung auf die Rübenqualität und den Ertrag beobachtet werden. Die durch den Pilz *Cercospora* verursachte *Blattfleckenkrankheit* hängt in keiner Weise vom Samen und dessen Imprägnierung ab, sondern verbreitet sich durch Wind und Insekten ebenso wie die *Herszfäule*. Der *Rübenrost* (*Uromyces betae*) vermindert sich bei den imprägnierten Rüben, ebenso die *Trockenfäule*. Über die Qualität der untersuchten Rüben finden sich noch bemerkenswerte Angaben. So wurde gefunden, daß der Trockensubstanzgehalt in positiver Korrelation zu Zuckergehalt in der Rübe steht, jedoch hängt keine dieser Eigenschaften in irgend einer Weise mit ihrem Rübenertrage zusammen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 888—93. Dezember 1908. Brünn. Landw. Landes-Versuchsstat. f. Pflanzenkultur.)

BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

C. Doelter, *Über die Einwirkung von Radium- und Röntgenstrahlen auf die Farben der Edelsteine*. Die zur Unters. gelangenden Steine wurden, in Seidenpapier

gewickelt, den Strahlen von 1 g RaCl_2 ausgesetzt. Die Farbenänderungen wurden mit Hilfe der RADDEschen Farbenskala festgestellt. In einigen Fällen scheint die Wrkg. des Ra stärker als die der Röntgenstrahlen zu sein (z. B. beim Topas und Saphir), doch ist ein Vergleich der Wirksamkeit wegen der kurzen Expositionsdauer der Röntgenstrahlen kaum durchführbar. Von bemerkenswerteren Veränderungen der Farben seien folgende wiedergegeben: Blauer *Saphir* wird goldgelb, farbloser gelb; farblose und gelbe *Topase* werden orange, violette orange-gelb. *Chromalau*-krystalle zerfallen in lichtviolett Pulver; *Hyazinth* wird braunviolett, braune *Diamanten* werden schwachviolett etc. *Amethyst* und künstlicher *Rubin* bleiben unverändert. Erhitzt man die durch Ra gefärbten Steine im *Sauerstoffstrom* (300 bis 350°), so verschwindet die durch Ra hervorgebrachte Farbe. Im *Stickstoffstrom* erhitzt, erhalten Saphir und Smaragd fast ganz die ihnen vor Radiumbestrahlung eigene Farbe wieder, während gelber Diamant unverändert, brauner mehr violett wird.

Die beim Erhitzen der Edelsteine auftretenden Farbänderungen führt der Vf. auf die durch die höhere Temp. gesteigerte Permeabilität für die umgebenden Gase zurück, welche letztere dann farbändernd wirken.

Einzelheiten über die Farbstoffe von Amethyst, Rauchtopas, Citrin, Rosenquarz, Saphir, Rubin und Topas sind im Original nachzulesen. (Monatshefte f. Chemie 29. 1145—70. 12/12. [9/7.*] 1908.)
BUGGE.

Georges Meslin, *Über den magnetischen Dichroismus des Kalkspats und Dolomits in den gemischten Flüssigkeiten.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 136. 1305. 1438; C. 1903. II. 90.) In Fortführung seiner Unterss. über den magnetischen Dichroismus von Gemischen von Fl. u. Krystallen hat Vf. gefunden, daß Kalkspat u. Dolomit eine große Anzahl aktiver Fl. bilden, welche einen entgegengesetzten magnetischen Dichroismus — Kalkspat plus, Dolomit minus — zeigen. Die mit Dolomit gebildeten Fl. besitzen außerdem einen spontanen Dichroismus von gleichem Vorzeichen. Der Brechungsindex, bei welchem eine Umkehrung des Vorzeichens des Dichroismus eintritt, liegt beim Kalkspat u. Dolomit in der Nähe von 1,600, beim *Aragonit*, der sich im übrigen wie der Kalkspat verhält, etwas höher. (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 1277—79. [14/12.*] 1908.)
DÜSTERBEHN.

L. Michel, *Über die Gegenwart einiger Mineralien in den alten Schlacken der Bleihütte von Poullaouen (Finistère).* Die tiefbraunen, glasigen Schlacken besitzen zahlreiche Höhlen, deren Wände mit Krystallen von Cuprit, Malachit, Azurit, Linarit, Aurichalcit, Cerussit, Anglesit und Gips ausgekleidet sind. Außerdem findet man noch Kügelchen von Kupfer und Blei, sowie Holzkohlenstücke. (Bull. Soc. franç. Minéral. 31. 274—75. November 1908.)
ERZOLD.

Otto Hauser, *Risörit, ein neues Mineral.* Vf. hat schon vor einiger Zeit (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3118; C. 1907. II. 939) einen Hinweis auf dieses Mineral gebracht, das von Risör im südlichen Norwegen stammen soll. Es ist im quarzreichen Granitpegmatit in haselnuß- bis faustgroßen Stücken eingebettet. Gut ausgebildete Krystalle konnten aber bisher nicht erhalten werden. Das Mineral ist jedenfalls durch sekundäre B. entstanden, zeigt in Dünnschliffen hellbraune Farbe und ist völlig isotrop. Die Doppelbrechung ist schwach, einachsige. D^{16} ungeglüht 4,179, Härte $5\frac{1}{3}$, D^{18} geglüht, wobei W. entweicht, das Mineral bröckelt, ist 4,678. Es ist durch H_2SO_4 oder besser NaHSO_4 aufschließbar und löst sich glatt in HF unter Abscheidung der Fluoride der Yttererden. Die Bisulfit-schmelze aus 5 g Mineral wurde mit W. aufgenommen, und die Erdsäuren wurden nach Verdünnung auf $2\frac{1}{2}$ l durch 10 stdg. Kochen mit Rückfluß abgeschieden, bis die Titanrk. mit H_2O_2 ausblieb. Die Erden wurden mit Mannit-KOH-Lsg. gel., vom Pb durch Schwefel-

ammonium befreit, das Filtrat in verd. H_2SO_4 gelassen und dadurch das Niob abgeschieden. Das Mineral enthält: Nb_2O_5 36,21%, Ta_2O_5 4,00%, TiO_2 6,00%, SnO_2 0,01%, ThO_2 Spur, UO_2 0,1%, Yttererden 36,28%, $Ce(La, Nd)_2O_3$ 2,88%, CaO 1,93%, FeO 2,61%, PbO 0,2%, Fe_2O_3 1,20%, Al_2O_3 0,81%, CO_2 0,23%, N_2He 0,90%, H_2O 7,11%. Das Mineral ist ein *Orthoniobat der Yttererden* mit teilweiser isomorpher Vertretung der Hauptkomponenten durch Tantalsäure oder Ceriterden. Das W. ist zum Teil konstitutiv. Das abgeschiedene Blei besaß kräftige β -Aktivität. Der Urangehalt ist gering im Verhältnis zum vorhandenen He. Das Mineral steht zwischen den Euxeniten und dem Fergusonit. Die Niobsäure liegt aber als Orthosäure vor. Wegen der vorhandenen Unterschiede schlägt Vf. die Bezeichnung „Risörit“ für das Mineral vor. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 230—36. 3/12. [28/9.] 1908. Charlottenburg. Anorgan. Lab. der Techn. Hochschule.) MEUSSER.

Otto Hauser, *Über den sogenannten Dysanalyt von Vogtsburg im Kaiserstuhl*. Verfasser unternahm eine neue Untersuchung des von A. KNOP (Ztschr. f. Kristallogr. 1. 284) als *Dysanalyt* beschriebenen Minerals und kam zu dem Resultat, daß dieses nicht als eine vom Perowskit verschiedene Mineralart anzusehen ist. Es findet sich bei Vogtsburg im Kaiserstuhl neben Biotit, Magnoferrit und Apatit. Es wurde zunächst mechanisch durch Schlämmen, den Magneten, durch Verwendung KEINscher Lsg. ausgesondert und als kubisch kristallisierter Stoff erkannt. Dieser wurde mit starker HCl behandelt und mit Natriumbisulfat, bezw. Fluorammonium aufgeschlossen. Vf. fand TiO_2 50,93, SiO_2 2,21, Nb_2O_5 4,86, FeO 9,22, CaO 25,60, MnO 0,23, Na_2O 4,37, C_2O_3 2,8%, zum Teil stark abweichend von KNOP. Die Zahlen liefern aber den Beweis, daß das Mineral in der Hauptmenge *Perowskit*, $CaTiO_3$, ist, in dem Kalk durch Oxydule des Fe, Mn und durch Na_2O ersetzt ist. Die von KNOP angegebene Spaltbarkeit nach dem Würfel fand keine Bestätigung. Das Mineral ist schwarz metallglänzend, durch Einschlüsse verunreinigt, der Strich dunkelgrau bis schwarz. Vf. schlägt vor, da das Mineral kein regulärer Typ sei, die Bezeichnung *Dysanalyt* zu streichen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 60. 237—41. 3/12. [28/9.] 1908. Charlottenburg. Anorgan. Lab. der Techn. Hochschule.) MEUSSER.

C. Viola, *Über die Assoziation von Rutil mit Hämatit*. (Forts. von S. 211.) Die Arbeit ist rein mineralogisch-kristallographischen Inhaltes. Vf. folgert aus seinen theoretischen Betrachtungen u. Unterss., daß die Abweichung zwischen der Hauptrichtung des Rutils u. der des Hämatits nicht konstant ist, sondern in weiten Grenzen je nach der Entw. der Flächen $\{111\}$ des Rutils schwankt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 554—65. 22/11.* 1908.) ROTH-Cöthen.

E. Weinschenk, *Die kosmische Natur der Moldawite und verwandter Gläser*. Vf. erhielt aus Kuttenberg zwei kleine echte Moldawite, von denen besonders der eine aquamarinfarbige mit einer schwachen, dunkelbraunen, außerordentlich spröden und zerbrechlichen Schmelzrinde überzogen war. Vf. wird durch die Stücke vollständig davon überzeugt, daß die Moldawite, Billitonite und Australite meteorischen Ursprungs sind (vgl. SUESS, Jahrb. geol. Reichsanst. Wien 50. 193; C. 1901. I. 591) und allesamt eine Schmelzkruste besessen haben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 737—42. 15/12. 1908. München.) ETZOLD.

J. Joly, *Uran und Geologie*. Da das Radium relativ rasch zerfällt, muß es für geologische Prozesse durch eine dauernd aktive Substanz ersetzt werden. Diese ist das Uran, das vor 100 Millionen Jahren kaum 1% M. mehr besaß als gegenwärtig und sich auch sowohl im Meer, wie in dessen Absätzen findet. Die Spekulationen des Vfs. über den Kreislauf der radioaktiven Substanzen und deren

ursächlichen Zusammenhang mit der Entstehung der Gebirge und im weiteren Sinne dem Werden und Vergehen der Kontinente sind im Original oder im ausführlichen Referat nachzulesen. Eine größere Anzahl von Bestst. des Radiumgehaltes verschiedener Gesteine ist beigegeben. (Nature **78**. 456—66; Naturw. Rundsch. **23**. 661—64. 24/12. 1908. Ref. ARLDT.)

ETZOLD.

Aurelio Serra, *Untersuchungen über basische Eruptivfelsen des nördlichen Sardinens*. Im Anschluß an die früheren Unterss. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 353; **17**. I. 129; C. **1907**. II. 1652; **1908**. I. 1417) beschreibt Vf. die Felsen aus der Gegend Fenosu u. S'Adde de S'Ulm, die hauptsächlich Feldspat, daneben Augit und Hypersthen, accessorisch Magnetit, Biotit und Apatit aufweisen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 597—602. 22/11. 1908. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.)

ROTH-Göthen.

A. Gookel und Th. Wulf, *Beobachtungen über die Radioaktivität der Atmosphäre im Hochgebirge*. Die Vff. haben August-September 1908 in der Umgebung von Zermatt (2600—3300 m) mit dem WULFSchen Elektrometer beobachtet. Thoriumaktivität kommt nur in relativ geringer Menge vor (höchstens 10%), Aktinium ist nicht vorhanden; man hat es ziemlich ausschließlich mit Radiumemanation zu tun. Das kompakte Gestein des Matterhorns und die Gletscher lassen die Thoriumemanation nur schwer entweichen. Die Thoriuminduktionen büßen ihre Beweglichkeiten durch Anlagerung an Wasser- und Staubteilchen rasch ein. Die Aktivität der atmosphärischen Ndd. wird auf der Höhe etwa ebenso groß gefunden wie in der Ebene. Gewitterregen ist aktiver als Landregen, Hagel am aktivsten. Thoriumaktivität ließ sich nie sicher nachweisen. — Auch über die *durchdringende Strahlung* in der Atmosphäre werden Verss. angestellt. Ein Einfluß der Höhe auf die Ionisation im verschlossenen Gefäß läßt sich nicht nachweisen. Wenn eine kosmische Strahlung existiert, kann sie nur einen kleinen Teil der gesamten durchdringenden Strahlung ausmachen; hingegen scheint vom Boden eine solche auszugehen. Die Zerstreuung im geschlossenen Gefäß ist im Simplontunnel (im Monte Leonegneis) fast doppelt so groß als an anderen Orten. Von dem *Gestein* scheinen auch β -Strahlen auszugehen. (Physikal. Ztschr. **9**. 907—11. 15/1. [Oktober.] 1908. Freiburg-Schweiz.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Max Bamberger, *Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität einiger Quellen Oberösterreichs*. I. Mitteilung. (Vgl. C. **1908**. II. 538) Der Vf. untersucht die Radioaktivität einer größeren Anzahl Quellen in der Nähe von Tannbach, die aus Granit entspringen. Die Aktivität der stärksten Quelle wurde zu 47,0—52 MACHE-Einheiten gefunden. Aus der Best. der Abklingung der induzierten Aktivität ergab sich als Ursache der Radioaktivität die Ggw. von Radiumemanation. — Nach der Methode von STRUTT (Proc. Royal Soc. London Serie A. **78**. 150—53; C. **1906**. II. 1137) wurde der feingepulverte Mühlviertler Granit mittels Bromoform in 2 Komponenten zerlegt. Die Best. ihrer Aktivität zeigt, daß vor allem die eingesprengten Minerale (Glimmer und Erze) die Aktivität des Granits verursachen. (Monatshefte f. Chemie **29**. 1131—40. 12/12. [9/7.*] 1908. Wien. Lab. der Techn. Hochschule.)

BUGGE.

Max Bamberger, *Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität einiger Quellen des Semmeringgebietes*. Der Vf. prüft eine Anzahl Quellen des Semmeringgebietes auf ihren Emanationsgehalt. Die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Es geht aus ihnen hervor, daß die Wässer aus Quarzphyllit größere, die aus Kalk stammenden sehr geringe Aktivität besitzen. Für Quarzphyllit ergab sich die Aktivitätszahl 14,9 (125 g Substanz, 1 Stde. Beobachtungszeit). (Monatshefte f. Chemie **29**. 1141—44. 12/12. [9/7.*] 1908. Wien. Lab. der Techn. Hochschule.)

BUGGE.

R. Nasini und M. G. Levi, Radioaktivität der Gesteine und anderer Materialien von der Insel Ischia. Die radioaktivste Quelle befindet sich, trotz St. Joachimsthal und Bad Gastein, auf Ischia (ENGLER, Chem.-Ztg. 1906. 756), doch ist die Quelle (am Lacco Ameno) für wissenschaftliche Unterss. unzugänglich gemacht. Den Vff. war es nur möglich, Gesteinsproben aus der Nachbarschaft der Quelle zu untersuchen. Die Aktivität, auf 125 g Substanz bezogen, wird, wie üblich, in Amp. angegeben. Die Aktivität der Tuffe, Bimssteine und Trachyte ist bis auf eine Tuffprobe (560×10^{-15} Amp.) nicht sonderlich groß. Zwischen der Aktivität der Quelle und der ihrer sichtbaren Umgebung besteht also kein Zusammenhang. Die Emanation muß das W. der Quelle aus der Tiefe und unter besonders günstigen Bedingungen aufnehmen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 432—34. 8/11.* 1908. Pisa. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Nasini und M. G. Levi, Auftreten von Radioaktivität in aktiven vulkanischen Materialien vom letzten großen Vesuvausbruch (April 1906). Die Vff. haben früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 15. II. 391; C. 1907. I. 296) konstatiert, daß beim letzten Vesuvausbruch nur sehr schwach radioaktive Substanzen gefördert worden sind, u. daß die Lapilli und die Aschen meist aktiver waren als die Laven, sowie daß die älteren Laven stärker radioaktiv waren als die neuen. BECKER fand die Aktivität der Aschen u. Laven konstant (Ann. der Physik [4] 20. 634; C. 1906. II. 457), dehnte aber seine Unterss. nur auf wenige Tage aus. Die Vff. prüfen die vor 2 Jahren innerhalb der Fehlergrenzen inaktiv gefundenen Laven in trockenem, gepulvertem Zustand (125 g). Von 6 Proben zeigen 4 eine deutliche, wenn auch schwache Aktivität ($8-16 \times 10^{-15}$ Amp.). Die Proben sollen noch in weiteren Abständen untersucht werden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17. II. 435—37. 8/11.* 1908. Pisa. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Nasini, Über den Ursprung der Borsäure in den Soffionen von Toskana. (Gaz. chim. ital. 38. II. 598—602. — C. 1908. II. 1065.) ROTH-Cöthen.

Analytische Chemie.

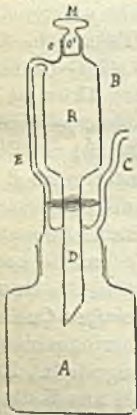
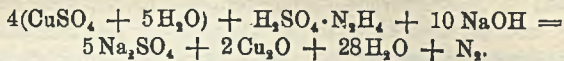


Fig. 7.

M. Emm. Pozzi-Escot, Reaktionsflasche zur Ausführung zahlreicher analytischer Aufgaben. Der in Fig. 7 abgebildete App. dient zur raschen Ausführung von Gasanalysen nach dem Verdrängungsverf. Die Best. von CO_2 in Carbonaten gestaltet sich z. B. folgendermaßen: Das zu analysierende Carbonat befindet sich in A. In R wird etwas verd. H_2SO_4 eingegeben, c ist mit einem Eudiometer verbunden. Der Stopfen M wird zunächst so gestellt, daß O auf O' steht, um den Druck auszugleichen; darauf wird durch Drehung von M der App. geschlossen. Man läßt nunmehr aus R Säure durch den Hahn D nach A hinabfließen; das frei gemachte CO_2 verdrängt Luft in das Eudiometer. Das nach beendetem Temperaturausgleich abgelesene Volumen gestattet, die vorhandene Menge CO_2 zu berechnen. Das Rohr E dient zum Druckausgleich zwischen A und R. — Es wird außerdem beschrieben die Best. von Amidstickstoff mit Hilfe von Alkalihypobromid, von NH_3 nach dem Verfahren von KOPP, von Hydroperoxyd, Persulfaten, Per-

boraten etc. durch Zersetzung mit einem Katalysator, ferner die Best. von *Kupfer* und *Hydrazin*, welche sich auf folgende Rk. gründet:



Auch ein gasometrisches Verf. zur Ermittlung der *salpetrigen S.* neben Salpetersäure wird angegeben: Man stellt fest, wieviel O_2 10 ccm H_2O_2 -Lsg. mit Permanganat in alkal. Lsg. entwickeln; dann bringt man das abgewogene Nitrit bei Ggw. von Alkali in *A* mit dem Hydroperoxyd zusammen, wobei HNO_2 zu HNO_3 oxydiert wird; nach einigen Minuten läßt man aus *B* eine Kaliumpermanganatlsg. zufließen. Die Differenz des entwickelten Sauerstoffs gibt die salpetrige S. — Die Resultate sind in allen Fällen nicht sehr genau, aber die Methode ist schnell und bequem. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 267—71. Okt. 1908.)

MEISENHEIMER.

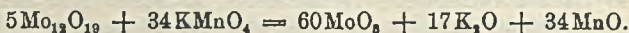
Theodor Ritter von Weinzierl, *Apparate zur Samenkontrolle. 5. Eine Lupe für Samenuntersuchungen.* Vf. beschreibt eine *Stativlupe*, aus 3 Linsensystemen bestehend, deren Verwendung durch eine stärkere Vergrößerung der Objekte wesentlich erweitert ist. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 901—3. Dezember 1908.)

BRAHM.

Adolf Koepsel, *Über eine neue Methode zur fortlaufenden Analyse von Gasgemischen auf elektrischem Wege mit Anwendung auf die Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeit von Gasen.* (Ber. Dtsch. Phys. Ges. 6. 814—27. — C. 1908. II. 1239.)

W. A. ROTH-Greifswald.

P., *Zur Theorie der titrimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure.* Vf. beschreibt das von WOX (Chem.-Ztg. 1897. 442; C. 97. II. 66) angegebene Fällungsverf. der Phosphorsäure, und zwar I. die Fällung als Ammoniumphosphormolybdat, II. die Fällung als Ammoniummagnesiumphosphat. III. gibt Vf. die maßanalytische Best. der H_3PO_4 mit KMnO_4 an. Sie verläuft nach der Gleichung:



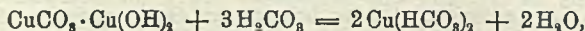
Der nach der WOXschen Methode erhaltene Nd. von phosphormolybdänsäurem Ammoniak wird in NH_3 gel., mit 10 g gekörntem Zn und 80 ccm verd. H_2SO_4 (1:4) auf 80° 10 Minuten lang erwärmt, dabei wird die gelbe Fl. graublau, dann blau, später olivengrün und zuletzt bleibend braun. Man filtriert nun schnell, wäscht mit h. W. aus und setzt sofort $\frac{1}{3}$ -n. KMnO_4 -Lsg. zu, bis die Fl. rosa erscheint. $5372 \text{KMnO}_4 = 71,5 \text{P}_2\text{O}_5$. (Pharm. Zentralhalle 49. 1035—37. 17/12. 1908.)

HEIDUSCHKA.

Giovanni Orsi, *Über die quantitative Bestimmung des Rußgehaltes der Luft.* Die RUBNERSsche Methode zur Rußbest. in der Luft (Arch. f. Hyg. 57. 323; 59. 91; vgl. RENK, C. 1908. I. 280), beruhend auf Filtration durch Papier, ist praktisch und leicht ausführbar; zu ihrer Ergänzung kann man mit Petroleumruß ein Colorimeter herstellen und die Werte in diesem ausdrücken. Eine genauere Ablesung der Schwärzung des Papierses läßt sich mit Hilfe des WEBERSchen Photometers erreichen, da die Helligkeit einer weißen Oberfläche in bestimmter Weise durch die Schwärzung mit verschiedenen Mengen Petroleumruß sich verändert. Die Rußmenge, die in der freien Luft enthalten ist, schwankt ziemlich stark, besonders mit der Witterung; der Regen, mehr als der Schnee, wirkt als Selbstreinigungsursache; der Nebel hält den Schmutz fest. Konstanterweise ist absolut u. relativ der Rußgehalt am Morgen am größten; in Berlin spielt die Industrie bei der Luftverschmutzung eine wichtige Rolle. (Arch. f. Hyg. 68. 10—21. Neapel. Hygien. Inst. d. Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

C. A. Seyler, *Die lösende Wirkung der Kohlensäure auf Carbonate von Schwermetallen*. Vf. versuchte, aus den von FREE (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1366; C. 1908. II. 1495) an *Kupfercarbonat* angestellten Unterss. über die Löslichkeit in Kohlensäurelsgg. und eigenen Unterss. an Calcium- u. Magnesiumcarbonat Gesetzmäßigkeiten abzuleiten, und fand, daß, wenn man die Grundsubstanz der Fällung von Cu-Salzen mit Na_2CO_3 als $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ annimmt, u. das Cu als Bicarbonat in Lsg. vorhanden ist, die Rk. nach der Gleichung verläuft:



daß aber, wenn die wirksame M. des festen Carbonats und des W. konstant sind, stets das Gleichgewicht: $\frac{\text{Cu}^2 \times \text{HCO}_3^4}{\text{H}_2\text{CO}_3^3} = K$ herrscht; die Konzentration des Cu-

Ions ist aber, wenn keine anderen Salze vorhanden sind, immer halb so groß, wie die des HCO_3 -Ions. Daher stören geringe Mengen von Calciumsulfat u. Natriumchlorid nicht, wie FREE gezeigt hat; größere erhöhen die Löslichkeit wenig. Salze aber, welche Cu- oder HCO_3 -Ionen liefern, z. B. NaHCO_3 oder $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, setzen die Löslichkeit entsprechend dem obigen Gleichgewichtsgesetze herab. — Das gleiche Gesetz findet Vf. auch bei der Wrkg. von Kohlensäure auf andere Schwermetallsalze bestätigt, z. B. bei *Zink- und Bleisalzen*; überall wird die Löslichkeit vermindert entsprechend dem Gesetz: $\sqrt{M. \times \text{HCO}_3} = K$, wenn die Kohlensäure als konstant angenommen wird. Die Löslichkeit ist daher eine Funktion der freien Kohlensäure und der Gesamtbicarbonate. Bei genauer Unters. der Hydrolyse derartiger Carbonate könnte dann auch die Eiuw. der natürlichen WW. auf Blei und Zink genau festgestellt werden. (The Analyst 33. 454—57. Dez. [4/11.*] 1908.)

DITTRICH.

A. C. H. Rothera, *Notiz über die Nitroprussidnatriumreaktion des Acetons*. Von BITTO war nachgewiesen worden (LIEBIGs Ann. 267. 374; C. 97. II. 225), daß die WEYLSche Kreatininrk. (Rotfärbung mit Nitroprussidnatrium in alkal. Lsg.) sich zum *Nachweis von Aceton im Harn* eignet, wenn Ammoniak als Alkali angewendet wird. Das im Harn normalerweise vorkommende Kreatinin gibt dann keine Rk. Vf. beschreibt eine Modifikation dieser Acetonrk., welche gestattet, Aceton in Verdünnungen von 1:20000 nachzuweisen. Man versetzt die zu prüfende Lsg. (5 bis 10 ccm) mit festem NH_4 -Salz (nicht NH_4 -Oxalat oder -Nitrat), einigen Tropfen 5%ig. Nitroprussidnatriumlsg. und 1—2 ccm konz. NH_3 . Die mit Kreatinin, Aceton und Ketonen (Acetylaceton, Acetophenon, Acetessigester, Acetessigsäure) erhaltenen Färbungen werden durch den Zusatz von festem NH_4 -Salz in gleicher Weise beeinflusst, wie durch Zusatz von freier S. Dieser durch die saure Rk. bedingte Farbumschlag bewirkt Verschwinden der Färbung bei Kreatinin und verstärkt die Farbintensität bei den Ketonen zu charakteristischem Permanganatrot. Die Rotfärbung tritt bei positiven Rkk. im Laufe einer halben Stunde auf u. verblaßt nach einiger Zeit. (Journ. of Physiol. 37. 491—94. 15/12. 1908. Melbourne) GUGGENHEIM.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Bemerkung über die Bestimmung der Äpfelsäure*. Vf. verwirft die von COWLES (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1285; C. 1908. II. 1471) vorgeschlagene *Bestimmungsmethode der Äpfelsäure* und empfiehlt, die möglichst konzentrierte u. neutralisierte Fl. durch eine mit etwas NH_3 versetzte Brombariumlsg. in absol. A. bei großem Überschuß des letzteren zu fällen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist. 26. 266—67. Oktober 1908.) MEISENHEIMER.

F. H. Alcock, *Mitteilung über die Fettbestimmung in der Faser*. Vf. gibt folgendes Verf. an: 5 g Schalen werden mit 5 ccm W. gemischt, 10 ccm HCl (1,16) hinzugefügt und 3 Stdn. im Wasserbade erwärmt. Nach dem Abkühlen extrahiert

man dreimal mit Ä, verdampft diesen auf die übliche Weise, trocknet und wägt. Vf. empfiehlt dieses Verf., da es weitgehender Anwendung fähig sein dürfte. (Pharmaceutical Journ. [4] 27. 724. 5/12. 1908.)

HEIDUSCHKA.

J. J. Hazewinkel, *Die Bestimmung des organischen Nichtzuckers in den Zuckerrohrmelassen.* (Vgl. Mededeelingen van het Proefstation voor de Java-Suickerindustrie, Nr. 6. 117; Archief voor de Java-Suickerindustrie 1908. 389; C. 1908. I. 1432; II. 1547.) Die zahlreichen Analysen und Verss. führen zu folgendem Ergebnis: Wenn man eine Lsg. von *Melasse* mit etwas mehr als der eben zur Fällung der organischen *Nichtzuckerstoffe* ausreichenden Menge Bleiacetat und darauf mit etwas Alkali versetzt, so bildet sich ein Niederschlag, der neben dem organischen Nichtzucker eine Verb. enthält, welche aus 1 Mol. Bleisaccharat, 2 Mol. Bleiglucosäure u. 5 Mol. $\text{Pb}(\text{OH})\text{OCOCH}_3$ sich zusammensetzt. Man bekommt das Gesamtgewicht dieses Bleiniederschlags, wenn man die darin enthaltene Glucose mit 4,22 multipliziert. Der auf diese Weise sich berechnende organische Nichtzucker entspricht der nach der üblichen Analyse gefundenen Menge. In der *Melasse* sind erhebliche Mengen Mannose oder Glucose nicht enthalten. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 230—47. Okt. 1908.)

MEISENHEIMER.

K. Farnsteiner, *Über den Nachweis der sogenannten Aufschließungsverfahren des Kakaos.* Zur sogen. „Aufschließung“ des Kakaos werden bei der Herst. Zusätze von Carbonaten des K, Na und Mg (holländisches Verf.) oder von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ oder NH_3 -Fl. (deutsches Verf.) für sich oder in Verb. mit den anderen Zusätzen vorgenommen. Das bisher zum Nachweis der nichtflüchtigen Carbonate dienende amtliche Verf. beruht auf der unrichtigen Voraussetzung, daß beim Ausziehen der Asche mit W. das K_2CO_3 völlig in Lsg. gehe u. darin titriert werden könne. Um die hierdurch bedingten Fehler zu vermeiden, hat Vf. sein Fällungsverf. zur Best. der wahren Alkalität der Aschen (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 13. 305; C. 1907. I. 1355) auf den Nachweis von nichtflüchtigen Aufschließungsmitteln im Kakao angewandt. Die Unterss. von STUTZER (Ztschr. f. angew. Ch. 5. 510 [1892]) über den Nachweis der Behandlung mit NH_3 hat Vf. bestätigt gefunden.

Als Untersuchungsmaterial dienten dem Vf. 12 Sorten Kakaobohnen, die mit der Hand geschält und zerkleinert wurden. Bestimmt wurde im allgemeinen die Gesamtasche und ihre Alkalität, der in W. unl. und l. Anteil der Asche und deren Alkalitäten. Die Alkalität wurde nach dem Fällungsverf. bestimmt. Dieselben Bestst. wurden auch an unter Zusatz von Alkalicarbonat u. MgO erhaltenen Aschen ausgeführt. Auf die Einzelheiten der Unterss. und ihrer Ergebnisse kann hier nicht eingegangen werden. Mit reinem Kakao ergab sich, daß die Alkalität des unl. Anteils der Asche meist höher gefunden wurde als die des l. Die Alkalität der Gesamtasche der einzelnen Sorten schwankte, berechnet auf Asche aus 100 g Rohkakao, von $-2,5$ ccm n. S. bis zu $+12,7$ ccm, der Mittelwert beträgt $+5,0$ ccm. Die Gewichtszunahme der Aschen von mit den angegebenen Aufschließungsmitteln (außer NH_3 -haltigen) versetztem Kakao u. das Anwachsen ihrer Alkalität entsprach nicht genau dem Zusatz, sondern war fast immer geringer. Die Ursache hierfür ist vor allem in einem starken Verlust an CO_2 zu suchen, der durch chemische Umsetzung in der Asche während ihrer Darst. zustande kommt. Der in W. unl. Anteil der Asche nimmt durch den Zusatz von Alkalicarbonat stets stark ab, während seine Alkalität zunimmt. Eine solche Asche ist demnach nicht als Gemenge der ursprünglichen Asche mit dem Carbonat zu betrachten, vielmehr bildet sich aus der Verb. MgKPO_4 , die Vf. früher im unl. Anteil der natürlichen Kakaosche nachwies, bei der Darst. der Asche durch Umsetzung mit K_2CO_3 l.

K_2PO_4 u. $MgCO_3$, das weiter in MgO u. CO_2 zerfällt. Infolgedessen geht bei den Aschen von mit Alkalicarbonat versetztem Kakao ein Teil der Alkalität des Carbonats auf die Alkalität des unl. Anteils über, während sich die Alkalität des l. Anteils entsprechend vermindert. Eine Alkalitätsbest. im l. Anteil wird somit zu meist einen zu niedrigen Wert für den Alkalizusatz ergeben. Zusätze von MgO steigern den unl. Anteil der Asche und seine Alkalität u. vermindern entsprechend den l. Anteil u. seine Alkalität. Sehr kleine Zusätze von MgO lassen sich deutlich nur an der Gesamtalkalität erkennen. Gemische von MgO und Alkalicarbonat erhöhen deutlich den unl. Anteil und seine Alkalität.

Zum Nachweis eines Zusatzes von Alkalicarbonat und $MgCO_3$ dient die Gesamtalkalität für die Asche aus 100 g Rohkakao (s. oben); sie wird durch einen Zusatz von 1% K_2CO_3 um 12—13 Einheiten erhöht. Ferner können herangezogen werden die Werte für den unl. und den l. Anteil der Asche, ausgedrückt in Prozenten der Asche; es zeigt sich, daß ersterer bei Rohkakao stets über 60% betrug und bereits durch Zusätze unter 1% K_2CO_3 unter 50% sank. — Die Berechnung der Höhe eines Alkalizusatzes kann nur den Wert einer Schätzung haben; sie beruht entweder auf einer Best. des Wertes der Gesamtalkalität oder des prozentischen Wertes für den unl. Anteil der Asche, da die Zusätze von K_2CO_3 ziemlich regelmäßig mit dem Fallen des unl. Anteils ansteigen.

In 25 aus dem Handel entnommenen Kakaoproben wurde der Gehalt an Alkalicarbonat, wie vorstehend angegeben, bestimmt und mit Ausnahme eines Falles zu 1—2% gefunden; der Wert von 3% wurde in keinem Falle erreicht.

Zur Vorprüfung auf NH_3 wurden 2 g Kakaopulver mit 0,1 g MgO u. 10 ccm W. in einem Kölbchen angerührt und mit Lackmuspapier geprüft. Zur Best. des NH_3 wurden 10 g Kakao mit 0,5 g MgO vermischt, 250 ccm W. zugefügt und 100 ccm davon in eine mit titrierter S. beschickte Vorlage abdestilliert; ähnlich ist STUTZER (l. c.) verfahren.

Die Einw. von Alkalicarbonat auf den Kakao macht sich in der Tat durch eine Erhöhung der Extraktausbeute bemerkbar; dagegen wird die Menge der in den Auszug übergehenden Mineralstoffe nur um wenig mehr als die Hälfte des zugesetzten K_2CO_3 vermehrt. Die Menge der Phosphorsäure in der Asche des Auszuges erfuhr eine starke Verminderung. Mehr als $\frac{9}{10}$ der Mineralstoffe des unbehandelten Kakaos gingen in den Auszug über, während die Asche unbehandelten Kakaos nur etwa 40% l. Anteile enthielt. Da Kakao an anorganischen Basen zu meist Mg und K enthält, so müssen fast allein l. Mg - u. K -Verbb. im Kakao vorkommen. In den Auszügen war Phosphorsäure nicht nachzuweisen; sie konnte demnach in den untersuchten Rohkakaos nicht fertig vorhanden sein. Dagegen enthielten die wss. Auszüge P in anderer Form in reichlicher Menge. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 625—47. 1/12. [27/9.] 1908. Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.)

RÜHLE.

Hans Tedin, Über die Körnermerkmale der zweizeiligen Gerste, ihre Konstanz und ihren systematischen Wert. Bemerkungen zur Best. von Gerstensorten und -gruppen. (Webschr. f. Brauerei 25. 723—26. 14/11. 1908. Svalöf, Schweden.)

MEISENHEIMER.

Raymond Ross, Die Bestimmung von Cocosfett in Butter. Die von HINKS (The Analyst 32. 60; C. 1907. II. 188) angegebene Methode zum Nachweis von Cocosfett in Butter, welche auf der mkr. Prüfung des beim Abkühlen aus äth. und alkoh. Lsg. erhaltenen Rückstandes beruht, versuchte Vf. zur quantitativen Best. zu verwenden, indem er die Konstanten des unl. Rückstandes ermittelte. Da außerdem Olein-, Myristin- und Laurinsäure auch bei tieferen Temp. viel löslicher sind als Stearin- und Palmitinsäure, so konnten die Beobachtungen auch an den alkoh.

Lsgg. dieser SS. gemacht werden, von denen die unl. besonders wichtig sind. Vf. wendet folgende Methode an: 4 g der Fettsäuren werden in 20 ccm Ä. gel. u. auf -15° abgekühlt; nach Zugabe von 10 ccm ebenso kaltem Ä. wird rasch filtriert. Der Verdampfungsrückstand der äth. Lsg. wird in gleicher Weise mit A. behandelt u. von dem beim Verdampfen der alkoh. Lsg. erhaltenen Rückstand die Refraktometerzahl nach ZEISS, sowie die Jodzahl etc. bestimmt. — Die weiteren Unterss., welche sich auf die Zus. verschiedener Buttersorten mit Cocosnußfett beziehen, sind im Original nachzulesen. (The Analyst 33. 457—63. Dez. [4/11.*] 1908.)

DITTBICH.

F. Utz, *Über den Nachweis von Mineralsäuren in Essig, nebst einem neuen Verfahren für diesen Zweck*. Nach einer ausführlichen Besprechung der bisher angewendeten Methoden für den Nachweis von Mineralsäuren in Essig gibt Vf. nachstehendes Verf. an: ca. 10 ccm Essig werden mit 4—5 g Rohrzucker versetzt und dann in bekannter Weise invertiert. Nach dem Erkalten der Fl. schüttelt man ca. 2—3 mal mit Ä. aus, filtriert die äth. Lsg. und verdunstet bei niedriger Temperatur den Ä. Der Rückstand wird auf dem Wasserbade getrocknet und mit einigen Tropfen einer 1%igen Lösung von Resorcin in HCl (1,19) versetzt. Bei Anwesenheit selbst geringer Mengen Mineralsäuren in Essig tritt eine Rosafärbung auf, die rasch in Kirschrot übergeht; die Farbe ist ziemlich beständig. Bei Abwesenheit von Mineralsäuren tritt höchstens eine citronengelbe Färbung ein. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 326—28. 15/12. 1908. München.)

HEIDUSCHKA.

Gotfr. Jakob, *Die Begutachtung von Farbmälzen nach der Analyse*. Der Wassergehalt eines *Farbmälzes* soll nicht über 5% sein. Es muß einerseits die Maximalausbeute an Extrakt bestimmt, andererseits die Verzuckerung durch 1-stdg. Maischen bei 20° ermittelt werden; der Unterschied beider Verff. darf nicht über 10% Extrakt sein. Der k. Farbauszug muß 75% des Maximalfärbvermögens ergeben. Ferner ist zu prüfen: Ablauf, Jodrk., Geschmack, 1000-Korngewicht und Hektolitergewicht. (Wechschr. f. Brauerei 25. 757—60. 28/11.; Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 617—21. 11/12. 1908. Frankfurt a. M. Betriebslab. der Brauerei BINDING A.-G.)

MEISENHEIMER.

A. W. K. de Jong, *Die Bestimmung der Alkaloide in den Kokablättern*. Noch zweckmäßiger als nach der früher (Rec. trav. chim. Pays-Bas 24. 307; 25. 327; C. 1905. II. 1198; 1906. II. 1881) beschriebenen Methode geschieht diese Best. wie folgt. Man vermischt 12,5 g der fein pulverisierten Blätter mit 5 ccm 25%ig. NH_3 , extrahiert 10—15 Stdn. lang im Soxhlet mit PAe. und schüttelt die PAe.-Lsg. im Scheidetrichter mit 0,5%ig. HCl aus. Die salzsaure Lsg. wird filtriert, schwach ammoniakal. gemacht, mit Ä. ausgeschüttelt, die äth. Lsg. in einen tarierten Kolben übergeführt, der Ä. abdestilliert und durch den Rückstand ein Luftstrom hindurchgeblasen. Alsdann läßt man im Exsiccator erkalten und wägt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 419—21. 31/12. 1908.)

HENLE.

Em. Perrot und A. Goris, *Nachweis des Kolophoniums im Tolubalsam*. Das Verf. der Pharmacopoea Helvetica — Behandeln des Balsams mit PAe. u. Schütteln des PAe.-Auszuges mit einer 2%ig. Kupferacetatlsg. — ist nur dann brauchbar, wenn etwa 20% Kolophonium zugegen sind. Behandelt man dagegen 5 g pulverisierten Tolubalsam in der Kälte oder Wärme mit 30 ccm CS_2 , verdampft die CS_2 -Lsg., nimmt den Rückstand in 10 ccm PAe. auf, filtriert und schüttelt das Filtrat mit 1%ig. Kupferacetatlsg., so gelingt es noch, durch die auftretende Grünfärbung 2% Kolophonium nachzuweisen. — Bei Perubalsam ist diese Methode nicht anwendbar. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 15. 636—37. Nov. 1908.)

* DÜSTERBEHN.

G. D. Lander und H. W. Winter, *Nachweis von Metallgiften*. Um Material und Reagenzien bei Unters. auf Metallgifte zu sparen, empfehlen Vf.: 1. die REINSCHsche Probe zum Nachweis von As, Sb, Bi und Hg, und 2. Extraktion mit 50%ig. HNO₃ unter Zusatz von geringen Mengen von H₂SO₄ zum Nachweis von Pb, Hg, Bi, Cu, Zn und Cr; auch Ba kann, wenn keine H₂SO₄ angewendet wird, dadurch aufgefunden werden. Die REINSCHsche Probe ist sehr genau, sie gestattet, 0,05 mg As und 0,1 mg Sb in etwa 120 g Substanz, und sogar weniger als 0,1 mg Hg in 60 g, nachzuweisen; bei Ggw. von Cu empfiehlt es sich noch, die Gesamtmenge nach MARSH auf As zu prüfen. — Bei der zweiten Methode ist besonders die Zugabe von H₂SO₄ von Vorteil, andere Zusätze, z. B. (NH₄)₂S₂O₈, hatten keine so gute Wrkg. Etwa 10 g Substanz werden in einer Schale mit 40 ccm 50%ig. HNO₃ übergossen, 5–10 ccm konz. H₂SO₄ zugefügt und das Gemisch über kleiner Flamme so lange erwärmt — etwa 20 Minuten —, bis dicke, braune Dämpfe entweichen; nach Verdünnung wird filtriert. Pb wird durch H₂SO₄ u. A. nachgewiesen; bei Ggw. von Ca fügt man besser zu dem durch NH₃ alkal. gemachten Filtrat einen geringen Überschuß von (NH₄)₂S u. zieht den ausgewaschenen Nd., welcher fast frei von organischer Substanz ist, mit verd. HCl aus, diese läßt Cu und Hg unangegriffen, löst aber die anderen Sulfide. In der Lsg. wird Pb und Bi durch H₂S gefällt u. darin Pb als Sulfat nachgewiesen, im Filtrat wird Zn durch (NH₄)₂S abgeschieden. Durch Verss., welche mit Mischungen von 0,1 mg Pb, 0,2 mg Hg, 0,6 g Cu u. 1 mg Zn in gepulverten Leinsamenkuchen oder Mageninhalt angestellt wurden, prüften Vf. die Brauchbarkeit der Methode. (*The Analyst* 33. 450–54. Dez. [3/6.*] 1908.)

DITTRICH.

Technische Chemie.

Georg Barth, *Über vergleichende Untersuchungen an Abläutervorrichtungen (Läuterbottich und Maischefilter)*. Das Maischefilter besitzt hinsichtlich der Ausbeute keine wesentlichen Vorteile gegenüber den verbesserten Läuterbottichen; auch die für die Gesamtabläuterung erforderliche Zeit ist nicht viel kürzer. Der hohe Anschaffungspreis des Maischefilters und einige kleine Nachteile in seiner Bedienung wirken seiner weiten Verbreitung entgegen. (*Ztschr. f. ges. Brauwesen* 31. 573–76. 20/11. 585–89. 27/11. 1908. Nürnberg.)

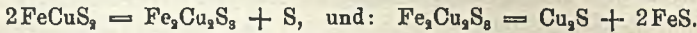
MEISENHEIMER.

John C. Trautwine jr., *Die Wasserversorgung von Philadelphia, mit besonderer Berücksichtigung der neu zu errichtenden Filtrationsanlagen*. Vf. schildert die Wasserversorgung von Philadelphia, die deshalb unhaltbar geworden sei, weil das aus dem Schuylkill- u. Delawarefluß entnommene W. stark verunreinigt ist und bisher ohne Vorreinigung in die Stadt gelangte. Von jetzt an soll das W. filtriert werden. Das an 4 Stellen aus dem Schuylkill und an einer Stelle aus dem Delaware geförderte W. gelangt zunächst in Vorfilter aus grobem Material, von da in die „Hauptfilter“; die Filtration ist eine von unten nach oben gerichtete. Die Filter bestehen aus einer Lage großer Steine, auf denen gebrochener Koks von allmählich nach oben zu absteigender Korngröße lagert. Auf dem Koks befindet sich eine Lage Schwämm; die Schwämme werden durch besondere Maschinen gewaschen. Wegen der technischen Einzelheiten der Einrichtungen und des Betriebes sei auf das Original verwiesen. (*Journ. Franklin Inst.* 166. 363–94. Nov. [15/10.*] 1908.)

PROSKAUER.

O. Frölich, *Ein neues Kupfergewinnungsverfahren*. Der Vf. beschreibt eine neue Methode, die auf der Verwendung von Eisenchlorid als Laugemittel und des sog. Schneckenrührwerks bei allen chemischen Operationen beruht. Der Kupferkies

wird durch eine vom Vf. gefundene Vorbehandlung in FeCl_2 löslich gemacht, nämlich durch Erhitzung des zerkleinerten Erzes auf $200\text{--}800^\circ$ ohne Luftzufuhr. Der Schwefel wird so abgetrieben und geht nicht als SO_2 in die Luft, und über 90% des Cu werden so erhalten, wahrscheinlich nach:



Der Kupferkies wird hierbei blauschwarz oder dunkelbraun, enthält jedoch kein Kupferoxyd. Das so vorbehandelte Erz wird grob zerkleinert, mit FeCl_2 im Schneckenrührwerk ausgelaugt und das Kupfer aus der Lauge mit Eisen ebenfalls im Schneckenrührer und unter starker Erwärmung als weinrotes, ziemlich feinkörniges Prod. gefällt, welches nur wenig Eisen (in Form schwarzer Körnchen eines magnetischen Eisenoxys) und andere Metalle enthält, welche auf Grund der spezifischen Gewichte abgetrennt werden. — Zur Regenerierung der Lauge wird in diese im erwärmten Zustand Luft eingblasen, wobei auch das bei der Laugung aufgenommene Eisen als Hydroxyd wieder austritt. Dar bei der Laugung frei gewordene Schwefel wird durch Erhitzen des Rückstandes über 450° im geschlossenen Raum gewonnen. — Die Vorzüge des Verf. sind: Vermeidung der schwefeligen Säure, Verhütung der Erze mit jeder Art von mechanischer Energie und Heizung, Anwendung auf beinahe alle Kupfererze (außer arsen- und antimonreichen Fahlerzen), reiche u. arme, Unabhängigkeit von der Schmelzbarkeit der Gangart, Vermeidung einer feinen Zerkleinerung, Gewinnung von Reinkupfer ohne elektrische Reinigung, Gewinnung der Edelmetalle u. des Schwefels, Ermäßigung der Hütten- u. Anlagekosten. (Elektrochem. Ztschr. 15. 163—69. Nov. 1903.)
BLOCH.

A. Moulé, *Gewinnung des Zuckers aus dem Zuckerrohr durch Pressen*. Vf. rechnet an der Hand von Beispielen vor, daß es vorteilhaft ist, die ausgepreßten Zuckerrohrstengel noch ein- bis zweimal mit wenig W. einzuweichen und nochmals auszupressen. Die durch den Mehrgewinn an Zucker verursachte Einnahme betrifft bei weitem die Kosten des zur Verdampfung des W. erforderlichen Brennmaterials. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 249—52. Okt. 1903.)

MEISENHEIMER.

H. Will, *Ozonisierte Luft als Desinfektionsmittel*. Nach den bisherigen Erfahrungen kommt Ozon für Brauereien zunächst zur Reinigung und Verbesserung der Luft in geschlossenen Räumen (Gärkeller, Räume für die Berieselungskühler) und zur *Desinfektion* von Metallleitungen in Betracht. Die Verss. über die Einw. von Ozon auf die im Brauereibetriebe auftretenden Organismen sind noch nicht abgeschlossen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 561—63. 13/11. 1908. München. Wissenschaftl. Station f. Brauerei.)

MEISENHEIMER.

H. Seyffert, *Ein weiterer Beitrag zur Wasserfrage*. Vf. erhält gegenüber der Veröffentlichung Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 488; C. 1908. II. 1647 seine früheren Angaben (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 169; C. 1908. I. 1995) aufrecht und führt die abweichenden Ergebnisse der genannten Arbeit auf unrichtige Deutung der Versuchsergebnisse und nicht genügende Berücksichtigung der ursprünglichen *Brauwasserzus.* zurück. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 601—4. 4/12. 1908. Petersburg. Lab. der Kalinkin-Brauerei.)

MEISENHEIMER.

J. J. Van Hest, *Höhere Ausbeute durch vorheriges Digerieren des Malzes*. Durch der Verzuckerung vorangehendes 8—16-stdg. *Digerieren von Malzschrot* mit W. bei 25° wird eine Erhöhung der Ausbeute im Laboratorium bis zu 4% , in der Praxis um 2% erzielt. Bei der Digestion von Grob- und Feinschrot aus demselben Malz wird die gleiche Ausbeute erhalten; auch bei Verwendung von absol. Mehl wird

die Ausbeute gesteigert. Die erhaltenen *Biere* besitzen praktisch dieselbe Zus. wie die normal gewonnenen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 563—66. 13/11. 1908. Rotterdam.) MEISENHEIMER.

C. Bleisch, *Ein Beitrag zur Erhöhung der Ausbeute durch vorheriges Einteigen des Malzschrotes*. Nachprüfungen der Arbeit von VAN HEST (vgl. das voranstehende Ref.) ergaben in der Tat eine *Erhöhung der Ausbeute durch vorheriges Einteigen des Malzschrotes*, allerdings nur um etwa 2% in Laboratoriumsvers., um 1,25% in der Praxis. Da der Ausbeuteverlust durch unaufgeschlossenen Extrakt in den Trebern nur 0,3—0,8% beträgt, so kann die Mehrausbeute nur eine scheinbare sein, veranlaßt im wesentlichen durch l. gemachte Eiweißkörper und erhöhten Aschengehalt. Eine Anzahl Analysen bestätigen diese Annahme. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 633—36. 18/12. 1908.) MEISENHEIMER.

J. J. Van Hest, *Eiweißabbau durch Digestion des Malzes bei niedrigen Temperaturen*. (Vgl. die voranstehenden Ref.) Digeriert man *Malzschrot* vor der Verzuckerung einige Stunden bei Zimmertemp. mit W., so enthalten die verzuckerten Extraktlsgg. mehr totalen Stickstoff, weniger Albuminstickstoff und Xanthinkörper und mehr Ammoniakstickstoff als nicht digerierte. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 31. 645—47. 24/12. 1908. Rotterdam.) MEISENHEIMER.

L. Blaringhem, *Über die Verbesserung der französischen Gersten*. Mitteilung der beim Gerstenbau in den letzten Jahren in Frankreich gemachten Erfahrungen. (Wchschr. f. Brauerei 25. 719—23. 14/11. [August] 1908. Paris.) MEISENHEIMER.

Banieri Pini, *Einige Erfahrungen über die Verwendung künstlicher Kälte in der Weinbereitung*. Künstliche Kälte kann mit Vorteil benutzt werden, um in heißen Ländern die Gärung durch Kühlung zu mäßigen und dadurch die Weinkrankheiten einzuschränken, ferner zum Konservieren von zerquetschten Trauben und Traubenmost und zum Klären von Weinen und Likören. Das Reifen des Weines wird durch niedere Temp. beschleunigt und seine Haltbarkeit bei langen Seetransporten erhöht. In der Champagnerbereitung hat die künstliche Kälte bereits Eingang gefunden. Endlich kann man *Moste und Weine* durch Ausfrieren konzentrieren. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 26. 256—66. Oktober 1908. Vortrag auf dem 1. Internat. Kältekongreß zu Paris 1908. Mailand.) MEISENHEIMER.

F. Ulzer und P. Pastrovich, *Fette und Wachse*. Jahresbericht über die Fortschritte im Jahr 1907. (Chem.-Ztg. 32. 1237—38. 19/12. 1252—53. 23/12. 1908.) BLOCH.

L. Pelet-Jollivet und N. Andersen, *Fixierung verschiedener Derivate desselben Farbstoffs und die Theorie der Färbung*. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. d. Kolloide 3. 206—10. Nov. 1908. — C. 1909. I. 51.) HENLE.

A. und L. Lumière und A. Seyewetz, *Über die Verwendung von organischen Schwefelverbindungen als Ersatzmittel für Natriumthiosulfat beim kombinierten Tonfixierbad*. Von den untersuchten Verbb., *Thioharnstoff*, $SC(NH_2)_2$, *Thiosinamin* (*Allylthioharnstoff*), $SC(NH_2)(NH \cdot C_3H_7)$, Äthyl-, Diäthyl-, Phenyl- und Diphenylthioharnstoff, sowie von Phenylmono- und -diaminoharnstoff, Mono- und Diaminoharnstoff lösen nur die beiden ersten genügende Mengen Silberhaloidsalze, um zum Fixieren und deshalb im Tonfixierbad verwendet zu werden. Aus der gesättigten Lsg. von Silberchlorid in Thioharnstoff fällt beim Verdunsten eine Verb. $AgCl + 2CS(NH_2)_2$ (mit 95,4 g AgCl auf 100 g Thioharnstoff) in schönen, weißen,

glänzenden Nadeln aus, während die gesättigte Lsg. eine Verb. $\text{AgCl} + 13[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ mit nur 29,8 g AgCl auf 100 g Thioharnstoff enthalten müßte. Die Verb. sind in schwach saurer wss. Lsg. sehr beständig, zers. sich beim Erwärmen der wss. Lsg. oder durch einen großen Überschuß von W. nicht in AgS , reduzieren ebenso leicht Goldchlorür wie $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, haben aber die Nachteile, daß sie höchstens in 6%iger Lösung angewendet werden können, wenn sie nicht die Gelatine angreifen sollen, und daß sie von geringen Mengen Alkali leicht zers. werden. Bleisalz verlangsamt (im Gegensatz zu $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$) das Tönen u. verändert die hellen Töne. Auch andere Metallsalze außer Stannochlorid und Zinknitrat wirken ungünstig. Als bestes Bad empfehlen die Vf. 1000 W., 60 Thioharnstoff, 30 Alaun und 60 Goldchlorid (1%ig.), die Dauer der Tönung beträgt etwa 6 Min., die Töne sind ähnlich wie bei der üblichen Tonfixierung. Die erhaltenen Bilder sind mit destilliertem W. zu waschen oder mit gewöhnlichem W., das im Liter 1 g Essigsäure enthält. — *Thiosinamin* löst AgCl besser als Thioharnstoff. 100 ccm 10%ig. Lsg. lösen 3,7 g AgCl ; seine geringe Löslichkeit in W. erlaubt nur eine Konzentration bis zu 6%. Bei der Konzentration von 10% scheiden sich Krystalle (eines Hydrats?) ab. Für das Bad sind zu empfehlen: W. 100 ccm, Thiosinamin 6 g, Alaun 2 g, Goldchlorür (1%ig.) 6 ccm. Seine AgCl -Verb. zeigt die gleichen unangenehmen Eigenschaften wie Thioharnstoff, und aus diesem Grunde und wegen des hohen Preises dürfte die Verwendung der beiden nur sehr beschränkten Vorteil gegenüber der Verwendung von Thiosulfat bieten. (*Moniteur scient.* [4] 22. II. 725—27; *Revue générale de Chimie pure et appl.* 11. 407—9. Nov. 1908. Lyon.)

BLOCH.

A. Lumière, L. Lumière und A. Seyewetz, *Über ein Pyrogallolentwicklungsverfahren, welches erlaubt, Über- u. Unterlichtung zu korrigieren*. Das Verf. zur Entw. über- u. unterlichteter Autochromplatten (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 10. 385; C. 1908. I. 308) ist in etwas modifizierter Form auf gewöhnliche Platten übertragen worden. Man bereitet eine aus 30 g Pyrogallol, 10 g NaHSO_3 u. 1 l W. bestehende Lsg. A u. eine aus 35 g wasserfreiem Na_2CO_3 , 75 g wasserfreiem Na_2SO_3 , 5 g KBr und 1 l W. bestehende Lsg. B; 10 ccm von Lsg. A, 20 ccm von Lsg. B und 90 ccm W. stellen dann den Normalentwickler dar. Man vermischt nun 10 ccm von Lsg. A mit 10 ccm von Lsg. B und 90 ccm W. und ermittelt zunächst, wieviel Sekunden bis zum Erscheinen der ersten Konturen des Bildes vergehen. Mittels einer für jede Sorte photographischer Platten speziell aufzustellenden Tabelle bestimmt man alsdann, wieviel ccm von Lsg. B (oder A) noch zugesetzt werden müssen, um die für die jeweilige Entwicklungsdauer geeignetste Entwicklungsfl. zu erhalten. (*Revue générale de Chimie pure et appl.* 11. 447—48. 20/12. 1908.)

HENLE.

A. Zimmermann, *Die Kultur und Kautschukgewinnung von Manihot Glaziovii auf Hawaii*. (Vgl. S. 229.) Vf. berichtet über Angaben, die von SMITH u. BREADFORD im Bull. 16 der Hawaii Agr. Exp. Station unter dem Titel „The Ceara Rubber Tree in Hawaii“ gemacht worden sind. Diese Angaben betreffen die Kultur, die Kautschukgewinnung, die Behandlung des Milchsaftes, die Erträge, Statistisches und die Schädlinge und Krankheiten von *Manihot Glaziovii*. (*Der Pflanze* 4. 265—69. 17/10. 1908.)

ALEXANDER.

Teichmüller, *Verfahren zur Prüfung von Bogenlichtkohlen und von Bogenlampen*. Bei dauernd ruhigem Lichtbogen, wie er im idealen Falle vorhanden ist, bleibt das Auf- und Abschweben der oberen Kohle in mäßigen Grenzen; die Zahl der Regulierungen, die auf einen gewissen Längenabbrand der Kohlen kommt, und damit die Größe des jedesmaligen Nachschubs, wird durch den natürlichen Abbrand bestimmt; die Regulierungen erfolgen in verhältnismäßig kurzen, gleichmäßigen

Zeitabschnitten, u. die Nachschübe sind klein u. ungefähr gleich. Bei unruhigem Lichtbogen, wie er auftritt infolge von Ungleichheiten in der Zus. der Kohle, von Verschiedenheiten in der Dichte und in der Stärke des Dochtes, sind dagegen die Schwelungen heftig; die Regulierungen erfolgen in verhältnismäßig langen, weniger regelmäßigen Zeitabschnitten, und die Nachschübe sind entsprechend groß und unregelmäßig. Ein Unterschied in der Güte der Kohlen muß sich demnach bemerklich machen, wenn man verschiedene Kohlenarten in derselben Lampe während des Brennens beobachtet, u. die relative Güte verschiedener Lampen kommt in gleicher Weise zum Ausdruck, wenn man in ihnen vergleichsweise Kohlen von derselben Güte brennt. Vf. hat nun einen App. gebaut, welcher die Bewegung der Kohlen, also das Auf- und Niederschweben zwischen zwei Regulierungen, die Zahl der Regulierungen und die Größe der Kohlennachschübe, in Abhängigkeit von der Zeit aufzeichnet, und zwar zeichnet der App. Diagramme von treppenförmiger Gestalt, wobei die Höhe der Stufen die Größe der Regulierungen, d. h. die Größe des Kohlennachschubs in senkrechter Richtung, die Breite der Stufen die Zeitdauer zwischen je zwei Regulierungen veranschaulicht. Ein Diagramm mit regelmäßigen, und kleinen Stufen deutet somit auf gute, ein Diagramm mit unregelmäßigen, großen Stufen auf schlechte Kohlen. Natürlich können sowohl der Grad der Regelmäßigkeit wie auch die Größe der Stufen zahlenmäßig ausgedrückt werden. (Journ. f. Gasbeleuchtung 51. 1210—13. 24/12. 1908. Geestemünde.) HENLE.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 205110 vom 9/3. 1906. [16/12. 1908].

Alfred Vogelsang, Dresden-A., *Elektrolytischer Apparat zur Erzeugung von Bleichlauge aus wässrigen Chloridlösungen*. Der App. besteht aus einer Anzahl in einem schräg verlaufenden Kasten treppenförmig übereinander angeordneten, vom Elektrolyten durchflossenen Zellen, deren Anzahl von der Spannung der den elektrolysierenden Strom liefernden Dynamomaschine abhängt und welche von den Elektroden selbst gebildet werden, indem diese die einzelnen Zellen wasserdicht trennen. Beim Überlauf aus der einen in die andere Zelle wird der Elektrolyt entweder durch Vorbeistreichen der Luft oder durch passend angebrachte Kühlrohre gekühlt; dabei sind die gleichzeitig die Zwischenwände bildenden Elektroden über die Zellengefäße einzeln nach oben verlängert und bilden mit den überragenden Teilen die Zwischenwände der jeweils nächst höher liegenden Zellen. Es entstehen so auf der einen Seite der Zwischenwände nicht elektrolytisch arbeitende Flächen, an welchen beim Überlaufen der Fl. aus einer Zelle in die andere die Fl. in dünner Schicht herabläuft und gekühlt wird; die gekühlte Fl. sinkt hierbei an der einen Elektrodenwand in den Zellen herab und steigt an der anderen herauf, wodurch eine konstante Bewegung in den Zellen herbeigeführt und eine Erwärmung des Elektrolyten verhindert wird. Da die dünne überlaufende Flüssigkeitsschicht an sich wenig stromleitend ist, u. die Stromleitung von einer Zelle zur anderen durch die Elektroden, welche an sich aus gut stromleitendem Material, Graphit oder Platin, bestehen, erfolgt, indem der elektrische Strom sich selbstredend den den geringsten Widerstand bietenden Weg aussucht, so wird der von Zelle zu Zelle fließende Elektrolyt nicht oder nur sehr wenig stromleitend beansprucht und so ein Stromverlust vermieden, der bei den bekannten App., bei welchen der Elektrolyt von einer Zelle zur anderen auf serpentinartig verlaufenden Wegen gelangt, entsteht.

Kl. 12i. Nr. 205209 vom 20/11. 1907. [19/12. 1908].

Gerhard Loesekann, Hannover, *Verfahren zur Herstellung von künstlichem Kryolith aus Flußspat*. Dieses Verf., welches gestattet, zur Darst. von künstlichem Kryolith auch kieselsäurehaltiges Ausgangsmaterial zu benutzen, besteht darin, daß *Flußspat* mit Kaliumsulfat u. Kohle geglüht, die erhaltene M. mit W. ausgelaugt, die Lsg. von Kaliumfluorid mit Natriumsulfat versetzt und das gefällte Fluornatrium mit schwefelsaurer Tonerde behandelt wird, wobei unter Rückbildung von Natriumsulfat *Natrium-Aluminiumfluorid* ausfällt. Das Verf. kann aber auch in der Weise ausgeführt werden, daß die das Kaliumfluorid enthaltende ursprüngliche Lsg. direkt mit den entsprechenden Mengen von Tonerdesulfat behandelt wird, wobei *Kalium-Aluminiumfluorid* entsteht, welches durch Behandeln mit Natriumsulfat in Natrium-Aluminiumfluorid und Kaliumsulfat umgesetzt wird. Das Verf. kann aber auch dahin vereinfacht werden, daß die das Kaliumfluorid enthaltende ursprüngliche Lsg. direkt mit einer Lsg. von Natrium- und Tonerdesulfat behandelt wird, wobei Natrium-Aluminiumfluorid und Kaliumsulfat entstehen.

Kl. 12i. Nr. 205259 vom 1/5. 1906. [19/12. 1908].

Herman Lewis Hartenstein, Constantine, V. St. A., *Verfahren zur Darstellung von Calciumcarbid*. Um die dem gebrannten Kalk innewohnende Wärme für den Carbidprozeß selbst nutzbar zu machen, zerkleinert man den Kalkstein bereits vor dem Brennen auf schmelzfertiges Korn u. mischt das gebrannte Korn in noch erhitztem Zustand, wie es aus dem Kalkofen kommt, mit Kohle, worauf es sofort in den elektrischen Ofen eingeführt wird. Aber auch hierbei ist ein gewisser Wärmeverlust beim Übergang des Kalkes aus dem Ofen durch die Mischvorrichtung in den elektrischen Schmelzofen unvermeidlich. Zur Ergänzung dieser verloren gehenden Hitze wird nun dem Kalk sofort nach dem Verlassen des Brennofens, also noch in glühendem Zustande, ein *Phosphor bindender* und *Hitze erzeugender Zuschlag*, welcher vorteilhaft aus 60% Calciumcarbid (in Form von Abfällen), 20% Mangandioxyd, 15% Kohle, 3% Aluminium und 2% Kaliumchlorat besteht, zugesetzt, dessen infolge seiner chemischen Umsetzung erzielte Hitze den Kalk während des Transportes zum Schmelzofen vollständig durchstrahlt und so die verloren gehende Hitze ergänzt.

Die bisher im Schmelzofen selbst verwendeten Zuschläge, bestehend aus Aluminiumpulver oder Mischungen aus gepulverter Kohle mit Mangandioxyd, Eisen- oder Chromoxyd, sind zur Ausführung des vorliegenden Verf. nicht brauchbar, weil sie erst bei Temp. reagieren, die über der im Brennofen erzeugten oder der dem Kalk unmittelbar nach Verlassen des letzteren innewohnenden Temp. liegen. Gemäß der Patentschrift verbindet sich das Aluminium der neuen Mischung mit Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd nach den folgenden Formeln:



Vielleicht entsteht auch eine Spur von Aluminiumcarbid, das jedoch von keiner Bedeutung ist. Das Aluminiumoxyd erfüllt den bei der Carbidherst. wichtigen Zweck, die gewöhnlich im Koks befindlichen Phosphorverb. abzuscheiden. Der im Koks vorhandene phosphorsaure Kalk wird im Schmelzofen nach folgender Formel reduziert: $2(\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{CaO}) + 18\text{C} = 2\text{P}_2\text{O}_5 + 6\text{CO} + 6\text{CaC}_2$. Das P_2O_5 verbindet sich mit dem Aluminiumoxyd zu einer Schlacke.

Kl. 12i. Nr. 205260 vom 21/8. 1907. [23/12. 1908].

Herman Lewis Hartenstein, Duluth, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid*. Um bei der Erschmelzung des Carbids aus Kalk und Kohle unter Verwendung von *Anthracit* die die Beobachtung des Ofeninneren erschwerende,

durch den Anthracit bewirkte Rauchbildung möglichst einzuschränken, wird neben demselben Koks, insbesondere die billigeren Kokssorten, wie z. B. Breeze oder Abfallkoks, als kohlenstoffhaltiges Material verwendet, welcher auch noch zur Erhöhung der Leitfähigkeit der Ofenladung beiträgt. Der Erfolg kann noch dadurch gesteigert werden, daß der Schmelzladung bituminöse Kohle zugesetzt wird; bituminöse Kohle wird ebenfalls in zerkleinertem Zustande dem Kalk zugesetzt, wenn der letztere gerade aus dem Brennofen kommt u. sich in stark erhitztem Zustande befindet. Die Mischung des h. Kalks mit der bituminösen Kohle hat die Umwandlung der letzteren zu Koks zur Folge, u. deren Teerbestandteile werden mehr oder weniger fl. und setzen sich auf den kleinen Kalk- u. Kohlenteilchen ab u. dienen als Bindemittel, um kohlenstoffhaltiges Material in enger Verb. mit dem Kalk zu halten u. so jedem Kalkteilchen seinen geeigneten Prozentsatz von kohlenstoffhaltigem Material zu geben.

Kl. 12i. Nr. 205261 vom 21/8. 1907. [19/12. 1908].

Herman Lewis Hartenstein, Duluth, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Calciumcarbid*. Um aus verschiedenen Güssen ein möglichst gleichmäßiges Prod. zu erhalten, wird die aus dem Schmelzofen kommende M. in fl. Zustande erhalten, wodurch bewirkt werden soll, daß alle Teilchen des Rohmaterials in Carbid umgewandelt werden. Zu dem Zweck werden die verschiedenen Güsse event. verschiedener Schmelzöfen in eine Form oder einen Behälter geleitet, in welchem die Temp. der Schmelzmasse erhalten bleibt, was durch Zudecken des Behälters und, wenn nötig, durch einen Gasstrahl, der in die Form oder den Behälter eingeführt oder über oder in der Nähe derselben zugeleitet wird, geschieht.

Kl. 12i. Nr. 205578 vom 21/8. 1907. [5/1. 1909].

Herman Lewis Hartenstein, Duluth, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung von Abfallcarbid*. Um das Abfallcarbid, welches vorzugsweise aus der homogenen, weichen u. gasreichen M. im Inneren der Carbidblöcke stammt u. beim Zerkleinern der letzteren meist zu Grus zerfällt, besser als bisher zu verwerten, wird dasselbe der aus dem Schmelzofen kommenden Carbidmasse, ehe sie erhärtet, zugesetzt. Auch können durch stufenweise Aufschichtung von in geschmolzenem Zustande befindlichem Carbid u. von Abfallcarbid Carbidblöcke von einheitlicher Beschaffenheit gebildet werden.

Kl. 12k. Nr. 204847 vom 14/5. 1907. [5/12. 1908].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak aus den Stickstoffverbindungen des Titans*. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß alle Titanstickstoffverb. — sowohl die Titanitride wie das Cyanstickstoff Titan (vgl. Patente 202 563 u. 204 204; C. 1908. II. 1656 u. 1902) — auch ohne Anwendung von Oxydationsmitteln Ammoniak liefern, wenn man sie mit SS. oder S. abspaltenden Salzen (Aluminiumchlorid), event. in Ggw. von W. oder Wasserdampf, erhitzt. Es entstehen hierbei Salze der niederen Oxydationsstufen des Titans. Bei Verwendung von konz. Schwefelsäure ist eine Temp. unter 170° anzuwenden, damit die S. nicht oxydierend wirkt.

Kl. 12k. Nr. 204858 vom 12/1. 1907. [5/12. 1908].

Berlin-Anhaltische Maschinenbau-Akt.-Ges., Berlin, *Einrichtung zum Abtreiben von Ammoniak aus Gaswasser*. Um die Hitze der von den Retortenöfen der Gasanstalten abziehenden Rauchgase unmittelbar zum Abtreiben des Ammoniaks aus dem Gaswasser zu benutzen, wird der Abtreibeapp. in ein Anschlußrohr

des Rauchkanals, der zur Regulierung des Übertrittes der Feuerungsgase in dieses Anschlußrohr mit einem verstellbaren Schieber versehen ist, eingebaut.

Kl. 12k. Nr. 205006 vom 15/1. 1907. [12/12. 1908].

Gilbert Ward Ireland und **Herbert Stanley Sugden**, London, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und fein verteiltem Wasser oder Wasserdampf über Torf*. Dieses Verf. zur Gewinnung von Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft durch Überleiten von Luft und fein verteiltem W. oder Wasserdampf über Torf bei einer 500° nicht übersteigenden Temp. (vgl. Patente 175401 u. 176616; C. 1906. II. 1148 u. 1907. I. 1162) ist dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei auf mechanischem Wege (durch Pressen) bis auf einen Gehalt von 65—70%, *entwässerten Torf* verwendet, wodurch das bekannte Verf. wesentlich vereinfacht wird, indem insbesondere die Temp. in der Retorte tagelang konstant erhalten bleibt, und die Ausbeute an Ammoniak, da die Reaktionstemp. niedriger als bei lufttrockenem Torf gehalten werden kann, auch höher ist.

Kl. 12i. Nr. 204703 vom 14/3. 1907. [1/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204353 vom 27/11. 1906; vgl. C. 1908. II. 1902.)

Frédéric Benker, Clichy (Seine, Frankr.), *Verfahren zur Herstellung von freier Schwefelsäure und neutralem Natriumsulfat aus Natriumbisulfat*. Das Verf. des Hauptpatent wird dahin abgeändert, daß dem Bisulfat nur einmal ein Zuschlag von Natriumsulfat oder anderen indifferenten Körpern zugefügt wird, wonach das aus dem Bisulfat frisch gebildete neutrale Sulfat stets die Zers. weiteren zugesetzten Bisulfats bewirkt und die Schmelzung des Gemisches verhindert. Man arbeitet daher in der Weise, daß, sobald die Entw. von Schwefelsäure aufhört, frisches Bisulfat gegeben wird, jedoch ohne Zugabe von neutralem Natriumsulfat. Sobald die Entw. der Schwefelsäure von neuem nachläßt, wird wiederum Bisulfat zugesetzt und so fort, bis in den Ofen auf 100 Teile ursprüngliches neutrales Natriumsulfat etwa 100 Teile Bisulfat eingetragen sind. Auf diesem Punkte angelangt, wird etwa die Hälfte des Inhalts der Muffel als neutrales Sulfat ausgezogen, während die übrige Hälfte im Ofen selbst so verteilt wird, daß von neuem mit dem Zusatz von Bisulfat begonnen werden kann, so daß sich ein kontinuierliches Verf. ergibt.

Kl. 12m. Nr. 205167 vom 3/1. 1908. [18/12. 1908].

Traine & Hellmers, Köln, *Verfahren zur Herstellung von Bariumnitrat und Strontiumnitrat*. Dieses Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß die aus den natürlich vorkommenden Rohmaterialien, den Sulfaten, *Schwerspat* u. *Cölestin*, leicht durch Glühen mit Kohle erhältlichen *Sulfide* des *Bariums* u. *Strontiums* sich durch Behandlung mit geschmolzenem oder in W. gel. *Calciumnitrat* in der Wärme unter gewöhnlichem oder besser unter erhöhtem Druck direkt in die entsprechenden *Nitrate* umwandeln lassen. Letztere bleiben bei Verwendung von gel. Calciumnitrat in der h. Lauge gelöst, bzw. gehen bei Verwendung von geschmolzenem Calciumnitrat beim Auskochen des Reaktionsprod. mit W. in dieses über. Der im Sulfid enthalten gewesene Schwefel, der an das betreffende Erdalkalimetall in verschiedenen Schwefelungsstufen gebunden war, bleibt je nach den letzteren teils als elementarer Schwefel, teils an Kalk gebunden als unl. Schwefelcalcium im Rückstand, teils geht er als Calciumsulfhydrat mit in die Lsg. Der Kalk des Calciumnitrats bleibt teils in dem zuletzt erwähnten Calciumsulfhydrat gebunden in der Lsg., teils als unl. Calciumsulfid im Rückstande. Um nun das noch gel. Calciumsulfhydrat zu zersetzen und seinen Kalk als unl. Calciumcarbonat niederzuschlagen, wird die Lauge zusammen mit dem Rückstande oder nach dem Abfiltrieren für sich

unter Erwärmen mit Kohlensäure behandelt, wobei die Sulfide zersetzt werden unter B von sich ausscheidendem Calciumcarbonat und von Schwefelwasserstoff, welcher entweicht und auf Schwefel, schweflige S. oder Schwefelsäure verarbeitet wird. Nach beendeter Carbonisierung wird die jetzt schwefel- u. kalkfreie Lauge von dem unl. Rückstande durch Filtration getrennt u. zur Gewinnung des gelösten reinen Nitrats des Bariums, bezw. Strontiums eingedampft. Ebenso lassen sich natürlich auch die aus den Sulfiden in üblicher Weise erhaltenen *Sulphhydrate* des *Bariums* u. *Strontiums* verarbeiten.

Kl. 12n. Nr. 205200 vom 15/1. 1907. [16/12. 1908].

Paul Waack, Straßburg i/E., *Verfahren zur Herstellung eines Oxydationsmittels*. Um ein Oxydationsprod. zu erhalten, welches den *Braunstein* in l. Form enthält, wird Braunstein bei Ggw. von *Manganosulfat* in *Schwefelsäure* von 50–60% bei etwa 40° gelöst. Um das feste Oxydationssalz zu erhalten, wird eine kaltgesättigte Lsg. von *Manganosulfat* in W. hergestellt u. so viel konz. Schwefelsäure zugegeben, bis diese auf 50–60% verdünnt ist. Die Ausfällung des *Manganosulfats* durch konz. Schwefelsäure geschieht zum Zwecke feiner Verteilung, doch könnte man fein pulverisiertes *Manganosulfat* auch der Schwefelsäure zusetzen mit demselben Ergebnis. Der entstehende krystallinische Brei wird mit der berechneten Menge, d. h. auf je 1 Mol. MnO_2 , 1 Mol. *Manganosulfat*, *Braunstein* verrührt, bis unter Erwärmen Lsg. eingetreten ist. Beim Abkühlen oder unter Zusatz weiterer konz. Schwefelsäure scheidet sich das Oxydationsmittel in glänzenden rotbraunen Krystallen aus. Das Prod. löst sich in organischen SS., z. B. Essigsäure, und kann also in diesen auch auf solche gel. organische Körper wirken u. auf solche Körper angewendet werden, die durch starke Schwefelsäure zerstört werden. Das Oxydationsmittel ist in festem Zustande bei Abschluß von Feuchtigkeit unveränderlich.

Kl. 12o. Nr. 205195 vom 17/5. 1907. [28/12. 1908].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Halogenanthrachinonen*. Das Verf. zur Darst. von *Halogenanthrachinonen* besteht darin, daß man auf nicht substituierte *Anthrachinonsulfosäuren* Halogene einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von α -*Chloranthrachinon* durch Einleiten von Chlor bei 100° in die mit Salzsäure versetzte wss. Lsg. von anthrachinon- α -sulfosaurem Kalium, ferner von β -*Chloranthrachinon* aus anthrachinon- β -sulfosaurem Natrium durch Einw. von Salzsäure u. Natriumchlorat bei 100°; *1,5-Dichloranthrachinon* aus 1,5-anthrachinondisulfosaurem Natrium; α -*Bromanthrachinon* aus anthrachinon- α -monosulfosaurem Kalium, Brom und W. bei 190°; *1,5-Dibromanthrachinon* aus anthrachinon-1,5-disulfosaurem Natrium, Brom und W. bei 190°.

Kl. 12o. Nr. 205263 vom 23/2. 1907. [23/12. 1908].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Bromisovaleriansäureester von Borneol und Isoborneol*. Die *Bromisovaleriansäureester* von *Borneol* und *Isoborneol* kann man in der Weise darstellen, daß man auf *Borneol* oder *Isoborneol* *Bromisovaleriansäurehalogenid* oder -anhydrid einwirken läßt oder *Bromisovaleriansäure* bei Ggw. geeigneter Kondensationsmittel, wie z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, mit *Borneol* oder *Isoborneol* zur Umsetzung bringt. Den *Bromisovaleriansäureisobornylester* kann man auch in der Weise erhalten, daß man *Bromisovaleriansäure* auf *Camphen* bei Ggw. geeigneter Kondensationsmittel, wie Chlorzink, Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, einwirken läßt. Die *Bromisovaleriansäureester* des *Borneols* u. *Isoborneols*, welche der Formel $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} > CH \cdot CH \cdot Br - COO - C_{10}H_{17}$ entsprechen, worin $C_{10}H_{17}$ den

Bornyl- oder Isobornylrest bedeutet, sind farblose, nur schwach und angenehm riechende ölige Fll., unl. in W. und l. in organischen Lösungsmitteln. — *Bromisovaleriansäurebornylester* hat den Kp.₁₀ 163°; *Bromisovaleriansäureisobornylester* Kp.₃ 160°. Die Ester sollen therapeutische Verwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 205264 vom 21/1. 1908. [28/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 205263 vom 23/2. 1907; vgl. vorstehend.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Darstellung der Bromisovaleriansäureester von Borneol und Isoborneol*. Zu den Bromisovaleriansäureestern der Borneole kann man auch in der Weise gelangen, daß man den Borneol-, bezw. Isoborneolester der Isovaleriansäure bromiert, und zwar mit oder ohne Zusatz von Bromüberträgern.

Kl. 12o. Nr. 205294 vom 16/2. 1905. [28/12. 1908].

(Zus.-Pat. zu Nr. 176018 vom 29/6. 1904; vgl. früheres Zus.-Pat. 181176; C. 1907. I. 1002.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogensubstitutionsprodukten des Benzanthrone und seiner Derivate*. Es hat sich gezeigt, daß zur Darst. von *Benzanthronen* an Stelle der gemäß dem Hauptpatent (C. 1906. II. 1787) verwendeten Verb. auch deren Halogensubstitutionsprod., sowie die entsprechenden homologen Halogenverb. verwendet werden können. Außerdem hat sich ergeben, daß auch hier, ähnlich wie bei dem Verf. des Patents 171939 (C. 1906. II. 573), statt des Glycerins eines seiner Anhydride oder die Äther oder Ester der letzteren oder des Glycerins verwendet werden können. Die Kondensation verläuft in diesen Fällen ähnlich wie bei Verwendung der nicht substituierten Materialien; man erhält Verb., welche halogenhaltig und als *Halogenbenzanthrone* zu bezeichnen sind, und die in ihren Eigenschaften und Rkk. den *Benzanthronen* äußerst ähnlich sind. — Das aus β -*Chloranthrachinon* gewonnene β -*Chlorbenzanthron* kristallisiert aus verd. A. in gelben Nadeln, deren orangerote Lsg. in konz. Schwefelsäure orangerot fluoresciert; in W., verd. SS. u. Alkalien unl., ll. in A., Eg., Bzl.; beim Verschmelzen mit alkoh. Kali entsteht ein blauvioletter Küpenfarbstoff. Ferner enthält die Patentschrift noch Beispiele für die Überführung von *Dibromanthrachinon* (aus Tetrabromanthracen durch Chromsäure), von *Dichloranthrachinonsulfosäure* (aus Anthrachinon-2-monosulfosäure durch Chlorieren in schwefelsaurer Lsg.), sowie von *1-Chlor-2-methylanthrachinon* in die entsprechenden Benzanthronderivate.

Kl. 12o. Nr. 205295 vom 26/1. 1908. [19/12. 1908].

A. Roesler, Dornach b. Mülhausen i. Els., *Verfahren zur Darstellung von chlorfreiem, festem Camphen*. Das Verf. zur Darst. von chlorfreiem, festem *Camphen* ist dadurch gekennzeichnet, daß man meta- und pyroborsaure Salze, Silicate, Phosphate oder Arseniate in wss. Lsg. längere Zeit auf *Pinenchlorhydrat* oder *-bromhydrat* und *-jodhydrat* bei höheren Temp. einwirken läßt.

Kl. 12o. Nr. 205465 vom 12/2. 1908. [2/1. 1909].

Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H., Duisburg-Meiderich, *Verfahren zur Darstellung einer Natriumverbindung des Indens*. Es gelingt, eine Natriumverbindung von *Inden* zu erhalten, wenn man diesen KW-stoff oder indenhaltige KW-stoff-Gemische bei gewöhnlicher oder höherer Temperatur mit *Natriumamid* in Reaktion bringt. Das Natriumamid kann bei dem Verfahren auch durch Natrium unter gleichzeitiger Einwirkung eines trockenen Ammoniakstromes ersetzt werden. Aus der von Phenolen und Basen in üblicher Weise befreite, etwa von

175—185° sd. Fraktion der leichten Steinkohlenteeröle wird Indennatrium unter Entweichen von Ammoniak zunächst in Gestalt ihrer dickflüssigen, grünlichen Lsg. in überschüssigen KW-stoffen erhalten. Diese Lsg. kann für gewisse chemische Umsetzungen entweder direkt weiter verarbeitet werden oder, wofern man das Indennatrium frei von überschüssigen oder fremden KW-stoffen gewinnen will, von letzteren in einfacher Weise durch Destillation im Vakuum getrennt werden. Nach dem Abdestillieren der KW-stoffe hinterbleibt sodann die Natriumverb. in Form einer weichen, beim Erkalten erhärtenden amorphen, mehr oder weniger dunklen M., welche begierig aus der Luft W. u. Kohlensäure anzieht und mit W. sogleich unter Abscheidung von Inden und Natriumhydroxyd zerfällt. Das Indennatrium soll als Zwischenprod. zur Darst. von Riechstoffen und pharmazeutischen Prodd. Anwendung finden.

Kl. 12o. Nr. 205579 vom 30/4. 1908. [5/1. 1909].

Johann A. Wülfing, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von glycerinphosphorsaurem Natrium*. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß das *Natriummetaphosphat*, NaPO_3 , welches keine freien Hydroxylgruppen mehr enthält, mit *Glycerin* beim Erhitzen im Vakuum auf etwa 200° in Rk. tritt und *Natriumglycerinphosphat* bildet. Das nicht umgesetzte Natriummetaphosphat verbleibt ungelöst im Reaktionsgemisch und ist leicht durch Filtration abzutrennen. Es wurde ferner gefunden, daß man an Stelle des teuren Natriummetaphosphats ein Gemisch der leicht zugängigen, wohlfeilen glasigen *Metaphosphorsäure*, die als solche allein für die Synthese nicht vorteilhaft verwertbar ist mit dem ebenfalls leicht zugängigen, nötigenfalls vom Krystallwasser befreiten Dinatriumphosphat durch anderthalbstündiges Erhitzen im Vakuum auf Temp. bis 210° zusammen mit Glycerin, am besten im Überschuß, fast quantitativ in Mononatriumglycerophosphate überführen kann. Für die Mengenverhältnisse der einzelnen Komponenten ist die Zus. der glasigen Metaphosphorsäure, besonders ihr Gehalt an metaphosphorsaurem Natrium, maßgebend. Das so erhaltene, noch saure Reaktionsgemisch kann in bekannter Weise in das Dinatriumglycerinphosphat verwandelt und abgeschieden werden.

Bibliographie.

- Ramsay, W.**, Einleitung in das Studium der physikalischen Chemie. Deutsch von **M. Iklé**. Leipzig 1908. 8. 83 SS. Mark 1,60.
- Reinders, W.**, Ontwikkeling der begrippen Element en Affiniteit. Delft 1908. gr. 8. 28 pg. Mark 1.
- Rimbach, E.**, Kleines physikalisch-chemisches Praktikum. Einführungsübungen für den Gebrauch im chemischen Unterrichtslaboratorium. Bonn 1908. gr. 8. 160 SS. mit 37 Figuren. Mark 4.
- Schenok, R.**, Physikalische Chemie der Metalle. Sechs Vorträge über die wissenschaftlichen Grundlagen der Metallurgie. Halle 1908. gr. 8. 198 SS. mit 144 Figuren. Mark 7.
- Sidersky**, Die Dichten der Zuckerlösungen bei verschiedenen Temperaturen. Les densités des Solutions sucrées à différentes températures. (Deutsch und Französisch.) Braunschweig 1908. Lex. 8. 48 SS. Mark 2,75.
- Stodei, G.**, Les Colloïdes en Biologie et en Thérapeutique. Le Mercure colloïdal électrique. Paris 1908. gr. in-8. 274 pg.