Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I. Nr. 9. 3. März.

Apparate.

O. Binder, *Automatischer Probenehmer und Mischapparat für Laboratoriumszwecke.* Von dem Probegut wird ein Quadrat gebildet, in diesem werden die Diagonalen gezogen u. zwei sich mit der Spitze berührende Dreiecke entfernt, während die anderen beiden wieder vereinigt und in gleicher Weise weiter geteilt werden. Auf diesem Prinzip konstruierte Vf. einen besonderen Mischapparat (Fig. 13): in diesem ist *a* ein Trichter, in welchem das gepulverte Probegut eingefüllt wird, bei Öffnen des Schiebers wird es durch die gekreuzten senkrechten Platten (*b*) in vier Teile zerlegt, welche einzeln aufgefangen und weiter zerlegt werden können. (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 32—35. Januar. Wiesbaden. Lab. Fresenius.) Dittrich.

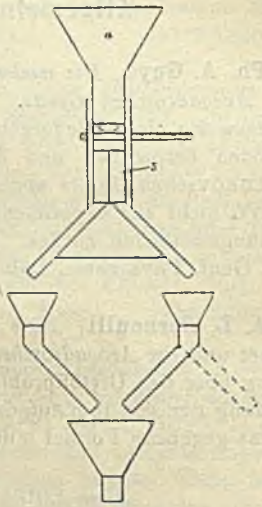


Fig. 13.

J. Hudig, *Ein Dekantier- und Filtrierapparat.* Der von der Firma J. C. Th. Marius in Utrecht angefertigte App. besteht aus einer durch zwei Füße getragenen festen Achse, an welche mehrere Erlenmeyerkolben oder Bechergläser mittels kleiner Klötze, Drähte, Schrauben und Zahnräder festgeklemmt und in jeder beliebigen Neigung festgehalten werden. Bei Beginn der Filtration wird der betreffende Kolben derart schräg befestigt, daß die Flüssigkeit in langsamem Strahl abfließt, nach einiger Zeit wird durch Verstellung des entsprechenden Zahnrades die Neigung des Gefäßes vergrößert, so daß weitere Fl. ausfließen kann. Die Hauptvorzüge des App. sind, daß man das die zu filtrierende Fl. enthaltende Gefäß nicht in der Hand zu halten braucht, und daß man mehrere Filtrationen gleichzeitig ausführen kann. (Chemisch Weekblad **6**. 88—91. 30/1. Groningen.) Henle.

S. Bornett, *Laboratoriumsdruckfilter.* Ein Außengehäuse aus Bronze hat einen Steinzeugeinsatz, auf dessen Boden eine Platte aus säure- und alkalienbeständigen Filtersteinen lagert. Der Einsatz wird mit dem Gute gefüllt, das Filter geschlossen u. komprimierte Luft mit einer kleinen Handpumpe eingeführt. Am Ablaufröhrchen ist ein Kautschukring aufgezogen, auf welchem der Steinzeugeinsatz aufsitzt und selbsttätig abgedichtet wird. — Zu beziehen für Betriebsdrucke bis zu 6 Atmosphären, für spezielle Zwecke bis zu 30 Atmosphären von S. Bornett & Co., Köln a. Rh. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 261—62. 5/2. [14/1.].) Bloch.

Joh. Kovář, *Studien über den Kompensations-Polarisationsapparat.* Vf. teilt in ausführlicher Weise seine Beobachtungen mit, aus denen hervorgeht, daß der *Kom-*

pensationsapparat unter gewissen Bedingungen zur Best. der optischen Drehung aller Körper geeignet ist, falls dieselben in farblosen Lsgg. zur Polarisation gelangen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37**. 618—33. 777—94.) BRAHM.

Chas. J. Emerson, *Ein neues Bombencalorimeter.* Es wird eine modifizierte Form des BERTHELOT-MAHLERschen Calorimeters beschrieben u. abgebildet, welche sich von dem BERTHELOTschen Typus hauptsächlich dadurch unterscheidet, daß die Verbrennungskammer aus zwei durch eine starke Schraube zusammengehaltenen Hälften besteht. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 17—18. Januar.) HENLE.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ph. A. Guye, *Die modernen Arbeiten über die experimentelle Fehlerbestimmung beim Avogadroschen Gesetz.* Ausführliche, kritische Zusammenstellung, die sich auszugsweise nicht wiedergeben läßt. Es werden die verschiedenen Untersuchungsmethoden besprochen und die einzelnen Formulierungen der Abweichungen vom AOGADROVschen Gesetz abgeleitet u. erörtert. Die experimentellen Abweichungen hält Vf. nicht für experimentelle Fehler, sondern führt sie auf ungenügende Berechnungsmethoden zurück. (Journ. de Chim. physique **6**. 769—807. 28/12. [Nov.] 1908. Genf. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) LÖB.

A. L. Bernoulli, *Eine Atomgewichtsformel auf Grund des Massenwirkungsgesetzes und der Avogadroschen Regel.* Nach einer kurzen historisch-kritischen Einleitung über das Urstoffproblem gibt Vf. eine eingehendere thermodynamische Begründung der von ihm aufgestellten Atomgewichtsformel [S. 54; die in dem früheren Referat gegebene Formel muß, bezogen auf H = 1,0104, lauten:

$$A = 1{,}0104 \left(\frac{-1-\sqrt{3}}{2}\right)^p \cdot \left(\frac{-1+\sqrt{3}}{2}\right)^q\Bigg],$$

sowie eine numerische Berechnung der kinetischen At.-Geww. nach dieser Formel (für H = 1 ist O = 15,83546; für O = 16 ist H = 1,01039, Ag = 107,617, Cu = 63,328, K = 38,986, Na = 22,860, Cl = 35,504, N = 13,928, C = 12,000). Eingehender wird das Verhältnis O : Ag, ferner die At.-Geww. der Halogene, der Alkalien und der Edelgase besprochen und dabei eine Neuberechnung zahlreicher Analysen mit kinetischen At.-Geww. gegeben, welche zeigt, daß durch die ausschließliche Benutzung der kinetischen Werte zahlreiche, bisher unverständliche Diskrepanzen verschwinden. Gerade diejenigen chemischen Elemente, deren Äquivalentgewichte in den letzten Jahren von RICHARDS neubestimmt wurden, geben eine besonders gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Vers., aber nur dann, wenn der neue Wert Ag = 107,617 (nach RICHARDS 107,615) der Rechnung zugrunde gelegt wird. Die Differenzen zwischen dem experimentellen und dem theoretischen At.-Gew. sind gerade bei den am genauesten bekannten von derselben Größenordnung wie die Abweichungen der experimentellen Einzelwerte von ihrem Mittelwert. Vf. schlägt deshalb vor, nicht nur bei der Berechnung neubestimmter At.-Geww. die kinetischen Werte zu benutzen, sondern alle physikalischen Konstanten, in welche das Molekulargewicht eingeht, mit diesen ein für allemal exakt zu definieren, unabhängig davon, ob das betreffende Molekulargewicht relativ genau bekannt ist oder nicht. Im besonderen wird vorgeschlagen, die FARADAYsche Konstante mit Hilfe des kinetischen Wertes für Ag unabhängig von allen At.-Gewichtsbestst. zu machen u. = 96259 Cou-

lombs zu setzen. (*Elektrochemisches Äquivalent des Silbers* = 1,11180 mg; andere Äquivalente siehe die Tabelle des Originals.) Weiter geht Vf. auf die Elektronen, sowie (S. 54) auf die Serienspektren ein. (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 391—427. 26/1. 1909. [26/10. 1908].) GROSCHUFF.

I. Bellucci, *Die Wernersche Theorie in den Arbeiten von Tschugajew.* Vf. bespricht die Arbeiten von TSCHUGAJEW (Ztschr. f. anorg. Ch. **46**. 144; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1479; **38**. 1899. 2520; **39**. 2692. 3190. 3382; **40**. 173. 181. 1973. 3461. 3498; **41**. 1678. 2219. 2222. 2226; Journ. f. prakt. Ch. [2] **75**. 153; **76**. 88; C. **1904**. I. 1330; **1905**. II. 960; **1906**. II. 1390. 1618; **1907**. I. 708. 709. 1178; II. 37. 1062. 1610; **1908**. I. 65. 416. 417. 418) die eine bewundernswerte ungeahnte Anwendung der WERNERschen Theorie auf *komplexe Verbb.* von Metallkernen mit den mannigfachsten organischen Gruppen (Dioxime, Imide etc.) darbieten. (Rend. della Società Chim. di Roma **6**. 366—85. 13/12.* 1908.) ROTH-Cöthen.

G. H. Leopold, *Das Dreiphasengleichgewicht mit einem Druckminimum einer dissoziablen Verbindung zweier Komponenten.* (*Erste Mitteilung.*) Vf. gibt im Anschluß an BAKHUIS-ROOZEBOOM (Verslag. Kon. Akad. v. Wet. **1905**. 374) allgemeine Betrachtungen über die Dreiphasenkurve binärer Systeme, welche infolge Auftretens einer festen, dissoziablen Verb. ein Druckminimum zeigt. Es werden die Bedingungen für die Gestalt dieser Kurve (vier Haupttypen) u. die T-X-Durchschnitte (fünf Typen) durch die Raumfigur bei konstantem Druck besprochen. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 428—41. 26/1. 1909. [26/9. 1908.] Wageningen u. Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Emil Bose, *Über die Viscositätsanomalien anisotroper Flüssigkeiten im hydraulischen Strömungszustande.* (*Ein Experimentalbeitrag zur Schwarmtheorie der krystallinischen Flüssigkeiten.*) Der Vf. hat (Physikal. Ztschr. **9**. 708; C. **1908**. II. 1970) angegeben, daß man die richtungsgeordneten Schwarmzustände der anisotropen Fll. vielleicht im hydraulischen Strömungszustande nachweisen könnte. Dazu ist ein großes Druckgefälle nötig, während bei kleinem Druckgefälle stets der geordnete POISEUILLEsche Zustand stabil ist. (Das Zwischengebiet läßt sich bei Quecksilber, das unter einigen cm Überdruck durch ein 30 cm langes, 1 mm weites Rohr ausströmt, leicht demonstrieren.) Die Viscositätsanomalien der anisotropen Fll. müssen bei steigendem Druckgefälle, d. h. bei immer intensiverer Durchwirbelung der Fl., immer mehr zurücktreten, da sich dann die Schwarmachsen nicht mehr der Rohrachse parallel stellen können. Das Reibungsgefäß, das mit einem Strömungskommutator versehen ist, steht zwischen einer Stickstoffbombe und einem Unterdruckreservoir. Der Kommutator erlaubt es, sofort hintereinander beliebig viel Versuchsreihen anzustellen. Das Versuchsmaterial ist *Anisaldazin* (Klärungstemp. 181,2—182,4°). Bei einer Versuchsreihe wird eine so starke Durchwirbelung erzielt, daß die Reibungsanomalie des Anisaldazins auf die Hälfte des Wertes im POISEUILLEschen Zustand reduziert wird. Die Verss. des Vfs. erbringen also einen mechanischen Nachweis dafür, daß in den anisotropen Fll. richtungsgeordnete Zustände vorliegen. (Physikal. Ztschr. **10**. 32—36. 1/1. 1909. [Nov. 1908.] Danzig-Langfuhr. Phys.-Chem. Lab. d. K. Techn. Hochsch.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Lash Miller und R. H. Mc Pherson, *Das Verhalten kolloidaler Suspensionen bei nicht mischbaren Lösungsmitteln.* Die *Verteilung von Kolloiden zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln* ist a priori weder vom Standpunkt der Phasenregel, noch von dem der elektrischen Suspensionstheorie unmöglich. Sie würde am leichtesten erwartet werden können bei Kolloiden mit merklichem Diffusionsvermögen

und bei einander sehr ähnlichen nicht mischbaren Lösungsmitteln (wie den Lsgg. in der Nähe der kritischen Lösungstemp. im Zweikomponentensystem oder den am Faltenpunkt der Binodalkurve im Dreikomponentensystem). Die von WINKELBLECH (Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1953; C. **1907**. I. 4) aufgefundene Rk. stört die Beobachtung vieler solcher Gleichgewichte, z. B. bei *Silberhydrosol* und Phenol, bezw. Amylalkohol, Isobutylalkohol. Die Koagulation findet bei Schütteln, bezw. bei Schichtenbildung (infolge Temperaturänderung) statt, hängt also von Capillarkräften ab. — Chlf. + A., sowie Chlf. + Aceton koagulieren *Arsentrisulfidhydrosol* nicht; es konnte aber auch keine Verteilung desselben beobachtet werden. Dagegen findet bei Ä. + A., Ä. + Aceton, Äthylacetat + A., Äthylacetat + Propylalkohol Verteilung statt. — *Antimontrisulfidhydrosol* verteilt sich zwischen den beiden fl. Phasen im System Wasser-Chloroform-Alkohol. — *Kupfersulfidhydrosol* verteilt sich nicht im System Wasser-Äther-Alkohol.

Ferner beschreiben Vff. eine *volumetrische Methode zur raschen, annähernden Bestimmung der Binodalkurve, der Verbindungslinien und des Faltungspunktes.* Man gibt die drei Komponenten zusammen, schüttelt und bestimmt die Volumina der beiden Schichten bei gegebener Temp.; in einer graphischen Darst. des Systems nach ccm zieht man durch den Punkt für die Totalzus. des Systems eine Linie (die „Verbindungslinie", wenn die beiden Schichten gleiche D.D. besitzen), so daß die beiden Abschnitte derselben den Mengen der beiden Schichten proportional sind, u. ihre Enden die Binodalkurve bilden. (Genaueres s. im Original.) Durch Wiederholung mit anderen Mengenverhältnissen wird die Richtung der „Verbindungslinien" gegeben und schließlich der Faltungspunkt ermittelt. (Journ. of Physical Chem. **12**. 706—16. Dez. [Juni] 1908. Toronto. Univ.) GROSCHUFF.

Horace G. Byers, *Der passive Zustand von Metallen. Eine Übersicht über die Literatur und die Theorien und einige Versuche an Kobalt, Eisen und Nickel.* Nach einer eingehenden Diskussion der bisherigen Forschungen über Passivität geht der Vf. zur Beschreibung seiner eigenen Verss. über. Die Methode war die gleiche, die LE BLANC u. LEVI benutzt hatten (BOLTZMANN-Festschrift **1904**. 183 C. **1904**. I. 1396) Anoden aus *Kobalt, Eisen* und *Nickel* wurden in verschiedenen Lsgg. u. verschiedenen Tempp. der Einw. des Stromes unterworfen, u. der Betrag der Auflösung durch Wägung bestimmt. Durch Vergleich mit einem gleichzeitig eingeschalteten Kupfervoltameter wurde die Differenz gegen die zu erwartende normale Auflösung und damit der Grad der Passivität bestimmt. Die folgenden Resultate müssen als besonders bemerkenswert hervorgehoben werden: Wenn die Metalle wirklich passiv sind, d. h. eine unveränderte Oberfläche besitzen, hohes Potential u. Sauerstoffentwickelung zeigen, so scheinen sie völlig unangreifbar zu sein. Der kleine Betrag der Auflösung, der meist beobachtet wird, rührt wohl von einer anfänglichen Aktivität her. Unter gleichen äußeren Bedingungen sind die Metalle unterhalb einer gewissen Stromstärke aktiv, bei stärkerer Belastung passiv. Wenn an der Anodenoberfläche eine sichtbare Veränderung eintritt, so geht gleichzeitig eine vollständige oder teilweise Auflösung nebenher. In Lsgg. von Halogensäuren oder -salzen trat niemals Passivität ein. In Lsgg. von Acetaten u. Cyankalium sind die Erscheinungen schlecht reproduzierbar, der Betrag der Auflösung schwankt in weiten Grenzen. In KCN ist Eisen möglicherweise durch die B. einer leitenden Schicht geschützt.

Keine der bisher vorgeschlagenen Theorien vermag eine einwandsfreie Erklärung der Passivitätserscheinungen zu geben. Der Vf. vermutet, daß eine Veränderung des Metalles selbst vor sich geht, die durch eine Reihe von Ursachen hervorgerufen werden kann. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1718—42. Nov. [1/7.] 1908. Leipzig. Physk. Chem. Inst. University of Washington.) SACKUR.

Ernst Cohen und **L. R. Sinnige**, *Piezochemische Studien.* GILBAULT hat die Gleichung von GIBBS über die *Abhängigkeit der EMK. einer galvanischen Kette vom Druck* experimentell bestätigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **113**. 465.) Da jedoch seine Versuche wie die theoretischen Erörterungen unzureichend sind, haben die Vff. das Problem von neuem aufgenommen. Das Element $Cd/CdSO_4$ Cd-Amalgam 12,5% wurde bei 25° in einem Kompressionsapp. Drucken von 1—1000 Atm. unterworfen. Der Druckkoeffizient ergab sich, wie es die Theorie erfordert, konstant zu 0,0000196 Volt. Für kompliziertere *Elemente* gestaltet sich auch die theoretische Abhängigkeit der EMK. vom Druck verwickelter. Die entsprechenden Gleichungen werden abgeleitet, die Resultate der experimentellen Prüfung sollen später mitgeteilt werden. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 76—77. 1/2. [28/12. 1908] Utrecht. VAN'T HOFF Lab.) SACKUR.

J. N. Brönsted, *Die elektromotorische Kraft der Knallgaskette.* Unter Benutzung von Ketten H | NaOH-Lsg. | HgO·Hg, die sich zur Best. der elektromotorischen Kraft der Knallgaskette vorzüglich eignen, weil der Dissoziationsdruck des Quecksilberoxyds bei höherer Temp. bekannt ist, u. das HgO auch in elektromotorischer Hinsicht ausgezeichnete Eigenschaften besitzt, hat Vf. für π_{17} gefunden 1,238 $\pm$0,01 Volt, in naher Übereinstimmung mit dem von LEWIS (Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 449; C. **1906**. I. 1404) gefundenen 1,224 $\pm$0,1. Aus beiden Werten berechnet sich dann ein Mittelwert 1,231 $\pm$0,003 Volt, der mit dem von NERNST und VON WARTENBERG (Ztschr. f. physik. Ch. **56**. 544; C. **1906**. II. 1380) thermodynamisch berechneten Wert π_{17} = 1,232 in ausgezeichneter Übereinstimmung steht.

Außerdem wurde noch durch Wasserstoff-Quecksilberoxydelemente mit verschiedenen alkal. Lsgg. das *Wasserpotential* oder die *„differentiale Lösungsaffinität"* bestimmt und in konz. Lsg. mit vorzüglicher, in verd. Lsg. mit nicht sehr guter Übereinstimmung mit dem tensimetrisch erhaltenen Werte gefunden. Bei einer Konzentration von 0,0797, bezw. 0,1524 Mol. war der elektrometrisch gefundene Wert 142, bezw. 423, der tensimetrisch gefundene wegen der Abweichung von den Gasgesetzen korrigierte Wert 127, bezw. 422. (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 84—92. 8/12. [Sept.] 1908. Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

P. Bräuer, *Über die calorimetrische Bestimmung der Wärmeentwicklung an den Elektroden.* Aus der Gleichung: $w = n\varepsilon_0 T \frac{d\pi}{dT}$, in welcher n die Wertigkeit des Metalles, ε_0 die Elektrizitätsmenge von 96540 Coul., $\frac{d\pi}{dT}$ den Temperaturkoeffizienten einer galvanischen Kombination Cu | $CuSO_4$-norm. | $CuSO_4$-norm. | Cu bedeutet, wenn die Lsg. an einer der Elektroden erwärmt wird, hat OSTWALD (Ztschr. f. physik. Ch. **11**. 501; C. **93**. II. 8) berechnet, daß beim Übergang der an 1 g-Atom Cu-Ionen gebundenen Elektrizitätsmenge $2\varepsilon_0$, wenn sie bei 20° von einer Cu-Elektrode in eine normale Lsg. von Cuprisulfat eintritt, eine Wärmeentw. von 10200 g-Cal. stattfindet; das bedeutet für $1\varepsilon_0$ 5100 g-Cal. Vf. hat zunächst eine direkte Best. der Wärmeentw. an den Elektroden auf rein calorimetrischem Wege ausgeführt. Er benutzte ein Calorimeter, das aus einem weiten, gegen Wärmeverluste möglichst geschützten Glasgefäß bestand, in das ein engeres, ebenfalls mit Wärme nichtleitendem Material umgebenes Glasgefäß mit porösem Tonboden eintauchte. Beide Gefäße waren mit einer n. $CuSO_4$-Lsg. gefüllt, der $^1/_{100}$ Äquivalent H_2SO_4 pro Liter zugesetzt worden war; in beide Fll. tauchten die Elektroden und ferner je ein Thermometer und ein Reagensglas zur Einführung von Kühl- oder Wärmeflüssigkeit. Je ein Rührwerk vervollständigte den Apparat.

Ist Q die JOULEsche Wärme, $F\pi$ die beim Übergange der Elektrizitätsmenge

$F = 96540$ Coul. von der Elektrode in die Lsg. oder umgekehrt frei oder gebunden werdende Energie und j die Ionisationswärme, so ist die an der Anode, bezw. Kathode für 1 g-Äquivalent Cu entwickelte Wärmemenge $a = Q - F\pi - j$, bezw. $k = Q - F\pi + j$, und es berechnet sich $F\pi - j = \frac{a-k}{2}$, aus den Versuchsdaten im vorliegenden Falle = 4464 g-Cal., gegenüber 5100 nach OSTWALD. Diese Differenz hängt damit zusammen, daß OSTWALD als Temperaturkoeffizient $\frac{d\pi}{dT}$ einen von BOUTY (Journ. de phys. [1] **9**. 229) erhaltenen Wert benutzte, der um ca. 10% zu niedrig zu sein scheint. Eine Wiederholung der Best. dieses Temperaturkoeffizienten unter Benutzung von Rührern ergab den Wert $68{,}9 \cdot 10^{-5}$ V. statt $76 \cdot 10^{-5}$. Mit dem neuen Wert berechnet sich die Wärmetönung an den Elektroden für 1 g-Atom Cu zu 9320 g-Cal. gegenüber dem calorimetrisch gefundenen entsprechenden Wert 8930. Für die *Ionisationswärme j des Kupfers* aber ergibt sich aus diesen beiden Werten 18400, bezw. 18800 g-Cal., während OSTWALD 17500 berechnet hat. (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 111—20. 8/12. [12/9.] 1908. Hannover.) LEIMBACH.

Harald Lundén, *Einfluß der Temperatur auf die innere und freie Energie der elektrolytischen Dissoziationen der Säuren und schwachen Basen.* (Vgl. Journ. de Chim. physique **5**. 574; C. **1908**. I. 787.) Vf. diskutiert die Methoden, die gestatten, die Dissoziations- u. Neutralisationswärmen aus den Konstanten der Dissoziation und der Hydrolyse zu berechnen. Ferner bestimmt er die innere Energie und die Maximalarbeit, welche bei Dissoziationen und Neutralisationen einiger SS. mit schwachen Basen eintreten. Es wurden so die Temperaturkoeffizienten der inneren Energie und der Maximalarbeit erhalten, wie auch die oberen und unteren Grenzwerte dieser Koeffizienten. Die Ableitung der angewandten Formeln, sowie die in zahlreichen Tabellen niedergelegten Zahlenwerte entziehen sich der auszugsweisen Wiedergabe. Es sei deshalb auf das Original verwiesen. (Journ. de Chim. physique **6**. 681—98. 28/12. [Sept.] 1908. Stockholm. Lab. f. physik. Chem. d. Inst. NOBEL.) LÖB.

Paul Dutoit und **H. Duperthuis**, *Dissoziationswärmen einiger Elektrolyte in organischen Lösungsmitteln.* (Vgl. DUTOIT und LEVIER, Journ. de Chim. physique **3**. 345; C. **1905**. II. 875.) Die Vff. fassen ihre Resultate, die zum Teil im Widerspruch zu den Ergebnissen WALDENs (Ztschr. f. physik. Ch. **59**. 192; C. **1907**. I. 1611) stehen, in folgender Weise zusammen: Die Dissoziationswärme eines Salzes, *Natriumjodid*, hat in sehr verd. Lsg. für die verschiedenen Lösungsmittel *nicht* den gleichen Wert, wie er die WALDENsche Regel will. Sie ist positiv in A., Null in Aceton, negativ in anderen Alkoholen, *Propyl-*, *Isobutyl-* u. *Isoamylalkohol*, u. *Pyridin*. Sie variiert von >0 bis -16000 cal. je nach der Natur und der Temp. des Ionisationsmittels. Im Gegensatz hierzu sind in Pyridin die Dissoziationswärmen von vier verschiedenen Salzen, *Natriumjodid*, *Kaliumjodid*, *Rhodannatrium*, *Rhodankalium*, sehr wenig verschieden.

Die Änderung der Dissoziationswärme mit der Temp. ist in allen Fällen sehr beträchtlich, manchmal anormal groß. So verringert sie sich für NaJ in Isoamylalkohol von 15—75° um 14700 cal. Vielleicht beruht der Unterschied in den Resultaten der Vff. von denjenigen WALDENs darauf, daß in konzentrierteren Lsgg. (WALDEN) die Dissoziationswärme eine andere ist, wie in sehr verd. Lsgg., weil das Dissoziationsgleichgewicht verschoben ist. Jedenfalls geht aus den Werten für NaJ hervor, daß die einfache Gleichgewichtsbeziehung $NaJ \rightleftharpoons \overset{+}{Na} + \overset{-}{J}$ nicht be-

stehen kann, weil diese Rk. einen gleichen thermischen Effekt in allen Lösungsmitteln veranlassen müßte. Man muß die Hypothese hinzunehmen, daß sich die Ionen mit den Lösungsmitteln verbinden.

Im einzelnen geben Vff. genaue Daten für die Leitfähigkeiten der genannten Salze in den organischen Lösungsmitteln bei wechselnden Verdünnungen, bestimmen daraus den Dissoziationsgrad α, mit dessen Hilfe die Affinitätskonstante K und schließlich die Dissoziationswärme Q nach der Formel von VAN'T HOFF-ARRHENIUS: $\frac{d \log K}{d T} = -\frac{Q}{R T^2}$. Die zahlreichen Einzelwerte lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben (vgl. auch folgendes Ref.). (Journ. de Chim. physique 6. 699—725. 28/12. 1908. Lausanne. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) LÖB.

Paul Dutoit und **H. Duperthuis**, *Viscositäten und Grenzleitfähigkeiten.* Nach den Ergebnissen früherer Unterss. soll das Prod. aus der Viscosität der Lsg. η und der Grenzleitfähigkeit μ_∞ konstant sein, und wenn bei einer Leitfähigkeit μ der Dissoziationsgrad α besteht, die Beziehung gelten $\frac{\eta \mu}{\alpha} = k$ (Literatur vgl. JONES: Conductivity and viscosity in mixed solvents, Washington 1907, worauf Vff. verweisen). Bei ihren Unterss. stellen Vff. fest, daß für *Natriumjodid* in A., Propylalkohol, Isobutylalkohol, Isoamylalkohol, Aceton u. Pyridin das Prod. $\eta \mu_\infty$ mit der Temp. schwankt, daß es für die verschiedenen Lösungsmittel nicht konstant ist. Wohl aber scheint ein gewisser Parallelismus zwischen den Änderungen von $\eta \mu_\infty$ u. den der Dissoziationswärmen Q bei NaJ mit der Temp. zu bestehen, wie die folgenden Werte zeigen. Es liegt nahe anzunehmen, daß dieselbe Ursache, welche die Änderungen der Dissoziationswärme eines Salzes mit der Temp. bedingt, auch die Wanderungsgeschwindigkeit seiner Ionen beeinflußt, u. daß diese Ursache in dem Wechsel der Molekülzahl des Lösungsmittels, die mit den Ionen verbunden ist, besteht.

Lösungsmittel:	Abnahme von Q	Abnahme von $\eta \mu_\infty$	Grenzen der Temp.
Isoamylalkohol	14700 cal.	0,106	15—75°
Isobutylalkohol	5100 „	0,059	25—75°
Aceton	schwach	0,009	10—40°
Pyridin	2900 cal.	—0,014	15—75°

(Vgl. auch vorsteh. Referat.) (Journ. de Chim. physique 6. 726—31. 28/12. 1908. Lausanne. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) LÖB.

A. Reychler, *Über das Dissoziationsgleichgewicht der binären Elektrolyte.* Vf. baut seine *Theorie der beweglichen Ionen* (Journ. de Chim. physique 2. 307; C. 1904. II. 810) weiter aus. Außer den beiden schon früher erwähnten Rkk. kommt für die Ionenbewegung noch in Betracht:

$$\text{III.}\quad \overset{+-}{MA}\cdot HOH \rightleftharpoons MA + 1/n(H_2O)_n.$$

Die Rk. I. führt zu der Gleichgewichtsgleichung von OSTWALD, welche bekanntlich nur für Halbelektrolyte gültig ist. Die Rk. III. allein müßte zu der Gleichung $K\,(1-x)/V = x/V$ führen, welcher die Mehrzahl der Elektrolyte ebenfalls nicht gehorcht. Bei den eigentlichen Elektrolyten verläuft die Rk. II. wahrscheinlich rasch wie die Umwandlungen tautomerer Modifikationen, und finden die Rkk. I. und III. abwechselnd statt nach dem Schema:

$$\text{IV.}\quad MA + {}^1/n(H_2O)_n \rightleftharpoons \overset{+}{M}OH + \overset{-}{HA} \text{ oder } \overset{+-}{MA}\cdot HOH.$$

Die Gleichgewichtsgleichung muß daher zwischen den für die Rkk. I. und III. allein liegen und sich sehr dem von VAN'T HOFF aus den Verss. abgeleiteten Ausdruck $K = \frac{x^{1,5}}{(1-x)\sqrt{V}}$ nähern. Da für die starken u. die schwachen Elektrolyte verschiedene Gleichgewichtsgleichungen gelten, findet auch die Ionenbewegung nicht immer nach demselben Schema statt. Ob das Verhältnis μ_v/μ_∞ wirklich dem Dissoziationsgrad entspricht, bedarf deshalb der Nachprüfung. (Journ. de Chim. physique 7. 58—67. 15/1.) GROSCHUFF.

Hans Meurer, *Über das Verhalten des Entladungsfunkens von Kondensatorkreisen im Magnetfelde bei Atmosphärendruck und im Vakuum.* Mit Hilfe einer sehr genauen Methode wurde der Einfluß eines Magnetfeldes auf das Einsatzpotential einer Funkenstrecke untersucht. Zu diesem Zweck ließ der Vf. das Potential an den Enden der Funkenstrecke mit bekannter Geschwindigkeit ansteigen und bestimmte den Zeitpunkt, an dem der Funken übersprang. Auch ein starkes Feld von 8000—11000 C. G. S.-Einheiten übt jedoch keinen merklichen Einfluß auf das Einsatzpotential bei Atmosphärendruck aus. Es ist also bei diesen Bedingungen nicht möglich, Gasionen aus der Nähe der Elektroden zu entfernen, ein Resultat, das ionentheoretisch nicht wunderbar erscheint. Bei der Entladung im Vakuum dagegen wurde eine deutliche Wrkg. der Magnetfeldes beobachtet. Verlaufen die Kraftlinien senkrecht zur Verbindungslinie der Elektroden, so tritt Erhöhung des Einsatzpotentials der leuchtenden Entladung ein. Fällt die Richtung der Kraftlinien mit der des Elektrodenabstandes zusammen, so tritt Erniedrigung ein. Der transversale Effekt beträgt bei einem Felde von 3800 Einheiten ca. 13%, der longitudinale sogar 50%. Auch Form u. Aussehen der Entladung ändert sich im Magnetfelde. (Ann. der Physik [4] 28. 199—216. 28/12. [11/11.] 1908. Straßburg. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

E. Jacob, *Über die Funkenverluste in einem geschlossenen Schwingungskreise.* Aus der vorwiegend physikalischen Arbeit sei erwähnt, daß der Vf. die Abhängigkeit der Funkendämpfung vom Elektrodenmaterial u. vom umgebenden Gas untersucht. Die *Funkendämpfung* ist vom *Elektrodenmaterial* im wesentlichen derart abhängig, daß das Material mit größerem Wärmeleitvermögen auch die größere Dämpfung aufweist. Den gleichen Einfluß hat das umgebende Gas. Doch spielt neben dem Wärmeleitvermögen der Metalle auch noch die Oxydierbarkeit, die Schmelz- u. Verdampfungstemp. mit. (Physikal. Ztschr. 10. 22—28. 1/1. 1909. [4/11. 1908.] Jena. Inst. f. techn. Phys.) W. A. ROTH-Greifswald.

Irving Langmuir, *Die Geschwindigkeit von Reaktionen in Gasen beim Strömen durch erhitzte Gefäße und der Einfluß von Konvektion und Diffusion.* Bei dem in der Überschrift bezeichneten Problem sind 2 Fälle zu unterscheiden: 1. Die Gase vermischen sich während der Rk., und 2. sie vermischen sich nicht. Je nachdem, ob 1 oder 2 zutrifft, wird die scheinbare Ordnung der Rk. eine andere sein. Die vorliegende vorläufige Abhandlung bezweckt die Aufstellung diesbezüglicher Gleichungen, die dem Einfluß von Konvektion u. Diffusion Rechnung tragen, allerdings nur unter Benutzung vereinfachender Annahmen. Die Beweisführung kann im Referat nicht kurz wiedergegeben werden. Es ergibt sich, daß die Reaktionsordnung unter allen Umständen durch Konvektion u. Diffusion verringert wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1742—54. Nov. 1908. Morton Memorial Lab. STEVENS Institute, Hoboken N. J.) SACKUR.

Ph. A. Guye, *Experimentaluntersuchungen über die physikalisch-chemischen Eigenschaften einiger Gase in Beziehung zu den Revisionsarbeiten über das Atomgewicht des Stickstoffs.* Zur Ergänzung früherer Arbeiten des Vfs. u. seiner Schüler (C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 1213; **139**. 679; **141**. 51. 326; **143**. 1233; **145**. 1164. 1330; C. **1904**. II. 13. 1588; **1905**. II. 439; **1906**. I. 176; **1907**. I. 690; **1908**. I. 511. 703) sind folgende endgültige Werte mitzuteilen:

Gas:	Dichte:	Kritische Werte		Gas:	Dichte:	Kritische Werte	
		t_c	p_c			t_c	p_c
CO_2	1,9768	—	—	NO	1,3402		—
NH_3	0,7708	+132,3°	109,6 Atm.	HCl	1,6398	51,8°	83,6 Atm.
N_2O	1,9777	—	—	PH_3	—	51,3°	64,5 „
O_2	1,4292	—	—	$(CH_3)_2O$	2,1096	127,1°	53,0 „
SO_2	2,9266	157,2°	78,0 Atm.	CH_3Cl	2,3045	143,2°	65,85 „
(N_2+3H_2)	0,37989	—	—				

Gas:	Kompressibilitätskoeffizienten bei 0°:		
	40—80 cm Hg	20—40 cm Hg	0—1 Atm.
NH_3	+0,0002008	+0,0001997	+0,01521
SO_2	+0,0003137	+0,0003105	+0,02379
NO	+0,000154	—	+0,00117

(Sep. aus Mémoires de la société de physique et d'histoire naturelle de Genève **35**. 547—694. Januar. Genf. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) LÖB.

Martin Knudsen, *Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren.* Es ist bekannt, daß das POISEUILLEsche Reibungsgesetz versagt, falls die mittlere Weglänge der Gasmolekeln nicht mehr gegen den Durchmesser der Röhre zu vernachlässigen ist. Der Vf. unterwirft daher die Strömung von Gasen durch sehr enge Röhren bei vermindertem Druck einer theoretischen und experimentellen Prüfung. Auf Grund des MAXWELLschen Verteilungssatzes u. einer neuen Theorie über die Wechselwrkg. der Molekeln auf eine feste Wand gelingt es, eine Gleichung aufzustellen, die durch die Verss. vollständig bestätigt wird. Die Theorie besagt, daß eine Gasmolekel nach dem Auftreffen auf eine feste Wand in einer Richtung zurückfliegt, die unabhängig von der Richtung ist, in der sie sich der Wand nähert, und daß eine große Anzahl von Molekeln, wenn sie ein Flächenelement der Wand treffen, nach dem für die Ausstrahlung glühender fester Körper bekannten Cos.-Gesetz wieder ausgesendet werden. Die abgeleitete Gleichung lautet $Q = \frac{1}{\sqrt{\varrho}} \cdot \frac{p_1 - p_2}{W}$. Hier bedeutet Q die in der Zeiteinheit durchströmende Gasmenge, ϱ die D. bei einem Druck von 1 Dyne/qcm, $p_1 - p_2$ die Druckdifferenz u. W einen allein von den Dimensionen der Röhre abhängigen Widerstandsfaktor. Diese Gleichung wurde durch Verss. mit *Wasserstoff*, *Sauerstoff* u. *Kohlendioxyd* bestätigt. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung und der theoretischen Ableitung kann im Referat nicht eingegangen werden.

Die experimentelle Bestätigung der Theorie bewies ferner, daß die Gasgesetze bei sehr geringen Drucken ihre Gültigkeit behalten, und daß ein MC LEOD-Manometer die exakte Messung von sehr geringen Drucken gestattet. (Ann. der Physik [4] **28**. 75—130. 28/12. [29/10.] 1908. Kopenhagen. Univ.) SACKUR.

Karl Scheel und **Wilhelm Heuse**, *Über die Messung kleiner Drucke.* Für kleinste Drucke haben THIESEN u. LORD RAYLEIGH 1886 u. 1901 Meßinstrumente konstruiert, deren Genauigkeitsgrenzen bei $^1/_{1000}$—$^1/_{2000}$ mm liegen. Um die Zuverlässigkeit des MC LEODschen Manometers auch bei noch kleineren Drucken zu erweisen, konstruieren die Vff. einen noch empfindlicheren App. (vergl. S. 249). Bei diesem genügt es nicht, wie bei den oben erwähnten Instrumenten, den Ausgangsdruck auf einen unmerklichen Wert zu erniedrigen, sondern man muß den kleinen Residualdruck, den die Luftpumpe übrig läßt, zur Messung durch Kompression erhöhen oder ihn als Korrektur zuzählen. Auch bei jeder anderen Berechnungsart muß man die Beziehung zwischen p u. v bis zu den niedrigsten Drucken kennen.

Der *Apparat* der Vff. besteht aus einer dicken, vollständig verlöteten Metalldose, die im Zentrum eine Glasplatte hat. Die Dose ist durch eine dünne Kupfermembran von 0,03 mm Dicke in zwei Kammern geteilt; die Membran trägt in der Mitte eine kleine planparallele Glasplatte, der gegenüber sich eine zweite, ebensolche befindet, die von der Kupfermembran und dem Dosendeckel unabhängig u. vollkommen justierbar angebracht ist. Die Verschiebungen der Kupfermembran, die der Druckdifferenz in den beiden Kammern, bezw. den mit ihnen verbundenen Räumen proportional ist, wird durch *Fizeausche Interferenzen* (Heliumlinie D_3) gemessen. Der *Apparat* befindet sich in einer künstlichen Atmosphäre und ist wie ein hochempfindliches Galvanometer aufgehängt. Die beiden Kammern des App. sind mit denen eines RAYLEIGHschen Manometers und mit einem Volumenometer verbunden. Das schädliche Volumen des Volumenometers wird nach LORD RAYLEIGH indirekt bestimmt. Die Angaben des RAYLEIGHschen Manometers und des App. der Vff. sind einander bis auf etwa $^1/_2$% proportional; doch ändert sich die Empfindlichkeit des Instrumentes, namentlich infolge von Temperaturänderungen, fortwährend. (Etwa 4 Interferenzstreifen entsprechen 1 μ.) Das MARIOTTEsche Gesetz gilt auch für Drucke von 0,001—0,05 mm. Die Prodd. aus v u. der Zahl der Interferenzstreifen sind bis auf etwa 1 Promill konstant. Berücksichtigt man den Residualdruck und komprimiert ein Gasvolumen stufenweise, so erhält man auch für weit kleinere Drucke konstante Prodd. aus Volumen und Streifenzahl, so daß man annehmen kann, daß das *Mariottesche Gesetz bis etwa 0,0001 mm gilt.* Zum Schluß werden ein RAYLEIGHsches Manometer, das Membranmanometer und zwei *Mc Leodsche Manometer* miteinander verglichen: Danach ist das MC LEODsche Manometer, wenn es absolut trocken gehalten wird, auch noch unterhalb von 1 μ zuverlässig. Die Absolutgenauigkeit des Membranmanometers wird zu 10 $\mu\mu$ angegeben. Die Messungen am MC LEODschen Manometer, die sich auf die niedrigsten Drucke beziehen, involvieren eine Kompression der Luft im Verhältnis 1 : 100000. Das MARIOTTEsche Gesetz gilt also bei kleinen Drucken innerhalb eines außerordentlich großen Intervalls. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. 7. 1—15. 15/1. 1909. [11/11. 1908.] Charlottenburg. Phys.-Techn. Reichsanst.) W. A. ROTH-Greifswald.

G. Reboul, *Elektrocapillare Erscheinungen in Gasen bei niederen Drucken.* (Vgl. C. 1908. II. 1328.) Bei gewöhnlichem Druck treten an der Trennungsfläche zwischen Hg u. einem ionisierten Gas *elektrocapillare Erscheinungen*, analog den von LIPPMANN bei der Berührung von Hg u. angesäuertem W. beobachteten, auf. Diese Erscheinungen werden jetzt bei niederem Druck untersucht. Der Effekt ist der gleiche wie bei einem Capillarelektrometer, in dem das angesäuerte W. durch eine sehr schlecht leitende Fl. ersetzt ist. Quantitative Resultate sind schwer zu erhalten, da es sich um schwache Ladungen handelt, und die Adhäsion Hg/Glas mit hineinspielt. Die Erklärung der beobachteten Phänomene bietet die Annahme einer *elektrischen Doppelschicht* an der Berührungsfläche Metall/Gas.

Bei Erhöhung der angewandten Ladung (wobei die Capillarspitze durch eine

solche aus Quarz ersetzt wird) tritt eine plötzliche Bogenentladung ein, und das Niveau senkt sich jäh in der Spitze; die B. des Bogens entspricht also einer plötzlichen Erhöhung der Capillarkonstante. Dies läßt sich durch Verschwinden der Ladungen, welche die Doppelschicht bilden, erklären. Es lassen sich hieraus einige Schlüsse ziehen in bezug auf die Rolle, welche die Doppelschicht im Mechanismus der Entladung spielt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 221—23. 25/1.) BUGGE.

Ernst Dieckmann, *Über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der von einem Poulson-Lichtbogen ausgesandten kurzwelligen Schallstrahlen.* Aus den Resultaten der Arbeit sei hervorgehoben, daß die *Schallgeschwindigkeit* für den Bereich von $\lambda_a = 5$ bis $\lambda_a = 0{,}5$ mm konstant bleibt und *in Leuchtgas* bei $0^0 = 456 \cdot 10^2$ cm/sec. ist. Die kürzeste Schallwelle, die noch sicher gemessen werden konnte, hat in Leuchtgas die Länge von 0,589 mm, der in Luft die Wellenlänge von 0,43 mm entspricht; die dazu gehörende Schwingungszahl ist 780000. (Ann. der Physik [4] **27**. 1066 bis 1080. 15/12. [11/10.] 1908. Berlin. Physik. Inst. der Handelshochschule.) BUSCH.

Ed. Schloemann, *Wissenschaftliche Photographie.* Zusammenfassender Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiete. (Chem. Ztschr. **8**. 1—6. 1/1. 13—19. 15/1. Steglitz.) BLOCH.

J. Laub, *Über den Einfluß der molekularen Bewegung auf die Dispersionserscheinungen in Gasen.* Es wird theoretisch die Frage untersucht, ob u. welchen Einfluß die Molekularbewegung auf die Dispersion in Gasen ausübt. Durch eine mathematisch-physikalische Betrachtungsweise kommt der Vf. zu dem Schluß, daß der von der Molekularbewegung ausgeübte Einfluß proportional der absol. Temp. wächst, und daß er mit der D. des Gases zunimmt. Der Effekt ist um so größer, je weniger die Schwingungszahl der erregenden Welle von der Eigenschwingung der Elektronen entfernt ist. (Ann. der Physik [4] **28**. 131—41. 28/12. [17/10.] 1908.) SACKUR.

G. Urbain, *Über das Gesetz des Optimums der kathodischen Phosphorescenz binärer Systeme.* Der Vf. formuliert das Ergebnis seiner ausgedehnten Unterss. (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1335; C. **1908**. I. 604) folgendermaßen: Läßt man in einem *phosphorescierenden binären System* den Gehalt an Phosphorescenzerreger u. Verdünnungsmittel variieren, so zeigt sich 1., daß jeder Phosphorescenzbande ein Optimum zukommt, 2., daß die Optima der verschiedenen Banden nicht zusammenzufallen brauchen, obwohl sie immer verhältnismäßig geringen Mengen des anwesenden Verdünnungsmittels entsprechen. Ein analoges Gesetz scheint für die „letzten Strahlen" von GRAMONT (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1260—63; C. **1908**. II. 570) Geltung zu haben. — Das Verdienst der eigentlichen Entdeckung des Gesetzes vom Optimum der Phosphorescenzbanden gebührt LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Reine Körper geben keine merkbare Phosphorescenz, sondern diese ist stets erst möglich bei einem Gemisch von mindestens zwei Körpern. Phosphorescenzfärbung und -spektrum sind abhängig vom Verdünnungsgrad des „Erregers". (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 1472—74. 28/12. 1908.) BUGGE.

A. Dufour, *Über das magnetische Drehungsvermögen des Dampfes von Calciumfluorid und des Dampfes von Stickstoffperoxyd in der Nähe ihrer Absorptionsbanden.* (Vgl. S. 7.) Die Drehung des Dampfes von *Calciumfluorid* im Magnetfeld ist außerhalb u. in der Nähe der Dupletts aller Komponenten der Bande D″ ($\lambda = 6064{,}5$) positiv, im Inneren negativ. Unter den vorliegenden Versuchsbedingungen erreichte sie in der Mitte der Dupletts einen Wert von 40—50°. Für die Banden D und D′

(λ = 6037 u. λ = 6050,8) wurden entgegengesetzte u. etwas schwächere Drehungsvermögen gefunden. Die eigentümliche Form der Kurven für die magnetische Rotationsdispersion wird durch theoretische Überlegungen erklärt.

Die Linien λ = 5925,4 und 5856,9 im Spektrum des *Stickstoffperoxyds* zeigen in ihrer Nähe eine negative magnetische Rotation, die unter den speziellen Bedingungen des Vers. etwa 20° beträgt. Die in der Nähe dieser Linien liegenden, den Wellenlängen λ = 5854,9 und 5846,8 entsprechenden Linien weisen positives Drehungsvermögen von derselben Größenordnung auf. Selbst bei Anwendung starker Felder (16000, bezw. 26800 Einheiten) ist der Zeemaneffekt nur schwach, und die beobachteten Veränderungen sind etwa 15-mal so gering wie die von den Na-Linien unter denselben Bedingungen erhaltenen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 1471—72. 28/12. 1908.) BUGGE.

Jean Becquerel, *Über einige optische und magnetooptische Erscheinungen in den Krystallen bei niederen Temperaturen.* Der Vf. wendet sich gegen einige Resultate der Arbeiten von DU BOIS u. ELIAS (Ann. der Physik [4] **27**. 233—300; C. **1908**. II. 1847), die mit seinen letzten Unterss. (vgl. C. **1908**. I. 1600 u. früher) nicht im Einklang sind. Aus der einfachen Beobachtung des *Spektrums* folgt nichts gegen das von ihm aufgestellte Gesetz, nach welchem die Breite der Banden der Quadratwurzel der absoluten Temp. proportional ist, da die Intensität der Banden wechselt, u. ihre Breite, im Sinne des Vf. definiert, nicht mit der direkt wahrgenommenen übereinstimmt. Die Konstanz der Frequenzänderung ist, entgegen den Schlüssen von DU BOIS u. ELIAS, durch Vers., die sich auf Tempp. bis zu 14° (abs.) erstrecken, sicher erwiesen. — Die Veränderungen der Absorptionsbanden eines Krystalls sind dieselben, ob sich das Licht parallel oder senkrecht zu den Kraftlinien fortpflanzt; aber nur unter der Bedingung, daß Lichtschwingung und Krystall in beiden Fällen gleichartig orientiert sind. Die von den erwähnten Autoren beobachteten Differenzen in Fällen, die in Wirklichkeit identisch sind, müssen also auf falsche Orientierung zurückzuführen sein. Oder das verwendete Krystallblättchen bestand aus verschieden orientierten Teilen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 158—61. 18/1.) BUGGE.

F. Stumpf, *Beitrag zur Prüfung des Beerschen Absorptionsgesetzes.* Von theoretischer Seite ist wahrscheinlich gemacht worden, daß das BEERsche Absorptionsgesetz infolge von Wechselwrkgg. der Elektronen im Molekül nicht streng erfüllt ist. Der Vf. untersucht die Frage experimentell unter möglichst günstigen Bedingungen. Bei der Versuchsanordnung wird das Prod. aus Schichtdicke × Konzentration gleichgehalten, so daß bei strenger Gültigkeit des Gesetzes keine Verschiedenheit im Gesichtsfeld des Photometers auftreten sollte. Bei den definitiven Messungen wird W. nicht als Lösungsmittel verwendet, um jede Dissoziation auszuschließen. Auch die Versuchsreihen mit A. als Lösungsmittel (*Aminoazobenzol, Nitrodimethylanilin, Benzochinon u. o-Nitroanilin*) sind aus demselben Grund nicht ganz einwandfrei. Dagegen ist die Versuchsreihe, bei der *die Absorption von Aminoazobenzol in benzolischer Lösung* bestimmt wird, beweiskräftig. Als Lichtquellen dienen zwei gleiche Nernststifte; die wirksame Entfernung auf der Photometerbank beträgt ca. 4 m, der wahrscheinliche Fehler der Einstellung $^1/_3$—1 mm, das Verhältnis der Schichtdicken, bezw. Konzentrationen 1 : 1500 und 1 : 750. Die prozentuale Abweichung der Resultate vom BEERschen Gesetz beträgt nur einige Promille. Das BEERsche Gesetz gilt also innerhalb dieser Konzentrationsgrenzen und Beobachtungsfehler. (Physikal. Ztschr. **10**. 29—32. 1/1. 1909. [Okt. 1908.] Göttingen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

C. Schall, *Über Zersetzung von Tetrachlorkohlenstoffdampf im elektrischen Hochspannungslichtbogen.* Vf. beschreibt eine in erster Linie Demonstrationszwecken dienende Apparatur, die aus dem Original zu ersehen ist. Der Übergang der Elektrizität zwischen den Elektroden in CCl_4-Dampf erfolgt mit einem eigentümlichen hellbläulich-grünlichen Lichte, wobei sich die Glaskugel, in der sich die Elektroden befinden, mit Rußwolken füllt, die sich neben feinen weißen Kryställchen (in ganz geringer Menge) an den Glaswänden absetzen und zum Teil durch kondensierte Fl. in das mit der Glaskugel in Verb. stehende und mit sd. CCl_4 gefüllte Reagensrohr gespült werden; außerdem machte sich beim Austritt der Dämpfe an die Luft öfters schwache Nebelbildung bemerkbar; im Reagensrohr ist nach dem Öffnen überwiegend, zuweilen neben einem geringen, wohl durch nicht völligen Luftabschluß verursachten Geruch nach Phosgen der des Cl vorhanden. Bei einem Vers. mit ca. 100 g reinem Material konnte im Rückstand der fast völlig als CCl_4 überdest. Reaktionsflüssigkeit, nach dem Ausziehen mit h. verd. A., sicher nur *Perchlorbenzol* (Anschuß aus Ä.) neben wenig harzartigem Körper nachgewiesen werden; doch sprachen Anzeichen für das Vorhandensein eines weiteren krystallinischen Prod. (Perchloräthan?); jedenfalls schien die Verkohlung gegenüber dem Auftreten wohl charakterisierter Erzeugnisse zu überwiegen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21.** 385—87. Nov. 1908. Leipzig. Physik.-chem. Inst. der Univ.)
BUSCH.

C. Schall, *Zur Demonstration der Absorption farbloser Lösungen im Ultraviolett.* Daß Fll., Lsgg. und feste Körper, die unserem Auge etwa gleich durchsichtig erscheinen, die rasch schwingenden, kurzwelligen Strahlen in sehr verschiedenem Grade durchlassen, kann man bequem mit Hilfe des früher (Phot. Wochenbl. **33.** 321; C. **1907.** II. 1442) beschriebenen Reagenspapieres demonstrieren, das, solange es haltbar ist, bei Zimmerlicht so gut wie unverändert bleibt, dagegen von kurzwelligen Strahlen beeinflußt wird (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **77.** 262; C. **1908.** I. 1386). Man benutzt einen für Spektralbeobachtungen gebräuchlichen, durch Federn zusammengehaltenen Absorptionstrog, dessen Vorder- und Hinterseite aber statt aus den üblichen Glasplatten, aus gleich geformten und durchsichtigen von Quarz bestehen, u. der mit dem breiteren Rücken an ein mit p-Phenylendiamin + HNO_3 getränktes Blatt Kreidepapier angepreßt ist. Läßt man hierauf in ca. 4 cm Entfernung eine Quarz-Quecksilberbogenlampe nach HERAEUS einwirken, so erhält man je nach der Füllung des Troges ein charakteristisches Farbenbild, indem die kurzwelligen Strahlen nur da, wo sie auf Quarz, Luft oder z. B. A. treffen, genügend durchdringen und Farbe erzeugen. Dauernd lassen sich die Bilder nicht aufbewahren, da sie sich bald verfärben; völliges Lackieren mit Dammarharz-Benzollsg. scheint etwas dagegen zu schützen. — Auch mit KJ-Stärkepapier läßt sich eine anologe, aber weniger schöne Färbung erreichen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **21.** 389—90. Nov. 1908. Leipzig. Physik.-chem. Inst. der Univ.)
BUSCH.

Anorganische Chemie.

Franz Fischer und Kurt Bendixsohn, *Über die Ozonbildung an rotierenden Anoden.* FISCHER und MASSENEZ (Ztschr. f. anorg. Ch. **52.** 202 u. 229; C. **1907.** I. 607 u. 865) haben über die Darst. von kräftig ozonisiertem Sauerstoff an gutgekühlten Platinelektroden mit sehr begrenzter Oberfläche berichtet. Die geeignetste Konzentration der H_2SO_4 lag unter der bestleitenden von der $D.^{18}$ 1,223. Vff. haben nun untersucht, ob man die dabei verwendete Innenkühlung nicht dadurch umgehen kann, daß man die Elektrode mit stets neuem, kühlem Elektrolyten bespült, indem man diese rotieren läßt, was die einfachere Lösung darstellt, und ob man

durch weitere Verringerung der Elektrodenoberfläche bei ruhender Elektrode zu größeren Ausbeuten gelangen kann. Die Elektrodenachse mußte horizontal gelagert werden. Als Abdichtung diente ein Gummistopfen, in dessen Bohrung eine glatte, feuchtgehaltene Glasachse gut läuft und abdichtet. Damit der Stopfen nicht durch das Ozon zerstört wird, muß man ihn durch ein in das Elektrolytgefäß eingeschliffenes Glasrohr von der wirksamen Elektrode entfernt halten. Die Elektrodenachse aus einer Glasröhre war mit einem darüber geschobenen Messingrohr durch Schlauchdichtung verbunden; dieses lief in einem Messinggußlager, durch das der Strom zur Elektrode mit Hilfe von Quecksilber und Kupferdraht im Innern des Elektrodenrohres geführt wurde. Der bewährteste App. bestand aus dem Anodenraum und daran durch weiten Schliff seitlich ansetzbarem Kathodenraum von geringerer Größe, der durch Glaswolle getrennt war. Der Anodenraum besaß das Führungsrohr für die Elektrodenachse, ein eingeschliffenes Thermometer und ein capillares Ausflußrohr für das entwickelte Gas. Der Kathodenraum enthielt aufgewickelte Platinfolie als Kathode. Der App. faßte nur 120 ccm und stand in einem durch Leitungswasser kühlbaren Gefäß. Die Drahtelektroden hatten 2 durch Glasansätze parallel zur Achse gespannte Pt-Drähte von je 0,75 cm Länge und 0,4 mm Dicke, bezw. 0,55 cm und 0,2 mm oder 0,5 cm und 0,1 mm. Die Folienelektroden hatten Folien von 0,01 mm Stärke, also eben solche Strichbreite, und je 2 von 1,8 cm Länge waren an einer Walzenelektrode angebracht. Die Scheibenelektrode hatte einen kreisförmigen, an der Peripherie der Scheibe frei liegenden Platinstrich von 6,41 cm Länge. Eine andere Scheibenelektrode hatte einen dem Achsenansatz gegenüber liegenden Platinkreis von 0,85 cm Radius. Der Kreis war aber unterbrochen und hatte eine Gesamtlänge von 3,1 cm. Vgl. die Abbildungen im Original.

Versuche mit Drahtelektroden. Der Einfluß der Drehung macht sich dahin geltend, daß der absolute Wert der erreichten O_3-Konzentration im Falle des Maximums höher liegt als bei ruhender Elektrode. Bei Verss. mit geänderter S.-D. fanden sich zwei Maxima, die aber für verschiedene Elektrodenoberflächen an verschiedenen Stellen lagen. Mit einer Elektrode von 6,9 qmm Oberfläche fand sich ein Maximum von 9 % O_3 zur S. von 1,131 und von 9,67 % zur S. von 1,170 mit dazwischen liegender Abnahme unter 7,56 % O_3. Die Walzenelektrode lieferte als höchste eine O_3-Konzentration von 9,3 %. Die Scheibenelektrode ließ sich nur in einer S. von D. 1,495 polieren. Diese Maßnahme durfte aber nicht zu weit getrieben werden, weil sonst die O_3-Ausbeute wieder sank. Dies ist darauf zurückzuführen, daß das Pt abgefressen wird, und die vorstehenden Glasränder das Abstreifen der Gasblasen verhindern. Oberhalb der S. 1,3 sind größere O_3-Ausbeuten nicht zu erhoffen. Die Kurve, die den Einfluß der Stromdichte auf die O_3-Ausbeute wiedergibt, besitzt hier wie in allen anderen Verss. nur ein Maximum. Die Scheibenelektrode mit peripherischem Pt-Strich bewährte sich nicht, weil das Gas nicht leicht genug fortgeschleudert wurde. Mit der oben skizzierten zweiten Elektrode, bei der die Striche einseitig auf einer Scheibenfläche sämtlich gleich weit von der Kathode entfernt waren, konnten, nachdem die Elektrode 80 Minuten mit S. von 1,690 mit $i = 1$ Amp. poliert worden war, Ausbeuten von 14, mit konz. von 16 % erreicht werden. Wurde die Elektrode nochmals 2 Stdn. 40 Min. poliert, so erhielt man mit der halben Stromstärke das Maximum von ca. 15 %. Es wurde dann mit einer neuen, besser hergestellten Elektrode derselben Art eine Konzentration von 21,3 % erzielt. Es bestätigte sich dadurch, daß man die höchsten Ozonkonzentrationen erwarten darf, wenn ideal feine Platinstriche als Anode dienen.

Zweiter Vergleich zwischen Rotation und Ruhe. Da durch die Drahtelektrodenverss. die Frage nicht entschieden war, ob die Erhöhung der O_3-Konzentration der Umdrehung zuzuschreiben sei, so machten die Vff. mit der Scheiben-

elektrode Vergleichsvers. und stellten fest, daß bei den rotierenden Folienelektroden das Wesentliche nicht in der Rotation, sondern in den Folienstrichen liegt. Dies bestätigte sich auch an den Walzenelektroden. Dabei zeigte sich außerdem der große Einfluß der Lagerung der Platinstriche. (Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 13—39. 4/1. 1909. [25/10. 1908.] Berlin. I. Chem. Inst. d. Univ.) MEUSSER.

E. **Warburg** und G. **Leithäuser**, *7. Leistungsmessungen an Ozonröhren. 8. Über die Darstellung des Ozons aus Sauerstoff und atmosphärischer Luft durch Ozonröhren.* (Vgl. Ann. der Physik [4] **23**. 209; C. **1907**. I. 1173 u. frühere Arbb.) Die vorliegenden 2 Abhandlungen befassen sich mit der theoretischen und experimentellen Unters. der Abhängigkeit der Ozonausbeute bei der dunklen elektrischen Entladung von den Stromvariablen, den Dimensionen der Ozonröhren, der Beschaffenheit der Elektroden etc. Auf die Einzelheiten der benutzten Methoden u. der Ergebnisse kann im Referat nicht eingegangen werden. Hervorzuheben ist, daß bei gegebener Spannung kleinere Ozonröhren bei größerer Frequenz ebensoviel Ozon liefern, wie größere Röhren bei kleinerer Frequenz. Metallapparate sind den Glasapparaten entschieden vorzuziehen. Wahrscheinlich übt nur der leuchtende Teil der Entladung eine merkliche ozonisierende Wrkg. aus. (Ann. der Physik [4] **28**. 1—16. 17—36. 28/12. [6/11.] 1908. Charlottenburg. Physik. Techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

R. **Nasini** und M. G. **Levi**, *Über die Ozonisierung der Luft durch die Wirkung der Radiumsalze und Emanation.* (Gaz. chim. ital. **38**. II. 615—18. — C. **1908**. II. 1090.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. **Rubens** und E. **Ladenburg**, *Über die Dispersion des Wassers im ultraroten Spektrum.* Bei den früheren Messungen des Reflexionsvermögens von W. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 274; C. **1908**. I. 1362) hat die Absorption des Wasserdampfes keine merklichen Fehler verursacht, wie sie z. B. bei dem A. vorlagen (vgl. S. 635). Die Absorption des W. für lange Wellen läßt sich direkt nur bei sehr geringen Dicken untersuchen. Die Vff. arbeiten mit Seifenlamellen von 2—3 μ Dicke, die sich bei der gewählten Versuchsanordnung lange konstant erhalten. Das Absorptionsmaximum bei 3,06 μ ist fast doppelt so stark wie das bei 6,08 μ, während frühere Messungen von ASCHKINASS mit dickeren Wasserschichten beide Maxima etwa gleich hatten erscheinen lassen. Zwei weitere Maxima bei 7,0 und 9,5 μ scheinen dem Glycerin zuzugehören. Die Extinktionskoeffizienten, der Brechungskoeffizient und das Reflexionsvermögen des W. wird für Wellen zwischen 1 u. 18 μ tabelliert. Auch eine Formel ohne den Extinktionskoeffizienten würde an den meisten Stellen des Spektrums ebenfalls ziemlich richtige Werte für den Brechungsexponenten liefern. Den kleinsten Wert für den Brechungsexponenten (1,150) besitzt W. bei 11 μ, den größten (1,505) bei 18 μ. Der Zusammenhang zwischen Reflexion, Absorption und Dispersion ergibt sich deutlich aus den Diagrammen. (Ber. Dtsch. Physik. Ges. **7**. 16—27. 15/1. 1909. [4/12. 1908.*] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. **Binz**, *Zur Konstitution des Hydrosulfits.* (6. Mitteilung. 5. vgl. BINZ, ISAAC, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3381; C. **1908**. II. 1807.) Gegen die Formeln $NaO_2S \cdot SO_2Na$ oder $NaO_2S \cdot SONa$ und für eine Formel $NaSO \cdot O \cdot SO_2Na$ für das *Natriumhydrosulfit* spricht sein Verhalten zu Natriumpolysulfid. Beim Übergießen mit Polysulfidlsg. entwickelt sich ohne Wärmezufuhr SO_2 und H_2S so stürmisch und reichlich (Vorlesungsvers., Na_2S ist ohne Wrkg. auf Hydrosulfit), daß weniger die Annahme einer Schwefelkette als die eines Brückensauerstoffs zur Erklärung dieser plötzlichen Acidität geeignet erscheint. — Aus Formaldehydbisulfit u. Basen ent-

stehen Körper, die mit KCN Nitrile geben nach $R \cdot NH \cdot CH_2 \cdot O \cdot SO_2Na + KCN$. Die analoge Rk. tritt mit den entsprechenden Derivaten des Rongalits nicht ein. Bei ihnen ist also die Sauerstoffbrücke von großer Festigkeit. Rongalit und salzsaures Dimethylanilin geben schon in der Kälte Tetramethyldiaminobenzylphenylsulfon, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Ganz von selbst zieht also der Sulfoxylschwefel den $\cdot CH_2 \cdot O \cdot$-Komplex zu sich herüber u. verwandelt ihn in $\cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot$ (aus der gleichen chemischen Anziehungskraft lassen sich auch die von FROMM, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3418; C. **1908**. II. 1808, beschriebenen Fälle von Sulfonbildung auf dem Rongalitgebiet erklären). Aus diesen beiden Punkten u. dem Nachweis des Brückensauerstoffs im Rongalit (REINKING, DEHNEL u. LABHARDT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1069; C. **1905**. I. 988) ergibt sich, daß im Rongalit und seinen Derivaten (entgegen der bei anderen Substanzen mit Sauerstoffbrücke beobachteten Neigung des Moleküls zum Zerfall) eine Festigung der Brücke durch den Sulfoxylschwefel eintritt, so daß Zerfall durch KCN erst eintritt, wenn der Sulfoxylschwefel in Sulfitschwefel übergegangen ist. Aus dem sofortigen Zerfall des Hydrosulfits bei der Oxydation des Sulfoxylschwefels, ferner aus der Leichtigkeit der Sulfonbildung beim Behandeln von Hydrosulfit mit Dimethylsulfat läßt sich dann der Schluß ziehen, daß auch im Hydrosulfit wie im Rongalit eine Sauerstoffbrücke vorhanden ist. Die Beständigkeit der Gruppe $\cdot CH_2 \cdot O \cdot SO \cdot$ im Rongalit, der Gruppe $\cdot SO_2 \cdot O \cdot SO \cdot$ im Hydrosulfit und die Neigung beider Gruppen zur B. von Sulfonen erscheinen danach als Funktionen des ungesättigten Zustandes des Sulfoxylschwefels, bei welchen die alte Schreibweise von Strukturformeln unzulänglich ist. — Daß *Rongalit* durch W. doch etwas zerfällt, kann man zeigen, wenn man seine wss. Lsg. mit KCN versetzt und Indigcarmin zusetzt; es tritt rasche Reduktion ein, die von KCN allein u. von Rongalit allein viel langsamer bewirkt wird. Oder man erhält mit Indigo eine Küpe, wie sie weder KCN noch Rongalit hervorrufen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 381—84. 6/2. [13/1.*] Chem. Inst. d. Handelshochschule Berlin.) BLOCH.

D. M. Lichty, *Über absolute Schwefelsäure. Ihre Darstellung aus Schwefelsäureanhydrid und Wasser; ihre spezifische elektrische Leitfähigkeit und die von verdünnterer Säure.* Der Vf. hat absolute Schwefelsäure dargestellt durch Mischen von reinem W. und reinem Schwefelsäureanhydrid in stöchiometrischen Verhältnissen. Er beschreibt zuerst ausführlich den *Apparat zur Darst. von reinem Schwefelsäureanhydrid* und zur Überführung des reinen SO_3 in das Wägegefäß, wobei die Absorption von Feuchtigkeit vermieden wurde. Das asbestähnliche, polymere SO_3 wurde aus einer Glasstopfenflasche durch einen Glasaufsatz destilliert, der durch Asbest mit dem Flaschenhals lose verbunden war. Über dem Asbest schloß eine dicke Schicht Siegellack luftdicht ab. Der Glasaufsatz war verschmolzen mit dem Kondensrohr eines Fraktionierkolbens. Bei einem Druck von 30 mm wurde der Kolbenhals abgeschmolzen, und es konnte SO_3 auf dem allmählich höher erhitzten Wasserbad aus der Flasche in den Kolben übergetrieben werden ohne Explosionsgefahr bei vorsichtiger Abmessung von Erwärmung und Kühlung. Es konnten so 600—700 g SO_3 in etwa 8 Stdn. überdestilliert werden. Zur Überführung in das Wägegefäß wurde der Kolben am Hals geöffnet, das mit der Glasflasche in Verb. stehende Kondensrohr des Destillierkolbens wurde abgeschmolzen u. angeschmolzen an ein System aus zwei durch W. auf 10—15° gekühlten im rechten Winkel zu einander stehenden Fläschchen, von denen das obere größere gefüllt worden war mit 10 g reinem P_2O_5 u. ein Ansatzröhrchen trug mit mehreren Verengungen zum leichten Abschmelzen. Das kleinere Fläschchen war das Wägefläschchen, in welches nach Zuschmelzen des Kolbenhalses, Evakuieren auf 30 mm und Zuschmelzen

des Ansatzröhrchens 150—180 g SO_3 überdestilliert wurden (Verhütung von Kondensation im oberen Röhrchen durch Erwärmen). Dann wurde trockene Luft durch das Ansatzröhrchen eingelassen, der Destillierkolben abgeschmolzen, das Fläschchensystem auf 30 mm evakuiert und abgeschmolzen. Bezüglich der weiteren Überführung in das Wägegefäß und der Anordnungen bezüglich der Mischung mit W. muß auf das Original verwiesen werden.

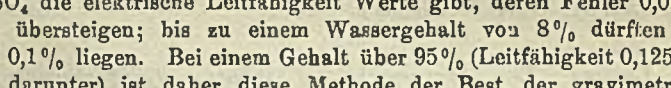
Die spezifische Leitfähigkeit der *absoluten Schwefelsäure*, die nur Spuren von Phosphorsäure u. von Glasstaub enthielt, wurde bei 25° zu 0,01043 reziproken Ohm gefunden. Bei Zusatz von 0,01% W. stieg sie auf 0,01071, beim Überschuß von 0,02% SO_3 auf 0,0105. Das Leitfähigkeitsminimum betrug 0,01041 reziproke Ohm. (Die bei der Zers. von wasserfreier Oxalsäure durch konz. H_2SO_4, Journ. of Physical Chem. **11**. 225; C. **1907**. II. 293, verwendete S. war daher 100%ig.) Danach ist zu schließen, daß entgegen KNIETSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 4107; C. **1902**. I. 282) u. KOHLRAUSCH (Ann. der Physik [4] **17**. 69) das Leitfähigkeitsminimum von konz. H_2SO_4 u. die spezifische Leitfähigkeit der absol. S. zusammenfallen. — Der Zusatz von 96%ig. H_2SO_4 oder auch von rauchender H_2SO_4 zur absol. S. erniedrigt den Gefrierpunkt. Danach ist das Gefrierpunktsmaximum der konz. H_2SO_4 (10,43 bis 10,45°) auch der Gefrierpunkt der absoluten S. und sowohl das Leitfähigkeitsminimum als das Gefrierpunktsmaximum fallen auf die absolute Säure (vgl. dazu HANTZSCH, Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 258; C. **1908**. I. 1240 u. S. 419, sowie ODDO, SCANDOLA, Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 245; C. **1908**. II. 278; HANTZSCHs Leitfähigkeitswerte sind niedriger als die des Vfs.). Man kann also die Darst. von absoluter Schwefelsäure auf das Minimum der spezifischen Leitfähigkeit oder auf das Gefrierpunktsmaximum gründen.

Für *verd.* H_2SO_4 (dargestellt durch Zusatz von W. zu H_2SO_4 vom Leitfähigkeitsminimum) ergeben sich nachstehende Werte:

0,01% H_2O	0,01067	0,15% H_2O	0,01998	1,50% H_2O	0,07939
0,02 „ „	0,01085	0,20 „ „	0,02396	2,00 „ „	0,09079
0,03 „ „	0,01134	0,30 „ „	0,03109	3,00 „ „	0,1068
0,04 „ „	0,01167	0,40 „ „	0,03768	4,00 „ „	0,1178
0,05 „ „	0,01211	0,50 „ „	0,04301	6,00 „ „	0,1292
0,07 „ „	0,01350	0,70 „ „	0,05290	8,00 „ „	0,1329
0,10 „ „	0,01566	1,00 „ „	0,06434	10,00 „ „	0,1299

Aus diesen Werten ergibt sich, daß für die Analyse von 95%ig. oder höher konz. H_2SO_4 die elektrische Leitfähigkeit Werte gibt, deren Fehler 0,01% nie beträchtlich übersteigen; bis zu einem Wassergehalt von 8% dürften die Fehler innerhalb 0,1% liegen. Bei einem Gehalt über 95% (Leitfähigkeit 0,1250 reziproke Ohm und darunter) ist daher diese Methode der Best. der gravimetrischen oder volumetrischen überlegen. Die Leitfähigkeit der H_2SO_4 scheint durch Zusatz von Salz weniger beeinträchtigt zu werden als durch den gleichen Prozentsatz von W. Die maximale Leitfähigkeit scheint bei 92% zu liegen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1834—46. Dez. [15/9.] 1908. Univ. of Michigan. Ann Arbor.) BLOCH.

C. Manuelli und **G. Lazzarini**, *Elektrolyse der Lösungen von seleniger Säure.* Selenige Säure gibt bei der Elektrolyse nach den Gleichungen:



$$\text{a) } H_2SeO_3 + 2H_2 = 3H_2O + Se \text{ und:}$$
$$\text{b) } 2H_2SeO_3 + 2O = 2H_2SeO_4$$

an der Kathode Se und an der Anode Selensäure und zwar für jede Ampèrestunde theoretisch 0,7388 Se an der Kathode und an der Anode 1,4776 g Se, bezw. ist an der Anode eine dieser Selenmenge entsprechende Menge selenige S. zu oxydieren.

Die folgende Tabelle enthält die Ergebnisse der 18 von den Vff. ausgeführten Verss.:

	Se in Form von H_2SeO_3 g in 100 ccm	Se in Form von H_2SeO_4 g in 100 ccm	Temp.	Volt	Ampère pro qdm Anode	Ampère pro qdm Kathode	Ampèrestunde	Se oxydiert pro Ampèrestunde	Se reduziert pro Ampèrestunde	Stromausbeute an Oxydation	Stromausbeute an Reduktion
1.	0,99	0,49	22—24°	5 —3,5	0,83	0,83	3,34	0,14 g	0,60 g	10 %	81 %
2.	1,90	1,13	25°	7 —5	0,15	320	1,12	1,00 „	0,46 „	94 „	63 „
4.	0,62	2,20	26°	5 —4	0,16	320	1,61	0,56 „	0,13 „	38 „	19 „
6.	0,09	2,79	25°	4,5—3,9	0,18	320	1,43	0,26 „	0,045 „	18 „	7 „
3.	2,51	0,24	22°	7 —5	320	0,15	1,12	0,21 „	0,70 „	14 „	94 „
5.	1,21	0,34	26°	5 —4	320	0,16	1,61	0,05 „	0,66 „	3,5 „	89 „
7.	0,36	0,43	25°	4,5—3,9	320	0,18	1,43	0,04 „	0,36 „	3 „	50 „
8.	5,54	0,69	27°	6	0,15	320	1,10	0,63 „	0,67 „	91 „	45 „
9.	4,36	1,39	27°	6	0,16	320	1,68	0,35 „	0,34 „	48 „	23 „
10.	3,13	2,08	26°	6	0,16	320	1,63	0,35 „	0,34 „	48 „	23 „
11.	0,015	4,95	25—27°	5	0,19	320	6,66	0,21 „	0,08 „	29 „	5,5 „
12.	6,08	0,15	18°	5	320	0,15	1,02	0,15 „	0,67 „	20 „	45 „
13.	4,55	0,42	19°	5	320	0,16	1,60	0,14 „	0,68 „	19 „	45 „
14.	2,79	0,68	19°	5	320	0,18	1,58	0,11 „	0,69 „	14 „	46 „
15.	3,03	0,34	54—58°	—	0,15	320	0,42	0,80 „	0,11 „	55 „	18 „
16.	2,06	0,18	54—58°	5 —3	320	0,15	1,63	0,11 „	0,72 „	7 „	98 „
17.	0,02	6,47	20°	3	0,15	319	12,88	—	0,0008 „	—	0,16 „
18.	0,02	6,45	20°	3	319	0,15	12,88	—	0,00054 „	—	1,1 „

Nach den Verss. 2—7 nimmt mit der Abnahme der Konzentration der Lsg. an seleniger S. und mit der Zunahme der Konzentration an Selensäure die Stromausbeute sowohl für die Oxydation wie für die Reduktion ab. Bei den Verss. 2, 4 und 6, in denen die Anode eine große Oberfläche hat, ist die Ausbeute an Oxydationsprod. bedeutend höher als z. B. bei den Verss. 3, 5 und 7 mit Kathoden mit großer Oberfläche, bei denen die Ausbeute an Reduktionsprod. vermehrt ist. Alle Verss. bestätigen den Einfluß der Selensäure, die die Ausbeute an Reduktions- wie Oxydationsprod. vermindert. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 50—69. 16/1. 1909. [1908.] Rom. Chem. Lab. des Gesundheitsamts.) ROTH-Cöthen.

Victor Lenher, *Das Atomgewicht des Tellurs. Tellurkaliumdoppelbromid*, K_2TeBr_6, kann leicht sehr rein erhalten werden und ist eines der am besten krystallisierenden Derivate des Tellurs. Erhitzt man dieses Salz im Cl-Strom, so wird es in KCl, $TeCl_4$ u. Br übergeführt. Die letzteren beiden Substanzen sind flüchtig und können abgetrieben werden, und die letzte Spur Te kann aus dem KCl durch Erhitzen im HCl-Strome als $TeO_2 \cdot 2HCl$ entfernt werden. Es ist deshalb möglich, das *Atomgewicht des Tellurs* aus den Werten für Br, Cl u. K zu ermitteln und die Möglichkeit eines Fehlers bei der Wägung von Te auszuschalten, da Te, wenn es aus einer Lsg. gefällt u. getrocknet wird, O enthalten kann. Auch die Darst. von AgBr durch doppelte Zers. mit dem Salze K_2TeBr_6 ist nicht erforderlich. Diese Rk. ist deshalb möglichst zu vermeiden, weil aus telluriger S., die sich beim Auflösen des Salzes in W. bildet, unl. Silbertellurit entstehen und das gefällte AgBr verunreinigen kann. Bei der angegebenen, auf der Wägung von K_2TeBr_6 und der folgenden Wägung von KCl beruhenden Methode zur Best. des Atomgewichts

kommt auch das Verhältnis zwischen Te u. O nicht in Betracht. Für die Unterss. wurden verwandt: Tellur aus Siebenbürgener Golderzen, Tellur aus Kupfererzen der Baltimore Copper Smelting and Rolling Co. und Tellur aus Golderzen von Colorado. Das aus diesen Erzen gewonnene Telluroxyd wurde in HBr gelöst und die Lsg. mit der äquimol. Menge KBr versetzt. Das hellrote, wasserfreie Salz wurde wiederholt aus etwas HBr enthaltendem W. umkrystallisiert. Um die letzten Spuren HBr u. W. zu entfernen, wurde das Salz 8 Monate lang im Vakuum über Natronkalk stehen gelassen und war dann konstant. Das Salz wurde in der oben angegebenen Weise unter Anwendung der bei Atomgewichtsbestst. üblichen Vorsichtsmaßregeln in KCl übergeführt. Der Berechnung wurden die Werte Br = 79,96, Cl = 35,45, K = 39,11 (1.), sowie die revidierten Werte der Atomgewichtstabelle für 1909 Br = 79,92, Cl = 35,46 und K = 39,095 (2.) zugrunde gelegt. 5 Bestst. am Siebenbürgener Tellur ergaben im Mittel 127,32 (1.) bezw. 127,54 (2.) (Max. 127,33 bezw. 127,56, Min. 127,29 bezw. 127,51), 4 Bestst. am Tellur aus Kupfererzen Mittel 127,33 bezw. 127,55 (Max. 127,34 bezw. 127,56, Min. 127,31 bezw. 127,54, 7 Bestst. am Tellur aus Colorado Mittel 127,33 bezw. 127,55 (Max. 127,41 bezw. 127,64, Min. 127,31 bezw. 127,54). Sämtliche 16 Bestst. ergaben als Mittel 127,33 bezw. 127,55. Vf. nimmt an, daß der auf Grund der Atomgewichte für 1909 sich ergebende Mittelwert **127,55** dem wirklichen Werte sehr nahe kommt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 20—24. Jan. MADISON, Univ. of Wisconsin.) ALEXANDER.

Victor Lenher und **P. D. Potter**, *Die Reaktion zwischen geschmolzenem Kaliumnitrat und Tellurdioxyd.* Die *Umwandlung von Tellurdioxyd in Tellursäure durch Schmelzen mit KNO_3* verläuft in zwei Stadien. Zuerst wird das weiße Dioxyd in eine gelbe oder braune Substanz umgewandelt, die ungelöst in der geschmolzenen M. schwimmt, und dann löst sich diese braune Substanz in der Schmelze und wird vollkommen in Alkalitellurat umgewandelt. BERZELIUS (POGG. Ann. **28**. 400; **32**. 584) und neuerdings BAKER und BENNET (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1849; C. **1908**. II. 207) sehen diese braune Substanz als Tetratellurat an. Vff. haben die B. dieser Substanz bei der Darst. von Tellursäure wiederholt beobachtet. Bei der Prüfung u. Mk. im polarisierten Lichte erscheint sie homogen. Sie entsteht, wenn man KNO_3 auf 390—400°, die Temp., bei welcher das geschmolzene Salz O entwickelt, erhitzt und fein gepulvertes TeO_2 in kleinen Mengen hinzufügt. Das Dioxyd wird zuerst gelb, dann braun und schließlich rotbraun, ohne sich zu lösen. Während dieser Farbänderungen findet beträchtliches Aufbrausen u. Entw. von Stickoxyden statt. Läßt man nun die Schmelze abkühlen, so kann aus der Schmelze die gelbbraune Substanz isoliert werden, bei fortgesetztem Erhitzen dagegen wird sie von dem geschmolzenen Nitrat weiter oxydiert und in n. Tellurat umgewandelt. Die braune Substanz scheint demnach ein Zwischenprod. zwischen TeO_2 u. Kaliumtellurat zu sein. Nach den Verss. der Vff. ist ihre Zus. weitgehend von der Erhitzungsdauer abhängig. Die erste Einw. besteht in der Oxydation eines Teiles des TeO_2 zu Kaliumtellurat. Das zuerst gebildete Kaliumtellurat vereinigt sich sofort mit großen Mengen von TeO_2 unter B. der braunen unl. Substanzen, die bei fortgesetztem Erhitzen mit überschüssigem Nitrat allmählich wieder TeO_2 abgeben, bis schließlich eine klare Schmelze entstanden und Te vollkommen in Tellurat umgewandelt ist. Die B. dieser Zwischenprodd. findet auch statt, wenn an Stelle des K-Salzes Natriumnitrat verwendet wird. Die dann entstehenden Prodd. haben dieselbe Zus. und dieselben Eigenschaften. Das gleiche ist auch beim Schmelzen mit Chloraten der Fall. Synthetische Verss. mit reinem Kaliumtellurat und TeO_2 bestätigten die Ansicht, daß die Verbb. aus Kaliumtellurat und TeO_2 bestehende Zwischenprodd. sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 24—26. Januar. Univ. of Wisconsin. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Joel H. Hildebrand und **Ben Leon Glascock**, *Die Farbe der Jodlösungen.* Die Unterss. früherer Autoren haben es wahrscheinlich gemacht, daß der Unterschied der Färbung bei violetten und braunen *Jodlsgg.* darauf beruht, daß die braunen Lsgg. eine Verb. zwischen Lösungsmittel und Jod enthalten. Ein strikter Beweis für die Existenz einer solchen Verb. ist aber noch nicht erbracht worden. Vff. haben diesen Beweis auf die folgende Weise geführt. Bestimmt man den E. eines „inaktiven" (violette Lsg. gebenden) Lösungsmittels, das eine kleine Menge eines „aktiven" (braune Lsg. gebenden) Lösungsmittels enthält, so muß die durch eine kleine Menge Jod hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung geringer sein, als die normale, da wenigstens eine teilweise Verb. des Jods mit dem aktiven Lösungsmittel eintreten muß. Wird dagegen an Stelle des aktiven Lösungsmittels eine kleine Menge eines zweiten inaktiven Lösungsmittels verwendet, so muß das zugesetzte Jod die normale molekulare Erniedrigung bewirken. Bei den Verss. wurde Bromoform als inaktives Lösungsmittel verwendet. Beim Zusatz kleiner Mengen der inaktiven Lösungsmittel $C_2H_4Br_2$, CS_2, $C_6H_5CHCl_2$, CCl_4 zum Bromoform war die durch eine kleine Menge Jod bewirkte molekulare Gefrierpunktserniedrigung innerhalb der Fehlergrenzen dieselbe, wie im reinen Bromoform. Wurden dagegen kleine Mengen der aktiven Lösungsmittel C_2H_5OH, $C_6H_5CH_2OH$ oder $C_6H_5NO_2$ zugesetzt, so war die molekulare Gefrierpunktserniedrigung der Voraussicht entsprechend, geringer. Zu entsprechenden Ergebnissen führten Verss. mit Äthylenbromid als inaktivem Lösungsmittel.

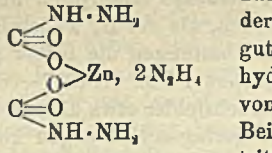
Vff. haben sodann die Gleichgewichtskonstanten für verschiedene Lösungsmittel bestimmt. In allen untersuchten Fällen vereinigt sich ein Mol. des Lösungsmittels mit einem Mol. Jod. Bestimmt wurden: $C_2H_5OH + J_2 \rightleftharpoons C_2H_5OH \cdot J_2$ in CCl_4 und in CS_2; $CH_3CO_2C_2H_5 + J_2 \rightleftharpoons CH_3CO_2C_2H_5 \cdot J_2$ in CS_2 und in CCl_4; $C_6H_5NO_2 + J_2 \rightleftharpoons C_6H_5NO_2 \cdot J_2$ in CCl_4 und $^1/_2(CH_3CO_2H)_2 + J_2 \rightleftharpoons CH_3CO_2H \cdot J_2$ in CS_2.

Die Verbindungswärme von Jod und Essigester wurde zu 3060 cal. berechnet. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 26—31. Januar. Philadelphia. Univ. of Pennsylvania.) ALEXANDER.

Theodore W. Richards, **Paul Köthner** und **Erich Tiede**, *Weitere Untersuchungen über die Atomgewichte des Stickstoffs und des Silbers.* Vff. berichten über eine Reihe von *Analysen des Ammoniumchlorids.* Diese Analysen übertreffen alle früheren Bestst. in bezug auf Reinheit des Materials, durch die Wahl der Bedingungen für die Sublimation des Salzes und in der Genauigkeit der Ausführung. Die Art der Darst. des Ammoniumsalzes macht die Ggw. von Aminen sehr unwahrscheinlich. Die Sublimation wurde zuerst in einem Strome von NH_3 ausgeführt. Dieselbe Substanz wurde dann nochmals im Vakuum sublimiert. Im übrigen wurden dieselben Vorsichtsmaßregeln getroffen wie bei den letzten Unterss. an der HARVARD Univ. Die Löslichkeit von AgCl wurde in Betracht gezogen. Betreffs der Einzelheiten in der Ausführung der Bestst. u. der Apparatur sei auf das Original und dessen Abbildungen verwiesen. Neun Bestst. ergaben für das Verhältnis $AgCl : NH_4Cl$ im Mittel 100 : 37,3217 (Max. 37,3243, Min. 37,3198). Nimmt man O als 16,000 und H als 1,0076 an, so führt dieses Verhältnis zu den folgenden drei Werten: **Ag = 107,881**, **Cl = 35,457** und **N = 14,008**. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 6—20; Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 320—37. Jan. 1909. [1907 u. 1908.] Univ. Berlin. I. Chem. Inst.) ALEXANDER.

E. Ebler und **E. Schott**, *Über die Einwirkung von Zink auf Hydrazinhydrat.* Während Zink und Hydrazinhydrat bei sorgfältigem Abschluß von Luft nicht aufeinander einwirken, findet bei Luftzutritt unter Wasserstoffentw. jedoch ohne

Stickstoffentw., d. h. ohne Oxydation von Hydrazin Rk. statt. Es zeigte sich denn auch, daß nicht der Sauerstoff, sondern die *Kohlensäure* der Luft an der Rk. teilnimmt. Es entsteht ein weißes, gut krystallisierendes Salz, das nach der Analyse das Dihydrazinat des neutralen, *hydrazinmonocarbonsauren* Zinks von nebenstehender Formel ist. Das Salz ist ll. in W. Beim Kochen der Lsg. unter Zusatz von Erdalkalichloriden tritt hydrolytische Spaltung u. Abscheidung von Erdalkalicarbonat ein. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 72—74. 9/1. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.



N. Parravano und **G. Calcagni**, *Die Polyphosphate.* (Gaz. chim. ital. **38**. II. 525—34. — C. **1908**. II. 668.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Sieverts und **Joh. Hagenacker**, *Über die Absorption des Wasserstoffs durch metallisches Nickel.* Veranlaßt durch die großen Abweichungen zwischen den Resultaten von MAYER u. ALTMAYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3062; C. **1908**. II. 1238) u. denjenigen von SIEVERTS u. P. BECKMANN (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 129; C. **1907**. II. 1769) haben Vff. die Frage nochmals eingehend experimentell geprüft. Es wurde genau nach den Angaben von MAYER, ALTMAYER gearbeitet, und zwar zunächst mit dem früher benutzten Ni (KAHLBAUM, aus Oxyd reduziert). Mit wenigen Abänderungen verwendete man die l. c. beschriebene Apparatur. Zuerst wurde für jede Versuchstemp. festgestellt, wieviel N_2 das Reaktionsgefäß bei Atmosphärendruck aufzunehmen vermochte, so daß sich für jeden anderen Druck die vorhandene Gasmenge berechnen ließ. Unter der Voraussetzung, daß N_2 von Ni nicht absorbiert wird, gelten dann die für N_2 gemessenen und berechneten Werte für jedes andere Gas; findet man also für H_2 größere Zahlen, so ergibt die Differenz zwischen den Werten für H_2 und N_2 die Menge des absorbierten Gases. Sämtliche Versuchsergebnisse sind tabellarisch geordnet; der H_2 wurde elektrolytisch aus verd. H_2SO_4 entwickelt.

Der Verlauf der H_2-Verss. war folgender. Man gab ca. 2,8 g Ni in den Quarzkolben, evakuierte, erhitzte auf 470°, ließ H_2 ein und schloß den Kolben ab. Nach 4 Stdn. hatte das Volumen sich vermindert, desgleichen nach 18 weiteren Stdn., blieb aber von da ab 24 Stdn. lang konstant. Bei der Kontrolle ergab sich ein Gesamtverlust von 4,1 ccm, die zur Reduktion von NiO verbraucht waren (in der Verbindungscapillare zwischen Kolben u. Meßbürette befanden sich Wassertröpfchen). Während eines zweiten, hieran anschließenden Vers. änderte sich der Stand der Quecksilbers in der Bürette (52 Stdn.) nur um 0,34 ccm (Absorption bei 377°: 0,06 ccm, bei 580°: 0,09 ccm). — Mit Rücksicht darauf, daß möglicherweise die Reduktionstemp. von Einfluß auf die Eigenschaften des Ni ist, wurde bei einer neuen Versuchsreihe bezüglich der Gewinnung des Metalles genau nach der Vorschrift von MAYER und ALTMAYER verfahren; man glühte kobaltfreies $Ni(NO_3)_2$ u. reduzierte das gebildete Oxyd bei 480—500° mit elektrolytischem H_2, bis ein vorgelegtes $CaCl_2$-Rohr in 30 Min. keine Gewichtszunahme mehr zeigte. Als das Ni (ca. 2,8 g) hierauf 2 Stdn. in H_2 auf 300—520° erhitzt wurde, verschwanden reichlich 4 ccm (Reduktion); nach 66 Stdn. hatte eine neue H_2-Füllung noch um ca. 1,3 ccm abgenommen; als Absorption ergibt sich bei 377°: 0,11 ccm, bei 580°: 0,13 ccm. Bei einem weiteren Vers. fand man (23 Stdn., 550°) eine Absorption von 0,10 ccm.

Aus den Verss. geht hervor, daß es sehr schwer ist, NiO durch H_2 vollständig zu reduzieren, wenn die Temp. nicht höher als 600° gesteigert wird. — Für eine andere Versuchsreihe benutzten Vff. statt des Quarzkolbens ein Hartglasgefäß (wie MAYER, ALTMAYER). Zur Best. etwaiger Diffusion erhitzte man das mit H_2 ge-

füllte Gefäß 43 Stdn. auf 470—580°, wobei ein Verlust von nur 0,2 ccm stattfand. Bei dem mit ca. 2,8 g Ni angestellten Vers. fand eine meßbare Absorption nicht statt; gleichfalls konnte keine Absorption beobachtet werden, als der H_2 absichtlich mit ca. 6% N_2 verunreinigt worden war. Diese Verss. bestätigen die früher gewonnenen Resultate; nach SIEVERTS, BECKMANN absorbiert 1 Vol. Ni (377—580°) 0,25—0,5 Vol. H_2, 2,8 g Ni also ca. 0,15 ccm; da der Versuchsfehler etwa die gleiche Größe besitzt, ist eine sicher meßbare Absorption bei so geringen Ni-Mengen überhaupt nicht zu erwarten. — Die Tatsache, daß NiO bei 500° nicht vollständig reduziert wird, kann nicht von Einfluß sein, weil die Reduktion bei einer bestimmten Temp. nach einiger Zeit praktisch zum Stillstand kommt. Erhitzt man 27 g Ni (KAHLBAUM) bei 580° so lange in H_2-Atmosphäre bis keine Absorption mehr stattfindet, und steigert alsdann die Temp. auf 1044°, so zeigt sich, daß wiederum 7,6 ccm aufgenommen wurden. Bei 1000° absorbiertes Gas wird beim Erkalten wieder abgegeben.

Eine Nachprüfung der früheren Verss. (mit 27 g Ni) ergab deren Bestätigung. — Schließlich haben Vff. den Einfluß des Druckes auf die Absorption des H_2 durch Ni festgestellt, u. zwar bei Tempp. über 800°, weil dort die Absorptionen sicherer meßbar sind; die Resultate sind in Tabellen zusammengestellt. Die Absorption des H_2 bei 822 u. 923° ist nicht dem Druck proportional, sondern sehr annähernd der Quadratwurzel aus dem Druck; das bedeutet, daß der H_2 im Metall das halbe Mol.-Gew. hat wie in Gasform, d. h., daß er in atomistischer Form gelöst wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 338—47. 6/2. [2/1.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) JOST.

Johannes Schroeder und **Hans Steiner**, *Die Molekulargröße anorganischer Salze im Methylacetat.* Die Vff. untersuchen die Größe des Dissoziationsgrades u. seine Veränderlichkeit mit dem Wechsel der Konzentration für verschiedene Metallsalze in *Essigsäuremethylester* mit Hilfe der Siedepunktserhöhung. Zunächst wurde in Verss.

Salz	Konzentration g Salz in 100 g Lösungsmittel	Löslichkeit beim Kp. in %	Mol.-Gew. gefunden	Mol.-Gew. Theoret.
NaCNS	0,11—0,96	12,00	42,3—62,0	81,1
KCNS	0,16—0,54	0,85	53,3—60,0	97,2
LiCl	0,13—0,19	0,24	32,1—41,2	42,5
LiBr	0,23—5,33	35,00	38,0—88,0	87,0
LiJ	0,21—3,29	?	58,3—104,0	134,0
LiCNS	0,08—0,69	?	32,0—43,6	65,1
$Ca(NO_3)_2$	0,24—2,87	53,00	101,4—162,0	164,2
BaJ_2	0,72—3,46	4,10	207,8—328,0	391,3
$CoBr_2$	0,32—5,05	10,70	95,0—142,3	218,9
$Co(NO_3)_2$	0,39—2,73	16,40	98,6—145,7	183,1
$Zn(NO_3)_2$	0,39—3,85	?	100,7—189,1	189,5
CdJ_2	0,70—1,50	2,10	176,8—183,3	366,3
$CuCl_2$	0,13—0,37	0,58	68,4(?)—66,4	134,5
$CuBr_2$	0,49	0,68	195	223,5
$HgCl_2$	0,90—19,23	46,00	231,0—265,0	271,0
$HgBr_2$	1,14—6,94	24,00	296,2—318,0	360,0
HgJ_2	1,06—1.76	2,30	335,0—404,2	454,0
$Hg(NO_3)_2$	0,56—1,68	2,30	250	252,1
$SnCl_2$	0,41—3,18	15,70	108,0—124,0	190,0
$BiCl_3$	0,66—6,21	?	189,1—270,0	314,8

mit *Naphthalin, Diphenylamin, Campher* u. *Benzil* die molekulare Siedepunktserhöhung zu 20,61 gefunden. Die hieraus berechnete Verdampfungswärme 105,3

stimmt mit früheren Angaben gut überein. Die Resultate ergeben sich aus folgender Zusammenstellung. (Eine genaue Wiedergabe des Zahlenmaterials findet sich in der Dissertation von STEINER, Gießen 1906.) Die Gesetze, die in wss. Lsg. Gültigkeit haben und die Dissoziationserscheinungen erklären, lassen sich auf die Lsgg. in Methylacetat nur zum Teil übertragen. Die Größe des Dissoziationsgrades nimmt hier mit dem Wechsel der Konzentration in den meisten Fällen einen anderen Verlauf, wie in wss. Lsgg. Einige Unregelmäßigkeiten erklären sich vielleicht aus der Unmöglichkeit, gewisse Salze wasserfrei zu erhalten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 49—65. 9/1. 1909. [1/6. 1908.] Gießen. Chem. Lab. d. Univ. u. Sayago, Uruguay.) POSNER.

A. Smits und F. E. C. Scheffer, *Der Einfluß der Dissoziation auf den Dampfdruck fester Stoffe.* Als Beitrag zur Entscheidung der von ABEGG einerseits (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 455; **62**. 607; **63**. 623; C. **1908**. I. 1136. II. 458. 1851) u. VAN LAAR andererseits (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 194. 678; C. **1908**. I. 2132. II. 669) erörterten Frage, ob die gut konstatierte Tatsache, daß der feuchte u. vollkommen trockene *Salmiak* (*Ammoniumchlorid*) ein u. denselben Dampfdruck zeigte, wie im Widerspruch gegen die Dissoziationsgesetze aufgefaßt werden muß, verweisen Vff. auf eine Arbeit von RAMSAY und YOUNG (Phil. Trans. **1886**. 71) über die Dampfspannungsbestst. für Aldehydammoniak nach der statischen und dynamischen Methode. Sie nehmen die von BANCROFT u. VAN ROSSEM (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 257) gegebene Erklärung des Vorhandenseins zweier ganz verschiedenen Pt-Linien des Gleichgewichts von festem Aldehydammoniak mit Dampf an und meinen, im Aldehydammoniak ein Beispiel von sehr langsamer Dissoziation gefunden zu haben, für das der Gleichgewichtsdruck fest — gasförmig (undissoziiert) bei gleicher Temp. ein anderer ist als der für fest — gasförmig (dissoziiert). Der Fall *Aldehydammoniak* läßt nun zwar erwarten, daß, wenn Salmiak sich analog verhält, u. die Dissoziation des Salmiakdampfes bei der dynamischen Methode ganz oder teilweise ausbleibt, eine Pt-Linie gefunden werden muß, welche zwischen der T-Achse u. der statischen Pt-Linie liegt. Diese Folgerung ist aber mit der von ABEGG gefundenen Tatsache im Widerspruch, u. Vff. stimmen dann auch ABEGG vollkommen bei, daß das von ihm aufgefundene Resultat bei Salmiak eine Ausnahme der Dissoziationsgesetze bildet. (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 70—72. 8/12. [24/9.] 1908. Amsterdam. Anorg. Chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

Rud. Wegscheider, *Die katalytische Gleichgewichtsverschiebung bei der Salmiakverdampfung und die Thermodynamik.* Für die Tatsache, daß trockener u. feuchter Salmiakdampf dieselben Dampfdrucke zeigen, haben nach Ansicht des Vfs. weder VAN LAAR (Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 194. 678; C. **1908**. I. 2132. II. 669) noch ABEGG (Ztschr. f. physik. Ch. **61**. 455; **62**. 607; **63**. 623; C. **1908**. I. 1136. II. 458. 1851) zufriedenstellende Deutungen gegeben. Es wird das im einzelnen begründet. Die theoretische Seite der Frage bedarf aber um so mehr einer Klärung, als, rein empirisch genommen, die Verschiebung eines heterogenen Gleichgewichts, um das es sich zweifellos handelt, durch ganz außerordentlich kleine Spuren eines Katalysators vorzuliegen scheint, also ein Widerspruch gegen den Satz, daß Katalysatoren nur die Geschwindigkeiten aber nicht das Gleichgewicht ändern.

Von thermodynamischen Gesichtspunkten aus kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: 1. Die Erscheinung, daß Salmiak im trockenen u. feuchten Zustand gleichen Dampfdruck zeigt, während im ersten Falle der Dampf undissoziiert, im letzteren dissoziiert ist, ist nach der Thermodynamik nur möglich, wenn der feste Salmiak in beiden Fällen verschiedene Beschaffenheit hat. 2. Die zwei Zustände des festen Salmiaks sind wahrscheinlich polymorphe Formen. Wasserdampf führt das eine Verdampfungsgleichgewicht in das andere über, indem er sowohl der Umwandlung

des unbeständigen festen Salmiaks in den beständigen als auch die Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes im Dampf auslöst. 3. Es ist aber auch denkbar, daß sich die beiden Zustände des festen Salmiaks bei gleichem Krystallbau nur durch den Wert des Binnendrucks unterscheiden. Die Verschiedenheit der Binnendrucke mußte durch eine unstetige Änderung der Oberflächenbeschaffenheit durch Wasserdampf hervorgerufen werden. In ähnlicher Weise ist allgemein die stetige oder unstetige Verschiebung eines heterogenen Gleichgewichts durch einen Katalysator vorstellbar. 4. Die Gleichheit der Dampfdrucke bei feuchtem u. trockenem Salmiak folgt nicht allgemein aus der Thermodynamik, sondern beruht auf bestimmten Beziehungen zwischen den in Betracht kommenden Wärmetönungen (einschließlich der spez. Wärmen) u. Integrationskonstanten. (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 97—110. 8/12. [Okt.] 1908. Wien. I. Chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

D. Zavriew, *Experimentelle Untersuchungen über die Dissoziation des Calciumcarbonats.* Vf. beschreibt zunächst eingehender seine früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 428; C. **1907**. II. 1219), diskutiert die Arbeiten von BRILL (Ztschr. f. anorg. Ch. **45**. 275; C. **1905**. II. 100), DEBRAY (C. r. d. l'Acad. des sciences **64**. 603 [1867]), LE CHATELIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **102**. 1243 [1886]), POTT (Diss. Freiburg i. Br., 1905), RAOULT (C. r. d. l'Acad. des sciences **92**. 189 [1881]) und teilt ergänzende Verss. nach der dynamischen Methode u. Tensionsmessungen bei niederen Tempp. mit. Vf. maß dabei nicht die Temp. des Ofens, sondern stets die der Substanz. Zwischen 700 und 950° bildet sich keine intermediäre Phase. Der Gang der Rk. entspricht genau den Angaben DEBRAYS. Bei niederen Tempp. verläuft die Rk. langsam, u. ihre Richtung hängt von dem Zustand der Oberfläche der Substanz ab, weshalb es nicht möglich ist, genaue Resultate zu erhalten. Die B. des *basischen Calciumcarbonats* von RAOULT kann auch bei 500—600° nicht nachgewiesen werden; dagegen ist das Existenzgebiet der festen Lsgg. bei diesen niederen Tempp. sehr ausgedehnt. Die einen großen Kalküberschuß enthaltenden festen Lsgg. besitzen eine geringere Tension als das Salz selbst. Bei niederer Temp. ist die Rk. nicht immer völlig umkehrbar (infolge B. der festen Lsgg. u. vielleicht auch eines basischen Carbonats). (Journ. de Chim. physique **7**. 31—57. 15/1. 1909. [Nov. 1908.] Petersburg.) GROSCHUFF.

R. Marc, *Berichtigung zu der Arbeit über den Alaun* (vgl. S. 131). Bei neuen Unterss. ergaben die MERCKschen Alaune das Rubidiumspektrum sehr stark, das Caesiumspektrum deutlich. Durch die Gegenwart von Rb wird das Verhältnis von SO_4 : Alkali wesentlich erniedrigt. Es läßt sich zunächst nicht übersehen, wie weit die scheinbare Basizität lediglich durch die Gegenwart von Rubidium bedingt ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. **60**. 459. 19/12. [2/12.] 1908.) BLOCH.

Edgar Wedekind und **Samuel Judd Lewis**, *Studien über Zirkonium.* An einer Probe, die 95,55% *Zirkonium* u. 4,14% O enthielt, wurde das Atomvolumen des Zr zu 14 u. die Atomwärme zu 6,078 u. 6,753 gefunden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 170. 29/6. 1908.) FRANZ.

K. Jablczynski, *Bleichromat und die Änderung seiner Farbe.* Frisch niedergeschlagenes, hellgelbes *Bleichromat* nimmt bald einen roten Ton an u. büßt dabei von seinem Glanze ein. In der Technik wirkt man diesem Farbenumschlag dadurch entgegen, daß man mit dem Bleichromat noch Bleisulfat niederschlägt. Da man über diese Farbenänderung u. über die Wrkg. des Bleisulfats noch nicht im Klaren ist (vgl. GÖBEL, Chem.-Ztg. **23**. 543; C. **99**. II. 335 u. AMSEL, Ztschr. f. angew. Ch. **96**. 614; C. **96**. I. 1064), hat Vf. diese Verhältnisse untersucht u. auch

andere Bleisalze in bezug auf ihre Schutzwirkung geprüft. Aus seinen Verss., die aus dem Original zu ersehen sind, zieht er folgenden Schluß: Bleisalze verdanken nur dem gelösten Anteile ihre schützende Wirkung gegen das Umschlagen von Chromgelb. Wird *Bleiacetat* durch Auswaschen entfernt, so schlägt die Farbe um; *Bleisulfat* ist hinreichend löslich, um einen Umschlag der Farbe zu verhüten, aber auch wenig löslich genug, um durch Auswaschen nicht beseitigt zu werden; dem *Bleiphosphat* kommt wegen zu geringer Löslichkeit eine Schutzwrkg. nicht zu. — Vf. erklärt diese Verhältnisse mit Hilfe der Ionentheorie folgendermaßen: Das in Lsg. gegangene $PbCrO_4$ zerfällt in Ionen $Pb^{\cdot\cdot} + CrO_4''$. Da $PbCrO_4$ in fester Form immer zugegen ist, so bleibt seine Konzentration konstant u. darum auch das Prod. $[Pb^{\cdot\cdot}]\cdot[CrO_4'']$. Wegen der Hydrolyse verbindet sich ein Teil der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen mit OH'-Ionen des W. zu basischen Ionen $PbOH^{\cdot}$, die sich wieder zum Teil mit CrO_4''-Ionen zu $Pb_2(OH)_2CrO_4$ binden und dann teilweise als basisches, dunkelrotes Chromat niederfallen. Nach Cox (Ztschr. f. anorg. Ch. **50**. 226; C. **1906**. I. 1169), der gefunden hat, daß ganz neutrales $PbCrO_4$ in reinem W. nicht existenzfähig ist, sondern sich hydrolytisch spaltet, indem es Chromsäure an das W. abgibt u. ein basisches Chromat zurückläßt, beträgt der Gehalt an CrO_4''-Ionen, der mit dem ungel. $PbCrO_4$ u. $Pb_2(OH)_2CrO_4$ im Gleichgewicht steht, u. notwendig ist, um das weitere Fortschreiten der Hydrolyse von $PbCrO_4$ aufzuhalten, 0,002 g CrO_3 pro l. Wird nun irgend ein lösl. Pb-Salz zugesetzt, so erhöht sich die Konzentration der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen. Dadurch vermindert sich der Gehalt an CrO_4''-Ionen, welche jetzt dem festen $PbCrO_4$ u. $Pb_2(OH)_2CrO_4$ das Gleichgewicht halten. Infolgedessen wird das neutrale $PbCrO_4$ stabiler, u. sein Hydrolysierungsgrad verringert sich. Je löslicher das zugesetzte Bleisalz ist, desto besser schützt es das Bleichromat vor dem Farbenumschlage. (Chem. Ind. **31**. 731—33. 1/12. 1908. Freiburg i. Schweiz.)

BUSCH.

Ed. Defacqz, *Verbindungen des Siliciums und Urans, Urandisilicid, Si_2U.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 3—5. 5/1. — C. **1909**. I. 135.) DÜSTERBEHN.

Heinrich Willy Schmidt, *Über die Strahlung des Uraniums X.* Die gewöhnlichen Adsorptionsmethoden geben keine Uran-X-Präparate, die für die Verss. des Vf. genügend stark strahlen. Stärkere Präparate erhält man, wenn man die BECQUERELsche *Abscheidungsmethode* mit der MOORE-SCHLUNDTschen kombiniert (Kochen des aktivierten $Fe(OH)_3$ in HCl unter Zusatz von ganz wenig $BaCl_2$, das mit H_2SO_4 gefällt wird). Die so erhaltenen Präparate sind bis 5000mal so stark wie das ursprüngliche Urannitrat. Mit einem solchen Präparat wird die *magnetische Ablenkung der β-Strahlen des UX* bestimmt. (Unsicherheit der Messung 2—3%.) $v = 2{,}76 \times 10^{10}$ cm sec.$^{-1}$; $\frac{e}{m} = 0{,}67 \times 10^7$ EME. Ferner ist für das U X noch eine weiche Strahlung gefunden worden, für die die Angaben auseinander gehen. Mit zunehmender Absorptionsschicht beobachtet der Vf. wie LEVIN erst einen schnellen, dann einen langsamen Abfall der gemessenen Strahlungsintensität. Die Strahlung läßt sich als die Summe von zwei Strahlungen auffassen, von denen jede durch Al-Folie nach einem reinen Exponentialgesetz absorbiert wird. Die weichen U X-Strahlen sind keine α-Strahlen. Durch den Sinn ihrer Ablenkung im Magnetfeld wird nachgewiesen, daß die Strahlen wirklich β-Teilchen sind; es handelt sich um negative Teilchen. Die Absorptionskurven bei sehr dünner Schicht des strahlenden Mediums werden bestimmt, die ziemlich komplizierten Ergebnisse werden eingehend diskutiert. Die Kurven für die von Materie hindurchgelassene harte β-Strahlung sind in hohem Grade von der gewählten Versuchsanordnung abhängig. Die dabei festgestellten Abweichungen von einer unter bestimmten Annahmen theoretisch erforderlichen Exponentialkurve lassen sich nur teilweise durch eine ungleichmäßige

Strahlenverteilung in der durchstrahlten Materie oder durch einen freilich nur sehr geringen Geschwindigkeitsverlust der β-Teilchen mit zunehmender Weglänge in der durchstrahlten Materie erklären. Für den absoluten Wert der von einer sehr dicken Platte reflektierten β-Strahlung läßt sich aus den mitgeteilten Verss. eine untere Grenze berechnen. Der absol. Wert der reflektierten Strahlung ist bei der harten β-Strahlung größer als bei der weichen. (Physikal. Ztschr. **10**. 6—16. 1/1. 1909. [12/11. 1908.] Gießen. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Otto Hahn, *Über eine neue Erscheinung bei der Aktivierung mit Aktinium.* Beim Aktivieren mit *Aktiniumpräparaten* hatten MEYER u. v. SCHWEIDLER (Wien. Ber. **116**. 315—22) und andere Autoren außer dem aktiven Nd. eine geringe Restaktivität beobachtet. Zur Entscheidung der Frage nach der Herkunft dieser Restaktivität hat der Vf. die Prodd. des Aktiniums voneinander abgetrennt u. sie auf Restaktivität untersucht. Mit den 3 erhaltenen Präparaten (Aktinium, Radioaktinium und Aktinium X) wurden im negativen Feld (—220 Volt) Zinn- oder Platinfolien aktiviert. Die induzierten Folien ließen die Restaktivität deutlich erkennen; am stärksten war diese beim Radioaktinium. Die nach mehreren Tagen aus Radioaktinium erhaltene Aktivität wurde untersucht. Es ließ sich mit Sicherheit nachweisen, daß die Restaktivitäten durch Aktinium X bedingt werden. Die mitgeteilten Tabellen geben Aufschluß über die Beträge der Restaktivität bei den 3 verschiedenen Präparaten im Verhältnis zur Anfangsstärke des aktiven Nd. und über die Anreicherung der Restaktivität im Verlauf der Exposition. Die Messung der Restaktivitäten erfolgte durch die Wrkg. der α-Strahlen.

Das Auftreten von Aktinium X an der negativen Elektrode wurde auf verschiedene Weise zu erklären versucht. Durch den hohen Dampfdruck der Substanz konnte es nicht bedingt sein, da sich zeigen ließ, daß Aktinium X weder bei 2 cm Druck, noch bei Rotglut flüchtig ist. Auch die Annahme einer strahlenlosen, sehr kurzlebigen Emanation, die zwischen Radioaktinium und Aktinium X einzuschalten wäre und als aktiven Nd. das Aktinium X unter geeigneten Bedingungen an der negativen Elektrode absetzen könnte, ist nicht haltbar, da es dann möglich sein mußte, diese hypothetische Emanation durch einen Luftstrom mit fortzuführen und an einem am Ende des Rohres vorgelegten Diaphragma nachzuweisen, was nicht gelang.

Ist die gegenüberliegende Elektrode nicht oder positiv geladen, so tritt keine oder fast keine Restaktivität auf. Dies führte den Vf. auf folgende Hypothese: Das Aktinium X-Restatom ist nach seiner Entstehung aus dem Radioaktinium, das explosionsartig zerfällt, positiv geladen. Da die Geschwindigkeit der emittierten α-Strahlen bis zu $^1/_{10}$, die der Elektronen gar Lichtgeschwindigkeit beträgt, so erfährt hierdurch das Restatom einen Rückstoß, erlangt im elektrischen Feld eine Beschleunigung und wird, wie ein Ion, zur negativen Elektrode transportiert. Mit dieser Hypothese ist im Einklang, daß auch bei starkem aktivem Nd. eine Restaktivität aus reinem Aktinium X nicht erhalten werden konnte. Auch hängt beim Radioaktinium die Menge der Restaktivität nicht ab von dessen Gehalt an Aktinium X.

Je weiter das Material von der Elektrode entfernt ist, desto weniger Restaktivität tritt an ihr auf. Auch beim Erwärmen des Induktionszylinders mit dem Radioaktinium verringert sich der Betrag der Restaktivität. Die erstere Beobachtung läßt sich im Sinne der aufgestellten Hypothese deuten. Im zweiten Fall scheint es sich um sekundäre Wrkg., etwa Veränderung der Oberfläche des Materials, zu handeln.

Nach einer Mitteilung von RUTHERFORD lassen sich am aktiven Nd. des

Radiums Erscheinungen ähnlicher Art beobachten. (Physikal. Ztschr. **10.** 81—88. 1/2. [16/1.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BUGGE.

George Mc Phail Smith, *Über ein Phänomen, das bei der Einwirkung von Salzsäure auf sehr verdünnte Alkaliamalgame beobachtet wurde.* Bei Verss., die in der Absicht unternommen wurden, die EMK. der *Alkaliamalgame* zu messen (vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. **58.** 381; C. **1908.** II. 761), wurde beobachtet, daß bei der Zers. der Alkaliamalgame durch HCl ein Punkt erreicht wird, bei dem eine plötzliche Steigerung der Oberflächenspannung der Amalgame eintritt, und daß diese Steigerung der Oberflächenspannung von der plötzlichen Entw. einer Wolke aus kleinen Wasserstoffbläschen und einer plötzlichen Verminderung des Lösungsdruckes der Amalgame begleitet wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31.** 31—35. Januar 1909. [10/10. 1908.] Urbana. Univ. of Illinois. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Lothar Wöhler und **G. Rodewald**, *Bekannte und neue Subhaloide.* Vff. erörtern unter Angabe von Literaturhinweisen die verschiedenen Theorien der Färbung von krystallisierten, im allgemeinen farblosen Mineralsalzen und besonders das was für und wider die Subhaloidtheorie spricht. Sie kommen danach zu dem Schluß, daß eine neue Unters. über die Existenz und die Eigenschaften solcher Verbb. notwendig sei.

I. Darstellung, Reinigung und Eigenschaft des Silbersubfluorids. Nach den Angaben GUNTZs wurde fein verteiltes Silber mit einer gesättigten reinen Lsg. von Silberfluorid auf über 50° erwärmt. Dabei entstand eine bronzegoldene Krystallhaut, unter der unangegriffenes Silber lag. Berührt man die Lsg., so entfärbt sie sich wieder. Bei weiterem Eindampfen tritt die Färbung und Umwandlung wieder auf. Das Prod. wurde zwischen Filterpapier abgepreßt. Obgleich die Substanz nach starkem Pressen einheitlich erschien, war ihre Zus. dem Ag-Gehalt nach nicht der Formel Ag_2F entsprechend. Erst nach mechanischer Zerstörung der Krystalle und wiederholtem Abpressen wurde ein Prod. mit 92,03 und 92,14% Ag erhalten. Nachdem in 3 Darst. Prodd. konstanter Zus. gewonnen waren, steht fest, daß das AgF keine Adsorptionsverb. wechselnder Zus., sondern auch eine physikalisch wohldefinierte Verb. ist. Bis jetzt gibt es noch keine Lösungsmittel, in dem die Verb. unzers. l. ist. Die Lichtempfindlichkeit ist gering. Druck von 20000 Atm. bewirken noch keine Zers. Die von GUNTZ angegebene Zersetzungstemperatur von 90° wurde im allgemeinen bestätigt. Die Zers. geht aber bei dieser Temp. nicht durch die ganze M., sondern erst bei 110—115°, dabei entstehen AgF + Ag als feste Stoffe. Eigenartig ist auch, daß die B. bei 50° beginnt. Für die Bildungswärme des Silbersubfluorids gilt folgende Gleichung:

$$Ag_2 \text{ (fest)} + F \text{ (gasf.)} = Ag_2F \text{ (fest)} + 26{,}3 \text{ Cal.}$$

II. Darstellung des Calciumsubchlorids. Die Mischung von $CaCl_2$ + Ca im geschlossenen Eisenrohr 4 Stunden auf 900° erhitzt, ergab ein rotgefärbtes Prod. mit einigen rubin- bis violettroten durchsichtigen, äußerst zerfließlichen, mit W. H_2 entwickelnden Krystallen. Da möglicherweise eine Adsorptionsverb. mit metallischem Ca den analytisch festgestellten Überschuß an Ca gegenüber dem Calciumchlorid bedingen konnte, wurde eine Reinigung mit absol. A. vorgenommen. Dadurch wurde eine Verb. isoliert, deren Ca-Gehalt genau dem Calciumsubchlorid entsprach. Nach mancherlei Verss. wurde als brauchbarster Weg zur Darst. dieser Verb. die Erhitzung von Calcium und Calciumchlorid im Stahlzylinder auf 1000° und die Abkühlung des Reaktionsprod. durch feste CO_2 erkannt. Die Bombe wird aufgesägt, der Stoff unter Äthyljodid gebracht und schnell verrieben. Dabei trennt sich nicht verbrauchtes Ca. Der schwerere Rest wird unter Bromoform gebracht,

das durch Äthyljodid so lange verd. wurde, bis sich zwei deutliche Schichten der Ca-Verb. bildeten, eine untere, das schwerere Chlorid enthaltend, die obere Subchlorid von D. 2,02 enthaltend. Letzteres wird durch Abspülen mit Ä. gewaschen. Kühlte man die Verb. von 810° langsam ab, so zers. sie sich in die Komponenten.

III. Die Darst. des *Calciumsubjodids* gelang wie beim Chlorid durch Erhitzen und Abschrecken. Es wurde aber hier Ca u. J auf 800° erhitzt und mit W. abgekühlt, was bei dem Chlorid unmöglich war. Der Stoff zers. sich wie das Chlorid bei langsamem Abkühlen. Die Verb. ist rotbraun, außerordentlich empfindlich gegen Luftfeuchtigkeit.

IV. Darst. des *Calciumsubfluorids*. Es wurde metallisches Ca u. reiner Flußspat in einer mit Platinfolie umwickelten, in basischer Chamotte gebetteten Stahlbombe auf 1400—1500° erhitzt. Dazu mußte ein RÖSSLERscher Gasofen verwendet werden, der mit komprimierter Luft angeblasen war. Die Bombe stand in einem Chamottetiegel zwischen zwei übereinandergestülpten Rosetiegeln. Die Trennung vom Ca und Verunreinigungen wurde wieder mit Hilfe von Äthyljodid u. Bromoform nach DD. vorgenommen. Eine plötzliche Abschreckung erwies sich als nicht unumgänglich nötig. Das Subfluorid ist gelb bis orangegelb u. wird in konstanter stöchiometrischer Zus. erhalten. Unterhalb 1100° ist die Verbindung unbeständig. D^{20} 2,305. Durch Feuchtigkeit und Sauerstoffgehalt der Luft wird die Verb. zu Fluorid, Oxyd und Oxydhydrat zers.

Die Existenz der Subhaloide ist hiernach bewiesen und ferner, daß in den gefärbten Haloidsalzen neben den Subhaloiden auch Metall bestehen und färbend wirken kann, besonders scheint die blaue Farbe des CaF_2 auf fein verteiltes Metall zurückzuführen sein. (Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 54—90. 4/1. 1909. [5/11. 1908.] Karlsruhe. Techn. Hochsch.) MEUSER.

F. Foerster, *Bemerkungen betreffs der Elektrolyse von Kupfersulfatlösungen.* JEAN MEYER (Bull. Soc. Chim. Belgique **22**. 259; C. **1908**. II. 1989) glaubt, die Auffassung des Vfs., daß eine neutrale Cuprosulfatlsg. Hydrolyse erfahre:

$$Cu_2SO_4 + H_2O \rightleftharpoons Cu_2O + H_2SO_4,$$

und daß darauf die Entstehung von Cu_2O bei der Kupfersulfatelektrolyse beruhe, durch die Beobachtung widerlegt zu haben, daß auf $2F$ weniger als 1 Mol. Cu_2O auf der Kathode entsteht. Diese Tatsache ist schon vor vielen Jahren von CHASSY und MAJORANA festgestellt worden; sie ist gerade der Ausgangspunkt der Arbeiten von FOERSTER und SEIDEL gewesen und ist erklärt worden durch Annahme eines hydrolytischen Gleichgewichtes im Sinne genannter Gleichung und durch die Beobachtung, daß schon aus sehr schwach saurer Kupfersulfatlsg. kein Cu_2O mehr erhalten wird. Auch die übrigen Ausführungen von J. MEYER sind nicht geeignet, die zurzeit allgemein angenommene Theorie der Vorgänge bei der Elektrolyse von Kupfersulfat zu beeinflussen. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 73—76. 1/2. Dresden.) HENLE.

A. Gutbier und **R. Bünz**, *Über die Einwirkung von ammoniakalischem Hydroperoxyd auf Wismutsalze.* Wenn man nach der Vorschrift von HASEBROEK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 213; C. **1887**. 331) eine saure, mit Hydroperoxyd in großem Überschuß versetzte Lsg. von basischem Wismutnitrat in kleinen Portionen in konz. Ammoniak filtriert, so entsteht unter Sauerstoffentw. ein orangegelber Nd., der nach 24 Stdn. abfiltriert und erst im Exsiccator, dann bei 120° getrocknet wird. Da die Verb. in konz. HNO_3 ohne Rückstand l. ist, so liegt in ihr kein Wismutperoxyd vor. An aktivem Sauerstoff war dies Präparat und ein bei niedriger Temp. getrocknetes sehr arm (ca. 0,5—0,8 %). Der Nd. ist also sicher weder „Wismutperoxydhydrat", noch „Wismutsäure". Der Gehalt an Bi_2O_3 beträgt ca. 95 %. Gegen

die Annahme, daß der Nd. basisches Wismuthydroxyd, BiOOH, sei, spricht die gelbe Farbe der Verb. (Sitzungsberichte der physikal.-medizin. Sozietät in Erlangen **40**. 90—95. 3/2. 1909. [Okt. 1908.] Erlangen. Chem. Lab. d. Univ. u. Hamburg.) POSNER.

Otto Ruff, *Über einige neue Fluoride.* (Gemeinschaftlich mit **J. Zedner**, **E. Schiller** und **A. Heinzelmann**.) *Niobpentafluorid*, NbF_5 (ZEDNER). Das verwendete Nb wurde nach GOLDSCHMIDT aus Niobpentoxyd gewonnen; die Fluorierung geschah mit elementarem Fluor in einem einseitig zu einer Röhre von 0,5 cm Durchmesser verengten Pt-Rohr von 25 cm Länge u. 1,2 cm Weite. Der mittlere Teil des Rohrs enthält das grob gestoßene Nb in einem Schiffchen; das verjüngte, durch Bleischlange gekühlte Ende ist mit einer gläsernen Vorlage verbunden, an die sich ein mit NaF beschicktes Trockenrohr anschließt. Zur Einleitung der Rk. erwärmt man das Nb leicht; die Einw. kommt erst zum Stillstand, wenn das Nb verbraucht ist. Man erhitzt zum Schluß auf 250°, wodurch alles im Schiffchen noch vorhandene NbF_5 in den gekühlten Rohrteil destilliert. Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit wird schließlich das gebildete NbF_5 in ein Glasrohr übergefüllt u. im Vakuum aus dem 100—110° warmen H_2SO_4-Bade destilliert; farblose, stark lichtbrechende, anscheinend monokline Krystalle, meist Prismen, die im polarisierten Licht Doppelbrechung und schiefe Auslöschung zeigen; F. 72—73° (korr.); $Kp._{760}$ ca. 236° (korr.); sehr hygroskopisch, zerfließt an der Luft in wenigen Augenblicken; löst sich in W. klar und ohne Ausscheidung von Niobsäure; diese erhält man beim Eindampfen der Lsg. mit verd. H_2SO_4, sowie beim Fällen mit NaOH u. NH_3; beim Eintragen des Fluorids in NaOH fällt Fluoxyniobat. Zur Analyse, deren Ausführung Vf. beschreibt, vgl. auch RUFF, EISNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 745; C. **1905**. I. 858).

In analoger Weise wurde *Tantalpentafluorid*, TaF_5, erhalten (SCHILLER); die Reinigung geschah durch Dest. im Vakuum aus einem 90—100° h. H_2SO_4-Bad; bei höherer Temp. wird das TaF_5 durch Glas sehr rasch zu Tantalpentoxyd und SiF_4 zers. Das TaF_5 bildet farblose, stark lichtbrechende Krystalle, meist Prismen, von quadratischem Aussehen, die im polarisierten Licht Doppelbrechung zeigen; F. 94° (korr.); $Kp._{760}$ 225—226,5° (korr.); zerfließt an der Luft sehr schnell; löst sich klar in W. Aus der Lsg. fällen NaOH und NH_3 etwas fluorhaltige Tantalsäure; durch H_2SO_4 wird letztere erst beim Abrauchen abgeschieden. — *Uranhexafluorid*, UF_6 (HEINZELMANN). Da die Rk. des Fluors mit dem Metall zu heftig verläuft, geht man von *Uranpentachlorid* aus. Letzteres wird bereitet durch Einw. von Cl_2 auf ein erhitztes Gemisch von Urantetra- und -pentachlorid (nach ROSCOE); tief sepiabraunes, krystallines Sublimat; sehr hygroskopisch; muß, da es schon bei Zimmertemp. dissoziiert, in geschlossenen, mit Cl_2 gefüllten Röhren aufbewahrt werden. Es liefert mit Fluor in CO_2-A.-Kältemischung Uranhexafluorid; monokline, glänzende, farblose, an der Luft stark rauchende Krystalle, die im polarisierten Licht schwache Doppelbrechung und schiefe Auslöschung zeigen; sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schm. — unter vermindertem Druck schon bei Zimmertemp. —; sehr hygroskopisch; löst sich klar in W. mit gelblichgrüner Farbe; reagiert mit Glas bei Ggw. schon von Spuren W., das wohl katalytisch wirkt, unter B. von SiF_4 und Uranoxyfluorid. In der wss. Lsg. wird es durch NH_3 unter B. von Ammoniumuranat und Ammoniumfluorid vollständig zers.; $KMnO_4$-Lsg. wird durch die Lsg. nicht entfärbt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 492—97. 6/2. [15/1.] Danzig. Anorg. u. Elektroch. Lab. d. Techn. Hochsch.) JOST.

Guy Dunstan Bengough, *Eine Methode zum Messen der Umwandlungsgeschwindigkeit in festen Legierungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Man erhitzt Stücke der metastabilen *Legierung* (Journ. Soc. Chem. Ind. **27**. 654; C. **1908**. II. 733) ver-

schieden lange Zeit auf die gewünschte Temp. und stabilisiert den eingetretenen Zustand so schnell wie möglich durch Eintauchen in k. W. Von einer nun hergestellten Mikrophotographie macht man einen vergrößerten Abzug auf Bromsilberpapier, schneidet aus diesem die Anteile der einzelnen Phasen aus und bestimmt ihr Mengenverhältnis durch Wägung der Ausschnitte. Die so erhaltenen Zahlen sind stets etwas größer als die planimetrisch bestimmten. Eine Kurve aus der Zeit und dem Gehalt an einem bestimmten Bestandteil zeigt dann die Umwandlungsgeschwindigkeit bei der Arbeitstemp. (Proceedings Chem. Soc. **24**, 145—46. 16/6. 1908.) FRANZ.

Organische Chemie.

G. Guérin, *Über die Darstellung von Jodoform.* Läßt man *Jod* auf organische Körper der verschiedensten Art in Ggw. von NH_3 u. Ätzalkali einwirken, so bildet sich Jodoform. Selbst *Kohlensäure* liefert unter diesen Bedingungen Jodoform. Man löst 5—6 g KJ und 2—3 g Alkalicarbonat in ca. 50 ccm W., versetzt das Ganze mit 10 ccm NH_3 und 10 ccm Kali- oder Natronlauge und trägt in die Fl. portionsweise Hypochloritlsg. ein. Hierbei bilden sich schwärzliche Flocken von Jodstickstoff, die beim Schütteln auf Kosten des gleichzeitig entstehenden Hypojodits unter B. von Jodoform verschwinden. Wenn nach einer gewissen Zeit der Jodstickstoff beim Schütteln nur noch schwer zum Verschwinden zu bringen ist, gibt man einen großen Überschuß von NH_3 hinzu und schüttelt, worauf die Umwandlung des Jodstickstoffs in Jodoform fast augenblicklich erfolgt. Arbeitet man mit sehr verd. Hypochlorit, so tritt eine intermediäre B. von Jodstickstoff in der Regel nicht ein. Der Mechanismus der Rk. scheint folgender zu sein:

$$KJ + KClO = KCl + KJO,$$
$$NH_3 \cdot J_2N + 2KJO + K_2CO_3 + 2NH_3 = CHJ_3 + 2KJ + 2KOH + 4N + 3H_2O.$$

An Stelle von Hypochlorit kann man auch eine Lsg. von Jodjodkalium verwenden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 54—55. 16/1.) DÜSTERBEHN.

Valentiner und **Schwarz**, *Über Fluoroformwasser. Antwort an Herrn Auger.* In der Sitzung der Soc. chim. de France vom 22. Mai 1908 hatte AUGER behauptet, daß das von den Vff. hergestellte Fluoroformwasser eine wissenschaftliche Nachprüfung nicht aushalte. Hierzu erklären Vff. zunächst, daß der von ihnen angegebene Prozentgehalt von 2,80 Fluoroform Volumprozente bedeutet, entsprechend 0,00715 Gewichtsprozenten. Ferner bestreiten Vff. die Richtigkeit der von AUGER aufgestellten Reaktionsgleichung:

$$CHJ_3 + 3AgF + H_2O = CO + 3AgJ + 3HF,$$

sowie die Ggw. von Luft, CO_2 und CO in ihrem Fluoroformwasser. Die richtige Reaktionsgleichung sei die folgende: $2CHJ_3 + 3Ag_2F_2 = 2CHF_3 + 3Ag_2J_2$. Das sich bei dieser Rk. entwickelnde Gas würde, bevor es in W. gelöst wird, durch Natronlauge, Barytwasser und Kupferchlorürlsg. gewaschen. Die Unmöglichkeit der Ggw. von Luft ergebe sich aus der Konstruktion des bei der Rk. zur Anwendung kommenden App. Spuren von CO_2 könnten sich im Laufe der Zeit, vor allem in nicht völlig gefüllten Flaschen bilden, für CO sei dies aber völlig ausgeschlossen. Ebenso könne in dem ursprünglich völlig neutralen Fluoroformwasser unter normalen Verhältnissen freie HF nicht entstehen. — Vgl. das folgende Ref. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 5—7. 5/1.) DÜSTERBEHN.

V. Auger, *Über das Fluoroformwasser und die sich auf die Darstellung von Fluoroform beziehenden Patente. Antwort an die Herren Valentiner und Schwarz.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. bespricht zunächst die beiden deutschen Patente der Firma VALENTINER & SCHWARZ zur Darst. von Fluoroform, von denen das erste, Nr. 105916 (C. **1900**. I. 525) erloschen ist, während das zweite, Nr. 106513 (C. **1900**. I. 886), noch in Kraft ist. Das erste der beiden Patente liefert, wenn das Ausgangsmaterial absolut trocken ist, in der Tat Fluoroform, jedoch verläuft die Rk. sehr stürmisch, sobald größere Mengen von AgF, z. B. 100 g, in Arbeit genommen werden. Außerdem verläuft die Rk. nicht nach der von VALENTINER & SCHWARZ angegebenen Gleichung, sondern in dem von MESLANS (Ann. Chim. et Phys. [7] **1**. 395; C. **94**. I. 580) angegebenen Sinne: $CHJ_3 + 6AgF = CHF_3 + 3AgF \cdot AgJ$. Das zweite Patent liefert dagegen kein Fluoroform, sondern ein Gas, welches im Mittel aus 95% CO und 5% CO_2 besteht. — Entgegen den Angaben von VALENTINER & SCHWARZ löst W. nicht 2,8%, sondern nach MESLANS 75% seines Volumens an Fluoroform; ein vom Vf. mit unreinem Fluoroform wiederholter Vers. ergab 45%. Demnach haben VALENTINER & SCHWARZ auch nach dem ersten Patent kein Fluoroform erhalten, vermutlich deshalb, weil sie feuchtes Ausgangsmaterial verwendet haben. — Die Analyse des Fluoroformwassers ergab, daß das in diesem enthaltene Gas — 2,24 ccm pro 100 ccm W. — aus Luft mit Spuren von CO_2 besteht. Dieser Befund ist von FOURNEAU bestätigt worden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 7—11. 5/1.) DÜSTERBEHN.

E. Orlow, *Synthese des Äthylens aus Kohlenoxydgas und Wasserstoff durch Nickel-Palladiumkontakt.* Gläserne U-Röhren wurden mit Koksstückchen beschickt, die metallisches Ni und Pd enthielten (durch Tränken mit Nickelnitrat und $PdCl_4 \cdot 2NH_4Cl$ und nachherigem Glühen) und ein Gemisch von H und CO bei 95—100° durchgeleitet. Die austretenden Gase enthielten bis 6,6% *Äthylengas*, dessen B. Vf. sich nach folgender Gleichung vorstellt:

$$CO + 2H_2 = CH_2 + H_2O; \qquad 2CH_2 = C_2H_4.$$

Eine Reduktion von CO_2 zu CH_2O unter ähnlichen Bedingungen konnte nicht erzielt werden; bei höherer Temp. wohl zu C_2H_4 und CH_4, wobei CO_2 durch C erst zu CO reduziert wird. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1588—90. 28/11. 1908. Kostroma. Chem. Lab. d. Gewerbeschule.) FRÖHLICH.

Frederick Mollwo Perkin, *Notiz über die Bildung von Bleiäthylat.* Hängt man dünne Bleiplatten über A. auf, durch den Ozon geleitet wird, so wird das Metall im Laufe einiger Tage in ein gelbes Pulver verwandelt, das die Zus. des *Bleiäthylats*, $Pb(OC_2H_5)_2$, besitzt. Es scheint l. in W. zu sein, doch sind die Lsgg. wegen eintretender Hydrolyse nie klar. Ist die Rk. durch Ozon eingeleitet, so kann sie nun durch trocknen Sauerstoff zu Ende geführt werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 179. 29/6. 1908.) FRANZ.

J. Riché, *Beitrag zur Kenntnis des Butanol-2 und seiner Weinsäureester.* Bei der Darst. des sekundären Butylalkohols, $CH_3 \cdot CHOH \cdot C_2H_5$, aus C_2H_5MgBr und Acetaldehyd entstehen 2 Nebenprodd., von denen das eine bei 74° sd. Der sek. Butylalkohol bildet eine eigenartig, aber keineswegs kräftig riechende Fl. vom Kp. 99°; eine Spaltung durch unvollständige Esterifizierung mittels d-Weinsäure gelang nicht. Der *saure Weinsäureester* entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen der beiden Komponenten 48 Stdn. am Rückflußkühler auf eine den Kp. nicht erreichende Temp. erhitzt. Die resultierende sirupöse Fl. scheidet nach einigen Tagen Nadeln ab, die mit Hilfe von wasserfreiem Ä. gereinigt werden; sie werden durch

W. und Hitze, im letzteren Falle unter Entw. eines lauchartigen Geruches, zers. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 57—60. 16/1.) DÜSTERBEHN.

A. Reformatski, *Synthese von Alkoholen der Reihe* $C_nH_{2n-5}\cdot OH$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1182—1238. — C. **1909**. I. 268—70.) FRÖHLICH.

George W. Macdonald, *Einige chemische Zersetzungen des Nitroglycerins.* Referat über Unterss. von HAY (Transact. Roy. Soc. Edinbourgh **1887**. 67), die besonders die Einw. von *Ätzkali auf Nitroglycerin* zum Gegenstand haben. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **3**. 425—28. 15/11. 1908.) HÖHN.

A. Binz, *Berichtigung bezüglich des Verhaltens der Rongalitsäure zu Basen und Formaldehyd* (vgl. BINZ, ISAAC, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3381; C. **1908**. II. 1807). Die analytischen Daten für die aus Tetramethyldiaminophenylbenzylsulfon und KNO_2 entstandene Verb. stimmen besser auf die *Formel* $C_{17}H_{20}O_5N_4S$ = $(CH_3)_2N\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_3(NO)\cdot N(CH_3)_2$ mit willkürlicher Stellung von NO_2 u. NO als auf die früher angegebene Formel $CH_2N(NO)\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH_2\cdot SO_2\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 385. 6/2. [13/1.].) BLOCH.

F. E. Everard Lamplough, *Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Messung der entwickelten Gase.* (Kurze Reff. nach Proceedings Chem. Soc.; C. **1907**. I. 28; **1908**. II. 131.) Die Zers. der *Ameisensäure* durch H_2SO_4 ist, im Gegensatz zu den früheren Angaben, als monomolekulare Rk. erkannt worden. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 580—608. 20/11. [18/5.*] 1908. Trinity College.) FRANZ.

Alex. Hébert, *Einwirkung von Zinkstaub bei höheren Temperaturen auf verschiedene Typen der fetten und aromatischen Säuren.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **136**. 682; C. **1903**. I. 919.) Studiert wurden *Bernsteinsäure, Oxalsäure, Benzoesäure, Zimtsäure* und *Phthalsäure.* Die SS. wurden mit der dreifachen Gewichtsmenge Zinkstaub gemischt, die M. wurde gut getrocknet u. in einer Retorte im Metallbade auf 350—400° erhitzt. Die Resultate waren folgende: Bei den einbasischen Fettsäuren führt die Einw. von Zinkstaub in der Hauptsache zur B. von CO_2, H u. *Äthylen-KW-stoffen.* Letztere sind bei den niederen SS. sehr einfacher Natur und leiten sich direkt von den betreffenden SS. ab, dagegen nehmen sie bei den höheren SS. infolge von Polymerisationen und sekundären Zerss. rasch eine kompliziertere Struktur an und stehen dann mit den betreffenden SS. in keiner direkten Beziehung mehr. Eine analoge B. von kondensierten Äthylen-KW-stoffen tritt, freilich in wesentlich geringerem Maße, bei den zweibasischen fetten SS. ein. Die Oxalsäure zerfällt einfach in CO_2, CO und W.

In der aromatischen Reihe entsteht bei den ein- und zweibasischen SS. von einfacher Konstitution neben CO_2 in der Hauptsache Bzl. Die Benzoesäure liefert hierbei auch etwas Benzaldehyd. Sobald die Konstitution der S. sich auch nur wenig kompliziert, bildet sich eine sehr große Anzahl von *Benzol-KW-stoffen*, von den einfachsten bis zu den kompliziertesten.

Während der Zinkstaub unter den eingangs erwähnten Versuchsbedingungen in der Fettreihe auf die SS. im allgemeinen eine besondere, spezifische Wrkg. auszuüben scheint, reagiert er in der aromatischen Reihe wie die anderen Oxyde, insbesondere wie die Erdalkalioxyde. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 11—19. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Julius Schmidt und **K. Th. Widmann**, *Über Nitrosobernsteinsäurediäthylester.* Bei der Einw. von nitrosen Gasen, die aus HNO_3 und As_2O_3 erhalten werden, auf acylsubstituierte Carbonsäureester der aliphatischen Reihe wird der Acylrest durch

die Nitrosogruppe ersetzt, besonders wenn der Acylrest an einem tertiären Kohlenstoffatom haftet. Die entstehenden Verbb. sind wahre Nitrosoderivate der aliphatischen Carbonsäuren. — Leitet man unter Eiskühlung in Monoacetylbernsteinsäureester, $CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, nitrose Gase ein, so erhält man den *Nitrosobernsteinsäurediäthylester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NO) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; schwer bewegliche Fl. von azurblauer Farbe; D.$^{18}_4$ 1,2; n_D^{18} = 1,4419; zers. sich bei der Dest. im Vakuum; gibt die LIEBERMANNsche Rk.; unl. in W., ll. in A., Ä. und Äthylenbromid. — Der Nitrosoester gibt bei der Oxydation mit einer wss. Lsg. von H_2O_2 den *Nitrobernsteinsäureester*, $C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$; gelbes, dickfl. Öl von stechendem Geruch, nicht unzers. destillierbar; sll. in A., Ä., Bzl.; zl. in W. — Durch Zinkstaub wird der Nitrosoester in essigsaurer Lsg. zum *Asparginsäureester*, $C_8H_{15}O_4N$, reduziert; ölige, farblose Fl.; Kp.$_{25}$ 150—152°; sll. in A., Ä., Bzl., zll. in W. — Pikrolonat, $C_8H_{15}O_4N \cdot C_{10}H_8O_5N_4$. Gelbe Krystalle aus A.; schm. nicht bis 290°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 497—501. 6/2. [19/1.] Stuttgart. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem. an d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

K. Langheld, *Über den Abbau der α-Aminosäuren zu fetten Aldehyden mittels Natriumhypochlorit.* Nach RASCHIG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4580; C. **1908**. I. 204) entsteht bei der Einw. von Natriumhypochloritlsg. auf NH_3 Chloramin. Ähnliche Rkk. scheinen bei der Behandlung von α-Aminosäuren mit diesem Reagens einzutreten. Jedenfalls bildet sich hier ein Zwischenprod., das Anilinwasser nicht mehr färbt und beim Erwärmen der Lsg. auf ca. 40—50° unter B. von fetten Aldehyden der nächst tieferen Reihe, CO_2 u. NH_3 zerfällt. So gibt Alanin Acetaldehyd, Leucin Isovaleraldehyd, Phenylalanin Phenylacetaldehyd, Glutaminsäure den Halbaldehyd der Bernsteinsäure, Asparaginsäure den Halbaldehyd der Malonsäure, der sich leicht in CO_2 und Acetaldehyd spaltet. — Zur Ausführung der Rk. löst man die Aminosäure (ca. 0,1 g) in n. Natronlauge (1—2 ccm), gibt eine $^4/_{10}$-n. Natriumhypochloritlsg. (2 ccm) hinzu und erwärmt. Die Aldehyde werden durch Geruch u. Reduktion von FEHLINGscher Lsg. nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 392—93. 6/2. [12/1.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Ssaposhnikow, *Über die Zersetzung von Nitrocellulose bei Temperaturen unterhalb des Entflammungspunktes.* (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **3**. 444—46. 1/12. 463—67. 15/12. 1908. — C. **1906**. I. 339; **1907**. I. 1185.) HÖHN.

Carl G. Schwalbe, *Über die Bildung von Hydrocellulose mittels Schwefelsäure.* Vf. hebt gegenüber BÜTTNER und NEUMANN (S. 441) hervor, daß für *Hydrocellulosen* das Reduktionsvermögen charakteristisch ist, nicht aber die Analysenzahlen. Die Resistenz der Hydrocellulose gegen h., verd. H_2SO_4 ist geringer als die der gewöhnlichen Cellulose, auf jeden Fall beim Kochen unter Druck. In 15%ig. NaOH waren nach 10 Min. langem Kochen 52%, nach 1-stdg. Kochen 67% einer nach dem l. c. benutzten Verf. hergestellten Hydrocellulose in Lsg. gegangen. Die Blaufärbung mit Jod-KJ-Lsg. u. Chlorzinkjodlsg. ist, im Gegensatz zu der durch *Hydratcellulose* erzeugten, nicht wasserbeständig. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 155—56. 22/1. Darmstadt.) HÖHN.

Bernardo Oddo und **Giovanni del Rosso**, *Über die Allylxanthogensäure. Alkaliallylxanthogenate* entstehen bei Einw. von überschüssigem CS_2 auf eine Lösung von Alkalihydrat in Allylalkohol unter Kühlung. K-Salz, $C_4H_5OS_2K$ = $S : C(OC_3H_5)SK$, weiße, nadelförmige Blättchen, ll. in W., in wss. Lsg. sich zers., l. in Allylalkohol, weniger l. in A., fast unl. in Ä., Bzl., CS_2, PAe. Ähnlich das Na-Salz, $C_4H_5OS_2Na$, l. in W., A., wl. in Bzn., l. in Ä. Durch Umsetzung einer

frisch bereiteten wss. Lsg. des K-Salzes mit einem in W. l. Salz des betreffenden Metalls wurden gewonnen: Cu-Salz, brauner, sogleich gelb werdender Nd. Ag-Salz, $C_4H_5OS_2Ag$. Bei seiner Darst. empfiehlt es sich, die Fällung im Überschuß des K-Salzes möglichst im Dunkeln vorzunehmen. Hellgelber Nd., swl. in W., unl. in A., durch NH_3 reduzierbar. Zn-Salz, $(C_4H_5OS_2)_2Zn$, weißer Nd., fast unl. in W., ll. in NH_3, A., Bzn. und Ä. Pb-Salz, $(C_4H_5OS_2)_2Pb$, gelblichweiße Krystalle (aus A.), fast unl. in W., ll. in Ä. und Bzn., l. in A., mit NH_3 sich zers. Ni-Salz, $(C_4H_5OS_2)_2Ni$, gelbliche Schuppen (aus A.), fast unl. in W., l. in A., Ä.; NH_3 löst zunächst, zers. dann, ebenso Mineralsäuren. Co-Salz, braune M., l. in CS_2, wl. in W., unl. in NH_3, A. und Ä., entsprach der Zus. $(C_4H_5OS_2)_2Co_2$. Ferner wurden noch dargestellt: Hg''- und Hg'-Salze, unbeständig, Cd-Salz, weißer Nd., Sn''-Salz, gelblich, unbeständig, Bi-Salz, gelber Nd., unbeständig, Fe'''-Salz, schwarz, unbeständig, Pb-Salz, gelb, u. Au'''-Salz, hellgelb. Die aus dem K-Salz freigemachte *Allylxanthogensäure* bildet ein gelbes, wenig beständiges Öl. *Methylester*, $C_5H_8OS_2$ $= S : C(OCH_2CH : CH_2)SCH_3$. B. bei etwa 7-stdg. Erhitzen einer gesättigten Lsg. des K-Salzes in Methylalkohol mit der entsprechenden Menge CH_3J auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Hellgelbes Öl von unangenehmem Geruch, Kp. 200—203°; Mol.-Gew. gef. kryoskop. 135,46—140,69, ber. 148,12. $D.^{24}$ 1,1214. *Äthylester*, $C_6H_{10}OS_2$, gelbes Öl, Kp. 210—212°, $D.^{18}$ 1,069, Mol.-Gew. gef. kryoskop. 137,54—150,29, ber. 162,12. *Allylester*, $C_7H_{10}OS_2$. B. bei kurzem Erhitzen des K-Salzes in Allylalkohol mit Allyljodid. Gelbbraunes Öl, Kp. 221—223°; Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Bzl. 171,8—172,07, ber. 174,12. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 11—23. 16/1. 1909. [Juli 1908.] Pavia. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Herbert Henry Hodgson, *Einige Reaktionen des Phenyljodidchlorids und Jodosobenzolacetats.* In der Absicht, Verbb. des dreiwertigen Jods darzustellen, in denen alle drei Valenzen mit C verbunden sind, ließ Vf. *Phenyljodidchlorid* und *Jodosobenzolacetat* auf *Mono-* u. *Dinatriummalonester* einwirken, erhielt hierbei aber stets dieselben Prodd., die aus den Na-Verbb. bei Einw. des freien Jods gebildet werden, nämlich *Äthan-* u. *Äthylentetracarbonsäureäthylester* neben Phenyljodid und NaCl, resp. Natriumacetat. Ebenso wird *Natriumcyanessigester* durch die beiden Agenzien wie durch freies Jod in *Dicyanbernsteinsäureäthylester* verwandelt. Diphenyljodoniumjodid reagiert nicht mit Natriummalonester. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 547—56. 20/11. [18/5.*] 1908. Trinity College.) FRANZ.

A. Hantzsch, *Antwort an Herrn J. C. Cain zu dessen Theorie der Diazonium- und Ammoniumsalze* (vgl. S. 160). CAINs Diazoniumformel ist die eines chinoiden Dihydrobenzolderivats; derartige chinoide Stoffe besitzen aber einen chemisch sehr empfindlichen C_6-Ring mit Doppelbindungen u. stehen gerade deshalb im schärfsten Gegensatz zu den Diazoniumsalzen, die als echte Benzolderivate einen ganz unempfindlichen C_6-Ring ohne Doppelbindungen enthalten. Chinoide Stoffe und Diazoniumsalze sind also gerade als Benzolderivate völlig verschieden; nach CAIN sollten sie, weil ihnen angeblich derselbe C_6-Ring zugrunde liegt, einander sehr ähnlich sein. — Bezüglich CAINs Erklärung der Reduktion der Diazoniumsalze zu Phenylhydrazin ist zu bemerken, daß Kondensation und Reduktion völlig verschiedene Vorgänge sind; es ist begreiflich, daß bei der Kondensation nicht die Doppel-N-Bindung gelöst wird, aber auch bekannt, daß bei allen Reduktionen die gleiche Bindung, und zwar nicht nur durch energische Reduktionsmittel, sehr leicht gelöst wird. Aus CAINs Diazoniumchlorid könnte also nur ein Diamin, nicht aber Phenylhydrazin entstehen, da das N-Atom der Gruppierung $\begin{matrix}H\\N\end{matrix}>C<\begin{matrix}C\\C\end{matrix}$ durch gelindeste Reduktionsmittel nicht vom C getrennt werden könnte.

Da die Beständigkeit der Diazoniumsalze oft schon durch Substitution im Benzolring sehr stark verringert wird, so ist es verständlich, daß die bei Ersatz des ganzen Benzolrestes durch Alkyle gebildeten Alkyldiazoniumsalze spontan zerfallen. Eine Erweiterung von BLOMSTRANDs Formel durch Betätigung von Residualaffinität ist nicht nötig, höchstens diskutabel. Vf. verwahrt sich dagegen, daß er sich der Theorie CAINs genähert habe. Wie CAINs Strukturformel, hat auch dessen Auffassung der isomeren Diazokörper als Strukturisomere keine Berechtigung. — CAINs Ammoniumtheorie. Bei den Vorgängen:

$$(C_2H_5)_3N : Cl \cdot C_2H_5 \rightleftharpoons (C_2H_5)_3N + Cl' + C_2H_5^{\cdot} \rightleftharpoons (C_2H_5)_4N^{\cdot} + Cl'$$

soll sich momentan Äthyl als Ion ablösen und an den N treten; umgekehrt soll, bei der Rückbildung des undissoziierten Salzes, eines der in allen Tetraalkylammoniumsalzen sehr fest am N haftenden Alkoholradikale momentan vom N zum Cl wandern. — Beim Tetraäthylammoniumhydrat müßten sich die Übergänge zwischen der undissoziierten Base und ihren Ionen folgendermaßen vollziehen:

$$(C_2H_5)_3N : O{<}^{C_2H_5}_{H} \rightleftharpoons (C_2H_5)_3N + C_2H_5^{\cdot} + OH' \rightleftharpoons (C_2H_5)_4N^{\cdot} + OH';$$

es müßte also dissoziierter A. abgespalten und umgekehrt auch wieder angelagert werden, obgleich A. u. Trialkylamin sich überhaupt nicht zu Tetralkylammoniumhydraten vereinigen können. — Das Nitrat $(CH_3)_3N : O{<}^{C_2H_5}_{NO_2}$ müßte vor der Ionisierung die Ionen des Salpetersäureesters abspalten, der bekanntlich gar keine Ionen bildet. — Erfolgte die Addition von Alkylhaloiden an Amine nach dem Schema: $R_3N + ClR \longrightarrow R_3N : Cl \cdot R$, so sollten zahlreiche strukturisomere Alkylammoniumsalze existieren; es müßten z. B. das Additionsprod. von Methylamin + HCl, $(CH_3)H_2N : Cl \cdot H$, u. von NH_3 + Methylchlorid, $H_3N : Cl \cdot CH_3$, isomer sein. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 394—98. 6/2. [2/1.].) JOST.

Frederick Daniel Chattaway, *Die Konstitution der Diazoniumperbromide.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **93**. 958; C. **1908**. II. 236.) Aus der B. der Diazoniumbromide bei der Einw. von Br auf Hydrazine und aus der typischen Diazozers. der Diazoniumperbromide schließt Vf., daß die *Diazoniumperbromide* Tri-N-bromderivate der Hydrazine, $R \cdot N(Br) \cdot NBr_2$, sind. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 172. 29/6. 1908.) FRANZ.

Frederick Daniel Chattaway, *Eine neue Konstitution für die vermeintlichen stereoisomeren α-Osazone.* Nachdem vor einiger Zeit gezeigt worden war, daß der am N stehende H in Hydrazinen in Ggw. von Alkalien sehr empfindlich gegen O ist (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1323; C. **1907**. II. 1067), wird man wohl annehmen dürfen, daß bei der Einw. von O auf Benzaldehydphenylhydrazon in alkal. Lsg. (vgl. BILTZ, LIEBIGs Ann. **305**. 167; C. **99**. I. 979) zuerst Diphenyldibenzalhydrotetrazon (I.) entsteht, das unter dem Einfluß des alkoh. Alkalis zu Benzilosazon (III.) isomerisiert wird. Diese Umlagerung muß nun in zwei Stufen verlaufen:

$$\text{I.}\ \begin{matrix} C_6H_5 \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot N \cdot N : CH \cdot C_6H_5 \end{matrix} \qquad \text{II.}\ \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot CH : N \cdot N \cdot C_6H_5 \end{matrix} \qquad \text{III.}\ \begin{matrix} C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \cdot C_6H_5 \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot N : C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$$

und es ist sehr wohl möglich, daß die sogenannten α-Osazone die Konstitution des Zwischenprod. II. besitzen. Hiermit wäre auch erklärt, weshalb nur bei der Hydrolyse der α-Verb. durch H_2SO_4 Benzaldehyd erhalten wird. Der Annahme von Stereoisomerie bei diesen Verbb. im Sinne der HANTZSCH-WERNERschen Hypothese steht aber ferner entgegen, daß bisher noch in keinem Falle die nach dieser

Hypothese zu erwartende dritte isomere Form beobachtet werden konnte. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 175—77. 29/6. 1908.) FRANZ.

Robert de Jersey Fleming Struthers, *Einige Reaktionen des Phenylhydrazins mit Metallcyaniden und anderen Salzen.* (Vgl. Proceedings Chem. Soc. **21**. 95; C. **1905**. I. 1232.) *Phenylhydrazin* in A. vereinigt sich mit *Cuprocyanid* in ammoniakal. Lsg. zur *Verb.* $2CuCN, 3C_6H_5 \cdot N_2H_3$; 2 Mol. derselben zers. sich beim Erhitzen zu $4CuCN + 3N_2 + 3C_6H_6 + 3C_6H_5 \cdot NH_2 + 3NH_3$. Eine gleichartige Zers. erleidet Phenylhydrazin beim Erhitzen mit kleinen Mengen Kobaltcyanid. Nickelcyanid, andere Co- und Ni-Salze, die freien Metalle und schließlich Salze anderer Metalle vermögen ebenfalls in höherem oder geringerem Maße *Phenylhydrazin katalytisch* zu zers. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 179—81. 29/6. 1908.) FRANZ.

A. Gutmann, *Über die Einwirkung von Arsenit auf Toluolsulfochlorid.* Natronlauge verseift Arylsulfochloride zu sulfosaurem Salz. Diese Verseifung geht, auch in der Hitze, nur sehr langsam von sich. Setzt man der Lauge ein Reduktionsmittel, wie *Arsenit* oder *Sulfit* zu, so verläuft die Rk. teilweise entsprechend der Einw. von Sulfochlorid auf Schwefelalkali, das Arsenit wird zu Arsenat, das Sulfit zu Sulfat oxydiert, gleichzeitig wird sulfosaures Salz und Alkalichlorid gebildet, wobei als Zwischenprod. *Natriumhydroperoxyd* anzunehmen ist:

$$C_7H_7 \cdot SO_2Cl + NaONa + NaOH = C_7H_7 \cdot SO_2Na + NaO \cdot OH + NaCl;$$
$$As(ONa)_3 + NaO \cdot OH = AsO_4Na_3 + NaOH;$$
$$SO_2Na_2 + NaO \cdot OH = SO_4Na_2 + NaOH.$$

Nebenher geht die einfache Verseifung des Sulfochlorids unter B. von sulfosaurem Salz vor sich. Die Rk. verläuft, wie der Vf. besonders zeigt, nicht so, daß sich zunächst sulfosaures Salz bildet und erst dieses durch Arsenit, bezw. Sulfit zu sulfinsaurem Salz reduziert wird. — Wirkt Arsenit in alkal. Lsg. auf andere Säurechloride (Acetylchlorid, Sulfurylchlorid), so bildet sich kein Arsenat; die Chloride lösen sich einfach zu Acetat, bezw. Sulfat auf. — Arsenite sind somit schwächer wirkende Reduktionsmittel als H im status nascendi in alkal. Lsg. (Na_2Hg); sie wirken nur auf solche Verbb. unter Entreißen von O, bezw. S, bei welchen O oder S in superoxydartiger Form gebunden anzunehmen sind, wie in Thiosulfaten, Thiosulfonaten und deren Estern, den Tetrathionaten, Trithionaten u. Alkylnitraten. — Den *Sulfochloriden*, denen man die *Konstitution* $R \cdot S^{VI}O_2 \cdot Cl$ zuschreibt, käme nach dem Verhalten gegen Arsenit besser die isomere Formel $R \cdot S^{IV}O \cdot OCl$ zu, welche bereits OTTO (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **25**. 231; C. **92**. I. 441) diskutierte. Mit dieser Konstitution ist ein weiterer Beweis für die Vierwertigkeit des Schwefels in den *Sulfinsäuren* geliefert.

Im experimentellen Teil beschreibt der Vf. die Einw. von *p-Toluolsulfochlorid* auf *tert. Natriumarsenit* und auf *Sulfit*, und von p-toluolsulfosaurem Na auf tert. Natriumarsenit, sowie den quantitativen Verlauf der ersteren Rk. Es sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 480—83. 6/2. [27/1.].) BLOCH.

A. Korczyński, *Über chromoisomere Salze von o-Nitrophenolen.* Vf. hat in vorliegender Arbeit mehrere neue verschiedenartige Formen ein und desselben Salzes von Nitrophenolen erhalten (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 330 und 1533; C. **1907**. I. 880 u. 1689; SUIDA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1909; C. **1908**. II. 304; ANSELMINO, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2996; C. **1908**. II. 1589; ROBERTSON, Journ. Chem. Soc. London **93**. 788; C. **1908**. I. 2035); so konnten die Ammoniumsalze des o-Nitrophenols u. des p-Brom-o-nitrophenols gelb, orange u. rot erhalten werden, die gelben allerdings nur als Ammoniakate. Dafür sind aber fast alle

Salze des o-Nitrophenols, sowie des Monobrom-o-nitrophenols mit organischen Basen, unabhängig von der Stärke, dem Mol.-Gew. und dem Substitutionsgrad der Amine von normaler Zus. und rein gelb. Somit ist die gelbe Salzreihe auch bei o-Nitrophenolen mindestens ebenso zahlreich, als die vorwiegend auf die Alkalisalze beschränkte rote Salzreihe. Die gelben, konstantfarbigen Salze sind chemisch einheitlich, während die meisten roten Salze von etwas veränderlicher Farbe ähnlich den orangen Mischsalzen als feste Lsgg. oder feste Gleichgewichte wechselnder Mengen von viel rotem mit wenig gelbem Salz aufzufassen sind. Die Lage dieses Gleichgewichtes wird sowohl von der Natur des Alkalimetalles, als auch von der des Nitrophenols beeinflußt, aber anscheinend regellos. — Die Spaltung eines orangen Mischsalzes in die gelbe und rote Komponente gelang bei dem Li-Salz aus 2,4-Dinitronaphthol; obwohl diese verschiedenfarbigen Salze Strukturisomere, o- und p-chinoide aci-Nitrosalze sein könnten, ist diese Deutung doch deshalb ausgeschlossen, weil beide Formen bisweilen, wie oben erwähnt, auch bei Mononitrophenolsalzen auftreten; es muß sich also um eine neue, noch unbekannte *Chromoisomerie* strukturidentischer Salze handeln. — Es gelang nicht, die verschiedenfarbigen Isomeren unverändert zu lösen; stets ergaben beide Formen identische, meist orange Lsgg.

Experimentelles. 1. *Salze aus o-Nitrophenol.* Rb-Salz mit $^1/_2$ Mol. W. orange, wasserfrei rot, Li-Salz mit $^1/_2 H_2O$ orange, wasserfrei hellrot. Das rote Ammoniumsalz $C_6H_5O_3N \cdot NH_3$, B. durch Einleiten von NH_3 in geschm. o-Nitrophenol, geht rasch in das orange Salz über; dies wurde direkt durch Absorption von NH_3 bei gewöhnlicher Temp. im App. von LEY und WIEGNER (Ztschr. f. Elektrochem. 11. 590; C. 1905. II. 1012) erhalten; analog entsteht das gelbe Salz, aber bei mindestens —20°; es fixiert dann ein zweites Mol. NH_3 als Ammoniakat. Das Methylaminsalz $C_6H_5O_3N, H_2N \cdot CH_3$, B. durch Einleiten von trockenem Methylamin in eine absol. äth. Lsg. des Nitrophenols, grünstichig gelber, krystallinischer Nd.; l. in Bzl. und Aceton mit gelber, in hydroxylhaltigen Medien mit oranger Farbe; zu Beginn der Absorption wird die ganze M. rot, aber bald wieder, dauernd, gelb. Dimethylamin-, Trimethylamin-, Äthylamin-, Dipropylamin- und Benzylaminsalz sind von dem Methylaminsalz in der Farbe nicht zu unterscheiden, werden mit fl. oder gel. Basen orange, nach Verdunsten des Amins wieder gelb. Das Piperidinsalz bildet gelbe Blättchen, das Piperazinsalz gelbe Nadeln, F. 74—75°. 2. *Salze aus p-Brom-o-nitrophenol.* Li-Salz wasserhaltig orange, wasserfrei rot, Na-Salz, bei tiefer Temp. gefällt, ist gelb, geht rasch in das rote über; hält, aus W., $^1/_2$ Mol. W. u. ist auch in diesem Fall rot; K-Salz + 1 Mol. W. blutrote Nadeln, wasserfrei braunrot mit grünlichem Metallglanz; Rb-Salz tief bordeauxrote Nadeln; Ag-Salz dunkelrot; NH_4-Salz, orange aus Ä.- oder Bzl.-Lsg. + Ammoniak; beim Stehen des aus Bzl.-Lsg. gefällten Salzes in verschlossenem Gefäß unter Bzl. wird es blutrot, verwandelt sich nach dem Abfiltrieren und Abpressen wieder in das orange Salz; das gelbe Salz wird als Ammoniakat $C_6H_4O_3NBr \cdot 2NH_3$ aus festem Bromnitrophenol durch Absorption in absol. Ammoniakgas erhalten; Methylaminsalz, $C_6H_4O_3NBr, H_2N \cdot CH_3$, gelbe Nadeln; Dimethylamin-, Äthylamin-, Dipropylamin-, Benzylamin- und Piperidinsalz gelb; das Piperazinsalz + 1 Mol. Methylalkohol gelb, geht beim Verwittern in das orange Mischsalz über; Trimethylaminsalz orange.

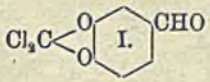
3. *Salze aus 2,4-Dibrom-o-nitrophenol*: Li-Salz: wasserhaltig orange, wasserfrei rot; Na-Salz wasserfrei und carminrot; K- und Rb-Salz bräunlichrote Nadeln mit goldgrünlichem Schimmer; verliert bei 130° $^1/_2$ Mol. W., ohne die Farbe zu verändern; Ag-Salz dunkelrot; die Alkalisalze sind heller als die des Brom-o-nitrophenols. Piperidin- und Methylaminsalz gelb. Salze mit Ammoniak, Trimethylamin, Dimethylamin, Äthylamin, Dipropylamin und Benzylamin sind orange. Piperazinsalze: $C_6H_3O_3NBr_2 \cdot C_4H_{10}N_2$, orange, leichter in A. l., F. 160°, und:

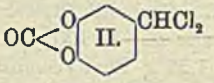
$[2C_6H_3O_3NBr_2]\cdot C_4H_{10}N_2$, scharlachrot, wl. in A. F. 185°. — 4. *Salze aus o-Nitro-p-kresol.* Li-Salz wasserhaltig und wasserfrei orange: Na-Salz rot und wasserfrei, wird bei tieferer Temp. durch einen Unterschuß von Natriumäthylat aus Ä. orange gefällt u. ist so bis ca. —20° haltbar; K-Salz hellrote Nadeln + ½ Mol. Krystallwasser, wasserfrei dunkler als das Na-Salz; Rb-Salz wasserfrei dunkelrote Nadeln; Cs-Salz + 1 Mol. W. gleicht dem K-Salz; Tl-Salz orange, desgleichen das NH_4-Salz; die Salze mit den oben erwähnten organischen Basen sind sämtlich gelb. — 5. *Salze aus Brom-o-nitro-p-kresol.* Li-Salz + 2 Mol. W. blutrot, wasserfrei rein gelb; Na-Salz wasserfrei und orange; K-Salz + 1 Mol. W. blutrot und metallglänzend, wasserfrei dunkelrot; Methylamin- und Dimethylaminsalz, aus Ä., gelb; Trimethylaminsalz, sll., scheint auch gelb zu sein; Piperidinsalz, aus A., gelb; orange wird gefällt: Benzylaminsalz aus Toluol, Piperazinsalz aus A., Äthylaminsalz aus Ä. — 6. *Salze aus p-Chlor-o-nitrophenol.* Li-Salz hydratisch u. wasserfrei orange; Na-Salz enthält 1 Mol. W., ist wasserfrei rot; gelb sind die Salze mit Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Äthylamin, alle aus Ä., u. die Piperidin- und Piperazinsalze aus A. — 7. *Salze aus α-Nitro-β-naphthol*, Na-Salz wird bei tiefer Temp. durch einen Unterschuß von Natriumäthylat aus Ä. gelb gefällt, geht rasch in das orange, stabile Salz über; gelb sind die Salze mit Dimethylamin, Äthylamin, Benzylamin. — 8. *Salze aus 4-Brom-2,6-dinitrophenol*, Li-Salz wasserhaltig und wasserfrei orange; Na- und K-Salz rot; gelb sind Methylamin-, Di- und Trimethylaminsalz; letzteres besitzt einen Stich ins Orange. Das Äthylaminsalz ist gelb mit einem Stich ins Grünliche, das Benzylaminsalz, aus Toluol, rein gelb; Piperidin-, Piperazin- und NH_4-Salz: orange. — 9. *Salze aus 3,5-Dinitro-p-kresol* (*Victoriagelb*) (F. 83°). Die Eigenschaften derselben stimmten mit den von STÄDEL (LIEBIGS Ann. **217**. 163. [1883]) angegebenen überein, bis auf die Angabe, daß sich aus der Lsg. des NH_4-Salzes gelbe und orange Krystalle ausscheiden; dieselben gaben denselben Strich, sind also nicht chromoisomere Salze. Daß HANTZSCH und ROSANOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 350; C. **1907**. I. 883) aus KAHLBAUMschem Victoriagelb Alkalisalze von anderer Farbe erhalten haben, liegt daran, daß das technische Präparat ein Gemisch verschiedener isomerer Dinitrokresole gewesen war.

10. *Salze aus 2-4-Dinitronaphthol* (*Martiusgelb*). Rein gelbe Salze lieferten Methylamin, Äthylamin, Benzylamin, Dimethylamin und Trimethylamin; Piperidinsalz orange Prismen, in Pulverform rein gelb; Piperazin u. Dipropylamin liefern orange Salze; NH_4-Salz, aus Bzl., rein gelb, wird bei 100° ohne Gewichtsverlust orange, wird so auch durch Absorption von trocknem Ammoniakgas erhalten; Na-Salz, hydratisch rot, wasserfrei orange; K-Salz wasserfrei orange, desgl. Rb-, Cs-, Tl-Salz. — Lithiumsalze: Das orangerote Mischsalz wird bisweilen + 1 Mol. W. enthalten, das es bei 160° ohne merkliche Farbänderung verliert, es aber an feuchter Luft wieder anzieht, wobei das Salz carminrot wird. Beim Eindampfen der stark verd. Lsg. des Salzes in A. bei ca. 70° scheidet sich zuerst in weitaus größerer Menge ein carminrotes, schwerer l. Salz, mkr. Blättchen oder Nadeln, aus, dann folgen in geringer Menge Nadeln des leichter l. kanariengelben Salze. Beide enthalten 1 Mol. W., welches das rote Salz bei ca. 100°, das gelbe scheinbar etwas leichter verliert, wobei beide in das orange, wasserfreie Mischsalz übergehen. Das rote Salz ist das stabile, läßt sich aus W., verd. Weingeist, Methylalkohol unverändert umkrystallisieren; das labile gelbe Salz geht dabei meist in das rote oder orange über, bisweilen, feucht, schon bei der Berührung mit einem Metallspatel (nicht mit einem Glasspatel) oder spontan beim Liegen der trocknen Krystalle an der Luft oder durch Einw. von Alkoholdampf, nicht aber durch Druck oder Einw. des Sonnenlichtes. Eine quantitative Umwandlung des gelben Monohydrats in das rote erfolgte beim Eindampfen mit absol. A. im Vakuumexsiccator, wobei zunächst das orange Salz entsteht, das durch Anziehen von W. sofort rot wird. Die orange-

farbenen Lsgg. beider Isomeren erwiesen sich optisch identisch: die $^1/_{10}$-n. Lsgg. beider absorbierten bei 10 mm Schichtdicke bis etwa zur Wellenlänge $\lambda = 553$; die Beststt. der Molekularextinktion A im MARTENS-GRÜNBAUMschen Spektrophotometer ergaben für die blaue H-Linie ($\lambda = 486$) für die Lsg. des gelben Salzes 1743, für die des roten 1734. Verss., aus beiden Isomeren verschiedene Ag-Salze zu erhalten, waren ohne Erfolg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 167—77. 23/1. 1909. [22/12. 1908] Leipzig. Chem. Lab. der Univ.) BUSCH.

H. **Pauly**, *Die Konstitution des Dichlorpiperonals.* Die von DELANGE (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 1278; Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 509; C. **1907**. II. 589; **1908**. I. 2037, vgl. auch BARGER, Journ. Chem. Soc. London **93**. 563; C. **1908**. I. 1689) für das Dichlorpiperonal an Stelle der alten von FITTIG u. REMSEN angenommenen Formel I. aufgestellte Formel II., hat Vf. jetzt bestätigt. Bei der Reduktion des Dichlorpiperonals mit Zn-Staub erhält man nämlich nicht Piperonal zurück, wie nach I. zu erwarten ist, sondern das cyclische Carbonat von Homo- oder Methylbrenzcatechin, was der Formel II. entspricht. Die B. von Dichlorpiperonal durch Einw. von Chlorschwefel auf Piperonal (vgl. SCHIMMEL & Co., DRP. 165727; C. **1906**. I. 511) ist jetzt am einfachsten so zu deuten, daß primär ein Dichlorpiperonal von der Zus. I. sich bildet, das sich intramolekular in die isomere Verb. II. umlagert; doch sprechen gewisse Anzeichen dafür, daß bei der Rk. schwefelhaltige Zwischenkörper eine Rolle spielen; so hängt es nur von der Art der Aufarbeitung ab, ob man Dichlorpiperonal allein oder daneben auch Protocatechualdehydcarbonat oder nur dieses erhält. — Während reines Dichlorpiperonal aus dem Chlorschwefel-Piperonalgemisch bisher nicht isoliert werden konnte, hat Vf. jetzt einen einfachen Weg zur Beseitigung des S gefunden.





Dichlorpiperonal, $C_8H_4O_3Cl_2$, B. durch 4-stünd. Erhitzen von Piperonal mit Schwefelchlorür auf 120—125°. Nach Beendigung der Entw. von HCl wurde in das dickfl., rötliche Gemisch unter Kühlung mit W. ein langsamer Strom trocknen Cl-Gases bis zur Sättigung eingeleitet, wodurch aller S in Schwefelchloride zurückverwandelt wird; diese werden im luftverdünnten Raume aus dem Wasserbade möglichst vollständig abdestilliert u. wiedergewonnen. Das zurückbleibende, durch Vakuumdest. gereinigte Dichlorpiperonal war nach dem Umkrystallisieren aus Chlf. vollkommen frei von S. Ausbeute ca. 93 % der Theorie. — Diese Methode der Entfernung des S ist ohne Einfluß auf die Zus. des Reaktionsprod., da man das Dichlorid auch auf andere Weise, nur in geringer Ausbeute aus der M. isolieren kann. Beim Aufarbeiten der Mischung durch Krystallisation wurde neben dem Dichlorid *Protocatechualdehydcarbonat*, $C_8H_4O_4$, erhalten; in ca. 40 % entstand dies ausschließlich, als eine Lsg., aus der durch Versetzen mit Chlf. und Ä. ein Teil des S entfernt worden war, der Dest. im Vakuum unterworfen wurde; das mit CS_2 vom S befreite, aus Toluol krystallisierte Prod. schm. bei 123°; im Kolben blieb viel zersetzte Substanz zurück.

Bei der Reduktion von Dichlorpiperonal in Eg. mit Zn-Staub bei 55—60° entstand das *cyclische Carbonat des Methylbrenzcatechins*, $C_8H_6O_3$; Kp.$_{26}$ 133—135,5°; Kp. 238—241°; erstarrt beim Abkühlen, aus Lg., F. 34—35°; riecht cedernartig; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln, wl. in W.; färbt sich mit $FeCl_3$ braungelb. Bei der Verseifung mit 50 %ig. wss. Pyridin entsteht unter quantitativer Abspaltung von CO_2 das *Methylbrenzcatechin*, $C_7H_8O_2$, das bei 20 mm bei 143—146° übergeht und beim Abkühlen erstarrt. Prismen, aus Bzl., F. 65° (korr.); Kp. 251° (korr.). Der F. liegt wesentlich höher, als BÉHAL u. DESVIGNES (C. r. d. l'Acad.

des sciences **114**. 1542; C. **92**. II. 289) angeben (51°), was sich daraus erklärt, daß bisher alle genauer untersuchten Präparate aus Kreosol, das nach TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**. 2028. [1881]) nicht vollständig von Guajacol getrennt werden kann, erhalten worden waren, und deshalb nicht völlig reines Methylbrenzcatechin waren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 417—22. 6/2. [15/1.] Würzburg. Lab. d. Univ.) BUSCH.

C. W. Hübner, *Zur Kenntnis der dimolekularen Nitrile.* Die von v. MEYER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **52**. 91; C. **95**. II. 527) behauptete B. dreier isomerer *Additionsprodukte* $C_{11}H_{11}ON_3$ aus *Diacetodinitril* und Carbanil konnte Vf. nicht bestätigt finden, vielmehr entstand immer nur eine *Verb.* $C_{11}H_{11}ON_3$ (I.) vom F. 148° (weiße Nädelchen aus A.), die also offenbar mit der früher angegebenen Verb. vom F. 150° identisch ist. Auch die von v. MEYER (l. c.) gemachte Angabe, daß *Benzoacetodinitril* erst bei 125° mit Carbanil reagiere, ist falsch. Aus 1,5 g Benzoacetodinitril in absol. Ä. und 1,3 g Carbanil entsteht schon in der Kälte eine *Verb.* $C_{16}H_{13}ON_3$. Weiße Nädelchen aus A. F. 190°; wl. in A. *Verb.* $C_{11}H_{11}N_3S$ (II.). Aus 0,82 g Diacetodinitril und 1,35 g Phenylsenföl bei 140—150° (1 Stde.). Orangegelbe Nadeln aus A. F. 192°. *Verb.* $C_{16}H_{13}N_3S$ (III.). Aus 1,44 g Benzoacetodinitril und 1,35 g Phenylsenföl bei 150° (1 Stde.). Citronengelbe Nädelchen aus A. F. 166°; ll. in A. *Verb.* $C_{16}H_{13}N_3NH$. Aus 1 g der vorstehenden Schwefelverb. in alkoh. NH_3 mit Bleioxyd im Rohr bei 140—150° (5 Stdn.). Weiße Blättchen aus Bzl. F. 178°. *Nitrosoverb.* $C_{16}H_{12}N_4OS$ (IV.). Aus der Verb. $C_{16}H_{13}N_3S$

I. $\begin{array}{l} CH_3\cdot C:N\cdot CO\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2\cdot CN \end{array}$ II. $\begin{array}{l} CH_3\cdot C:N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2\cdot CN \end{array}$

III. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C:N\cdot CS\cdot NH\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2\cdot CN \end{array}$ IV. $\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C:N\cdot CS\cdot N(NO)\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; CH_2\cdot CN \end{array}$

in Eg. beim Einleiten von salpetriger S. Citronengelbe Nadeln aus Eg. F. 231°; l. in KOH mit dunkelroter Farbe. *Verb.* $C_6H_9ON_5$ (?). Aus 2 g Dicyandiamid u. 2 g Acetodinitril bei 150° (1 Stde.). Weiße Nadeln aus W. F. 291°. — $(C_6H_9ON_5, HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Nadeln. F. 240° unter Zers. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 66—71. 9/1. Dresden. Organ.-chem. Lab. d. Techn. Hochsch.) POSNER.

Arthur Michael, *Zur Theorie der Esterifizierung organischer Carbonsäuren.* I. Mitteilung über die Natur der sterischen Hinderung. (Literatur s. Original.) Bei der Esterifizierung mit Katalysator (HCl) ist das Affinitätsverhältnis zwischen diesem und der S. der die Geschwindigkeit bestimmende Faktor; der Einfluß der Konstitution der S. auf die Rk. zwischen A. u. S. kann völlig verdeckt werden. Zur Klarlegung dieser Rk. muß die Veresterung direkt (ohne Katalysator) ausgeführt werden. — Wie bei der indirekten, so dürfte auch bei der direkten Veresterung als primäre Stufe der Rk. ein Doppelmolekül anzunehmen sein; durch Addition des Alkohols an das Carbonyl der S. entsteht das Derivat einer Orthosäure, welches dann in Ester u. W. zerfällt. Die Wrkg. der Substituenten bei Fettsäuren erklärt sich folgendermaßen. Der stufenweise Ersatz von H durch Alkyl bedingt einen steten Abfall der freien chemischen Energie in der Carboxylgruppe und damit eine Verminderung der Fähigkeit zur Doppelmolekülbildung und eine Abnahme der Geschwindigkeit. Das Umgekehrte findet statt bei der Substitution durch Cl.

Bei der katalytischen Methode nimmt durch Alkylsubstitution zwar der negative Charakter der S. ab, aber auch die wirksame Energie in der Carboxylgruppe; es findet eine Verringerung der Esterifizierungsgeschwindigkeit statt. Aus einer

tabellarischen Zusammenstellung ist ersichtlich, daß bei beiden Esterifizierungsmethoden beim Übergang von *Ameisen-* zu *Essigsäure* ein großer Abfall der Geschwindigkeit eintritt, ein kleiner von Essig- zu *Propionsäure*; ein relativ bedeutender von dieser zu *Buttersäure*; von hier an ist die Verlängerung der Kohlenstoffkette zu *Caprylsäure* kaum mehr von Einfluß. — Analoge Erscheinungen zeigen sich auch in der Reihe der o-substituierten aromatischen SS.; deutlich bemerkbar ist die Wichtigkeit der 5-Stellung zur Carboxylgruppe, indem die Esterifikationsgeschwindigkeit der o-Toluylsäure nur den halben Wert von der der Benzoesäure erreicht; Verlängerung der Alkylkette zeigt gleichfalls geringen Einfluß. Für die Erscheinung, daß die o-substituierten Phenylameisensäuren schwer, die entsprechenden substituierten Essigsäuren dagegen leicht Ester liefern, ist die wesentliche Ursache der Übergang von einer tertiären zu einer primären S. Daß eine Substitution der Phenylessigsäure in der o-Stellung durch Alkyl die Geschwindigkeit der Esterbildung nur wenig ändert, ist vorauszusehen, da die o-Substitution in diesem Falle dem Übergang von Butter- zu Valeriansäure entspricht, bei dem ebenfalls keine wesentliche Änderung auftritt; bei Verlängerung der Seitenkette in der Phenylessigsäure zeigt sich eine sprunghafte Änderung ebensowenig, wie beim Übergang von Valeriansäure zu den n., homologen SS. — Wäre die Negativität u. nicht das Atomgewicht des Elements ausschlaggebend, so sollte sich das Fluor in seiner Wrkg. den übrigen Halogenen anschließen, d. h. *Fluornitrobenzoesäure* müßte sich nicht oder sehr schwer verestern lassen; es zeigte sich aber, daß in der Siedehitze bis 67% esterifiziert werden; Fluor schließt sich, im Gegensatz zu Cl, Br, J, den kleineren Radikalen (CH_3, OH) an. Man erklärt die vorliegenden Beobachtungen am besten nicht durch den Einfluß der Raumerfüllung, sondern durch die Auffassung, daß Fluor in seinem chemischen Charakter zwischen O und den übrigen Halogenen steht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 310—17. 23/1. 1909. [7/12. 1908].) JOST.

Arthur Michael und **K. J. Oechslin**, *Über den Einfluß der Substituenten aromatischer Carbonsäuren auf ihre Esterifizierung.* II. Mitteilung über die Natur der sterischen Hinderung. (Vgl. das vorstehende Referat.) Durch Best. der Esterifizierungsgeschwindigkeit einer großen Anzahl aromatischer SS. von verschiedener Natur und Stellung der Substituenten haben Vff. Vergleiche angestellt zwischen den Ergebnissen der direkten Esterifizierungsmethode und der mit Katalysator. Zur Ausführung der Verss. löste man je $^1/_{100}$ Mol. der S. in ca. 7,5 ccm absol. Methylalkohol (Verhältnis 1 : 25), saugte die Lsg. in je 6—7 kleine Röhrchen aus mit HCl und W. ausgewaschenem Jenaglas, die beiderseits zu Capillaren ausgezogen waren, und schmolz letztere zu. Es wurde im Xylolbad auf 135° erhitzt; aus dem Gewicht der Röhrchen ließ sich die Säuremenge berechnen. Den Inhalt eines der Röhrchen titrierte man sofort, ohne zu erhitzen; nach entsprechenden Zeiten wurden von jeder S. je 2 Proben herausgenommen und mit $^1/_{10}$-n. Bariumhydroxydlsg. titriert (Rosolsäure als Indicator). Trotzdem zu den Verss. mit derselben S. stets das gleiche Präparat und der gleiche Alkohol verwendet wurden, ergaben sich nicht immer genau übereinstimmende Resultate.

Bei 10-stdg. Erhitzen wurden esterifiziert von *Benzoesäure* 13,7%, *o-Chlorbenzoesäure* 15,5%, *o-Toluylsäure* 6,1%, *m-Toluylsäure* 12,2%. — Eine zweite Versuchsreihe ergab (Temp. bis 165°) für *Benzoesäure* bei 10 Stdn. 26,5%, bei 20 Stdn. 48,5%; *o-Nitrobenzoesäure* 25,5, bezw. 48,0%; *m-Nitrobenzoesäure* 59,5, bezw. 73,9% und *p-Nitrobenzoesäure* 40,6, bezw. 58,7%. In den erhaltenen Zahlen zeigt sich deutlich der geringe Einfluß von NO_2 und Cl und der große von CH_3 in der o-Stellung, der große von NO_2 in der m- und p-Stellung und der geringe von CH_3 in der m-Stellung. Eine vergleichende Zusammenstellung liefert eine Tabelle mit

den Werten von Benzoesäure, o-, m-, p-Nitrobenzoesäure, o-, m-, *p-Toluylsäure*, o- und *p-Chlorbenzoesäure*. Aus einer Tabelle der Esterifizierungsgeschwindigkeiten von Benzoesäure, o-Chlor-, *o-Brom-*, *o-Jod-*, o-NO_2-, *o-OH-* und o-CH_3-*Benzoesäure* ersieht man, daß die o-substituierten SS. allgemein die kleinste Geschwindigkeit aufweisen; es wurde deshalb länger erhitzt (7, 14 und 22 Stdn.). — Die Verss. nach der katalytischen Methode ergaben (V. MEYER), daß der Einfluß der o-Substituenten hauptsächlich durch die Raumfüllung und nur wenig durch ihre chemische Natur bedingt ist. Dagegen beweisen die Verss. der Vff., daß nach der direkten Methode NO_2 und Halogene bei Monosubstitution stets nur schwachen Einfluß ausüben (geringer als CH_3 und OH); im Gegensatz zur indirekten Methode wirken hier Atome und Radikale mit der kleineren Raumfüllung stark verzögernd.

Da sich der Einfluß der Substituenten nur nach der direkten Methode unmittelbar ergibt, so sind die an die Resultate der indirekten Methode geknüpften Schlußfolgerungen nicht mehr aufrecht zu erhalten. Auch das Verhältnis der Geschwindigkeiten bei isomeren aromatischen SS. ist zum Teil für beide Methoden umgekehrt; nur die CH_3-Gruppe weist bei beiden Methoden ungefähr die gleiche Wrkg. auf. — Bei Anwendung der direkten Methode verringert bei Essig- wie bei Benzoesäure die Substitution durch CH_3 die Geschwindigkeit, während die Einführung von Halogen in Essigsäure einen bedeutenden Zuwachs, in Benzoesäure fast gar keine Änderung bewirkt. Andererseits wird nach der indirekten Methode die Geschwindigkeit bei m- und p-Substitution von Halogen in Benzoesäure verhältnismäßig wenig vermindert, nach der direkten aber bedeutend vermehrt.

Natürlich sind die bei den α- bezw. o-Substitutionen stattfindenden konstitutiven Änderungen nicht streng vergleichbar; den bei der Benzoesäure herrschenden Verhältnissen am nächsten kommt vielleicht der Übergang von Croton- zu β-Chlorcrotonsäure (der einzige an das β-C-Atom gebundene H wird durch Halogen ersetzt). Die nach der direkten Methode von *Buttersäure*, *Crotonsäure*, *Allocrotonsäure*, *α-Chlorcrotonsäure*, *α-Allochlorcrotonsäure*, *β-Chlorcrotonsäure* und *β-Allochlorcrotonsäure* gelieferten Veresterungsgeschwindigkeiten stellen Vff., zugleich mit Beobachtungen nach der indirekten Methode, in einer Tabelle zusammen. In beiden Fällen ist der Übergang von Buttersäure zu Crotonsäure von einem bedeutenden Abfall der Geschwindigkeit begleitet; bei der α-Chlorsubstitution in Croton- und Allocrotonsäure gehen Änderungen in gleicher Weise vor sich wie bei der Essigsäure (direkt: Vermehrung, indirekt: Verminderung der Geschwindigkeit). Mit Cl als β-Substituent ergibt sich, indirekt, eine Verminderung, direkt, eine Vermehrung. Vergleicht man den Einfluß von β-Chlorsubstitution in Croton- u. in Benzoesäure, so herrscht nach der indirekten Methode Parallelismus in beiden Reihen (Abnahme der Koeffizienten); nach der direkten Methode tritt bei der aliphatischen Säure Steigerung ein, bei der aromatischen übt das Halogen kaum einen Einfluß aus. Bezüglich des Einflusses von Cl in β-Stellung in den Crotonsäuren und in p- und m-Stellung in Benzoesäure zeigt sich eine größere Analogie nach dem direkten Verf. (bedeutende Zunahme in beiden Reihen). — Mit Katalysator ist der Geschwindigkeitsabfall durch m- und p-Nitrosubstitution fast gleich; ohne Katalysator ist die Vermehrung beim m-Derivat viel größer.

Auch das auf die indirekte Methode begründete Veresterungsgesetz (V. MEYER), wonach o,o-substituierte Benzoesäuren schwer oder nicht esterifizierbar sind, haben Vff. auf direktem Wege nachgeprüft und stellen die an Benzoesäure, o- u. m-Nitrobenzoesäure, *2,4-* u. *3,5-Dinitrobenzoesäure*, *2,6-Dibrombenzoesäure* u. an *Mesitylencarbonsäure* gewonnenen Resultate (zugleich mit den indirekten) in zwei Tabellen zusammen. Während die einmalige o-Bromierung der Benzoesäure kaum einen Einfluß ausübt, findet bei der zweifachen eine bedeutende Abnahme statt. Die Resultate bei der Di- wie bei der Mono-o-substitution stimmen nicht überein mit

den Ansichten von V. MEYER über den Einfluß der Raumerfüllung, denn das kleine Methyl bewirkt eine größere Verminderung als das große Brom.

Die aus Anthranilsäure gewonnene o-Brom- und o-Jodbenzoesäure wurde zur Reinigung nach mehrfachem Umkrystallisieren sublimiert und dann noch aus W. krystallisiert. — Mesitylencarbonsäure, aus Mesitylen nach GATTERMANN. — o-Dibrombenzoesäure, aus Sulfanilsäure über Dibromanilin und Dibrombenzonitril. — *o-Dinitrobenzoesäure*, durch Erhitzen von technischem 2,6-Dinitrotoluol mit HNO_3 (1,40) für mehrere Stdn. auf 150°; Ausbeute gering; zers. sich beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 135° in Dinitrobenzol und CO_2. Ebenso verhält sich die *s-Trinitrobenzoesäure*. — Das von MIXTER, KLEEBERG (Amer. Chem. Journ. **11**. 236) für *2,6-Dinitro-p-toluidin* angesehene Prod. ist zum größten Teil *3,5-Dinitro-p-toluidin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 317—30. 23/1. 1909. [7/12. 1908.].)

JOST.

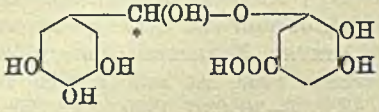
E. Höst Madsen, *Über die Kondensation von Aldehyden mit Phenolcarbonsäuren.* (*II.*) Analog der Rk. mit Salicylsäure (Arch. der Pharm. **245**. 42; C. **1907**. I. 1322) kondensiert sich *Benzaldehyd* mit den 3 isomeren *Kresotinsäuren* unter dem Einfluß von HCl zu den entsprechenden Dimethyldioxytriphenylmethandicarbonsäuren. — Vanillin zers. sich mit HCl im Rohr oder in Ä.; mit Salicylsäure + P_2O_5 in Ä. liefert es Vanillinsalicylat. Bei o-Kresotinsäure und Paraldehyd erfolgt völlige Zers., bei o-Kresotinsäure und Aceton zers. sich letzteres vor Eintritt der Rk. Aus *α*-Resorcylsäure + Benzaldehyd konnte kein Triphenylmethanderivat isoliert werden.

Zur Darst. von *Phenylmethandi-o-kresotinsäure* (*5,5'-Dimethyl-4,4'-dioxytriphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure*), $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(CO_2H)^3(OH)^4(CH_3)^5]_2$, sättigt man 27 g Benzaldehyd unter Eiskühlung mit HCl, mischt mit 7 g o-Kresotinsäure u. erhitzt im Rohr 3 Stdn. auf ca. 162°. Ausbeute ca. 55%. Farblose, büschelige Nadeln (aus Ä.-PAe. u. 50%ig. A.), färbt sich beim Erhitzen rot, F. ca. 248° unter Zers. Ll. in A. und Aceton, etwas weniger in Ä., wl. in Bzl., Chlf. u. PAe., unl. in W. Die Lsg. in verd. A. färbt sich mit $FeCl_3$ blauviolett. — Durch 3 Min. langes Kochen von 2 g mit 40 g Essigsäureanhydrid u. 0,4 g Na-Acetat erhält man die *Diacetylverb.*, $C_{27}H_{24}O_8 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(CO_2H)(CO_2CH_3)(CH_3)]_2$; farblose, schmale Platten (aus 20%ig. A.) mit 1 Mol. H_2O, F. 140—145° zu einer klaren, zähen, gelblichen M. Ll. in A., wl. in Ä. u. Chlf., unl. in W. — *Phenylmethandi-m-kresotinsäure* (*6,6'-Dimethyl-4,4'-dioxytriphenylmethan-3,3'-dicarbonsäure*), $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(OH)^4(CO_2H)^3(CH_3)^6]_2$, entsteht aus 13 g m-Kresotinsäure und 35 g Benzaldehyd, wie die o-Verb. Ausbeute 42%. Farblose, filzige Nadeln (aus 50%ig. A.), färbt sich beim Erhitzen braun, F. ca. 271° unter Zers. Die Löslichkeit entspricht der der o-Verb., die Farbenrk. mit $FeCl_3$ ist rötlicher. — *Diacetylverb.*, $C_{27}H_{24}O_8$, Nadeln oder rhombenförmige Platten, F. 240—245° unter Zers. — *Phenylmethandi-p-kresotinsäure* (*5,5'-Dimethyl-2,2'-dioxytriphenylmethan 3,3'-dicarbonsäure*), $C_{23}H_{20}O_6 = C_6H_5 \cdot CH[C_6H_2(OH)^2(CO_2H)^3(CH_3)^6]_2$, aus 10 g p-Kresotinsäure mit 32 g Benzaldehyd, wie oben. Ausbeute 20%. Farbloses Krystallpulver, u. Mk. Stäbchen und Platten (aus 50%ig. A.), F. ca. 140°, hygroskopisch. Sonst den Isomeren ähnlich. Die Farbenrk. mit $FeCl_3$ ist blauviolett. — *Diacetylverb.*, $C_{27}H_{24}O_8$, dünne Platten, F. 135—140° unter Zers. L. in Chlf., Ä. und h. W.

Vanillinsalicylat, $C_{15}H_{12}O_5 = C_6H_4(OH)CO \cdot O \cdot C_6H_3(CHO)(OCH_3)$, entsteht durch 24-stdg. Kochen von 3 g Vanillin und 5 g Salicylsäure in Ä. mit 5 g P_2O_5; farblose Nadeln (aus A.-W.), F. 110°; ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., h. W., wl. in k. W. u. PAe. Gelb l. in viel KOH; färbt sich mit NH_3, worin es wl. ist, grün. Gibt mit $FeCl_3$ keine, beim Erwärmen mit MILLONS Reagens eine violette Färbung. — Mit alkoh. Hydroxylamin entsteht das *Oxim*; lange, farblose Nadeln, F. 164,5°. (Oversigt over Det. Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Forhandlinger **1908**. 181 bis

195. Sept. 1908. Sep. vom Vf.; Arch. der Pharm. **247**. 65—77. 11/1. 1909. [1/12. 1908.] Kopenhagen. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

M. Nierenstein, *Über das Drehungsvermögen des Tannins.* Während nach FEIST (Chem.-Ztg. **32**. 918; C. **1908**. II. 1352) das Drehungsvermögen von Tannin auf der es begleitenden Zuckerart, bezw. Glucose beruht, geht aus den nachstehenden Verss. hervor, daß auch ein glucosefreies Tannin ein Drehungsvermögen zeigt, und der asymm. C in einem der Bestandteile des Tanningemenges zu suchen ist, wie Vf. es schon beim *Leukotannin* (nebenstehend; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 77; C. **1908**. I. 824; in der Formel II. steht das Sternchen dort an falscher Stelle) angenommen hat.



Vf. wandte für seine Verss. Tanninum levissimum puriss. Schering an, das ein Drehungsvermögen von 63° zeigte u. mit Ä. extrahiert wurde; eine frisch bereitete Lsg. gab keine Rotfärbung mit KCN, was auf die Abwesenheit von freier Gallussäure schließen ließ. — Eine 5%ig. Tanninlsg. wurde mit Casein entgerbt; eine Prüfung des Filtrats auf Zucker fiel bei allen Verss. negativ aus. — Nach dem Versetzen der Tanninlsg. mit verschiedenen Mengen einer 2%ig. Glucoselsg. und dem Entgerben wurde im Filtrat der Zuckergehalt bestimmt; von 9 Analysen fielen 7 befriedigend aus. — Die Tanninlsg. wurde 2 Monate lang bei Laboratoriumstemp. aufbewahrt und in verschiedenen Zwischenräumen auf Zucker geprüft, wobei in keinem Falle Glucose nachzuweisen war. Dagegen trat schon am fünften Tage die Rotfärbung mit KCN deutlich auf, die mit der Zeit an Stärke zunahm; dies läßt darauf schließen, daß Tannin bei längerem Stehen seiner Lsg. in *Gallussäure* gespalten wird. — Die Tanninlsg. wurde schließlich für 2 Stdn. mit H gesättigt, $^1/_{10}$-n. KOH zugefügt, unter fortwährendem Einleiten von H am Rückflußkühler 2 Stdn. gekocht und mit $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 neutralisiert; nach dem Abkühlen der Lsg., unter Durchleiten von H, wurde sie mit Ä. extrahiert und nach dem Entgerben mit Casein auf Zucker geprüft; bei drei Verss. ließ sich mit Bestimmtheit die Abwesenheit von Zucker nachweisen. (Chem.-Ztg. **33**. 126. 4/2. Liverpool.) BUSCH.

Adolf Oswald, *Beitrag zur Kenntnis der Einführung von Jod in den Benzolring.* Vf. gibt an, daß ihm eine direkte Jodierung des *Phenylalanins* (vgl. O. VON FÜRTH und C. SCHWARZ, PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **124**. 113; C. **1908**. II. 963), der *Phenylessigsäure* und der *Phenylpropionsäure* nicht gelungen ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 290—94. Zürich. Agrikulturchem. Lab. d. Polyt.) GUGGENHEIM.

S. Nametkin, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf gesättigte Kohlenwasserstoffe.* 2. Mitteilung. (1. Mitteilung vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 184; C. **1908**. II. 597.) Auf Grund neuer Unterss. kommt Vf. zum Schluß, daß nicht die verhältnismäßig stabilen Nitroverbb. die ersten Einwirkungsprodd. von HNO_3 auf Naphthene sind, sondern Isonitroverbb. (1), die sich leicht weiter oxydieren zu organischen SS., und tertiäre Nitroverbb. (2):

$$1.\ R_2 \cdot C\boxed{H_2 + O \cdot}NO \cdot OH = R_2 \cdot C : NO \cdot OH + H_2O;$$

$$2.\ R_3 \cdot C\boxed{H + HO \cdot}NO_2 = R_3 \cdot C \cdot NO_2 + H_2O.$$

Auch die B. von Aldehyden durch Einw. von HNO_3 auf eine Naphthafraktion vom Kp. 142—144° (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **38**. 134; C. **1906**. II. 313) ist verständlich: $2R \cdot CH \cdot NO \cdot OH = 2R \cdot COH + N_2O + H_2O$. Reines Hexamethylen (entsprechend der Naphthafraktion Kp. 80—82°) wurde mit verschiedenen

Mengen HNO_3 im Einschmelzrohr bei 103—105° nitriert, wobei bei größerer Menge HHO_3, weniger Nitroverb. aber mehr organische SS. erhalten werden. — *Nitrohexamethylen*, $C_6H_{11}\cdot NO_2$, Kp.$_{742}$ 202° unter Zers., Kp.$_{40}$ 109,5°; D.$^0_0$ 1,0853; D.$^{19}_0$ 1,0680; n_{19} = 1,4612; ll. in konz. Lsg. von Alkalien, durch schwache SS. wieder ausfällbar, während starke SS. das Salz als Isonitroverb. ausscheiden, die sich sofort in Keton und Stickoxydul spaltet, beim Arbeiten in der Kälte jedoch durch Rotfärbung mit $FeCl_3$ nachweisbar ist. — Bei anhaltendem Kochen des Nitrohexamethylens mit konz. HNO_3 entsteht Adipinsäure; leichter oxydiert sich die Isonitroverb. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1570—79. 20/11. [5/10.] 1908. Moskau. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. Über die Invertierung von Carvenen, $C_{10}H_{16}$ (Terpinen?) in Isocarvenen, $C_{10}H_{16}$ (Isoterpinen?).* Das vom Vf. vor kurzem (S. 290) beschriebene *Carvenen* (*$\Delta^{1,3}$-Dihydrocymol*) ist von SOMMER im Lab. von BRUEHL optisch genauer untersucht worden, wobei sich folgende Zahlen ergaben: D.^{20,2} = 0,8443; n_D = 1,49065; Mol.-Refrakt. 46,619, Mol.-Dispersion (G′—C) gef. 2,030, ber. 1,426 (Δ = 0,604): da sich die Mol.-Refrakt. zu nur 45,240 berechnet, ist mithin eine Exaltation von 1,379 vorhanden, wodurch — im Zusammenhalt mit den vom Vf. auch beim Chlorcarvenen erhaltenen Resultaten — nunmehr als feststehend anzusehen ist, daß konjugierte cyclische Doppelbindungen in ähnlicher Weise eine Exaltation hervorrufen, wie dies aliphatische konjugierte Doppelbindungen tun. — Es handelte sich dann darum, das isomere *$\Delta^{1,4}$-Dihydrocymol* ebenfalls in reinem Zustande darzustellen. Als charakteristische Eigenschaften des „*Terpinens*" gelten dessen Fähigkeit, ein Nitrosit vom F. 155° zu bilden, und seine von WALLACH betonte Beständigkeit gegen die Inversion durch Säuren. War nun Carvenen identisch mit Terpinen, so sollte es durch h. SS. nicht verändert werden; in Wirklichkeit wird es aber bei 2-stündigem Kochen mit 25%ig. alkoh. Schwefelsäure (langsamer auch bei Anwendung von wss. S.) in einen vom Vf. als *Isocarvenen* bezeichneten KW-stoff $C_{10}H_{16}$ verwandelt vom Kp.$_{10}$ 59—62°, D.^{20} = 0,845, n_D = 1,480, der nur noch eine Exaltation von ca. 0,4 aufweist. Daneben entsteht ein *Dicarvenen* genanntes Diterpen $C_{20}H_{32}$ vom Kp.$_{10}$ 170—173°, D.^{20} = 0,928, n_D = 1,5175; Mol.-Refrakt. 88,8, ber. für $C_{20}H_{32}$ F_2 87,07 und für $C_{20}H_{32}$ F_3 88,77. — Die physikalischen Eigenschaften des Isocarvenens stimmen mit denen des „Terpinens" aus Sabinenmono- oder -dichlorhydrat sehr gut und mit denen von auf anderen Wegen dargestellten „Terpinenen" vielfach überein. Vf. hat festgestellt, daß sich alle diese „Terpinene" durch Behandeln mit SS., besonders mit alkoh. H_2SO_4, in KW-stoffe verwandeln lassen, deren Konstanten sich mit denen des Isocarvenens decken. Der Kp. des letzteren liegt um etwa 1—2° niedriger als der des Carvenens, die D. ist ein wenig höher, das n_D dagegen wesentlich niedriger als beim Carvenen. Bei der Nitrosierung ergab das invertierte Carvenen ebenfalls sogenanntes *Terpinennitrosit*. — Es liegt nunmehr die Möglichkeit vor, daß Isocarvenen ($\Delta^{1,4}$-Dihydrocymol) und Carvenen ($\Delta^{1,3}$-Dihydrocymol) dasselbe Nitrosit liefern, oder daß sich Carvenen über Isocarvenen (wenn auch nur in sehr geringem Betrage) in *Terpinolen* (*$\Delta^{1,4(8)}$-Dihydrocymol*) u. letzteres wiederum zu Carvenen invertieren läßt, so daß dem Isocarvenen infolge dieses kreisförmigen Inversionsprozesses wiederum Carvenen beigemischt sein würde, das auf Grund der älteren Angaben allein das „Terpinennitrosit" bilden soll. Ist letzteres der Fall, so kann ein KW-stoff mit einem n_D von 1,48 und weniger nicht mehr als „reines Terpinen" bezeichnet werden; auch würde dann die „Beständigkeit" des Terpinens zu streichen sein.

Das durch Einw. von Anilin, Chinolin oder alkoh. KOH auf Terpinen- (Sabinen-)dihydrochlorid erhältliche, bisher für rein gehaltene „Terpinen" scheidet beim

Behandeln der Lsg. in Amylalkohol + Ä. mit Brom langsam monokline Krystalle vom F. 117° ab, die nach der Unters. von HINTZE auch krystallographisch mit *Terpinolentetrabromid* identisch sind; in dem auf obigem Wege gewonnenen „Terpinen" kommt also *Terpinolen* vor. — Die beiden benachbarten Doppelbindungen des Carvenens lassen sich nur langsam reduzieren; bei Anwendung von Natrium u. Amylalkohol wurde schließlich ein als *Δ^2-Tetrahydrocymol*, $C_{10}H_{18}$, bezeichneter KW-stoff vom Kp.$_{12}$ 55—56°, D.^{20} = 0,824 u. n_D = 1,461 erhalten, der jedoch vermutlich noch etwas unverändertes Ausgangsmaterial enthielt. — „*Terpinene*" mit Brechungsexponenten von 1,48 und weniger geben bei der *Behandlung mit Ozon* Prodd., in denen *Cymol* nachweisbar ist; wird Carvenen ozonisiert, so liefert die Zerlegung mit Wasserdampf eine flüchtige Verb. $C_8H_{14}O_2$ vom Kp.$_{10}$ 82—86°, D.^{20} = 0,95 u. n_D = 1,433, deren Dioxim bei 130° schm., und die demnach mit *Dimethylacetonylaceton* identisch sein dürfte. — Hat man bei der Darst. des Carvenens Invertierungen nicht vermieden, so werden die Ausbeuten an Diketon kleiner; auch andere „Terpinene" liefern nur wenig der Verb. $C_8H_{14}O_2$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 522—27. 6/2. [4/1.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ernst Beckmann, *Versuche zur Spaltung der racemischen Camphersäuren und der Isoborneole in die aktiven Komponenten.* Ähnlich wie KOMPPA (S. 292) hat sich auch Vf. mit der Zerlegung der Borneole und Camphersäuren beschäftigt. Als Ausgangsmaterial benutzte er das *Isoborneol* von Schimmel & Co., das aus Camphen dargestellt wird, in geschlossener Capillare bei 212° schm., schwach nach rechts dreht ($[\alpha]_D$ bei 20° für 1 Mol. pro l: in 99,6%ig. A. = +3,9°, in PAe. = +3,0°, in Bzl. = +2,4°, in Toluol = +1,2°) und in der Hauptsache aus einer *racem. Mischung von d- mit l-Isoborneol* besteht. Bei der Oxydation mit konz., durch Eiswasser gekühlter Salpetersäure entstand dementsprechend eine *racem. Mischung von norm. d- und l-Campher*, die nach dem Umlösen aus A. bei 177° fl. wurde u. ein $[\alpha]_D$ von —9,1° in A., bezw. —5,5° in Bzl. besaß. — Bei 60-stdg. Erwärmen mit HNO_3 ergab dieses Gemisch hauptsächlich *racem. inakt. Camphersäure*, neben kleinen Mengen *l*-Säure. Isocamphersäure war dagegen nicht nachweisbar. — Zur *Trennung des Camphersäuregemisches* kamen Chinin, Strychnin u. Cinchonidin in Anwendung; das *saure Chinincamphorat* krystallisierte jedoch nur schlecht, auch das aus 50%ig. A. in warzenförmigen Krystallen ausfallende *saure Strychninsalz* vom F. 109° war weit weniger geeignet als die *Salze des Cinchonidins.* Versetzt man die alkoh. Lsg. von je 1 Mol. Säure $C_{10}H_{16}O_4$ und Base $C_{19}H_{22}ON_2$ mit W., so krystallisieren langsam sternförmig gruppierte Blättchen vom F. 196—198° aus; die am schwersten l. Anteile derselben bestehen aus dem bei 202° schm. Salz der racem. inakt. Säure. Die Verarbeitung der leichter l. Anteile ergab die bei 186 bis 187° schm. *l-Modifikation* mit dem $[\alpha]_D$ = —50,7° (in A., 1/2 Mol.), während bei der *d-Form* die Verss. infolge von Substanzverlust abgebrochen werden mußten, nachdem ein F. von 183° und ein $[\alpha]_D$ von +44,4° erreicht waren.

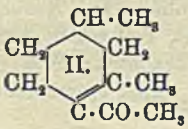
Zur *Trennung der Isoborneole* benutzte Vf. die schon 1889 von HALLER für die *norm.* Borneole verwendeten *sauren Ester der Bernsteinsäure.* Die Veresterung wird leider durch B. größerer Mengen von Nebenprodd. gestört; relativ am besten vollzog sie sich bei 24-stdg. Erwärmen mit 6—7 Mol. Bernsteinsäureanhydrid auf 120—125° im Autoklaven. Der *sek. Bernsteinsäureisobornylester*, $C_{10}H_{17}O \cdot OC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_{10}H_{17}$, besitzt campherartige Konsistenz und schm. bei 37°; $[\alpha]_D$ = +4,35° (in A., 2 Mol.). Der *primäre Ester*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OC_{10}H_{17}$, ist ein gelbes, im Geruch an Isoborneol erinnerndes Öl von saurem Geschmack; das Drehungsvermögen ist gering: in einem Fall war $[\alpha]_D$ = —0,96° (in A., 1/2 Mol.), sonst aber = +1,1° bis +5,0° (in A., 1 Mol.). — Das *Cinchonidinsalz des primären Esters*, $C_{33}H_{44}O_5N_2$, schied sich aus verd. A. in asbestartigen Nadeln vom F. 107°

ab; die Zerlegung wurde nicht vollkommen durchgeführt. Die Aufgabe der Isoborneolspaltung ist jedoch inzwischen von PICKARD u. LITTLEBURY (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1973; C. **1908**. I. 640) unter Anwendung von Phthalsäureanhydrid gelöst worden. — Die Isoborneole aus Camphen sind identisch mit denen, die aus *d*- und *l*-Campher bei der Reduktion mit Na + A., neben den norm. Borneolen, entstehen; für die *Campher und Borneole* ergeben sich nunmehr folgende *genetische Beziehungen:*

$$\begin{array}{lll} & l\text{-Isoborneol}, & [\alpha]_D = -34{,}57^\circ \\ d\text{-Campher} \leftarrow & d\text{-Isoborneol}, & [\alpha]_D = +34{,}09^\circ \\ [\alpha]_D = +44{,}2^\circ & l\text{-Borneol}, & [\alpha]_D = -37{,}96^\circ \\ & d\text{-Borneol}, & [\alpha]_D = +37{,}77^\circ \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} l\text{-Campher}, \\ [\alpha]_D = -44{,}2^\circ \end{array}$$

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 485—91. 6/2. [18/1.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. d. Univ.) STELZNER.

G. Blanc, *Synthesen in der Campherreihe.* (*I.*) *Totalsynthese des Isolaurolens und der Isolauronolsäure* (*β-Campholytsäure*). (Kurzes Referat nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. **1906**. II. 108.) Nachzutragen ist folgendes: *Isolaurolendibromid*, $C_8H_{14}Br_2$, kleine, sich leicht zu einer campherartigen M. zusammenballende Krystalle aus absol. Holzgeist, F. 98°. — Bei der Einw. von Acetylchlorid auf Isolaurolen in Ggw. von $AlCl_3$ und Chlf. entsteht neben dem *Acetyl-1-trimethyl-2,3,3-cyclopenten-1,2* (I.) ein isomeres *Keton*, $C_{10}H_{16}O$, Kp. 210°, Geruch verschieden von dem des ersteren Ketons. Das *Oxim* des letzteren Ketons bildet kleine Prismen, F. 106°, wl. in PAe., während das Oxim des ersteren Ketons, F. 65°, in PAe. sll. ist. In dem zweiten Keton, welches nur in geringer Menge entsteht, liegt vielleicht das *Methylketon der Tetrahydro-p-xylylsäure* (II.) vor.



I.	III.	IV.
$CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot C\cdot CH_3$	$CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3$	$CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_3$
CH_2———$C\cdot CO\cdot CH_3$	CH_2———$CH\cdot CHOH\cdot CH_3$	CH_2———$CH\cdot CO\cdot CH_3$

Führt man die Oxydation des Acetyl-1-trimethyl-2,3,3-cyclopenten-1,2 mittels Hypobromit in der Weise aus, daß man 3 g des Ketons 5 Min. (nicht länger) mit 50 ccm der unter 0° abgekühlten Hypobromitlsg. (aus 50 ccm Natronlauge von 36°, 100 ccm W. und 4 ccm Brom) kräftig schüttelt, der Fl. durch Ä. rasch das unveränderte Keton und das gebildete Bromoform entzieht und die Lsg. darauf mit Na-Disulfit und verd. H_2SO_4 versetzt, so erhält man die *β-Campholytsäure* in einer Ausbeute von 50%. — Die Umwandlung des Acetyltrimethylcyclopentens in β-Campholytsäure kann auch in der Weise erfolgen, daß man das Keton zunächst zum *Trimethyl-2,3,3-cyclopentanäthan-1-ol-1* (III.), Kp. 198°, reduziert, diesen Alkohol durch HNO_3, D. 1,15, oxydiert, die entstehende Dihydroisolauronolsäure bromiert und dem resultierenden Bromderivat HBr entzieht. Die Ausbeute an Dihydroisolauronolsäure beträgt nur 10—15%; eine quantitative Ausbeute wird erzielt, wenn man das Acetyl-1-trimethylcyclopentan-2,3,3 der Oxydation mittels Hypobromit unterwirft. — Oxydiert man das Trimethyl-2,3,3-cyclopentanäthan-1-ol-1 durch Chromsäuregemisch, so erhält man das *Trimethyl-2,3,3-acetyl-1-cyclopentan* (IV.), $C_{10}H_{18}O$, bewegliche Fl. von schwachem Geruch, Kp. 195°; *Semicarbazon*, $C_{11}H_{21}ON_3$, F. 213°, wl. in A.; *Oxim*, $C_{10}H_{19}ON$, Blättchen, F. 47°, Kp.$_{20}$ 137°, ll. in allen organischen Lösungsmitteln. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 24—31. 5/1. Paris. Fak. d. Wiss. Lab. f. organ. Chemie.) DÜSTERBEHN.

M. Gomberg, *Über Triphenylmethyl. XVII. Mitteilung: Tautomerie in der Triphenylmethanreihe.* In seiner letzten Mitteilung über den gleichen Gegenstand

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1847; C. **1907**. II. 57) hatte Vf. die Ansicht ausgesprochen u. experimentell gestützt, daß *Triphenylcarbinolchlorid und seine Analogen* in zwei Formen existieren: einer benzoiden ungefärbten u. einer chinoiden gefärbten Modifikation. Benzoid sind die Carbinolhaloide in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, chinoid in flüssigem Schwefeldioxyd. Die gefärbten *normalen Carbinolsulfate* sind nach Vf. in allen Lösungsmitteln, wie auch in trockenem Zustande chinoid. — Dieser Theorie haben inzwischen BAEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3083; C. **1907**. II. 813) u. TSCHITSCHIBABIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3965; C. **1907**. II. 1844) widersprochen — ersterer mit dem Hinweis darauf, daß *Halochromie* vorliegen dürfte, letzterer aus dem Grunde, weil es ihm nicht gelang, durch Verdunsten einer Lsg. des *Tri-p-bromphenylcarbinolchlorids* (I.) in fl. SO_2 das isomere Bromid (III.) zu gewinnen, das entstehen sollte, falls in der Lsg. intermediär das *Chinocarboniumsalz* (II.) vorhanden war:

$$\overset{\text{I.}}{\begin{matrix}Br\cdot C_6H_4\\Br\cdot C_6H_4\end{matrix}\!>\!C<\!\begin{matrix}C_6H_4\cdot Br\\Cl\end{matrix}} \longrightarrow \overset{\text{II.}}{\begin{matrix}Br\cdot C_6H_4\\Br\cdot C_6H_4\end{matrix}\!>\!C:C_6H_4<\!\begin{matrix}Br\\Cl\end{matrix}} \longrightarrow \overset{\text{III.}}{\begin{matrix}Br\cdot C_6H_4\\Br\cdot C_6H_4\end{matrix}\!>\!C<\!\begin{matrix}C_6H_4\cdot Cl\\Br\end{matrix}}.$$

Vf. entgegnet, daß die BAEYERschen *Doppelsalze der Triarylcarbinolchloride mit Metallchloriden* sich ebenfalls chinoid formulieren lassen u. auch das Verhalten zeigen, welches man von so konstituierten Verbb. erwarten sollte. Die Beobachtungen von TSCHITSCHIBABIN sind, wie Vf. im experimentellen Teil seiner Arbeit nachweits, nicht beweiskräftig; denn es ist folgendes zu beachten: Aus ein- und demselben benzoiden Carbinolchlorid können in fl. SO_2 zwei verschiedene chinoide Formen hervorgehen:

$$\begin{matrix}Br\cdot C_6H_4\\Br\cdot C_6H_4\end{matrix}\!>\!C:C_6H_4<\!\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix}Br\cdot C_6H_4\\Br\cdot C_6H_4\end{matrix}\!>\!C<\!\begin{matrix}C_6H_4\cdot Cl\\Cl\end{matrix} \rightleftharpoons \begin{matrix}Cl\cdot C_6H_4\\Br\cdot C_6H_4\end{matrix}\!>\!C:C_6H_4<\!\begin{matrix}Br\\Cl\end{matrix};$$

andererseits kann auch infolge von Tautomerisation derselbe chinoide Körper sich aus zwei verschiedenen benzoiden Substanzen bilden:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C<\!\begin{matrix}C_6H_5\\Cl\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C:C_6H_4<\!\begin{matrix}Cl\\H\end{matrix} \longleftarrow \begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!>\!C<\!\begin{matrix}C_6H_4\cdot Cl\\H\end{matrix}.$$

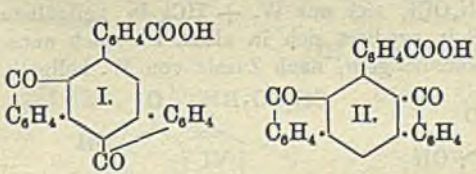
Wie weit im einzelnen die Umlagerung fortschreitet, wird von der Art des betreffenden Carbinolhaloids, ferner auch von den Versuchsbedingungen abhängen; im allgemeinen wird sich in dem fl. SO_2 ein Gleichgewichtszustand zwischen den möglichen chinoiden Formen herstellen, der aber gestört werden muß, sobald sich durch Auskrystallisieren oder Eindunsten Veränderungen der Lsg. ergeben. Hat einmal die Abscheidung von benzoider Substanz begonnen, so wird schließlich die gesamte chinoide Substanz in der Lsg. in dieser Form ausfallen. Hierbei können die Versuchsbedingungen zufällig so beschaffen sein, daß sie nur, oder doch fast nur, die Krystallisation eines der beiden isomeren Carbinolhalogenide begünstigen, d. h. entweder des Chlorids oder des Bromids. Hierdurch ist die Möglichkeit gegeben, daß man aus dem fl. SO_2 das angewandte Carbinolhaloid zurückerhält, ohne daß hierdurch ein Beweis dafür erbracht wäre, daß eine Umwandlung des Materials in die chinoide Form überhaupt nicht eingetreten sei. Ein solcher Fall hat vielleicht bei TSCHITSCHIBABIN vorgelegen.

Vf. hat nunmehr in *p-Stellung bromierte Triphenylcarbinolchloride*, z. B. *Tri-p-bromphenylmethylchlorid*, $(Br\cdot C_6H_4)_3C\cdot Cl$, mit fl. SO_2 behandelt u. bringt den analytischen Nachweis, daß die durch Verdunsten der Lsgg. erhältlichen Rückstände neben dem ursprünglichen Chlorid auch gewisse Mengen des durch Tautomerisation entstandenen isomeren Bromids, z. B. des bei 174° schm. *p.p'-Dibrom-p''-chlortriphenylcarbinolchlorids*, $(Br\cdot C_6H_4)_2(Cl\cdot C_6H_4)C\cdot Br$, enthalten. In einem Fall

hatte die Isomerisation sogar 85% des angewandten Chlorids erreicht. Die Unters. des *p,p'-Dibrom-p''-chlor-* und *p,p'-Dichlor-p''-bromtriphenylcarbinolchlorids* (F. 135°, bezw. 122°) ließ erkennen, daß die Umwandlung in die chinoide Form nicht nur in dem chlorierten, sondern bis zu einem gewissen Grade auch in dem bromierten Benzolkern eingetreten war. — Hiermit ist bewiesen, daß die gefärbten Carbinolhaloide und -sulfate tatsächlich chinoid gebaut sind. Der Ansicht des Vfs., daß auch für die farbigen metallorganischen Derivate der Triphenylmethanreihe das Gleiche gelten dürfte, hat sich inzwischen auch SCHMIDLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2316; C. **1907**. II. 336) angeschlossen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 406 bis 417. 6/2. 1909. [Dez. 1908.] Ann Arbor.) STELZNER.

P. Schorigin, *Über die Krystallform des 3,4'-Dimethylbenzophenons.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 2027; C. **1903**. II. 376.) Monokline Nadeln aus A. F. 82°, $Kp._{760}$ 328—330°. $D.^{20}_4$ 1,134. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1909**. 79—80. 15/1. 1909. [10/12. 1908.] Moskau. Mineralog. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

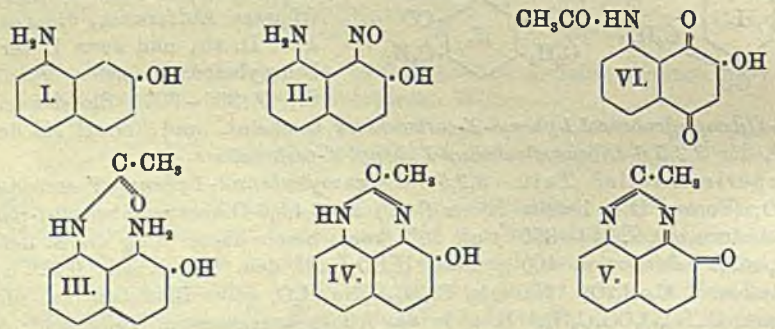
G. Errera und A. Vaccarino, *Derivate der Phenenyltribenzoesäure.* Die durch Einw. von konz. H_2SO_4 auf Phenenyltribenzoesäure (Gaz. chim. ital. **37**. II. 618; C. **1908**. I. 523) entstehenden isomeren SS., von denen die höher schm., F. 362° korr., sich fast in der vierfachen Menge der niedriger schm., F. 335—336°, bildet, geben beide bei längerer Einw. von konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade *Tribenzoylenbenzol*, wobei die höher schm. S. weniger schnell entwässert wird. Beide SS. lassen sich nach der FISCHERschen Methode leicht esterifizieren, daher schreiben ihnen Vff., entgegen der früheren Auffassung, die Formeln I. u. II. zu, und zwar I. der Tribenzoylenbenzol leichter liefernden S., F. 335—336°, die danach als *3,4,5,6-Dibenzoylenbenzol-1-phenyl-2'-carbonsäure* erscheint, und Formel II. der S., F. 362°, der *3,2,5,6-Dibenzoylenbenzol-1-phenyl-2'-carbonsäure.*



Experimenteller Teil. *3,2,5,6-Dibenzoylenbenzol-1-phenyl-2'-carbonsäure*, $C_{27}H_{14}O_4$ (Formel II.), bereits früher (l. c.) als 3,4,5,6-Dibenzoylenbenzol-1-phenyl-2'-carbonsäure mit F. 349—350° statt 362° (korr.) beschrieben. 0,5 g der S. lieferten bei 3½-stdg. Erhitzen in 100 g konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade 0,125 g *Tribenzoylenbenzol*, $C_{27}H_{12}O_3$. Na-Salz, $C_{27}H_{13}O_4Na, H_2O$, gelbe Blättchen (aus sd. W.). *Äthylester*, $C_{28}H_{18}O_2CO_2C_2H_5$. B. a) in der früher angegebenen Weise, und: b) bei 11-stdg. Kochen von 2 g S. mit 100 g absol. A. u. 10 g konz. H_2SO_4 (⅓ wird etwa esterifiziert). F. 253°, korr. 260°. *Methylester*, $C_{28}H_{16}O_4$. B. bei 12-stdg. Kochen von 1 g S. in 300 g Methylalkohol u. 30 g H_2SO_4 am Rückflußkühler (Rohausbeute 0,7 g). Goldgelbe Blättchen (aus Bzn), F. 336—337° (korr.), wl. in Methylalkohol. *Nitroderivat*, $C_{26}H_{10}O_2(NO_2)_3COOH$. B. beim vorsichtigen Eintragen der gut gepulverten S. in die zehnfache Menge HNO_3, D. 1,48. Gelbe, bezw. rote Krystalle, F. 429°, l. in verd. KOH, swl. in A. und Essigsäure, ll. in w. Nitrobenzol. — *3,4,5,6-Dibenzoylenbenzol-1-phenyl-2'-carbonsäure*, $C_{27}H_{14}O_4$ (Formel I.). B. aus der Phenenyltribenzoesäure in der 20-fachen Menge konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbade. Hellgelbe Nadeln, F. 335—336° korr. Liefert (0,5 g) bei 3½-stdg. Erhitzen in 100 g konz. H_2SO_4 0,223 Tribenzoylenbenzol, F. etwa 427°. Na-Salz, $C_{27}H_{13}O_4Na, 5H_2O$, gelbe Nadeln. *Äthylester*, $C_{29}H_{18}O_4$. B. a) aus dem Ag-Salz durch C_2H_5J (fast theoretische Ausbeute), und: b) bei 11-stdg. Kochen von ½ g S. mit 50 g absol. A., enthaltend 5 g H_2SO_4 am Rückflußkühler (Ausbeute 50%). Gelbe Blättchen (aus Bzn.), F. 226° (korr.), swl. in A. *Methylester*, $C_{28}H_{16}O_4$. B. bei 12-stdg. Er-

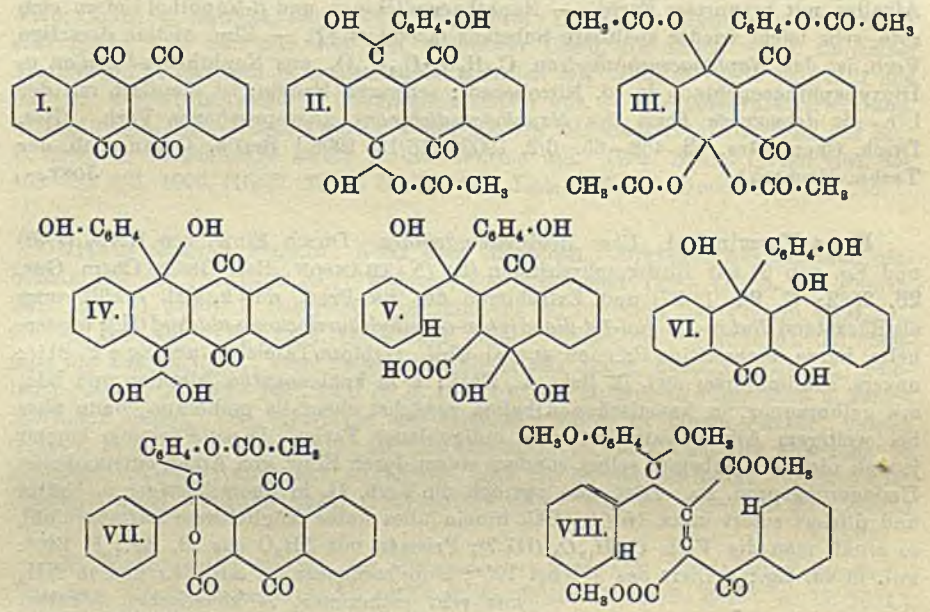
hitzen von 1 g S. mit 300 g Methylalkohol, 30 g H_2SO_4 enthaltend, am Rückflußkühler (Ausbeute 50%). Gelbe Blättchen (aus Bzn.), F. 248—249°. — *Äthylester der Phenenyltribenzoesäure*, $C_6H_3(C_6H_4COOC_2H_5)_3$, monokline (RANFALDI), gelbe Prismen (aus PAe.), F. 71° korr. a : b : c = 0,486 81 : 1 : 0,958 73. β = 88° 31′ 24″. Beobachtete Formen: {110} {011} {010}. *Methylester*, $C_{30}H_{24}O_6$. B. beim Kochen der S. mit 11 Tln. einer H_2SO_4-(10%) haltigen CH_3OH-Lsg. Farblose Krystalle, F. 94 bis 95°. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 1—11. 16/1. 1909. [Juli. 1908.] Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

F. Kehrmann und E. F. Engelke, *Über Derivate des 1-Amino-7-naphthols.* Das technische *1-Amino-7-naphthol* (I.) wird am besten in der Weise gereinigt, daß man es mit zur Lsg. unzureichenden Mengen verd. HCl extrahiert und das Filtrat fraktioniert mit NH_3 und dann mit NH_4-Carbonat ausfällt, wobei sich zunächst dunkle, etwas harzige Verunreinigungen ausscheiden. Nadeln aus A.; F. 205—207°; die alkal. Lsg. fluoresciert blau. — Geht beim Behandeln mit Acetanhydrid in *1-Acetamino-7-naphthol*, $C_{12}H_{11}O_2N$, über; Nadeln aus W.; F. 164—165°; wl. in k. W., ll. in A.; die alkal. Lsgg. fluorescieren nicht. — Aus der mit $NaNO_2$ versetzten, verd.-alkal. Lsg. fällt verd. H_2SO_4 das *1-Acetamino-8-nitroso-7-naphthol* (II.); goldgelbe Nädelchen aus W.; F. 133—134° unter Zers.; zll. in sd. A. — Bei 12-stdg. Einw. von $SnCl_2$ + konz. HCl geht das primär aus dem Nitrosokörper entstehende *8-Amino-1-acetamino-7-naphthol* (III.) unter Schließung des Perimidinringes (F. SACHS, Vortrag auf d. Naturforscher-Vers. in Köln; vgl. Chem.-Ztg. **32**. 955) in *9-Oxy-2-methylperimidin* (IV.) über, dessen Chlorhydrat, $C_{12}H_{11}N_2OCl$, sich aus W. + HCl in hellgelben Krystallen abscheidet. Das in W. ll. Salz oxydiert sich in alkal. Fl. rasch unter Braunfärbung; Lsg. in konz. H_2SO_4 bräunlichgelb, nach Zusatz von W. hellgelb.



Die Verb. verhält sich wie ein β-Hydronaphthochinonderivat und verliert in saurer Lsg. unter der Einw. von Luft, $FeCl_3$ oder besser CrO_3 H_2 unter Umwandlung in das *9-Chino-2-methylperimidin* (V.), das zugleich β-Naphthochinonimid und Imidazol ist. Orangegelbe, prismatische Krystalle aus Chlf.; F. ca. 175° unter Zers.; ll. in h. W. und organischen Solvenzien; die bordeauxrote Lsg. in konz. H_2SO_4 wird schnell dunkelgrün, dann rein blau und auf Zusatz von W. rotviolett. — Erwärmt man die goldgelbe, alkoh. Lsg. mit *Anilin*, so wird sie rotviolett, wahrscheinlich unter B. eines dem Anilino-β-naphthochinon entsprechenden Derivats, das jedoch nicht rein zu erhalten war. Reduktionsmittel liefern das Oxymethylperimidinchlorhydrat zurück. Verss., aus der Nitrosoverb. II. durch Einw. von verd. SS. $NH_2 \cdot OH$ abzuspalten und so das 8-Acetamino-1,2-naphthochinon zu erhalten, schlugen fehl; die Rk. verlief nach 2 Richtungen: Neben dem *8-Acetamino-2-oxy-1,4-naphthochinon* (VI.) bildete sich noch eine andere, wahrscheinlich mit dem Perimidinderivat IV. identische Substanz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 350—53. 6/2. 1909. [28/12. 1908.] Mülhausen. Chemieschule.) STELZNER.

Hugo Voswinckel, *Studien in der Naphthacenreihe.* II. Mitteilung. (I. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 4015; C. **1906**. I. 241.) Bei Einw. von *Naphthacendichinon* (I.) auf Phenole entstehen Substanzen, die wahrscheinlich zum Teil zur Klasse der Ketohydrate gehören und schwache tinktorielle Eigenschaften besitzen. — *Dioxyacetoxyoxyphenyldihydronaphthacenchinon* (II.), durch Erwärmen von Naphthacenchinon mit Phenol und Eg. in Gegenwart von etwas konz. H_2SO_4; hellgelbe, durchscheinende Prismen aus Nitrobenzol; F. 285°; so gut wie unl. Weder durch sd. SS. oder Alkalien, noch durch alkal. Reduktionsmittel läßt sich der Phenolrest abspalten; die Verseifung der Acetylgruppe gelingt leicht; ist in verd. Alkalien mit braunvioletter Farbe l. — Durch Kochen mit Acetanhydrid + $ZnCl_2$ erhält man *Triacetoxyacetoxyphenyldihydronaphthacenchinon* (III.); hellgelbe Kryställchen aus sd. Chlf. durch Lg.; F. 283°; wl. in sd. Chlf.; die rotviolette Lsg. in H_2SO_4 wird beim Erwärmen stahlblau; unl. in k., kaustischen Alkalien. — Säuert man die Lsg. von Dioxyacetoxyoxyphenyldihydronaphthacenchinon in verd. Alkalien mit Mineralsäure an, so fallen orangefarbene Flocken eines Gemisches dreier Substanzen aus: *Trioxyoxyphenyldihydronaphthacenchinon* (IV.), *Verbindung* $C_{24}H_{18}O_7$ + $^1/_2$ *aq.* (V.?) und Verb. $C_{24}H_{16}O_5$ (VI.?).



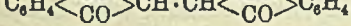
Trioxyoxyphenyldihydronaphthacenchinon (IV.) (Ketohydrat des Oxyketooxyphenyldihydronaphthacenchinons), bleibt zurück beim Extrahieren des erwähnten Gemisches mit h. Bzl.; gelbe Prismen aus verd. A.; F. 190°; nicht ganz unl. in h. Bzl.; l. sich in kohlensauren Alkalien mit violetter, in kaustischen mit braunroter, in NH_3 mit blauvioletter, in Barytwasser mit kirschroter und in Kalkwasser mit rein blauer Farbe; die rotviolette Lsg. in H_2SO_4 wird beim Erwärmen stahlblau. Besitzt schwache, beizenziehende Kraft; Seide wird goldgelb, Wolle orange angefärbt. — Beim Behandeln mit Acetanhydrid + $ZnCl_2$ entsteht die *Verb.* $C_{26}H_{18}O_7$, aus welcher Alkalien nicht die ursprüngliche Substanz regenerieren; farbloses Krystallpulver aus sd. Eg.; F. 285°; wl. — Verb. $C_{24}H_{18}O_7$ + $^1/_2$ aq. (V.); entsteht neben IV.; geht bei der Extraktion mit sd. Bzl. in Lsg. und wird über das Ca-Salz gereinigt; dunkelorange Flocken (nicht umkrystallisierbar);

gibt bei 80° $^1/_2$ Mol. W. ab, wird dabei krystallinisch und schm. dann unscharf gegen 130°; l. in kohlensauren und kaustischen Alkalien sowie in alkal. Erden mit braunroter, in NH_3 mit tief violetter, in H_2SO_4 mit olivgrüner Farbe. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid + $ZnCl_2$ die *Verb.* $C_{26}H_{16}O_6$ (VII.), rhombenförmige, goldgelbe Plättchen aus sd. Eg.; F. 266°; unl. in k. NaOH; die grüne Farbe der Lsg. in konz. H_2SO_4 bleibt beim Erwärmen bestehen.

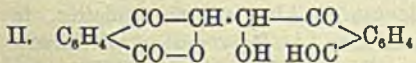
Durch Erwärmen von V. mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. gewinnt man die *Verb.* $C_{27}H_{26}O_7$ (VIII.); Täfelchen aus stark verd. A.; F. 124°; liefert ein krystallisierendes Phenylhydrazon. — *Verb.* $C_{24}H_{16}O_5$ (VI.), entsteht neben IV. und V.; orange Nadeln aus verd. A.; F. 174°; l. in Na-, Ba- u. Ca-Hydrat sowie in Na_2CO_3 mit violetter, in H_2SO_4 mit blauer Farbe; besitzt schwach beizenfärbende Eigenschaften. — Liefert beim Kochen mit Acetanhydrid + $ZnCl_2$ ein *Monoacetat*, $C_{26}H_{18}O_6$; hellgelbe Nädelchen aus Bzl.-Lg.; F. 172°. — Ähnlich wie das Phenol reagieren auch andere Phenole mit Naphthacendichinon. — *Resorcin*, *Orcin* und *Phloroglucin* treten mit Naphthacendichinon schon beim Erwärmen in Eg.-Lsg. ohne Kondensationsmittel zusammen. *Resorcin* + *Naphthacendichinon*, $C_{24}H_{14}O_6$, rotbraunes Krystallpulver aus sd. Eg.; F. 234°; swl. in sd. Eg.; l. in kohlensauren Alkalien mit braunroter Farbe. — Naphthacendichinon und β-Naphthol liefern eine rote, sehr leicht wieder spaltbare Substanz (acetalartig?). — Eine andere derartige Verb. ist das *Naphthacenchinhydron*, $C_{18}H_8O_4 \cdot C_{18}H_{10}O_4$, aus Naphthacendichinon u. Dioxynaphthacenchinon in sd. Nitrobenzol; schwarze Nadeln; ist identisch mit der l. c. als *desmotrope Form des Naphthacendichinons* angesprochenen Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 458—65. 6/2. 1909. [16/12. 1908.] Berlin. Organ. Lab. der Techn. Hochsch.) JOST.

Hugo Voswinckel, *Über Bisdiketohydrinden.* Durch Einw. von HNO_3 (1,48) und Eg. von 0° auf Bisdiketohydrinden (I.) (NATHANSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 2582; C. **94**. I. 37) und Extrahieren des Rk.-Prod. mit k. Bzl. erhält man als Rückstand *Butan-2,3-diol-1,4-diondiphen-o-methylsäurelacton-o-aldehyd* (II.); wasserhelle, kurze, sechsseitige Prismen aus sd. Chlf., farblose Täfelchen aus Eg.; F. 211°; unzers. sublimierbar; swl. in Bzl., Ä., Chlf.; l. in kohlensauren Alkalien und NH_3 mit gelbbrauner, in kaustischen Alkalien zunächst ebenfalls gelbbraun, dann aber bei weiterem Alkalizusatz mit rein indigoblauer Farbe. Diese Färbung kommt jedoch nicht der Substanz selbst, sondern einem durch Einw. von Alkali entstandenen Umlagerungsprod. zu. Löst man nämlich die Verb. II. in überschüssiger n. NaOH und filtriert sofort in ca. 16%ig. HCl hinein (alles unter möglichstem Luftabschluß), so erhält man die *Verb.* $C_{18}H_{12}O_6$ (III.?); Prismen mit $2H_2O$ aus sd. Eg.; F. 240°; zwl. in sd. Eg.; verliert das W. bei 105°; l. in kohlensauren Alkalien und in NH_3 mit rein rotbrauner, in kaustischen Alkalien zunächst mit braunroter, dann mit blauer Farbe. Liefert beim Behandeln mit Dimethylsulfat einen Monomethyläther.

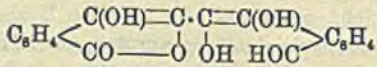
I.



II.



III.



Bringt man Verb. II. in einer verd. Sodalsg. durch Schütteln u. ganz gelindes Erwärmen zur Lsg. (braunrot), filtriert und säuert mit HCl an, so erhält man die *Verb.* $C_{18}H_{12}O_6$; Krystalle aus Chlf. und Lg.; F. 200°; zwl. in Chlf. — Bei der Behandlung von II. mit Alkalien geht neben der Umlagerung eine tiefgreifende Zers. vor sich, so daß die Ausbeute an umgelagertem Prod. nur eine geringe ist. Die an sich ganz beständige Substanz zerfällt nämlich in alkal. Lsg. bei längerem

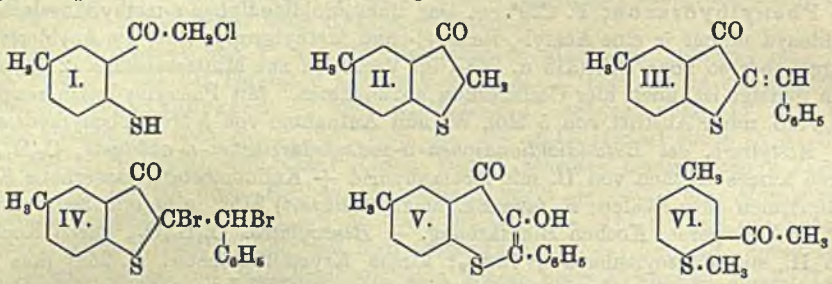
Stehen oder Erwärmen bei Luftzutritt unter Verschwinden der blauen Farbe in weitere Spaltungsprodd., unter denen sich Phthalsäure, CO_2 u. *Phthalonaldehydsäure*, $CHO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOH$, nachweisen ließen. Letztere S. bildet aus sd. W. + etwas HCl kleine Prismen u. Plättchen vom F. 144°. Liefert mit Phenylhydrazin ein Phenylhydrazon; F. 229°. — Das Butandioldiondiphen-o-methylsäurelacton-o-aldehyd nimmt je eine Acetyl-, Benzoyl- und Methylgruppe auf; die Acylderivate zeigen aber so hohe FF. (315 u. 268°) im Vergleich zur Muttersubstanz (211°), daß man geneigt ist, auch hier Umlagerung anzunehmen. Mit Phenylhydrazin reagiert die Verb. unter Austritt von 5 Mol. W. und Aufnahme von 5 Mol. Phenylhydrazin.

Acetylverb. des Butandioldiondiphen-o-methylsäurelacton-o-aldehyds, $C_{20}H_{14}O_7$, durch kurzes Kochen von II. mit Acetanhydrid + Kaliumacetat; wasserhelle Krystallprismen oder Säulen; F. (aus Eg. umkrystallisiert) 315°; gibt mit Natronlauge erst nach längerem Kochen Blaufärbung. — *Benzoylverb.*, $C_{25}H_{16}O_7$, durch Kochen von II. mit Benzoylchlorid + $ZnCl_2$; kleine Krystalltäfelchen; F. 268° (aus Eg. umkrystallisiert); sternförmig gruppierte Nadeln aus Chlf.-Lg.; geht in Natronlauge erst nach längerem Kochen mit blauer Farbe in Lsg. — Schüttelt man die Lsg. von II. in verd. NaOH von 0° 1½ Stde. mit Dimethylsulfat, so erhält man die *Verb.* $C_{19}H_{14}O_6$, farblose, sternförmig gruppierte Prismen aus Methylalkohol; bräunt sich gegen 240° und zers. sich bei steigender Temp. allmählich unter teilweiser Verflüssigung; löst sich in kohlensauren Alkalien mit brauner Farbe und fällt aus der Lsg. durch Mineralsäuren unverändert wieder aus. — *Phenylhydrazinverbindung*, $C_{18}H_{12}O_6(C_6H_8N_2)_5 - 5H_2O$, leuchtend rote Nadeln mit starkem Metallglanz aus Eg.; F. 209°; in Natronlauge selbst in der Wärme unl. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 465—70. 6/2. 1909. [16/12. 1908.] Berlin. Org. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

Arthur George Perkin, *Notiz über Morindin. Morindin* aus Morinda umbellata hat die Zus. $C_{26}H_{28}O_{14}$, während OESTERLE und TISZA (Arch. der Pharm. **246**. 150; C. **1908**. I. 1844) für Morindin aus M. citrifolia die Formel $C_{27}H_{30}O_{15}$ fanden, dem aber THORPE u. GREENALL (Journ. Chem. Soc. London **51**. 52) ebenfalls die Zus. $C_{26}H_{28}O_{14}$ zuschrieben. Es bildet das *Acetat*, $C_{26}H_{20}O_{14}(C_2H_3O)_8$, gelbliche Nadeln, F. 246—248°, swl. in A., das bei der Hydrolyse Essigsäure u. reines *Morindon* liefert. Die Hydrolyse des Glucosids führt zu einem Zucker, dessen Osazon, F. 202—203°, swl. in A. ist. Da OESTERLE u. TISZA auch hier abweichende Resultate erhielten, muß man annehmen, daß die beiden Morindine verschiedener Herkunft nicht identisch sind. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 149—50. 16/6. 1908.) FRANZ.

M. Nierenstein, *Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe II.* (*Über Luteosäure.*) (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4575 u. **41**. 3015; C. **1908**. I. 259 u. II. 1351.) Wie Vf. früher mitgeteilt hat, wird Tannin durch H_2O_2 über Luteosäure zu Ellagsäure oxydiert. Die Vermutung, daß ein ähnlicher Oxydationsvorgang in der Pflanze zur Blume-, resp. Ellagsäurebildung führen könnte, scheint sich im wesentlichen dadurch bestätigt zu haben, daß Vf. aus frisch vermahlenen *Myrobalanen* durch Extraktion mit h. Pyridin neben *Ellagsäure*, $C_{14}H_6O_8$, auch *Luteosäure*, $C_{14}H_8O_9$, isolieren konnte, die in jeder Hinsicht mit der aus Tannin synthetisch erhaltenen übereinstimmt. — Da dieser Oxydationsvorgang in der Pflanze eventuell auf Oxydasen-, resp. Peroxydasenwrkg. beruhen könnte, so wurden Verss. mit *Tannin* und und der Oxydase des schwarzen Tees (mit und ohne H_2O_2) angestellt; dieselben verliefen aber negativ, was mit der Beobachtung, daß Gerbstoff hemmend auf das Enzym wirkt (vgl. CZAPECK, Biochemie der Pflanzen II. 460) im Einklang steht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 353—54. 6/2. [11/1.] Liverpool. Runcorn Research Lab. School of Tropical Medicine.) BUSCH.

K. Auwers und F. Arndt, *Über eine Darstellungsweise von Oxythionaphthenen.* (Vgl. Fries und Finck, S. 377, u. Auwers u. Müller, S. 184.) Die Vff. prüften, ob sich auf dem durch nachstehende Formeln bezeichneten Wege Derivate des Oxythionaphthens und des Thioflavonols gewinnen lassen.



Die B. von *4-Methyloxythionaphthen* (II.) erfolgt sehr leicht bei der Einw. von $AlCl_3$ auf ein Gemisch von p-Thiokresolmethyläther und Chloracetylchlorid, ohne daß die Vff. das zu erwartende primäre Reaktionsprod., das *o-Chloraceto-p-thiokresol* (I.), oder dessen Methyläther fassen konnten. Es wird also der S-haltige Ring leichter gebildet als der O-haltige. Der *o-Aceto-p-thiokresolmethyläther* (VI.), der in fast quantitativer Ausbeute aus p-Thiokresolmethyläther und Acetylchlorid entsteht, läßt sich nach den bekannten Methoden nicht verseifen, er bleibt entweder unangegriffen oder erleidet tiefgehende Zers. Die Darst. des freien *o-Aceto-p-thiokresols* gelang auch nicht mittels p-Thiokresol, Acetylchlorid u. $AlCl_3$; während nämlich aus 3-Alkoxyl-1-thiophenolen nach diesem Verf. Ketone dieser Thiophenole erhalten werden, bleibt die Rk. hier bei der B. des Acetylesters stehen. Auch der einfache Methyläther des Thiophenols kann nicht in ähnlicher Weise wie ein Phenoläther verseift werden. Danach dürfte bei der Synthese des Methyloxythionaphthens nicht erst Verseifung des primären Äthers u. dann Abspaltung von HCl stattfinden, sondern das Oxythionaphthen dürfte direkt aus dem Äther durch Austritt von Methylchlorid entstehen. — Der Ester $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CO \cdot CH_2Cl$ lagert sich mit $AlCl_3$ nicht zum o-Chloraceto-p-thiokresol um, sondern wird, wie die Äther der Thiophenole, entweder nicht verändert oder zerstört. Die Darst. des Methyloxythionaphthens wird daher weiter über den Methyläther des Thiokresols erfolgen müssen, für die Darst. des entsprechenden Cumaranonderivats verdient die Methode mit dem Chloracetylester des Kresols von Fries und Finck den Vorzug.

Die Benzalverb. III. addiert wohl 1 Mol. Br wie das Benzalmethylcumaranon, das Br ist aber in der Verb. IV. so locker gebunden, daß letztere mit Alkali, statt in das Thioflavonol überzugehen, in die Benzalverb. III. zurückverwandelt wird. Noch unbeständiger ist die Benzalverb. des einfachen Oxythionaphthens; sie gibt das Br schon beim Umkrystallisieren wieder ab. — Der *4,4'-Dimethylthioindigo* ähnelt dem Stammkörper im allgemeinen, seinen Lsgg. fehlt jedoch dessen starke gelbe Fluorescenz fast gänzlich.

Experimentelles. *p-Thiokresolmethyläther*, $C_8H_{10}S$; aus p-Thiokresol, 10%ig. NaOH und Dimethylsulfat; farbloses Öl; $Kp._{747}$ 209°; $Kp._{31}$ 94°; $D.^{16}_4 = 1{,}0302$; $n_C^{16} = 1{,}56945$; $n_D^{16} = 1{,}57537$; $M_\alpha = 43{,}92$; $M_D = 44{,}29$ etc.; gibt (10 g) mit 8,5 g Chloracetylchlorid, 100 g CS_2 und 12 g $AlCl_3$ auf dem Wasserbad (5 Stdn.) *4-Methyloxythionaphthen*, C_9H_8OS (II.); farblose Nadeln (aus Lg. oder PAe.), F. 102°; mit Wasserdampf flüchtig; wird feucht erst gelblich, dann carminrot; die Lsgg. in Laugen werden allmählich blau; ll. in organischen Lösungsmitteln, wl. in h. W.; gibt, gel. in NaOH, mit Ferricyankalium *4,4'-Dimethylthioindigo*, $C_{18}H_{12}O_2S_2$; kupferglänzende, braunrote, flache Nadeln und Blättchen (aus Nitrobenzol), F. über 300°;

wl. in sd. Xylol; l. in Chlf. und CS_2 mit blauroter Farbe u. schwacher Fluorescenz; die Lsgg. löschen das Grün u. Gelb völlig aus; l. in konz. H_2SO_4 mit rein grüner (Thioindigo mit blaustichig-grüner) Farbe. — *Benzalmethyloxythionaphthen*, $C_{16}H_{12}OS$ (III.); aus Methyloxythionaphthen, Benzaldehyd, h. A. und wenig konz. HCl; gelbe, glänzende Nadeln (aus h. A. oder Eg.); F. 145,5°; ll. in k. Chlf.; gibt in Chlf.-Lsg. mit Br das *Dibromid* $C_{16}H_{12}OBr_2S$ (IV.); derbe, glänzende, schwach gelbe Prismen (aus h. Lg. oder Methylalkohol), F. 116°; zwl.; zerfällt bei längerem Kochen mit A. oder mit Eg. (Auftreten von Acetaldehydgeruch im ersten Falle). — *Benzaloxythionaphthen*, $C_{15}H_{10}OS$; gelbe Nadeln (aus A.), F. 131,5°; leichter l. als die Methylverb., besonders in k. Eg.; gibt in Eg.-Lsg. mit Br beim Eindunsten im Vakuum über Kalk das *Dibromid* $C_{15}H_{10}OBr_2S$; glasglänzende, derbe Krystalle, F. 114—115°; spaltet mit h. Lg. oder Methylalkohol Br ab.

o-Aceto-p-thiokresolmethyläther, $C_{10}H_{12}OS$ (V.); aus 15 g p-Thiokresolmethyläther, 150 g CS_2, 12—13 g Acetylchlorid und 20 g $AlCl_3$ auf dem Wasserbad (4 Stdn.); glänzende, weiße Nadeln (aus PAe.), F. 51,5°; sll., mit Wasserdampf flüchtig. — *p-Thiokresolchloracetylester*, C_9H_9OClS; 10 g Thiokresol und 11 g Chloracetylchlorid wurden zuerst auf 100°, nach Schwächerwerden der HCl-Entw. auf 140° erhitzt (4—5 Stdn.); farbloses Öl; Kp.$_{12}$ 153°, erstarrt zu schneeweißen Krystallen vom F. 38°; sll. in organischen Lösungmitteln. — *p-Thiokresolacetylester*, $C_9H_{10}OS$; aus p-Thiokresol, Acetylchlorid, $AlCl_3$ und CS_2; man behandelt mit HCl in der Kälte und zieht mit Ä. aus; farbloses Öl; Kp.$_{14}$ 121°; zers. sich beim Kochen mit verd. HCl in p-Thiokresol. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 537—45. 6/2. [25/1.] Chem. Inst. Greifswald.) BLOCH.

Gustav Heller, *Über N-Oxydioxindol* (*Trioxindol*). Während bei der Reduktion von o-Nitromandelsäure mittels Zinkstaub und Essigsäure o-Aminoverbb. entstehen, die in Dioxindol übergehen, führt nach dem DRP. 191855 (C. **1908**. I. 782) die Reduktion in ammoniakalische Lsg. nur bis zur Hydroxylaminstufe. Die hierbei primär gebildete Hydroxylaminomandelsäure (I.) geht aber durch Wasserabspaltung in das *N-Oxydioxindol* (II.) über. Für diese Verb. kommt die angenommene Formel und nicht solche, die durch andere Wasserabspaltung und B. eines viergliederigen Ringes entstanden gedacht werden können, in Betracht, da die Verb. keine Carbonsäure ist. Dem entspricht auch das Verhalten gegen Zinkstaub und Essigsäure; es entsteht zunächst Dioxindol, daß sich aber durch den Luftsauerstoff zu Isatyd oxydiert. Im Gegensatz zu den von REISSERT (S. 294) dargestellten N-Oxyindolderivaten wird FEHLINGsche Lsg. durch Trioxindol schon in der Kälte reduziert. Gegen Alkalien erweist sich die Verb. als einbasische S., indem sie sich ziemlich scharf titrieren läßt. Gegen SS. zeigt sie keine starke Affinität, da sie sich nur in konz. SS. löst. Sie wird aber schon in wss. Lsg. von Acetanhydrid acetyliert, wodurch sie sich als Base charakterisiert. — Bei längerer Einw. von NaOH geht sie in Isatinsäure über; nebenher verläuft unter bestimmten Bedingungen eine Oxydationserscheinung, wobei N-Oxyisatin gebildet wird, das sich aber sofort zu Anthroxansäure oxydiert. — Beim Erwärmen mit Acetanhydrid geht das Trioxindol in Isatin über. Bei der Oxydation mit alkal. $KMnO_4$-Lsg. entsteht *o-Azoxybenzoesäure*. — Eine nicht aufgeklärte Umlagerung erleidet die Verb. durch Phenylhydrazin. Die entstehende Verb. hat die Zus. des Isatinosazons, ist aber farblos und muß daher eine andere Zus. wie dieses haben.

I. $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)\cdot CO_2H\\NH\cdot OH\end{matrix}$ II. $C_6H_4<\begin{matrix}CH(OH)\\N(OH)\end{matrix}>CO$

Experimenteller Teil. (Mit **Julius Sölling**.) Das *N-Oxydioxindol* (II.) wird durch Eintragen von Zinkstaub in eine ammoniakalische, mit NH_4Cl versetzte

Lsg. von o-Nitromandelsäure und Ansäuern der Lsg. mit HCl erhalten; schiefwinklige Prismen aus h. W., beginnen bei 167° zu sintern; schm. gegen 172° unter Zers., ll. in A., h. Eg., l. in Chlf., Ä., swl. in Lg. Die wss. Lsg. reagiert stark sauer und gibt mit $FeCl_3$ eine Blaufärbung. — Löst man das Trioxindol in verd. Natronlauge und überläßt die Lsg. 60 Stdn. sich selbst, so erhält man beim Ansäuern mit HCl ein Gemisch von *Isatin* und *Anthroxansäure*, die sich infolge ihrer verschiedenen Löslichkeit in A. trennen lassen. — Vermindert man die freie Alkalimenge, so wird die Rk. zugunsten der B. von Anthroxansäure verschoben. — Die gleiche Umwandlung erfährt das Trioxindol beim Erwärmen mit Sodalsg. oder mit o-Nitromandelsäure in sodaalkal. Lsg., sowie durch eine nicht näher bekannte, katalytisch wirkende Substanz in stark alkal. Lsg. — Gibt man zu einer Lsg. des Trioxindols in Aceton Eg. und eine wss. $KMnO_4$-Lsg. u. fügt nach dem Verdunsten des Acetons u. Verdünnen der Lsg. mit Wasser essigsaures Phenylhydrazin hinzu, so erhält man neben dem Isatinphenylhydrazon das *N-Oxyisatinphenylhydrazon* von REISSERT. — Beim Schütteln einer Lsg. von Trioxindol in Eg. mit Zinkstaub und nachfolgendem Erwärmen der mit W. versetzten Lsg. auf dem Wasserbade, erhält man harzige Prodd., die beim Lösen in A. nach mehrtägigem Stehen *Isatyd* liefern. — Das Trioxindol gibt in wss. Lsg. mit Acetanhydrid das *N-Acetoxydioxindol*, $C_{10}H_9O_4N$; Prismen aus Bzl. + PAe.; F. ca. 125°; ll. in Aceton u. Eg., l. in Chlf., A., Ä., swl. in Lg.; l. in verd. NaOH mit violettgrüner, in Soda mit roter Farbe. Die Lsgg. gehen beim Stehen in isatinsaure Salze über. Wird durch W. allmähmählich in Isatin umgewandelt. — *N-Benzoyldioxindol*, $C_{15}H_{11}O_4N$, aus Trioxindol in W. durch Benzoylchlorid in Ggw. von Na-Acetat. Krystalle aus Bzl., F. 126°; ll. in Chlf., l. in A., Eg; wl. in Bzl. — Ein anderes Benzoylderivat erhält man durch Benzoylieren in Pyridinlsg.; es krystallisiert aus Aceton + PAe. in Prismen vom F. 152° und besitzt eine anomale Zus. — Erwärmt man das Oxydioxindol in W. mit Hydrazinsulfat und Na-Acetat auf 50°, so erhält man neben dem *Isatinhydrazon* eine *Verb.* $C_8H_9O_2N_3$; Nadeln aus Lg.; F. 243°; ll. in h. A., l. in Aceton, Chlf., Ä.; unl. in NaOH, gibt mit HCl ein farbloses, mit W. dissoziierendes Salz. — Beim Erwärmen einer wss. Lsg. von Trioxindol mit einer Lsg. von Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure auf 50—60° wird eine *Verb.* $C_{20}H_{17}N_5$ erhalten; fast farblose Blätter aus A., F. 226°; ll. in Aceton und Essigester, unl. in Alkalien, l. in rauchender HCl. — Beim Erhitzen von α-Isatinphenylhydrazon mit Phenylhydrazin auf 125—130° entsteht das *Isatinosazon*, $C_{20}H_{17}N_5$; rotbraune, bronzeglänzende Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 183° unter Zers.; ll. in A., Bzl., l. in Ä.; wl. in Lg.; wl. in rauchender HCl; zers. sich beim Kochen der HCl-Lsg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 470—79. 6/2. [26/1.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem. von E. BECKMANN.)

SCHMIDT.

Ernst Mohr, *Über das 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol.* (Vgl. v. WALTHER, Journ. f. prakt. Ch. [2] **55**. 137; C. **97**. I. 595; MICHAELIS, LIEBIGS Ann. **339**. 117; C. **1905**. I. 1398; MICHAELIS, KLOPSTOCK, LIEBIGS Ann. **354**. 102; C. **1907**. II. 610.) Es erscheint noch nicht ganz sicher, daß die von WALTHER erwähnte Verb. vom F. 97° (l. c.) wirklich das *Phenylhydrazon des Cyanacetons* ist, wie der genannte Autor annimmt. Die aus ihr durch Umlagerung entstehende Verb. vom F. 116° ist als *1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol* (I.) oder die entsprechende Iminoform (II.) erkannt worden. Es hat sich gezeigt, daß die genannte Umlagerung schon beim vorsichtigsten Auflösen der niedrigschm. Verb. in verd. Salzsäure vor sich geht, so daß die in salzsaurer Lsg. studierten Rkk. dieser Verb. sich offenbar auf die hochschm. Verb. beziehen. Nach der Rk. der höher schm. Verb. mit salpetriger S. scheint die höher schm. Verb. hauptsächlich nach der Iminoform, zum kleineren Teil aber als Aminopyrazol zu reagieren, d. h. hauptsächlich entsteht eine Isonitrosoverb. (III.), daneben aber auch eine Diazoverb. Trotzdem ist die Verb.

eine Base. Die Isonitrosoverb. liefert bei der Reduktion ein Orthodiamin (IV.). Die genannte Isonitrosoverb. zeigt beim Schm. oder Auflösen merkwürdige Farberscheinungen (s, unten). Die Iminogruppe ist in der Isonitrosoverb. sehr lose gebunden und wird leicht gegen ein Sauerstoffatom ausgetauscht.

I.
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}CH \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; \| \\ \quad N\text{—}NC_6H_5\text{—}C\text{—}NH_2 \end{array}$$

II.
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}CH_2 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; \| \\ \quad N\text{—}NC_6H_5\text{—}C{=}NH \end{array}$$

III.
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}C{=}NOH \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ \quad N\text{—}NC_6H_5\text{—}C{=}NH \end{array}$$

IV.
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}C\text{—}NH_2 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; \| \\ \quad N\text{—}NC_6H_5\text{—}C\text{—}NH_2 \end{array}$$

V.
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}C\text{—}N:NC_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; \| \\ \quad N\text{—}NC_6H_5\text{—}C\text{—}NH_2 \end{array}$$

VI.
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}CNOH \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ \quad N\text{—}NC_6H_5\text{—}CO \end{array}$$

VII.
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}C:O \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ \quad N\text{—}NC_6H_5\text{—}C:NH \end{array}$$

VIII.
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}C\text{—}NH_2 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; \| \\ \quad N\text{—}NC_6H_5\text{—}C\text{—}NH_2 \end{array}$$

IX.
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}C\text{—}N{=}C\cdot C_6H_5 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \\ \quad N\text{—}NC_6H_5\text{—}C\text{—}N{=}C\cdot C_6H_5 \end{array}$$

X.
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}C{=}N \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; | \qquad\quad > O \\ \quad N\text{—}NC_6H_5\text{—}C{=}N \end{array}$$

XI.
$$\begin{array}{l} CH_3\cdot C\text{———}C\cdot NO_2 \\ \quad\;\; \| \qquad\quad\;\; \| \\ \quad N\text{—}NC_6H_5\text{—}C\cdot NH_2 \end{array}$$

Experimenteller Teil (gemeinschaftlich mit **Ludwig Schmidt**). *Cyanacetonphenylhydrazon*, $C_{10}H_{11}N_3 = CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)\cdot CH_2\cdot CN$. Aus 4,1 g Aminocrotonsäurenitril und 5,4 g Phenylhydrazin in 10 ccm absol. A. beim Erhitzen auf dem Wasserbad (9 Stdn.). Rechteckige Tafeln beim Erkalten. Dieselben schm. zwischen 88 und 94° je nach der Art des Erhitzens. Mit Salzsäure entsteht blutrote Lsg., die zum Chlorhydrat des 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol erstarrt. Beim Erwärmen oder bei Wasserzusatz schlägt die rote Farbe in hellcitronengelb um. Aus A. krystallisiert das Phenylhydrazon in fast farblosen Tafeln oder Prismen. F. 99—100°. Einmal wurden intensiv orangegelbe Blättchen vom F. 95—96° erhalten. Konz. Salzsäure liefert eine blutrote, verd. Salzsäure eine orangerote Lsg. Beim Zusammenschmelzen von Aminocrotonnitril u. Phenylhydrazin entsteht dieselbe Verb., in wss.-essigsaurer Lsg. dagegen ein bräunlichweißes Prod., das mit Salzsäure keine blutrote, sondern rotbraune oder orangerote Lsg. gibt. — *1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol*, $C_{10}H_{11}N_3$ (I.). Aus Cyanacetonphenylhydrazon durch Lösen in 1,5 Mol. etwa 6-fach n. Salzsäure unter Erwärmen. Die Lsg. wird noch heiß mit Alkali übersättigt. Das Prod. wird im Vakuum destilliert. F. 115,5—116°. $Kp._{16}$ 197—197,5° (F. i. D.); l. in ca. 50 Tln. sd. W., 20 Tln. sd. Ä. oder 2 Tln. sd. Bzl. Wird von Salzsäure auch beim Erhitzen nicht zers. — $C_{10}H_{11}N_3, HCl$. Beim Umkrystallisieren aus verd. Salzsäure erhält man Nadeln, die W. und HCl lose gebunden enthalten. Erweichen bei 55—65°, schm. bei 65—80°, bei 95—115° wird die Schmelze klar, bei 115—120° Gasentw., bei 125—130° Wiedererstarrung, zweite F. 192—200° (die Zus. schwankt zwischen $C_{10}H_{11}N_3, 1{,}4HCl, 2{,}5H_2O$ u. $C_{10}H_{11}N_3, 1{,}5HCl, 3H_2O$). Beim Trocknen im Exsiccator entsteht das schon bekannte, wasserfreie Chlorhydrat vom F. 199—200° (MICHAELIS, l. c.). — Platindoppelsalze. Mit Platinchlorid entsteht zunächst ein Brei labiler Nadeln, die sich allmählich in stabile Prismen verwandeln. $(C_{10}H_{11}N_3, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. F. 176—178°. Bringt man das Röhrchen in das 150° heiße Bad, so schm. das Salz, wird wieder fest und schm. bei 176° zum zweiten Male. Das krystallwasserfreie Salz schm. nur bei 175—177°. Vf. beschreibt die Erscheinungen von Dimorphismus genauer.

1-Phenyl-3-methyl-4-azobenzol-5-aminopyrazol (V.). Aus dem Aminopyrazol und Diazobenzolchlorid (MICHAELIS, l. c.), Krystalle aus Bzl. F. 140°. — Chlorhydrat. Orangerote Nädelchen. F. 170° unter Gasentw. — *1-Phenyl-3-methyl-4-isonitroso-5-*

iminopyrazolon (*1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazol*) (III.). Aus 1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol in A. mit gasförmiger salpetriger S. oder in wss., salzsaurer Lsg. mit Natriumnitrit bei 5—10°. Das Rohprod. ist kakaofarbig. Leuchtend rote Blättchen aus Bzl. Erweicht bei 196—197°. Schm. bei 199—200° zu einer dunkelgrünen Fl., die beim Erstarren wieder rot wird. Violettrote Blättchen aus A. Die alkoh. Lsg. ist rot, die benzolische blau. Besonders tiefblau sind die Lsgg. in Aceton, Essigester und Chlf. Letztere ist in dünner Schicht himmelblau, in dicker violettrot bis dunkelrot (l. in ca. 20—30 Tln. sd. Chlf.). Die Lsgg. in Laugen oder SS. sind goldgelb bis orangerot. Die blaue Bzl.-Lsg. wird bei längerem Kochen grün. Das Oximimid ist in Alkalien u. verd. Mineralsäuren l., nicht aber in verd. Essigsäure. Bei der Darst. der vorstehenden Verb. mit Natriumnitrit entsteht nebenher etwas *Diazosalz*, das durch Kuppeln mit alkal. β-Naphthol einen roten *Farbstoff* $C_{20}H_{16}ON_4$ liefert. Hochrote Nädelchen aus A. F. 209—210° (bei 206° Erweichung). Fuchsinrot l. in konz. H_2SO_4, unl. in sd. W., etwas l. in Natronlauge. — *4-Isonitroso-1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon* (VI.) (KNORR) entsteht aus dem Oximimid beim Kochen mit 3-fach n. Salzsäure oder mit verd. Natronlauge. — *Verb.* $C_{10}H_9ON_3$ (*1-Phenyl-3-methyl-5-iminopyrazolchinon-4,5?*) (VII.). Entsteht als Nebenprod. bei der Einw. von salpetriger S. auf das Aminopyrazol, anscheinend hauptsächlich bei Salzsäuremangel. Citronengelbe Nadeln aus A. oder Lg. F. 133 bis 134°; ll. in Bzl. Ist nicht identisch mit KNORRS Isonitrosopyrazolon; unl. in Natronlauge. Auch beim Kochen keine Zers.; l. in konz. HCl oder H_2SO_4 mit goldgelber Farbe. — *1-Phenyl-3-methyl-4,5-diaminopyrazol*, $C_{10}H_{12}N_4$ (VIII.) (MICHAELIS, KLOPSTOCK, l. c.). Aus 4 g 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazol in 100 ccm 3-fach n. Salzsäure beim Eintragen von 4 g Zinkstaub. Scheidet sich beim Übersättigen mit Alkali aus. Entsteht auch durch Reduktion mit Schwefelammonium in ammoniakalischer Lsg. Fast farblose Nadeln aus Ä. F. 109—110°. Oxydiert sich namentlich in Lsg. leicht unter Gelbfärbung. Eine Anhydrobase konnte mit Eg. nicht erhalten werden. Mit Anhydrid entsteht eine *Diacetylverb.*, $C_{14}H_{16}O_2N_4$. Weiße Nadeln aus W. Prismen aus A. F. 233°; l. in ca. 37 Tln. sd. W. Hygroskopisch; zll. in A. und Chlf., wl. in sd. Ä.

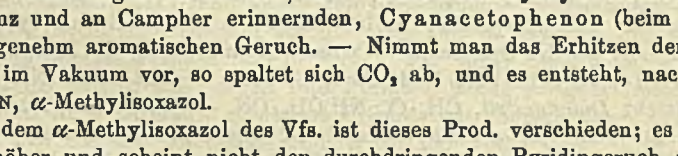
Triphenylmethylpyrazopyrazin, $C_{24}H_{18}N_4$ (IX.). Aus 4 g des vorstehenden Diaminoprod. in 25 g A. mit 4,2 g Benzil in 30 ccm A. durch 8-stdg. Kochen. Schwach gelb gefärbte Nadeln aus A. Erweicht bei 188°. F. 190°; l. in ca. 170 Tln. sd. A., zll. in sd. Ä., ll. in Chlf. und Bzl., l. in konz. H_2SO_4 mit orange- bis blutroter Farbe. — *1-Phenyl-3-methyl-4,5-pyrazolchinondioximanhydrid*, $C_{10}H_8ON_4$ (X.). Aus 4 g 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazol in 40 ccm $1^1/_2$-n. Kalilauge mit 200 ccm einer alkal. Kaliumhypochloritlsg. (ca. 1 Mol. KOCl). Gelblicher Nd. F. 94 bis 95°. Strohgelbe Tafeln aus A. Färbt sich am Licht dunkel; unl. in verd. SS. u. Laugen. Intensiv goldgelb; l. in konz. H_2SO_4; ll. in Ä., Bzl., Chlf. — *1-Phenyl-3-methyl-4-nitro-5-aminopyrazol*, $C_{10}H_{10}O_2N_4$ (XI.). Aus 4 g 1-Phenyl-3-methyl-4-oximido-5-iminopyrazol in 30 ccm 6,7-n. H_2SO_4 mit einer Lsg. von 1,28 g Kaliumpermanganat. Gelber Nd. Orangegelbe Krystalle aus Xylol. F. 167—168°. Gelbe Flocken aus W.; ll. in A., sll. in Bzl., zwl. in Ä. Mit rotbrauner Farbe l. in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure; wl. in Lauge. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **79**. 1—49. 9/1. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

H. Cousin, *Einwirkung von Jodwasserstoffsäure und Jod auf Dimethylaminoantipyrin* (*Pyramidon*). (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **28**. 158; C. **1908**. II. 1121.) Zur Darst. von *Pyramidonjodhydrat*, $C_{13}H_{17}ON_3 \cdot HJ$, dampft man eine Lsg. von 23,10 g Pyramidon und 12,8 g HJ in 50 ccm A. zur Trockne und krystallisiert den Rückstand aus sd. 95%ig. A. unter Zusatz von etwas alkoh. SO_2 um. Farblose, prismatische Krystalle aus sehr wenig W., absol. A. und Ä., schm. unscharf

bei 200° unter Braunfärbung und Zers., sll. in W., swl. in k. absol. A., leichter in h. A., unl. in Ä. und Bzl., l. in Chlf. Die wss. Lsg. färbt sich an der Luft rasch gelb und scheidet weiterhin kleine, braune Krystalle ab. — Die Darst. anderer Jodhydrate gelang nicht. — Versetzt man eine Lsg. von 35,90 g Pyramidonjodhydrat in wenig W. und 50 ccm A. allmählich mit einer Lsg. von 25,40 g Jod in 250 ccm A., so scheiden sich feine braune Nadeln eines *Dijodids des Pyramidonjodhydrats* von der Zus. $C_{13}H_{17}ON_3 \cdot HJ \cdot J_2$ ab, die aus h. A. oder Aceton in dunkelbraunen, weniger reinen Prismen krystallisieren, sich beim Erhitzen zers., in W., Ä. und Chlf. unl., in k. A. swl., in h. A. und Aceton l. sind. Wird durch frisch gefälltes Ag oder durch w. W. in Jod und Pyramidonjodhydrat gespalten. Das gleiche Prod. entsteht bei der Einw. von 3 Mol. Jod auf eine alkoh. Lsg. von 1 Mol. Pyramidon. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29.** 49—54. 16/1.) DÜSTERBEHN.

L. Claisen, *Über α-Methylisoxazol.* (Vgl. CLAISEN, HORI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24.** 139; C. **91.** I. 354.) Durch Behandeln von Diacetbernsteinsäure mit rauchender HNO_3 erhielten J. SCHMIDT u. WIDMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 1252; C. **1908.** I. 1897) eine Verb. $C_{10}H_{13}O_5N$, die sie als Äthylester einer α-Methylisoxazol-β,γ-dicarbonsäure (I.) ansprechen; die hieraus gewonnene freie S. zers. sich beim Erhitzen über dem F. vollständig. Bezüglich des hierbei auftretenden widerlichen Geruches bemerkt Vf., daß derselbe nicht von Cyanketonen herrühren kann, da diese Verbb. angenehm riechen; z. B. besitzt Methylcyanaceton einen an Pfefferminz und an Campher erinnernden, Cyanacetophenon (beim Anwärmen) einen angenehm aromatischen Geruch. — Nimmt man das Erhitzen der genannten freien S. im Vakuum vor, so spaltet sich CO_2 ab, und es entsteht, nach SCHMIDT, WIDMANN, α-Methylisoxazol.

Von dem α-Methylisoxazol des Vfs. ist dieses Prod. verschieden; es siedet etwa 74—75° höher und scheint nicht den durchdringenden Pyridingeruch zu besitzen, das hervorstechendste Charakteristikum der niederen Isoxazole. Während die Verb. des Vfs. auf Grund ihrer B. aus Oxymethylenaceton, sowie wegen ihres Verhaltens gegen Natriumäthylat nichts anderes sein kann als α-Methylisoxazol, ist über die Rkk. der anderen Substanz nichts Positives bekannt; falls die Angabe über den Kp. zutrifft, ist sicher das Vorliegen von α-Methylisoxazol ausgeschlossen. Der Kp. müßte in der Mitte liegen zwischen den beiden angrenzenden Gliedern, dem einfachen Isoxazol (Kp. 95,5°) und dem Dimethylisoxazol (Kp. 141—142°), was nicht der Fall ist. — Anschließend teilt Vf. einiges mit über die Darst., Eigenschaften u. die Umsetzungen des α-Methylisoxazols (nach Unterss., gemeinsam mit **Lanzendörfer, Fussenegger, Thomaschensky** und **Mumm**). — Läßt man eine Mischung von Natriumoxymethylenaceton und salzsaurem Hydroxylamin mit starker HCl stehen, so ist das abgeschiedene Öl vom Kp. 117—124° ein Gemenge von etwa 70% α- und 30% γ-Derivat. Eine Trennung gelingt nur, indem man das α-Prod. durch Überführung in Na-Cyanaceton (mittels Na-Äthylat) zerstört.

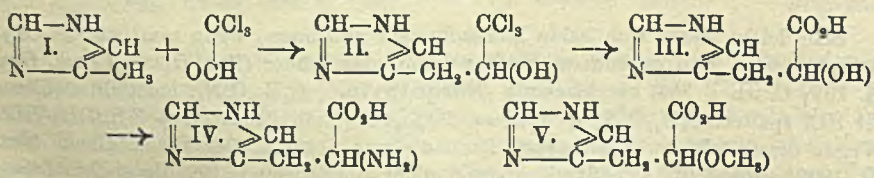


Sehr leicht lassen sich beide Isoxazole rein gewinnen, wenn man aus Na-Oxymethylenaceton und salzsaurem Hydroxylamin das früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24.** 139; C. **91.** I. 354) beschriebene „Sesquioxim", $C_8H_{13}O_3N_3$, herstellt u. dieses mit HCl spaltet: $C_8H_{13}O_3N_3 + HCl = 2C_4H_5ON$ (Methylisoxazol) $+ NH_2(OH) \cdot HCl$. (Wegen dieser leichten Spaltbarkeit kann die von SCHOLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30.** 1292, aufgestellte Konstitutionsformel nicht richtig sein.) Bei dieser Umsetzung hängt es von der Konzentration der HCl ab, welches der beiden Isoxazole vor-

wiegend entsteht; mit starker HCl ergibt sich ein Gemenge von ca. 80% γ- und 20% α-Derivat, welch letzteres dann bei relativ geringerem Materialverlust durch Behandeln mit Na-Äthylat beseitigt wird. Je mehr man mit der HCl-Konzentration herabgeht, desto reicher wird die Mischung an α-Derivat; bei Verwendung von $^1/_2$-n. HCl resultiert reines α-Methylisoxazol. Die Vermutung eines umlagernden Einflusses der HCl auf das α-Prod. hat sich durch den Vers. nicht bestätigen lassen. — Beide Isoxazole sind farblose, dünnfl. Liquida von penetrantem Pyridingeruch; wl. in W. — α-Methylisoxazol; Kp. 122,2—122,3°; D.^{15} 1,029. — *γ-Methylisoxazol* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3673; C. **1903**. II. 1213); Kp. 118,5°; D.^{15} 1,026. — Salze mit Mineralsäuren liefert das α-Prod. wegen seiner geringen basischen Eigenschaften nicht; das Chloroplatinat, $(C_4H_5ON)_2H_2PtCl_6$, wird schon durch W. sofort in seine Komponenten zerlegt. — Charakteristisch und sehr beständig (selbst gegen sd. W.) ist dagegen die Platinchloridverb., $2C_4H_5ON,PtCl_4$, die man durch Erwärmen mit $PtCl_4$ in verd. A. erhält; F. 210—212°. — Mit Mercurichlorid und $CdCl_2$ in W. entstehen weiße, krystallinische Ndd. von $C_4H_5ON,HgCl_2$ und $C_4H_5ON,CdCl_2$, die beim Kochen mit W. Isoxazol regenerieren.

In verd., w. KOH löst sich das α-Methylisoxazol als K-Cyanaceton. — Quantitativ scheidet sich Na-Cyanaceton ab, wenn man die äth. Lsg. des α-Derivats mit Na-Äthylat versetzt. — *Phenylhydrazon des Cyanacetons*, $CH_3\cdot C(:N\cdot NH\cdot C_6H_5)CH_2\cdot CN$, fast weiße Kryställchen; F. ca. 101—102°. — *Benzolazocyanaceton*, $CH_3\cdot CO\cdot CH(N:N\cdot C_6H_5)CN$, aus Na-Cyanaceton in verd. A. u. Benzoldiazoniumchlorid; gelbe Krystalle; F. 163—169°. — Mit Anilinchlorhydrat erhält man aus der Lsg. des Na-Cyanacetons *Cyanacetonanilid*, $CH_3\cdot C(:N\cdot C_6H_5)CH_2\cdot CN$ oder $CH_3\cdot C(NH\cdot C_6H_5):CH\cdot CN$; Nädelchen; F. 113°. — Mit alkoh. NH_3 im Rohr bei 100° entsteht *Diacetonitril*, $CH_3\cdot C(:NH)CH_2\cdot CN$. — Durch Einw. von Phenylhydrazin erhält man aus α-Methylisoxazol *1-Phenyl-3-methyl-5-aminopyrazol* (II.); weiß, krystallinisch; F. 115—116°. — Mit CH_3J im Rohr bei 100° bildet sich ein krystallinisches, in W. ll. *Jodmethylat*, $C_4H_5ON<^{CH_3}_{J}$; F. ca. 125—126°; wird in W. durch Ag_2O aufgespalten zum *Methylamid der Acetessigsäure*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot NH\cdot CH_3$. — Gießt man das Reaktionsprod. von α-Methylisoxazol u. Dimethylsulfat in W. und versetzt mit K-Benzoat, so erhält man *N-benzoyliertes Acetessigsäuremethylamid*, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CO\cdot N(CH_3)CO\cdot C_6H_5$; Krystalle; F. 107°. — Näheres über diese Umsetzungen, auch über das γ-Derivat, soll später mitgeteilt werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 59—68. 23/1. 1909. [4/12. 1908.].) JOST.

Otto Gerngross, *Versuche zu einer Synthese des Histidins.* Der Vf. gründete seine Verss. auf folgendes: Die α-Methylgruppe in Ringsystemen vom Typus des Pyridins ist besonders reaktionsfähig (nach V. MILLER u. EINHORN) und gibt mit Chloral Py-1-Chinolyl-α-oxytrichlorpropan. Nach BAMBERGER verhält sich aber der Imidazolring ähnlich den oben genannten Ringsystemen, und so versuchte der Vf., α-Methylimidazol (I.) mit Chloral zu vereinigen zur Verb. II., in dieser Verb. die endständige Trichlorgruppe zu verseifen zu III. u. durch Austausch von Hydroxyl gegen NH_2 zum Histidin IV. zu gelangen.



Tatsächlich reagieren α-*Methylimidazol* und Chloral lebhaft miteinander unter

B. eines lockeren Additionsprod., das sich dann auf dem Wasserbade in das HCl-Salz des *β-Imidazyl-α-oxytrichlorpropans* (II.) verwandelt. (Auch aus *Chinaldin* u. *Chloral* bildet sich erst ein in diese Klasse gehörender Körper, der sich bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade in das Chinolyl-α-oxytrichlorpropan verwandelt.) Bei der Verseifung der Verb. II. mit wss.-methylalkoh. NaOH entsteht aber nicht die erwartete β-Imidazyl-α-oxypropionsäure (III.), sondern wahrscheinlich die Methoxyverb. derselben (V.). Sie bildet ein Monochlorhydrat, gibt die für Imidazole charakteristische Rotfärbung und gibt beim Erhitzen mit HJ sogleich Methyljodid. Der Vers., die S. aus β-Imidazyl-α-chlorpropionsäure und Natriummethylat zu gewinnen, mißlang.

Experimenteller Teil. *Additionsprodukt von Chinaldin und Chloral. Verb.* $C_{12}H_{10}ONCl_3 + H_2O$; man kocht 1 g Chinaldin u. 1 g Chloral mit 150 ccm PAe.; nach Chinaldin riechende, stark u. unangenehm schmeckende Würfel u. Prismen; sintert bei 56° u. ist bei 63° geschmolzen; zerfällt an der Luft oder mit k., rascher mit h. W. in die Komponenten; sll. in den meisten organischen Lösungsmitteln; die alkoh. Lsg. gibt mit wss. Pikrinsäurelsg. das Chinaldinpikrat. — *Additionsprodukt von α-Methylimidazol und Chloral, Verb.* $C_6H_7ON_2Cl_3$; aus 1 g α-Methylimidazol und 1,8 g dest. Chloral; rosettenförmig angeordnete, sechsseitige Platten (aus h. Aceton), sintern bei 116°, schm. bei 123° unter Schäumen; nimmt an der Luft langsam, im Vakuum über H_2SO_4 rasch an Gewicht ab; sll. in A., Methylalkohol, Methylformiat, Chlf. und Eg.; l. in W. unter Zers., zwl. in h. Ä. u. PAe.; gibt mit h. Oxalsäure das Oxalat des α-Methylimidazols. — *β-Imidazyl-α-oxytrichlorpropan*, $C_6H_7ON_2Cl_3$ (II.); entsteht aus dem HCl-Salz in wss. Lsg. und alkoh. NH_3; drusenförmig vereinte Prismen (aus h. W.); F. 195° unter Zers. u. Schwarzfärbung. — Chlorid, $C_6H_7ON_2Cl_3 \cdot HCl$; derbe, linsenförmige, häufig morgensternartig vereinte Krystalle (aus A. + Aceton), glänzende Prismen mit abgeschrägten Ecken (aus h. W.); färbt sich von 230° an dunkel und ist bei 260° völlig zers.; ll. in W., zll. in A. und Methylalkohol, swl. in Aceton, fast unl. in Ä. — Nitrat; wasserhelle, glänzende Prismen; Oktaeder (aus Aceton); färbt sich bei 190° citronengelb und zers. sich oberhalb 195°; ll. in A. u. Methylalkohol, swl. in Essigester, Chlf., Bzl. u. Ä. — Oxalat; rosettenförmig vereinte Prismen. — Phosphorwolframat; langgestreckte, sechsseitige, dünne Platten. — Die Base gibt (3 g), gel. in 50 ccm h. Methylalkohol, mit 52,26 ccm $^1/_1$-n. NaOH unter Eiskühlung u. Stehenlassen *β-Imidazyl-α-methoxypropionsäure*, $C_7H_{10}O_3N_2$ (V.); vierseitige Platten (aus h. W. + A.), auch rosettenförmige, flache Nadeln; färbt sich gegen 210° gelb, zers. sich gegen 221° unter Aufschäumen und Dunkelfärbung; wl. in h. verd. A., fast unl. in absolutem A. — $C_7H_{10}O_3N_2 \cdot HCl$; meist kugelförmig verwachsene Nädelchen (aus Methylalkohol + Ä.); zers. sich gegen 172° zu einer blasigen, hellgelben M.; beim Lösen des Salzes in absol. A. und Verdampfen tritt partielle Esterifizierung ein. — *Salzsaurer Methylester*, $C_8H_{12}O_3N_2 \cdot HCl$; lange, seideglänzende, bitter schmeckende Nadeln (aus wenig A. + Ä.); färbt sich gegen 173° orangegelb, schm. bei 185° unter Aufschäumen; sll. in A., Methylalkohol und W., swl. in Aceton und Essigester. — *β-Imidazyl-α-chlorpropionsäure*, $C_6H_7O_2N_2Cl$; zur *Darst.* suspendiert man 5 g salzsaures Histidin in rauch. HCl, fügt eine konz. Lsg. von $NaNO_2$ zu, entfernt NaCl, dampft im Vakuum mehrmals mit W. ein und gibt verd. NH_3 zu; glänzende, derbe, häufig trapezförmige Krystalle. — *HCl-Salz des Methylesters*, $C_7H_9O_2N_2 \cdot HCl$; fast quadratische, salzig bitter schmeckende Platten (aus h. Aceton), F. 140°; sll. in Methylalkohol, l. in A., swl. in Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 398—405. 6/2. [12/1.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

J. E. Purvis, *Die Absorptionsspektren einiger Pyridinderivate.* (Vergl. Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 435; C. **1908**. II. 70.) Durch Vergleich der Absorptions-

spektren von *2,3,5-Trichlorpyridin*, *3,4,5-Trichlorpyridin*, *α-* u. *γ-Aminotetrachlorpyridin* und *Pentachlorpyridin* läßt sich feststellen, daß Lage und Persistenz der Absorptionstreifen nicht nur von der Natur der Substituenten, sondern auch von ihrer relativen Stellung zu einander abhängig sind. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **14**. 568—77. 20/11. [18/5.] 1908. St. Johns College.) Franz.

Amand Valeur, *Konstitutionsbeziehungen zwischen α-Methylspartein und Isospartein. Wechselseitige Umwandlung dieser Basen ineinander.* Gewisse Salze des α-Methylsparteins isomerisieren sich unter dem Einfluß der Hitze in Isosparteinderivate. Diese Umwandlung vollzieht sich unter Bedingungen, die derjenigen des N-Dimethylpiperidins in Dimethylpyrrolidin analog sind. So liefert das Isosparteinmethylhydrat beim Erhitzen im Vakuum im Wasserbade glatt α-Methylspartein (Valeur, C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 127; C. **1908**. II. 801). Dies ist eine Umkehrung der zur B. von Isospartein führenden Rk. Andererseits fixiert das α-Methylspartein Jod unter B. von Jodisosparteinjodmethylat (S. 28), welches durch Natronlauge bei 125—130° wieder in α-Methylspartein verwandelt wird (S. 447). — Dieselben Rkk., welche die gegenseitige Umwandlung von Dimethylpiperidin in Dimethylpyrrolidin ermöglichen, führen auch zur wechselseitigen Umwandlung des α-Methylsparteins in Isospartein. Es ist daher zweifellos, daß das Spartein einen Piperidin-, das Isospartein einen Pyrrolidinkern enthält. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 31—37. 5/1.) Düsterbehn.

Amand Valeur, *Über das Sulfomethylat des Isosparteins und einige Salze dieser Base.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1908**. II. 801.) Nachzutragen ist folgendes. Zur Darst. des *Isosparteinsulfomethylats*, $C_{15}H_{26}N_2(CH_3)(SO_4H) + 9H_2O$, löst man α-Methylspartein in der theoretischen Menge n. H_2SO_4 und erhitzt die Lsg. 13 Stdn. am Rückflußkühler im Ölbade in einem CO_2-Strom auf 125—150° (Temp. des Bades). Durchscheinende, große Krystalle aus W., l. bei gewöhnlicher Temp. in der $1^1/_2$fachen Gewichtsmenge W. unter starker Wärmeabsorption zu einer schwach bitter schmeckenden, gegenüber Lackmus neutral reagierenden, $KMnO_4$ in k. verd.-schwefelsaurer Lsg. nicht reduzierenden Fl., wird im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei u. schm. dann bei 140—140,5°. — *Chlorhydrat des Isosparteinchlormethylats*, $C_{15}H_{26}N_2(CH_3Cl)\cdot HCl$, durchscheinende Krystalle aus absol. A. + Aceton, F. 192—193° unter Zers., $[\alpha]_D = -19°75$ (0,949 g gel. in 25 ccm W.), zerfließlich, sll. in W. — *Bromhydrat des Isosparteinbrommethylats*, $C_{15}H_{26}N_2(CH_3Br)\cdot HBr$, Krystalle aus absol. A. + Aceton, F. gegen 193° unter Zers., $[\alpha]_D = -15°38$ (1,1923 g gel. in 25 ccm W.), sehr zerfließlich, Geschmack schwach bitter. — *Sparteinsulfomethylat*, $C_{15}H_{26}N_2(CH_3)(SO_4H) + 7H_2O$, aus α-Methylsparteiniumhydrat und n. H_2SO_4, durchscheinende Krystalle, sll. in W., wl. in A. und Aceton, $[\alpha]_D = -24°54$ (in 10%ig. wss. Lsg.), wird im Vakuum über H_2SO_4 wasserfrei, reagiert Lackmus gegenüber schwach sauer, reduziert $KMnO_4$ in k. verd.-schwefelsaurer Lsg. nicht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 37—40. 5/1.) Düsterbehn.

Amand Valeur, *Einwirkung der Alkalien auf das Isosparteinsulfomethylat. Methylisosparteiniumhydrat.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1908**. II. 801.) Nachzutragen ist folgendes. Die Überführbarkeit des Methylisosparteiniumhydrats in α-Methylspartein ermöglicht eine Trennung des α-Methylsparteins vom Spartein und β-Methylspartein. Man behandelt das rohe Methylspartein in der früher angegebenen Weise mit h. n. H_2SO_4 u. versetzt die Reaktionsflüssigkeit mit überschüssigem $Ba(OH)_2$ oder NaOH, wodurch die nicht isomerisierten Basen, Spartein und β-Methylspartein, in Freiheit gesetzt werden, während das Isosparteinsulfomethylat gleichzeitig in Methylisosparteiniumhydrat verwandelt wird.

Man entzieht der Fl. das Spartein und β-Methylspartein durch Ä., dampft die Lsg. des Methylisosparteiniumhydrats im Vakuum ein und zers. den Rückstand im Vakuum bei 100°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 40—42. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Amand Valeur, *Einwirkung von Jod auf α-Methylspartein. Bildung von Jodisosparteinjodmethylat.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 43—47. 5/1. — C. **1909**. I. 28. 447.) DÜSTERBEHN.

Karl Böttcher, *Eine neue Synthese des Suprarenins und verwandter Verbindungen.* Bei dem Vers., das 3,4-Methylendioxyphenyl-α,β-dibromäthan mit Hilfe von PCl_5 in eine chlorierte Verb. überzuführen, die sich durch W. zu einer Dioxyverb. aufspalten ließe, erhielten BARGER u. JOWETT (Journ. Chem. Soc. London **87**. 970; C. **1905**. II. 685) neben 3,4-Methylendioxyphenyl-β-brom-α-oxyäthan eine höher bromierte Verb. vom F. 158°. Zu demselben Resultat kam Vf., als er wenig PCl_5 kurze Zeit oder bei niedriger Temp. einwirken ließ. Bei der Einw. von mehr als 2 Mol. PCl_5, längere Zeit, bei ca. 105° jedoch erhielt er ein chloriertes Prod., das sich durch W. zum 3,4-Dioxyphenyl-β-brom-α-oxyäthan aufspalten ließ, das aber durch ein bromiertes Dioxyphenyl-β-brom-α-oxyäthan verunreinigt war. — Besser läßt sich das Dioxybromhydrin darstellen, wenn man von dessen Methylenäther ausgeht. Bei der Einw. von PCl_5 wird in diesem zunächst die OH-Gruppe, dann die beiden H-Atome der Methylengruppe durch Cl ersetzt, und aus dem so erhaltenen tetrahalogenierten Prod. durch wss. Aceton das 3,4-Dioxyphenyl-β-brom-α-oxyäthan erhalten, wobei als Zwischenprod. der Kohlensäureester des α-[3,4-Dioxyphenyl]-β-brom-α-chloräthans auftritt; in analoger Weise läßt sich das Dioxychlorhydrin erhalten. Durch Austausch der Halogenatome gegen die $NH(CH_3)$-Gruppe sind diese Dioxyhalogenhydrine in Suprarenin überführbar. — Analog gestaltet sich die Rk., wenn man vom Pseudosafrol oder von Isosafrol oder deren Dichloriden oder Chlorhydrinen ausgeht; man erhält dann ein α- oder ein β-methylsubstituiertes Suprarenin. Ein Monobromsuprarenin schließlich erhält man, wenn man von dem oben erwähnten Körper vom F. 158° ausgeht. Für diese Verb. konnte Vf. die von BARGER u. JOWETT (l. c.) angenommene Formel $CH_2<O_2>C_6H_3Br\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$ beweisen, während die von MAMELI (Gaz. chim. ital. **34**. I. 369; C. **1904**. II. 214) angenommene Konstitution eines *Piperonyläthylendibromids* nicht zutrifft; die Verb. läßt sich nämlich in eine Monobrompiperonylsäure überführen und andererseits durch Abspaltung der Methylengruppe mit PCl_5 in ein gebromtes Dioxybromhydrin, woraus die Stellung des zweiten Br-Atoms im Benzolkern hervorgeht. — Die drei erwähnten substituierten Suprarenine zeigen nicht die pharmakologische Wrkg. des Suprarenins.

Experimenteller Teil. *3,4-Methylendioxyphenyl-α-oxyäthan*, $CH_2<O_2>C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, B. aus 1 Piperonal + $1^1/_8$ Mol. Jodmethylmagnesium und Zers. der Mg-Verb. mit einer ammoniakal. Kältemischung aus NH_4Cl + Eis in 90% Ausbeute (vgl. KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 3595; C. **1903**. II. 1364); bei der Zers. der Mg-Verb. mit verd. H_2SO_4 + Eis, trat bei der Dest. Abspaltung von Wasser und B. des *Vinylbrenzcatechinmethylenäthers*, $CH_2<O_2>C_6H_3\cdot CH:CH_2$, ein; daneben bildete sich oft außer einer kleinen Menge seines Polymerisationsproduktes der Äther $[CH_2<O_2>C_6H_3\cdot CH(CH_3)-]_2O$ (vgl. BÉHAL, Bull. Soc. Chim. Paris [3] **26**. 275). — *α-[3,4-Methylendioxyphenyl]-β-chlor-α-oxyäthan*, $C_9H_9O_3Cl = CH_2<O_2>C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2Cl$, B. aus Vinylbrenzcatechinmethylenäther in der 5-fachen Menge CCl_4 durch Einleiten von Cl unter Kühlung und Behandlung des rohen 3,4-Methylendioxyphenyl-α,β-dichloräthans, dem schon etwas Chlorhydrin beigemischt ist, mit Aceton und W.; lange Nadeln, F. 95°; ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln, wl. in w. Lg., swl. in k. W. — *α-[3,4-Dioxyphenyl]-β-chlor-*

α-oxyäthan, $C_8H_9O_3Cl = (OH)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$, B. durch Einw. von PCl_5 auf den eben beschriebenen Methylenäther, zuerst unter Kühlung, dann unter Erhitzen am Rückflußkühler, bis kein HCl mehr entweicht, Abdestillieren der Chlorphosphorverbb. im Vakuum, Lösen des Rückstandes in wss. Aceton und Rühren der Lsg. unter Lichtabschluß unter Zusatz von W., bis unter Entw. von CO_2 fast alles wasserlöslich geworden ist; aus der nach dem Abdestillieren des Acetons im Vakuum erhaltenen wss. Lsg. wird das Prod. zuerst ölig isoliert, wird beim Abkühlen und Reiben, event. mit Bzl. krystallinisch; verwachsene Nadeln, aus viel w., nicht sd. Bzl., F. 100° unter Dunkelfärbung u. Zers.; ll. in Aceton, A., Ä., W., wl. in Bzl., swl. in Lg.; die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ intensive Grünfärbung; die Lsg. in Alkalien färbt sich rasch braun; zers. sich bald an Luft u. Licht unter Entw. von HCl und Dunkelviolettfärbung. Es entsteht auch direkt aus dem Dichlorid unter Anwendung von PCl_5 in geringem Überschuß. Der als Zwischenprod. auftretende *Kohlensäureester*, $C_9H_6O_3Cl = CO<O_2>C_6H_3 \cdot CHCl \cdot CH_2Cl$, läßt sich fassen, wenn man die Acetonlsg. (s. o.) sofort mit W. fällt; Öl, Kp.$_{13}$ 190°. — *α-[3,4-Dioxypenyl]-β-brom-α-oxyäthan*, $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$, B. analog der Cl-Verb. aus dem 3,4-Methylendioxyphenyl-β-brom-α-oxyäthan oder dem entsprechenden Dibromid mittels PCl_5. Kleine, verwachsene Nadeln, aus w. Bzl. + wenig Essigester oder aus k. Ä. + wenig niedrig sd. Lg. + Bzl.-Lg. nach dem Schütteln mit Tierkohle, F. 92—93° unter Dunkelviolettfärbung u. Zers. Verhalten gegen $FeCl_3$ und Alkalien wie die Cl-Verb.; fast noch zersetzlicher als diese. Bei der B. aus dem Dibromid + $2^1/_2$ bis 3 Mol. PCl_5 bei 105° erhält man das Prod. jedenfalls durch 3,4-Dioxybromphenyl-β-brom-α-oxyäthan verunreinigt. — Die beschriebenen Halogenhydrine lassen sich durch Schütteln ihrer Lsg. in A. + 40%ig., wss. Methylamin in *Suprarenin* überführen. Es wurde als bräunlich gefärbtes Pulver erhalten, von dem allerdings nicht krystallisierte Salze erhalten werden konnten, das aber, mit NaOH erwärmt, Methylamin entwickelte, in verd., salzsaurer Lsg. mit $FeCl_3$ Grünfärbung gab u. vor allem qualitativ die gleichen pharmakologischen Wrkgg. zeigte wie das Suprarenin.

Bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf die genannten Methylenäther findet zunächst Chlorierung im Kern und weiterhin Aufspaltung zu Dioxyverbb. statt. Diese geben mit Methylamin Cl-haltige Basen. Bei der Einw. auf das Dibromid wird zunächst auch Br frei, und man erhält bei kurzer Einw. die Verb. $CH_2<O_2>C_6H_3Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$. — *α-[3,4-Methylendioxychlorphenyl]-β-brom-α-oxyäthan*, $C_9H_8O_3ClBr = CH_2<O_2>C_6H_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$, B. aus 3,4-Methylendioxyphenyl-β-brom-α-oxyäthan + Sulfurylchlorid; lange Nadeln, aus Bzl.-Lg. u. aus verd. A., F. 128—129°. Bei 2-stdg. Kochen mit heißgesättigter, alkoh. $AgNO_3$-Lsg. trat alles Br, aber kein Cl aus; durch Kochen mit wss. Aceton wird kein Halogen herausgenommen; die Verb. ist ll. in Aceton und Ä., l. in k. A., Eg., k. Bzl., zwl. in Lg., etwas l. in w. W. — *Acetylverbindung*, $C_{11}H_{10}O_4ClBr$, derbe Krystalle, aus Lg., F. 89°. — Das α-[3,4-Methylendioxyphenyl]-β-chlor-α-oxyäthan gab bei der Einw. von Thionylchlorid bei höherer Temp. im Rohr eine bei 196° schm., Cl- und S-haltige Verb., beim Behandeln mit Sulfurylchlorid die *Verb.* $C_9H_8O_3Cl_2 = CH_2<O_2>C_6H_2Cl \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$, neben wenig derben, spießförmige Krystalle, aus Lg.; sie wurden durch Auslesen getrennt; letztere bildeten aus Lg., dann aus verd. A. Nadeln, F. 126—127°. — Bei der Einw. von Br-Dämpfen bei gewöhnlicher Temp. auf das 3,4-Methylendioxyphenyl-α,β-dibromäthan entsteht die *Verb.* $C_9H_6O_2Br_4$, kleine Krystalle, aus Bzl.-Lg., F. 141—143°; beim Kochen mit wss. Aceton wird Br aus der Verb. herausgenommen.

Pseudosafrol (*Pseudoallylmethylenbrenzcatechin*), $CH_2<O_2>C_6H_3 \cdot C(CH_3):CH_2$, B. nach Béhal und Tiffeneau (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 735; C. **1908**. II. 595), wobei aber das Öl zur Wasserabspaltung vor der Dest. im Steigrohr bei ca. 20 mm Druck zum Sieden erhitzt wurde, gibt beim Einleiten von Cl in seine

Lsg. in der 10-fachen Menge CCl_4 unter Rühren und Kühlung nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, wobei reichlich HCl auftritt, das *Pseudosafrolchlorhydrin* $C_{10}H_{11}O_3Cl = CH_2<O_2>C_6H_3\cdot C(OH)(CH_3)\cdot(CH_2Cl)$; bei der Einw. von PCl_5 auf diese Verb., zuletzt bei 105°, entsteht ein ziemlich dünnfl. Öl, ll. in W., A., Aceton, Ä., dessen wss. Lsg. mit $FeCl_3$ intensive Grünfärbung gab, das sich beim Stehen zers. und jedenfalls *Dioxypseudoallylchlorhydrin*, $(OH)_2C_6H_3\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2Cl$, darstellte. Bei der Umsetzung dieses Prod. in A. mit Methylamin wurde das *α-Methylsuprarenin* (*α-[3,4-Dioxyphenyl]-α-oxy-α-methyl β-methylaminoäthan*), $C_{10}H_{15}O_3N = (OH)_2C_6H_3\cdot C(CH_3)(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, als hell gelbbraunes Pulver erhalten, dessen Lsg. in sehr verd. HCl durch $FeCl_3$ grün gefärbt wird. Es kann wegen der größeren Löslichkeit ebenso wie die folgenden analogen Verbb. nicht mit A. ausgewaschen werden.

Isosafroldichlorid, $C_{10}H_{10}O_2Cl_2 = CH_2<O_2>C_6H_3\cdot CHCl\cdot CHCl\cdot CH_3$, B. durch Addition von Cl an Isosafrol wie beim Vinylbrenzcatechinmethylenäther (s. o.); dickfl., gelbliches Öl, das sich beim Stehen leicht dunkler färbt, Kp. ca. 270° unter starker Zers., $Kp._{11}$ 164—166°, nicht ganz ohne Zers.; ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Beim Erwärmen mit PCl_5 am Rückflußkühler bis zuletzt auf 105° entsteht das *α-[3-4-Dioxyphenyl]-β-chlor-α-oxypropan*, $C_9H_{11}O_3Cl = (OH)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CH_3$, verwachsene Nadeln, aus Bzl. + wenig Essigester, F. 104—105° unter Dunkelfärbung und Zers.; ll. in A., Ä., Aceton, Eg., Essigester auch in der Kälte; wl. in der Wärme in Bzl., Lg., CCl_4, $CHCl_3$; zl. in k., l. in w. W.; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ grün, mit Alkali, besonders an der Luft, dunkel; es ist etwas beständiger als die oben beschriebenen Dioxyverbb., zers. sich aber auch bei mehrwöchigem Aufbewahren in dunkler Flasche unter Abgabe von HCl und Dunkelviolettfärbung. Wie oben, wurde es in das *β-Methylsuprarenin* (*α-[3,4-Dioxyphenyl]-β-methylamino-α-oxypropan*), $(OH)_2C_6H_3\cdot CH(OH)\cdot CHCl\cdot CH_3$, übergeführt, das als hellgelbes Pulver erhalten wurde, dessen Lsg. in sehr verd. HCl $FeCl_3$-Rk. gab.

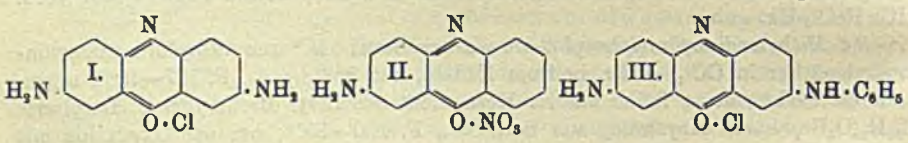
3,4-Methylendioxybromphenyl-β-brom-α-oxyäthan, B. aus Vinylbrenzcatechinmethylenäther in CCl_4 + Br, hellrote Nadeln, aus 80%ig. A., F. 157—158°, neben anderen Verbb., unter ihnen das im Kern nicht bromierte Bromhydrin; *Acetylverb.* $C_{11}H_{10}O_4Br$, harte Krystalle, aus Bzn.-Bzl., F. 100—101°; bei der Oxydation mit $KMnO_4$ liefert es eine vielleicht mit der von FITTIG und MIELEK (LIEBIGS Ann. **172**. 158 [1874]) beschriebenen identische *Monobrompiperonylsäure*, $C_8H_5O_4Br$, aus verd. A. oder 50%ig. Essigsäure, F. 201—202°; unzers. sublimierbar. Durch PCl_5 und darauffolgende Behandlung mit W. läßt es sich in das *3,4-Dioxybromphenyl-β-brom-α-oxyäthan* überführen, ll. in k. Aceton, löslich in der Wärme in Alkohol, Ä., Eg., Bzl., zwl. in k. CCl_4, wl. in w. Lg.; durch Umsetzung mit Methylamin läßt sich daraus das *Monobromsuprarenin* (*α [3,4-Dioxybromphenyl]-α-oxy-β-methylaminoäthan*), $(OH)_2C_6H_2Br\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot NH\cdot CH_3$, gewinnen.

Bei der Umsetzung von 3,4-Methylendioxybromphenyl-β-brom-α-oxyäthan mit PCl_5, Zers. des Chlorierungsprod. mit Eis, Aufnehmen in Aceton und vorsichtiges Fällen mit W. erhält man den *Kohlensäureester* $C_9H_5O_3ClBr_2$, glänzende Blättchen, aus Lg.-Bzl., F. 107°, ll. in Aceton, Bzl., l. in Lg.; durch Umsetzung mit Methylamin wurde daraus ein wenig gefärbtes Prod. erhalten, dessen Lsg. in verd. HCl durch $FeCl_3$ grün gefärbt wurde, und das vielleicht durch Ersatz des Cl-Atoms und des Br-Atoms der Seitenkette durch zwei $NH\cdot CH_3$-Gruppen gebildet ist; es zeigte keine blutdrucksteigernde Wrkg. Beim Stehen mit Aceton und W. geht das Carbonat über in *α-[3,4-Dioxybromphenyl]-β-brom-α-oxyäthan*, $C_8H_8O_3Br_2 = (OH)_2C_6H_2Br\cdot CH(OH)\cdot CH_2Br$, kleine Krystalle, aus Bzl.-Eg. (ca. 5 : 1) + Lg. oder lanzettartige Nadeln, aus Bzl. allein, zers. sich bei 121—123°; sll. in Aceton, Essigester, ll. in A. und Eg., l. in Bzl., fast unl. in Lg.; ist etwas beständiger als die oben

beschriebenen Dioxyphenyläthylenhalogenhydrine; gibt in wss. Lsg. mit $FeCl_3$ Grünfärbung. Bei der Umsetzung mit Methylamin erhält man das *α-[3,4-Dioxybromphenyl]-α-oxy-β-methylaminoäthan*, $C_9H_{12}O_3NBr = (OH)_2C_6H_3Br \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$, hellbraunes Pulver, das in stark verd. HCl mit $FeCl_3$ Grünfärbung gibt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 253—66. 23/1. 1909. [21/12. 1908.] Höchst a. M. Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING.) BUSCH.

H. **Pauly**, *Bemerkungen zu der Abhandlung des Herrn Böttcher: Eine neue Synthese des Suprarenins und verwandter Verbindungen* (vgl. das vorstehende Ref.). Vf. weist darauf hin, daß es ihm in Gemeinschaft mit NEUKAM (vgl. S. 371) bisher nicht gelungen ist, Adrenalin durch Umsetzung von 3,4-Dioxyphenylhalogenäthanolen mit Methylamin zu erhalten. Er hält es nicht für erwiesen, daß BÖTTCHER *Adrenalin* (*Suprarenin*) erhalten hat, da analytische und physikalische Daten fehlen, die $FeCl_3$-Rk. kein typisches Diagnosticum für Adrenalin ist, die Abspaltung von Methylamin mit NaOH auch noch andere Basen zeigen, die sich bei der gedachten Umsetzung bilden, und schließlich eine qualitative pharmakologische Unters. nicht zu einem wissenschaftlichen Nachweis, daß eine neue Synthese eines Körpers gelungen sei, genügt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 484—85. 6/2. [25/1.] Würzburg. Univ.-Lab.) BUSCH.

F. **Kehrmann** und **Werner Gresly**, *Über das Azoxinanalogon des Aposafranins.* Wird das fein verteilte *3,6-Diaminophenazoxoniumchlorid* (I.; KEHRMANN, SAAGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 479; C. **1903**. I. 650) mit konz. $NaNO_2$-Lsg. diazotiert, die gelblichrote Diazolsg. mit A. aufgekocht und dann an der Luft verdunsten gelassen, so hinterbleibt ein dunkelroter, krystallinischer Rückstand, aus dessen konz. wss. Lsg. Salpeter das *3-Aminophenazoxoniumnitrat* (II.) in dunkelroten Kryställchen fällt, die sich beim Umlösen aus h. W. zers. — Das entsprechende



Chlorid ist in W. und A. mit gelblich blutroter Farbe ll. u. färbt tannierte Baumwolle rotbraun; die dichroitische Lsg. in konz. H_2SO_4 erscheint im durchfallenden Licht in dünner Schicht olivengrün, in dicker Schicht purpurrot; beim Verdünnen mit Eis wird sie blutrot, beim Neutralisieren u. Zufügen von NH_3 gelb; Ä. extrahiert dann die *freie Base*, die mit SS. leicht die ursprünglichen blutroten Salze zurückbildet. — Pt-Salz, $(C_{12}H_9N_3OCl)_2PtCl_4$. Dunkelrotes, krystallinisches Pulver. — *Anilin* substituiert das bezüglich der Beständigkeit weit hinter den analogen Schwefel- u. Stickstoffverbb. zurückstehende Chlorid momentan unter B. eines grünblauen *Farbstoffs* der Formel III. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 347—49. 6/2. 1909. [28/12. 1908.] Mülhausen. Chemieschule.) STELZNER.

Emil Abderhalden, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Aufbau verschiedener Seidenarten.* Nach der Ansicht des Vfs. bedarf es zur Charakteristik der Eiweißkörper sowohl der totalen als auch der partiellen Hydrolyse. Die totale Hydrolyse gibt uns qualitative und quantitative Angaben über das V. von verschiedenen Aminosäuren in verschiedenen Proteinen. Die partielle Hydrolyse ermittelt die Anordnung der Aminosäuren in den Eiweißstoffen. Zwei Eiweißkörper können erst dann identisch sein, wenn unter denselben Bedingungen vorgenommene totale u. partielle Hydrolyse dieselben Resultate geben.

In dieser Erkenntnis unternimmt Vf. die Unters. verschiedener Seidenarten, verschiedener Herkunft u. von verschiedenen Spinnern herrührend. (Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 334—36. 26/1. 1909. [22/12. 1908] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **August Rilliet**, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Aufbau verschiedener Seidenarten. 1. Mitteilung. Die Monoaminosäuren der „New Chwang" Seide.* (Vgl. voriges Ref.) Zur Hydrolyse wurde die durch Auskochen mit W. von Seidenleim befreite Seide verwendet. Der Leimgehalt betrug ca. 20%. Nach dem Kochen mit konz. HCl hinterblieb von 220 g Seidenfibroin ein nicht hydrolysierbarer Rückstand von 35,5 g. Bei der Hydrolyse mit 25%ig. H_2SO_4 blieben bei Anwendung von 83 g Fibroin 24,6 ungelöst. Das Tyrosin wurde aus dem H_2SO_4-Hydrolysat von 57 g Fibroin (berechnet auf ein von Asche und nicht hydrolysierbarem Rückstand befreites Prod.) isoliert. Die übrigen Aminosäuren wurden nach der üblichen Estermethode in 205 g mit konz. HCl hydrolysiertem Fibroin bestimmt. Die nach der Abscheidung des salzsauren Glykokolls (65,2 g) verbleibendem Ester wurden nach der Extraktion mit Ä. in k. alkal. Lsg. fraktioniert. 1. Fraktion 0—100° bei 10 mm, 2. Fraktion bis 100° bei 0,2 mm und 3. Fraktion 100—180° bei 0,3 mm. Die 1. Fraktion enthielt 42 g Alanin u. 5,5 g Glykokoll, die 2. 7 g Alanin u. 3,2 g Leucin. Aus der 1. und 2. Fraktion wurde mit A. 3,85 g Prolin extrahiert. Die 3. Fraktion ergab: 2,5 g Phenylalanin, 3,5 g Glutaminsäure, 5,8 g Asparaginsäure und 2,0 g Serin. Das untersuchte Seidenfibroin enthält demnach: Glykokoll 19,7%, Alanin 23,8%, Leucin 1,6%, Serin 1,0%, Asparaginsäure 2,9%, Glutaminsäure 1,7%, Phenylalanin 1,2%, Tyrosin 9,8%, Prolin 1,85%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 337—40. 26/1. 1909. [22/12. 1908] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

H. W. Bywaters, *Über Seromucoid.* Im normalen Blut ist *Seromucoid* vorhanden. Zu seiner Darst. mit dem 2—3fachen Volumen versetztes mit Citrat oder Oxalat ungerinnbar gemachtes Blut (50—60 l) mit verd. H_2SO_4 gegen Lackmus schwach sauer gemacht, durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf mittels eines Bleirohrs die Fl. aufgekocht, das geronnene Eiweiß abfiltriert, das Filtrat mit Hilfe eines durch die Fl. geleiteten Dampfstromes auf ca. 10 l eingeengt u. der Dialyse unterworfen; die salz- und zuckerfreie Fl. filtriert, schwach mit Essigsäure angesäuert, auf ein kleines Volumen eingeengt und mit 3 Volumen Alkohol versetzt. Der Nd. bildet das rohe Seromucoid, zwecks Reinigung wird das zu einem feinen Pulver zerriebene Material wiederholt mit sd. W. behandelt, die Extrakte mit Schwefeldioxyd gesättigt; die Färbung verschwindet dadurch fast völlig. Der nach Alkoholzusatz gewonnene Nd. wird in W. gel. durch A. gefällt, wieder in W. gel. dialysiert, eventuell vorhandene Nucleoproteide entfernt, mit A. gefällt und diese Behandlung wiederholt. Ausbeute 0,1—0,25 g Seromucoid pro l Blut. — Seromucoid ähnelt weitgehend dem Ovomucoid, es gibt aber positive Glyoxylrk. keine Schwefelbleiprobe. Die übrigen allgemeinen Eiweißrkk., die Rkk. von MOLISCH, von BIAL sind positiv. Wird auf Zusatz verd. Essigsäure nicht getrübt, Phosphorwolframsäure, Tannin, Bleiessig nach Zusatz von NH_3 fällen es. FEHLINGsche Lsg. wird nicht reduziert. Ein Überschuß von Ammoniumsulfat fällt Seromucoid aus seinen Lsgg., ebenso Sättigung mit Zinksulfat. Es ist ein wahres Kolloid. Zus.: C 47,6%, H 6,8%, N 11,6%, S 1,75%, ferner ca. 25% Kohlenhydrat. Das Hauptprod. bei der Hydrolyse der Kohlenhydratgruppe ist *Glucosamin.* Die Seromucoidmenge des Blutes nimmt beim Hunde nach einer kohlenhydrathaltigen Mahlzeit zu, und zwar ungefähr von 0,3 g bis 0,9 g pro l Blut. (Biochem. Ztschr. **15**. 322—43. 5/1. 1909. [30/10. 1908.] London. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

H. W. Bywaters, *Über die sogenannte „Albumose" im normalen Blute.* Die widersprechenden Befunde über die *sogen. Blutalbumose* klären sich auf, wenn man diese mit dem *Seromucoid* (siehe vorst. Ref.) identifiziert. Was man für Albumose gehalten hat, war in Wirklichkeit Seromucoid. Je nach den von den verschiedenen Autoren angewandten Methoden konnte sie gefunden werden, oder sie entging dem Nachweise. Damit ist es auch bewiesen, daß keine stickstoffhaltige Substanz von wahrer Albumosennatur in normalem Blute vorhanden sein kann. (Biochem. Ztschr. **15**. 344—49. 5/1. 1909. [30/10. 1908.] London. Physiol. Lab. d. Univ.) RONA.

Physiologische Chemie.

K. Ilkewitsch, *Mikrochemische Untersuchung der Zellwände von Pilzen.* Um die Frage nach der Zus. der Zellwände von Pilzen zu lösen, die von verschiedenen Forschern verschieden angenommen wird, macht Vf. vergleichende Unterss. an Chitin, Cellulose und Zellwandsubstanz von Pilzen und kommt zum Resultat, daß letztere weder Chitin, noch Cellulose, sondern ein beiden nahe verwandter Körper ist mit 6,20% N, und nennt ihn vorläufig *Mycetin.* — 1. Reine Cellulose (Watte) löst sich in SCHWEITZERS Reagens, während die Hyphenzellwand von Merulius, Polyporus vaporarius, Boletus edulis, sowie das Chitin von Käfern sich nicht lösen; 2. mit HNO_3 tritt derselbe Unterschied auf; 3. in konz. HCl lösen sich alle Verbb. außer Watte; 4. in konz. H_2SO_4 lösen sich alle Verbb.; 5. in 10%ig. Essigsäure sind alle unl.

Weiter prüft und vergleicht Vf. die *mikrochemische Reaktion auf Chitin und Pilzzellwand* nach WISSELINGH (PRINGSHEIMS Jahrb. f. wiss. Bot. Bd. XXXI. [1898] 649). 1. Die Löslichkeit der Pilzzellwand nach Behandlung mit KOH ist eine andere als die des Chitins; 2. mit Chlorzinkjodlsg. tritt in allen Fällen Färbung auf; 3. eine Lsg. von Jod in KJ färbt Cellulose ebenso wie Chitin; 4. die Rk. nach MOLISCH mit Thymol gibt in allen Fällen Rotfärbung. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1908**. 571—88. 15/4. [19/3.] 1908. Moskau. Hyg. Inst. d. Univ.) FRÖHLICH.

N. Waljasko und **N. Krassowski**, *Über die Bestandteile der Früchte von Rhamnus cathartica L.* Vff. geben eine kritisch-historische Übersicht der Arbeiten älterer Forscher und ihrer eigenen über diesen Gegenstand (vgl. nachsteh. Ref.). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1502—9. 28/11. 1908. Charkow. Pharm. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

N. Krassowski, *Chemische Untersuchung der Früchte von Rhamnus cathartica L.* Die Isolierung der chemischen Bestandteile aus den Früchten war eine verschiedene. A. Die gepulverten Früchte wurden mehrfach mit W. ausgelaugt und die Lsg. mit Ä. ausgeschüttelt. Der Rückstand nach Abdestillieren des Ä. wird mit PAe. ausgelaugt, der ein fettes löst, und der Rückstand in A. gelöst, aus dem Rhamnoxanthin auskrystallisiert, während aus den Mutterlaugen nach Eindampfen derselben mit h. Toluol Emodin und Quercetin entzogen werden; Rhamnetin und eine harzige Masse, die zurückbleiben, werden durch A. getrennt. Emodin und Quercetin werden durch A. getrennt, in welchem ersteres schwerer l. ist. — B. Die nach dem Auslaugen mit W. zurückgebliebenen Früchte wurden noch mit Ä. extrahiert, aus dem ein Öl, Quercetin und harzige Massen erhalten wurden. Da alle gefundenen Substanzen in W. unl. sind, nimmt Vf. an, daß dieselben als l. Glucoside in den Früchten vorkommen, in wss. Lsg. aber durch vorhandene Fermente gespalten werden. — C. Die Früchte wurden mit 85%ig. A. ausgelaugt der Rückstand nach Abdestillieren des A. mit Isobutylalkohol behandelt, in welchem

Quercetin nachgewiesen wurde. Praktischer ist eine vorherige Extraktion der Früchte mit Ä. und dann mit kochendem A., aus dem beim Abkühlen Nigrine sich abscheiden; im A. konnten Glucoside, Xanthorhamnin und Zuckerarten (Glucose, Galaktose, Methylpentose, Pentose) gefunden werden. In einem angesäuerten Extrakt der Früchte wurden Bernsteinsäure und ihr saures Ca-Salz nachgewiesen. — D. Mit Ä. konnte aus den Früchten ein ganzes Gemisch von Substanzen extrahiert werden, unter anderem Shesterin, Rhamnocathartin und Emodinanthranol.

Quercetin, 1,3,4',5'-Tetroxyflavanol, $C_{15}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$, verliert bei 100° alles W.; aus A. kleine Nadeln. F. über 300°. Ll. in Alkalien mit gelber Farbe, in konz. H_2SO_4 mit grüner Fluorescenz, in HNO_3, Eg., A. Die alkoh. Lsg. gibt gefärbte Ndd.: mit essigsaurem Pb orangerot, essigsaurem Cu gelb, $Ba(OH)_2$ grünlich, $FeCl_3$ schwarzgrüne Lsg.; reduziert FEHLINGsche Lsg. und $AgNO_3$. Geringe Zusätze von H_2SO_4 oder HCl zu einer Lsg. in Eg. rufen orangefarbige Ndd. hervor — durch W. leicht spaltbare *Verbb.* — *Acetylquercetin* nach LIEBERMANN und HÖRMANN, $C_{15}H_5O_7(CO \cdot CH_3)_6$. Nadeln aus A., F. 192—193°; ll. in A., Eg., wl. in W.; wird beim Kochen mit W. verseift. Nach längerem Kochen mit alkoh. KOH wurde Phloroglucin gefunden.

Rhamnetin, 1,4',5'-Trioxy-3-methoxyflavanol, $C_{15}H_9O_7 \cdot CH_3$, kleine, hellgelbe Nadeln aus A., F. über 300°; wl. in den meisten Lösungsmitteln; l. in Alkalien, konz. H_2SO_4 mit grünblauer Fluorescenz. Alkoh. Lsg. gibt farbige Ndd.: mit essigsaurem Pb — orange, essigsaurem Cu — braun, $Ba(OH)_2$ — braun, $FeCl_3$ — dunkle Lsg. Reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Wärme, $AgNO_3$ in der Kälte. — *Tetracetylrhamnetin*, $C_{15}H_5O_7(COCH_3)_4 \cdot CH_3$, Nadeln aus A., F. 183—184°; ll. in Eg., wl. in anderen Lösungsmitteln; wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 gespalten; beim Kochen mit HJ erhält man Quercetin. — *Trimethylrhamnetin*, $C_{15}H_6O_7 \cdot CH_3(CH_3)_3$, aus Rhamnetin und Dimethylsulfat; hellgelbe Nadeln aus A.; F. 156—157°; ll. in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *Monoacetyltrimethylrhamnetin*, $C_{15}H_5O_6(OCH_3)(COCH_3)(CH_3)_3$, Nadeln aus A., F. 171—172°; wl. in A. mit blauer Fluorescenz; wird beim Kochen mit verd. H_2SO_4 gespalten; spaltet beim längeren Kochen auch die Methoxylgruppe ab. — *Bromtetracetylrhamnetin*, entsteht bei langsamer Zugabe von Brom zu einer gesättigten Lsg. in der Kälte; farblose Nadeln aus A., F. 220 bis 221°. — *Xanthorhamnin* (Glucosid), $C_{34}H_{42}O_{20} \cdot 7H_2O$, farblose Nadeln aus A., verliert bei 106° alles W.; ll. in W., A.; wl. in Ä., Chlf., Bzl. Mit KOH entsteht eine gelbe Lsg. unter Spaltung des Glucosids; nach kurzem Kochen der Lsg. kann mit SS. Rhamnetin ausgefällt werden. Gibt keinen Nd. mit essigsaurem Pb oder Cu; mit $FeCl_3$ braune Färbung; hat keine färbenden Eigenschaften und reduziert FEHLINGsche Lsg. nur in der Wärme. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 wird das Glucosid in 2 Mol. Rhamnose und 1 Mol. Galaktose gespalten.

Emodin, Trioxymethylanthrachinon, $C_{15}H_{10}O_5 \cdot H_2O$, orangerote Nadeln aus A., F. 254—255°; verliert bei 97° W., l. in Alkalien und konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Eine alkal. Lsg. gibt farbige Ndd. mit essigsaurem Cu — violett, essigsaurem Pb — gelb, $Ba(OH)_2$ — rot. — *Acetylemodin*, $C_{15}H_7O_5(COCH_3)_3$, lange, hellgelbe Nadeln aus A., F. 196—197°; ll. in A., Ä., Eg., Toluol, konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; wird beim Kochen gespalten. — *Benzoylemodin*, nach SCHOTTEN-BAUMANN, $C_{15}H_8O_5(C_6H_5 \cdot CO)_2$, Nadeln aus Chlf.-A., F. 223—224°; ll. in Chlf., Eg., Essigester, Bzl.; wl. in A. — Emodin liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub *Methylanthracen*, F. 204—205°, das bei der Oxydation Methylanthrachinon, F. 163° u. Anthrachinoncarbonsäure, F. 278—279° gab. — *Rhamnoxanthin*, $C_{21}H_{20}O_9 \cdot H_2O$, aus A. oder Essigester, F. 243°, verliert bei 140° W.; wl. in den meisten Lösungsmitteln; l. in Eg., Alkalien, konz. H_2SO_4 mit roter Farbe; alkal. Lsgg. geben farbige Ndd. mit essigsaurem Cu — rot, essigsaurem Pb — gelb, $Ba(OH)_2$ — rot, $FeCl_3$ — braune

Färbung; reduziert FEHLINGsche Lsg. und $AgNO_3$; kommt in einer gelben u. roten Modifikation vor, durch Lösungsmittel ineinander überführbar. Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub Methylanthracen. — Durch öfteres Umkrystallisieren aus A. oder durch Zusatz eines Tropfens H_2SO_4 zu einer Lsg. in Eg. entsteht Emodin. Methoxylgruppen konnten nicht nachgewiesen werden. — *Acetylrhamnoxanthin*, $C_{21}H_{16}O_9$ $(COCH_3)_4$; (bei andauerndem Acetylieren bildet sich leicht Acetylemodin). Kleine, hellgelbe Nadeln, F. 146—149°; ll. in den meisten Lösungsmitteln, in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. — Beim Kochen mit HCl wird Rhamnoxanthin in Emodin u. Methylpentose gespalten.

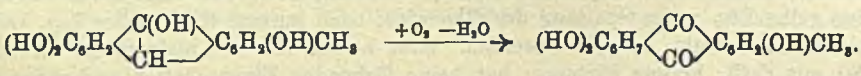
Shesterin, $C_{26}H_{30}O_{13} \cdot {}^1/_2H_2O$ (?) lange, hellgelbe Nadeln aus A. oder Essigester; F. 229—234°; wird braun schon bei 205—218°; l. in Alkalien mit gelber Farbe, die bald in Rot umschlägt; in konz. H_2SO_4 mit roter Farbe. Zers. sich schon beim Kochen mit A. zu einer schwarzen M., ähnlich dem Nigrin, die bei der Reduktion mit Zinkstaub Methylanthracen gibt. — *Acetylshesterin*, kleine, gelbliche Tafeln aus A., F. 146°; ll. in A. mit blauer Fluorescenz, konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, in Alkalien beim Kochen mit roter Farbe. — Vf. hält das Shesterin (da nach dem Kochen mit HCl Furfurol nachgewiesen werden kann) für ein Glucosid vom Emodinanthranol. — *Rhamnocathartin*, $C_{27}H_{30}O_{14} \cdot {}^1/_2H_2O$. Gelbe Tafeln aus Essigester, F. 236°; ll. in A., konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe; die Lsg. gibt nach einiger Zeit die BORNTRÄGERsche Rk., was auf einen Zerfall in Emodin hinweist, woraus Vf. schließt, daß das Rhamnocathartin ein Glucosid des Emodins mit 2 Mol. einer Zuckerart ist. Nach Behandlung mit KOH wurde Rhamnoxanthin neben einer nicht definierten Hexose erhalten:

$$C_{27}H_{30}O_{14} + H_2O = C_{21}H_{20}O_9 + C_6H_{12}O_6.$$

Beim Kochen mit 12%ig. HCl tritt Zerfall in Emodin und 2 Zuckerarten ein:

$$C_{27}H_{30}O_{14} + 2H_2O = C_{15}H_{10}O_5 + C_6H_{12}O_5 + C_6H_{12}O_6.$$

Emodinanthranol (*Methyltrioxyanthranol*), $C_{15}H_{12}O_4$, F. 280°; farblose Krystalle aus Essigester; wl. in A., Ä., Ester, W.; l. in Alkalien mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz, in konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe, die in Grün umschlägt. — *Tetraacetylemodinanthranol*, $C_{15}H_8O_4(COCH_3)_4$, hellgelbe Tafeln aus A., F. 197°, wl. in A. Ä., Bzl., KOH; alkoh. Lsg. fluoresciert schön blau. — Bei der Oxydation des Emodinanthranols in alkal. Lsg. mit Luftsauerstoff entsteht Emodin:



Umgekehrt gibt Emodin bei der Reduktion mit Zinn u. HCl das obige Emodinanthranol.

Rhamnonigrin, schwarze, amorphe M., wl. in den meisten Lösungsmitteln gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub Methylanthracen. Vf. hält das Nigrin für ein Zersetzungsprod. von Glucosiden des Emodins. — Von Zuckerarten konnten in besonderen Auszügen der Früchte nachgewiesen werden: Glucose, Galaktose, eine unbekannte Pentose und Rhamnose, und zwar die drei letzten gebunden in Glucosiden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1510—69. 28/11. 1908. Charkow. Pharmazeut. Lab. d. Univ.) FRÖHLICH.

H. Briem, *Der innere Bau eines ganz jungen Rübenkeimlings.* Vf. beschreibt eingehend die Histologie eines eben zum Wachstum angeregten Rübenkeimlings. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37**. 758—62. WOHANKAsche Rübenzuchtstation.) BRAHM.

F. Scurti und **A. Parrozzani**, *Über die chemischen Prozesse, welche die Keimung der Samen begleiten.* Im Anschluß an frühere Verss. (Gaz. chim. ital. **37**. I. 488; C. **1907**. II. 711) haben Vff. *Sonnenblumensamen*, die leicht bei gewöhnlicher Temp. keimen und deren Mehl durch Verdauung mit mit Essigsäure angesäuertem W. im Thermostaten bei 30° weitgehende hydrolytische Spaltung infolge enzymatischer Wrkgg. erleidet, auf die dabei entstehenden einfachen Stickstoffverbb. untersucht. Zum Vergleich wurden die in den äthiolierten Keimen derselben Samen vorhandenen Verbb. dargestellt und schließlich noch die Samen im Dunkeln keimen gelassen. Folgende Verbb. ließen sich als Spaltungsprodd. nachweisen: *Xanthin*, *Hypoxanthin*, *Arginin*, *Hystidin*, *Lysin*, ein unkrystallisierbarer *Sirup*, der eine oder mehrere Aminosäuren enthielt, *Cholin*, sowie noch *Tyrosin*, letzteres allerdings nur in der aus den Samen gewonnenen Fl., aber nicht in den Keimen. Nach diesen Unterss. ist also die natürliche *Keimung*, insoweit sie die Albuminoide betrifft, nichts anderes als eine gewöhnliche *Proteolyse*, völlig analog der, welche die isolierten Albuminoide bei Einw. der isolierten Fermente ergeben würden. Bei der weiteren Keimung hört aber die Einfachheit des Prozesses auf, indem die einfachen entstandenen Verbb. verbraucht oder zu nicht mehr nachweisbaren Spuren reduziert werden, wie es z. B. wohl im Falle des Tyrosins sich verhält. Die erste Stufe der natürlichen Keimung kann jedenfalls auf künstlichem Wege mit der größten Leichtigkeit hergestellt werden, sogar mit noch größerer Genauigkeit, indem das teilweise oder völlige Verschwinden der proteolytischen Verbb. vermieden wird, die bei der natürlichen Keimung weitere Umwandlungen erfahren. (Staz. sperim. agrar. ital. **41**. 577—92. Rom. Agrikulturchem. Vers.-Stat.) ROTH-Cöthen.

E. P. Pick und **Oswald Schwarz**, *Über die Beeinflussung der Antigenwirkung durch Lecithin und Organlipoide und deren Beteiligung am Immunisierungsprozeß.* Die Verss. zeigen, daß auf die Antigene im Organismus alkohollösliche, lipoidartige Prodd. verschiedener Organbestandteile in hervorragender Weise einzuwirken vermögen. Im besonderen ergaben sich folgende Befunde. 1. Injektion von einer Typhusbakterienemulsion in 1%iger Lecithinsuspension ermöglicht bei Anwendung sehr geringer Mengen in kurzer Zeit relativ hohe *Agglutinationswerte* auf Typhusbakterien zu erhalten. 2. Typhusimmunsera präcipitieren Typhus-Lecithinemulsionen. 3. Die Organlipoide verhalten sich in Kombination mit Typhusbakterien analog dem Lecithin; die Lipoide der Blutelemente übertreffen in ihrer Wrkg. beträchtlich die anderen Organe. 4. Sera, gewonnen durch Injektion einer Emulsion von Typhusbakterien in Organlipoiden, besitzen neben der Spezifizität auf Typhusbakterien auch noch eine spezifische Wrkg. auf die homologe Emulsion. Organlipoide als solche werden aber von diesen Seren mit Ausnahme der Serumlipoide nicht präcipitiert. 5. Sera, gewonnen durch längere Vorbehandlung von Kaninchen mit Pferdeserumlipoiden präcipitieren Pferdeserumlipoide, nicht aber diese in Verbindung mit Typhusbakterien. Normale Kaninchensera fällen Pferdeserumlipoide nicht aus, wohl aber Rinderserumlipoide; durch Zusatz von Typhusbakterien werden sie aber vor der Ausflockung geschützt. Es scheint sich bei den Verss. um die Wrkg. von Lipoid-Eiweißverbb. zu handeln. (Biochem. Ztschr. **15**. 453—72. 21/1. 1909. [12/12. 1908.] Wien. K. K. Serotherapeut. Inst.) RONA.

M. v. Eisler und **L. v. Portheim**, *Über ein Hämagglutinin im Samen von Datura.* Im Samen einiger Arten und Varietäten kapselfrüchtiger Datureen ist ein Agglutinin für rote Blutkörperchen enthalten. Das vorzugsweise untersuchte Hämagglutinin von Datura Stramonium gibt auch mit den betreffenden Blutseris Fällungen. Das V. eines Agglutinins bei Datureen bildet ein weiteres Unterscheidungsmerkmal dieser Gattung gegenüber den anderen untersuchten Solanaceen.

Das beschriebene Agglutinin ist ungiftig und reiht sich in dieser Hinsicht an die im Samen von Phaseolus, Pisum, Ervum u. Vicia enthaltene Agglutinine an. Das Agglutinin aus Datura zeigt ebenso wie die anderen pflanzlichen Agglutinine eine elektive Wrkg. in Blutkörperchen verschiedener Tierarten. Es ist bisher nicht gelungen, gegen dieses Agglutinin zu immunisieren. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 1. 151—60. 21/12. 1908. Wien. Staatl. serotherap. Inst. u. biolog. Vers.-Anst.) PROSKAUER.

Osv. Streng, *Existieren echte Antialexine (Antikomplemente)?* Vf. zeigt, daß die sensibilisierten Blutkörperchen nur dann von Ochsenserum agglutiniert werden, wenn sie Pferdealexin aufgenommen haben, u. daß diese Agglutination unterbleibt, wenn man die alexinbeladenen Blutkörperchen mit Antipferdealexinserum in genügender Menge und Stärke vorbehandelt. Da die Ablenkung durch präcipitable Substanzen durch sorgfältiges Waschen vermieden wurde, so sprechen sie also für die Existenz der echten Antialexine. Es scheint, daß wenigstens gegen Pferdealexin ein echtes Antialexin existiert, daß verankertes Alexin von diesem echten Alexine neutralisiert werden kann, und daß diesem letzteren nur ein kleiner Teil der totalen Alexinwrkg. zuzuschreiben ist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 1. 28—52. 21/12. [Aug.] 1908. Brüssel. Inst. PASTEUR.) PROSKAUER.

Alfred Pettersson, *Über hitzebeständige, alkohollösliche bakterizide Substanzen der Leukocyten.* Die Leukocyten enthalten keimtötende Substanzen zweierlei Art. Die einen bestehen aus alkohollöslichen, kochbeständigen Körpern, deren Wrkg. in wss. Extrakten durch gewisse in A. unl. Stoffe aufgehoben wird, die anderen sind in A. bezw. A. + Ä. unl., nicht kochbeständig und entfalten ihre Wrkg. auch in wss. Extrakten. Da im allgemeinen mit Hämo-, bezw. Bakteriolysinen nur komplexe, in A. unlösliche Körper gemeint sind, dürften nur die letzteren der 2 obengenannten Substanzen der Leukocyten *Endolysine* zu nennen sein. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 1. 52—61. 21/12. 1908. Stockholm. Bakter. Lab. des Karolin. Inst.) PROSKAUER.

H. Van der Molen und **J. Offringa**, *Über Speichelbeschaffenheit und Zahnverderbnis.* Die Alkalescenz von 5 ccm filtriertem Speichel wurde bei zwei Unterss. ausgedrückt in ccm $^1/_{10}$-n. HCl wurde zu 1,0—1,1 gefunden (Indicator Methyl, orange). Mit dem Kauen wird bei der Speichelsammlung ein Faktor eingeführt der Schwankungen der Speichelalkalescenz vortäuscht, die eigentlich nicht vorhanden sind. Nach jeder Mahlzeit findet man die Alkalescenz stark erniedrigt. Im übrigen ist die Zus. des Speichels von der Nahrung abhängig. (Biochem. Ztschr. 15. 350 bis 360. 5/1. 1909. [9/12. 1908.] Groningen. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

A. J. Juschtschenko, *Der Einfluß des Thyreoidins, Spermins und Adrenalins, sowie der Entfernung des Schilddrüse und der Testikeln auf die Oxydationsprozesse, den Atmungsgasaustausch und die Giftigkeit des Harns bei Tieren.* Wird Tieren Thyreodin u. Adrenalin einverleibt, so kann bei ihnen eine Erhöhung der Harntoxizität hervorgerufen werden. Wurde ein Teil der Schilddrüse abgetragen, so stieg die Harntoxizität stark an; wurde die ganze Drüse excidiert, so stieg die Harntoxizität anfangs an, dann nahm sie ab. Spermineinverleibung u. Testikelexcision wirkten ebenfalls, wenn auch nicht so deutlich auf die Harntoxizität ein. — Eine Verminderung der Oxydationsprozesse konnte bei Tieren nach der Thyreoidektomie, bei schwerer Thyreoidin-, Adrenalin- und Sperminintoxikation beobachtet werden. Eine Verstärkung der Oxydationsprozesse konnte Vf. auch bei Thyreoidin- und Adrenalinintoxikation, nach der Kastration und in einigen Fällen von Spermin-

intoxikation finden. Uber Beeinflussung des Gasstoffwechsels durch die Drüsen, cf. Original. (Biochem. Ztschr. **15**. 365—452. 21/1. 1909. [4/11. 1908.] St. Petersburg. Chem. Lab. d. Kais. Inst. f. exp. Med.) RONA.

T. **Kudo**, *Über den Einfluß von Säuren, Alkalien, neutralen Salzen und Kohlenhydraten auf das Trypsin.* Bei Verss. mit Pankreatinlsgg. (Pankreatin Rhenania) geht die tryptische Verdauung am besten bei neutraler Rk. vonstatten. Die SS. und Alkalien hemmen bereits in sehr geringen Mengen die tryptische Verdauung; dabei wirken die organischen SS. intensiver als die anorganischen. Neben dieser hemmenden Kraft besitzen die SS. und Alkalien einen zerstörenden Einfluß auf das Trypsin selbst. Den stärksten zeigen die anorganischen SS., während die organischen SS. in dieser Hinsicht nur sehr wenig intensiv wirken; die Essigsäure ist völlig indifferent. Die zerstörende Kraft der anorganischen SS. geht nicht parallel mit der sonstigen Wertigkeit oder Stärke der SS. Na_2CO_3 besitzt sehr geringe schädigende Wrkg. Die den SS. entsprechenden Salze vermögen die tryptische Verdauung nur sehr schwach zu hemmen. Das phosphorsaure Natrium ist gänzlich indifferent. Nitrate und Nitrite besitzen geringere Hemmungskraft als Kochsalz. Die Chloride hemmen zum Teil sehr stark, zum Teil sehr schwach. Sulfate hemmen stärker als Kochsalz. Die Alkalisalze der Halogenkörper besitzen nur sehr geringe Hemmungsintensität. Die Kalisalze besitzen immer schwächere Wirkungskraft als die Natriumsalze. — Rohr-, Milch- und Traubenzucker hemmen die *Trypsinverdauung* nur sehr wenig oder fast garnicht, die Stärke dagegen in ziemlich erheblichem Maße. (Biochem. Ztschr. **15**. 473—500. 21/1. 1909. [17/12. 1908.] Berlin. Exper. Biol. Abt. d. K. Pathol. Inst.) RONA.

P. A. Levene und **P. A. Kober**, *Die Ausscheidung von Gesamtstickstoff, Harnstoff und Ammoniak nach Eingabe von Glykokoll, Asparagin und Glycinanhydrid.* Vorliegende Arbeit bildet eine Wiederholung und Bestätigung der von anderen Autoren gefundenen Resultate. (Amer. Journ. Physiol. **23**. 324—43. 1/1. New-York. ROCKEFELLER Institute for Medical Research.) BRAHM.

Martin Krüger, *Untersuchung der normal (ohne Kaffee- und Teegenuß) ausgeschiedenen Purinkörper beim Menschen.* (Mitgeteilt durch **Georg Salomon** und **Paul Schmidt**.) Der Harn eines Patienten, der sich des Genusses von Tee und Kaffee vollständig enthielt, war vollständig frei von 1-Methylxanthin, Heteroxanthin und Paraxanthin. Ferner fehlte das Guanin. Gefunden wurden nur Xanthin, Adenin, Epiguanin. (Biochem. Ztschr. **15**. 361—64. 5/1. 1909. [11/12. 1908.].) RONA.

Jacques Loeb, *Chemische Konstitution und physiologische Wirksamkeit der Säuren.* Nimmt man als Maß für die *physiologische Wirksamkeit* verschiedener SS. ihre Fähigkeit, eine Membranbildung beim unbefruchteten Seeigelei hervorzurufen, so findet man scheinbar keine gute Übereinstimmung mit der Dissoziationstheorie. Die organischen SS. entfalten im allgemeinen eine stärkere Wrkg., als man nach ihrem Dissoziationsgrad erwarten sollte. Ferner findet man eine Zunahme der Wirksamkeit der einbasischen Fettsäuren mit der Zahl der C-Atome im Molekül. Wichtig ist auch die Konstitution der S. Einbasische Fettsäuren sind die wirksamsten, auch die Oxysäuren sind noch brauchbar, während sich die zwei- und mehrbasischen organischen und die starken anorganischen SS. zur Membranbildung praktisch nicht eignen. Die Erklärung liegt darin, daß für die physiologische Wirksamkeit der SS. erstens ihre Absorption durch die Zelle nötig ist, und hierfür kommen die undissoziierten Säuremoleküle, nicht die H-Ionen in Betracht. Die relative Durchgängigkeit ist für verschiedene Zellarten verschieden. Neben der

chemischen durch den H-Ion bedingten Wrkg. der SS. gibt es noch eine zweite (möglicherweise rein physikalischer Natur), welche auf das undissoziierte Säuremolekül zurückzuführen ist. (Biochem. Ztschr. **15**. 254—71. 5/1. 1909. [5/12. 1908.] California. Physiolog. Lab. d. Univ. California.) RONA.

Arthur R. Cushny, *Die Wirkung von synthetischem Suprarenin.* (Vgl. Pharmaceutical Journ. [4] **27**. 668; Journ. of Physiol. **37**. 130; C. **1908**. II. 961.) Reines l-Suprarenin (Höchst) hatte die gleiche Stärke wie das natürliche Alkaloid, während das d-Suprarenin (Höchst) sehr viel schwächer war. Die relative Stärke des l- und d-Suprarenins steht im Verhältnis von 12 : 1. Diese Werte stimmen genügend gut mit den früher bestimmten des rac. Stoffes und des linksdrehenden überein, letzteres war doppelt so wirksam als ersteres. Merkwürdigerweise wurde auch die relative pharmakologische Wirksamkeit von *l-* zu *d-Hyoscyamin* wie 14 : 1 gefunden. (Pharmaceutical Journ. [4] **28**. 56—57. 16/1.) HEIDUSCHKA.

Ernst Freund und **Hugo Popper**, *Über das Schicksal von intravenös einverleibten Eiweißabbauprodukten.* Die Verss. führen zu folgenden Ergebnissen. Bei intravenöser Injektion von *Wittepeptonlsgg.* in den Organismus verbleibt, sofern ein Austritt durch die Nieren unterbunden ist, nach 5 Minuten nur mehr ca. die Hälfte der injizierten Substanzen im Blute. Das Schicksal des im Blute verbleibenden Peptons hängt wesentlich davon ab, ob die Darmblutgefäße passiert werden oder nicht. Bei Verschluß derselben verbleibt der allergrößte Teil der injizierten, nicht koagulablen Substanz im Blute mit geringfügigen Abbauveränderungen. Bei wegsamem Darm tritt eine Verminderung der in das Blut injizierten Substanz bis ca. 20% der injizierten Menge ein, wobei ein Teil zum Abbau gelangt, ein anderer Teil in koagulierbare Form überzugehen scheint und in dieser im Blut oder den Organen nachzuweisen ist. Es ist höchst wahrscheinlich, daß diese Veränderungen bei der Passage der Darmwand eingeleitet werden. Bei Injektion weiter abgebauten Materials ist der Unterschied zwischen wegsamem u. abgebundenen Darm weniger markant. Die Menge des in den Organen nachweisbaren Rest-N ist größer als bei den Injektionen mit Peptonlsgg. Ob dabei auch ein Übergang in koagulable Substanz stattfindet, bedarf weiterer Unterss. (Biochem. Ztschr. **15**. 272—321. 5/1. 1909. [30/11. 1908.] Wien. Path.-chem. Lab. d. Krankenanst. „Rudolfstiftung".) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Sidney Armstrong, *Über die Wirkung des Lichtes bei Luftinfektionen.* Sterilisierte Proben von Bierwürze, Milch oder Kohlabkochung verfallen, im offenen Gefäß dem *Licht* ausgesetzt, alsbald der Gärung u. Fäulnis, während dieselben Nährlsgg., ebenso lange und gleichfalls offen in der *Dunkelkammer* aufbewahrt, entweder ganz steril bleiben oder höchstens eine Infektion mit Schimmelpilzen oder unschädlichen Bakterien aufweisen. Es scheint, daß die ausgetrockneten Hefen, Milchsäurebakterien etc. der Luft zu ihrer Erholung und Entw. zunächst des Sonnenlichtes bedürfen. Nur auf diesem Wege sind auch längjährige Erfahrungen einer indischen *Alebrauerei* zu erklären. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 54—58. 30/1.) MEISENHEIMER.

W. Palladin, *Beteiligung der Reduktase im Prozesse der Alkoholgärung.* (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1908**. 667—72. — C. **1908**. II. 532.) FRÖHLICH.

Eduard Buchner und **Franz Duchaček**, *Über fraktionierte Fällung des Hefepreßsaftes.* In Bestätigung früherer Verss. (BUCHNER u. KLATTE, Biochem. Ztschr.

8. 520; C. 1908. I. 1639) wird gezeigt, das durch Kochsaft frischer *Hefepreßsaft* aktiviert und ausgegorener Saft regeneriert werden kann. Die Regeneration tritt nur dann ein, wenn mit dem Kochsaftzusatz nach beendeter Gärung nicht allzulang (meist nicht länger als 3 Tage vom Beginn der Gärung an gerechnet) gezögert wird. — Es wurde versucht, durch fraktionierte Fällung mit verschiedenen mit W. mischbaren Mitteln die *Zymase* des Preßsaftes in reinerer Form zu gewinnen. Dabei erwies sich *Aceton* dem absol. A. und auch dem A.-Ä.-Gemisch weit überlegen. Durch Vermischen des Preßsaftes mit verschiedenen Mengen Fällungsmittel wurden die Bestandteile des Saftes in 3, bezw. 2 Fraktionen zerlegt; die schließlich resultierende Mutterlauge wurde im Vakuum eingedampft und der Rückstand gleichfalls mit untersucht. Die ersten beiden Fällungen zeigten in der Regel schwache Gärkraft, die übrigen keine; die ersteren ließen sich mit Kochsaft aktivieren, die letzteren nicht. Die dritte Fraktion wies dagegen selbst ziemlich starke Aktivierungs- und Regenerationswrkg. auf, enthielt also keine Zymase, aber relativ beträchtliche Mengen Koenzym. Auch die beiden ersten Fraktionen wirkten aktivierend u. regenerierend. Sämtliche Fraktionen miteinander im richtigen Verhältnis gemischt, lieferten auch nicht annähernd wieder dieselbe Gärkraft wie der ursprüngliche Saft. — Die ersten Fällungen haben geringeren *Phosphorsäuregehalt* als die späteren. — Daß es nicht gelang, durch Fraktionieren Fällungen zu gewinnen, welche vereint die gesamte Gärkraft des Saftes entwickelten, kann nur auf eine Schädigung der Enzyme während des Fällungsprozesses zurückgeführt werden; offenbar entstehen, wenn der Preßsaft mit wenig Aceton in Berührung kommt, stark wasserhaltige Ndd., welche sich noch rasch weiter verändern, vielleicht durch gegenseitige Einw. ihrer verschiedenen Enzyme. Um die Schädigung der Enzyme auf ein Minimum zu reduzieren, wurde stets mit der größten Schnelligkeit gearbeitet; die ganze Operation der Fraktionierung nahm nur 1, höchstens 2 Stdn. in Anspruch. Fällt man den Saft in der gleichen Weise wie bei der Fraktionierung, aber ohne die einzelnen Fällungen von der Fl. zu trennen, so besitzt der schließlich erhaltene Gesamtnd. ebenfalls fast keine Gärkraft. — Die Gärkraft des Hefepreßsaftes scheint um so höher zu sein, je mehr fällbare Substanz er enthält. (Biochem. Ztschr. 15. 221—53. 5/1. 1909. [23/11. 1908.] Berlin. Chem. Lab. der Landwirtschaftl. Hochschule.) MEISENHEIMER.

Friedrich Rosenscheck, *Einwirkung von kolloidalem Eisenhydroxyd auf den Hefepreßsaft.* Bei Zusatz einer wss. Lsg. von *kolloidalem Eisenhydroxyd* zu *Hefepreßsaft* entsteht eine rotbraune Fällung, die sich am besten durch Zentrifugieren von der Fl. abtrennen läßt. Der mit Eisenhydroxyd behandelte Saft zeigt auf Zusatz von *Saccharose* bedeutend geringere Angärung, als frischer Preßsaft, im Laufe von 4 Tagen aber gleicht sich die Differenz in den entwickelten Mengen CO_2 annähernd wieder aus. Die Acetonfällung des von der Eisenhydroxydfällung abgetrennten Saftes besitzt geringere Gärkraft, als das aus dem unbehandelten Preßsaft dargestellte Präparat; die Unterschiede bleiben bis zum Ende der Gärung bestehen. Der Eisenhydroxydniederschlag ist selbst nicht imstande, Zuckerlsgg. in Gärung zu versetzen, dagegen vermag er frischen Preßsaft zu aktivieren und vergorenen, unwirksam gewordenen Saft zu regenerieren (BUCHNER u. KLATTE, Biochem. Ztschr. 8. 520; C. 1908. I. 1639), u. zwar ebenso stark wie eine entsprechende Menge Acetonfällung aus Kochsaft. Aus diesen Tatsachen ergibt sich, daß durch das kolloidale Eisenhydroxyd *Koenzym* aus dem Preßsaft niedergeschlagen wird. Auch Dauerhefe wird durch die Eisenhydroxydfällung aktiviert. In jeder Hinsicht dieselbe Wrkg. hat der in Kochsaft und kolloidalem Eisenhydroxyd erzeugte Nd. Durch die Behandlung mit Eisenhydroxyd geschädigter Preßsaft gewinnt auf Zusatz von Kochsaft die ursprüngliche Gärkraft wieder. Der Eisenhydroxydnieder-

schlag enthält eine *phosphorsäurehaltige Substanz*, wohl in Form einer Adsorptionsverb. Die beobachteten Tatsachen sind nicht durch eine Schädigung, bezw. Ausfällung von Invertase zu erklären, denn Traubenzuckerlsgg. verhalten sich ebenso wie Saccharoselsgg. (Biochem. Ztschr. **15**. 1—11. 10/12. [6/11.] 1908. Berlin. Chem. Lab. d. Landwirtschaftl. Hochschule.) MEISENHEIMER.

L. Michaelis und **P. Rona**, *Adsorptionsaffinitäten der Zymase.* Im Anschluß an die Mitteilung von RESENSCHECK (vgl. vorstch. Ref.) teilen Vff. frühere Unterss. über die *Adsorptionsaffinitäten der Zymase* mit. Die Behandlung mit negativen Adsorbenzien beeinträchtigt die Gärkraft ein wenig, positive Adsorbenzien hemmten deutlich stärker, ohne daß es jedoch möglich war, eine eventuell verspätet eintretende Gärung ganz zu unterdrücken. Mit aller Reserve hat es nach RESENSCHECKs und der Vff. Unterss. den Anschein, als ob die eigentliche Zymase weder von positiven noch von negativen Adsorbenzien gut adsorbiert wird, und sie demnach ein elektroindifferenter Körper wäre. (Biochem. Ztschr. **15**. 217—19. 24/12. [13/12.] 1908. Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Oswald Schwarz, *Über den Einfluß künstlicher Änderungen im Bakterienprotoplasma auf dessen agglutinogene Fähigkeiten.* Zur Fällung der Bakterien benutzte Vf. Bleiacetat, $HgCl_2$, Fe_2Cl_6 u. $AgNO_3$. Der Eintritt eines Metallions in das Bakterienprotoplasma bewirkt eine Strukturveränderung desselben, die bis zu einem gewissen Grade in der Spezifität des immunisatorisch erzeugten Reaktionsprod. zum Ausdruck kommt. Der Grad der Fähigkeit eines „Metallbakteriums", antigen zu wirken, und die Reaktionsbreite des Serums geht in gewissen Grenzen parallel seiner Agglutinierbarkeit durch Sera an verschieden vorbehandelten Bakterien derselben Art. Mit Vesuvin gefällte Bakterien erzeugen ein Serum, das in seinen Eigenschaften dem Agglutininserum ziemlich nachsteht. Die Kolloidfällungen, wie z. B. die Immunserumagglutination und die Vesuvinagglutination bewirken keine tiefer greifenden Veränderungen des Agglutinogens. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. **1**. 77—90. 21/12. [Juli.] 1908. Wien. K. K. Serotherap. Inst.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

F. Traetta-Mosca, *Die Anwendung der Silbersalze zur Wassersterilisation.* Im Anschluß an die Unterss. von PATERNÒ u. CINGOLANI (Gaz. chim. ital. **37**. I. 313; C. **1907**. II. 552) berichtet Vf. über seine umfangreichen Verss. betreffend die baktericide Wrkg. von *Isotachyol* (Kieselfluorsilber) u. anderen Silbersalzen (*Silberperchlorat*, *Silberchlorat* u. *Silbersulfat*). Alle diese Ag-Salze zeigten stark baktericide Kraft und können sehr gut zur Sterilisation von Trinkwasser dienen, zumal sie auch in sehr verd. Lsgg. wirken. Ihre Wirksamkeit ist an das Ag-Ion geknüpft, und obgleich anzunehmen ist, daß dieses zum größten Teil oder gar vollständig als Chlorid gefällt ist, bleiben doch wohl immer ganz geringe Mengen Chlorid oder Carbonat gel.; vielleicht entsteht auch kolloidales Chlorsilber, das suspendiert bleibt, wie es von PATERNÒ u. MAZZUCCHELLI für Tachyol vermutet wird. Das Isotachyol ist den anderen Ag-Salzen überlegen, indem es in kürzerer Zeit weit schneller seine Wirksamkeit entfaltet, sich noch in größerer Verdünnung aktiv zeigt u. weit beständigere Lsgg. bildet, die, selbst der Luft ausgesetzt, steril bleiben. Nach D'ANNA (Arch. di Farmacolog. sperim. e scienze affini **3**. Heft 4) ist das Salz am aktivsten, das im Verhältnis am meisten Metall enthält; danach

müßte von den drei Salzen $AgClO_3$ (Ag = 56,3), $AgClO_4$ (Ag = 52,0%) und Ag_2SO_4 (Ag = 69,2%) das Sulfat am wirksamsten sein, das sich jedoch schwächer als die beiden anderen Salze erwies. Demnach ist, entgegen D'ANNA, nach dem das Säureradikal nur insoweit von Einfluß ist, daß dadurch das Mengenverhältnis des Metalls verändert wird, anzunehmen, daß die Wrkg. des Säureradikals verschieden ist, und daß es imstande ist, das Metall in seinem baktericiden Vermögen zu stärken, wie es PATERNÒ u. CINGOLANI für das Tachyol u. DE ROSSI (Rivista d'igiene e sanità pubblica **1906**) für das Silberpermanganat nachgewiesen haben. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 69—109. 16/1. 1909. [1908.] Rom. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Nahrungsmittelchemie, *Bericht über Fortschritte im 2. Halbjahr 1908.* Es werden behandelt Milch, Butter, Käse, Pflanzenfette, tierische Fette u. Präparate, Teigwaren, Honig, Fruchtkonserven, Kaffee und Kakao. (Chem. Ztschr. **8**. 25 bis 27. 1/2.) BLOCH.

Arthur W. Dox, *Proteolytische Veränderungen beim Reifen des Camembertkäse.* Aus Camembertkäse gelang Vf. die Isolierung nachstehender Stoffe: Caseoglutin, Protocaseose, Deuterocaseosen A, B, C, α- und β-Peptone, Histidin, Arginin, Lysin, Glutaminsäure, Tyrosin, Leucin. Das Reifen des Camembertkäses sieht Vf. nicht als eine peptische Verdauung an, sondern bedingt durch eine pflanzliche Ereptase. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (U. S. Dep. of Agriculture. Bureau of Animal Industrie 1—24. Bulletin 109. Dairy Divison. [28/11. 1908.] Washington. Sep.) BRAHM.

Medizinische Chemie.

W. Roehl, *Über Tryparosan.* Durch Einführung von Halogenresten, speziell Cl, in das p-Fuchsinmolekül gelang es BENDER, einen für Trypanosomen wirksamen Farbstoff zu gewinnen, der den Namen Tryparosan führt (vgl. auch EHRLICH, S. 676). Dieses ist dem p-Fuchsin an Heilwrkg. überlegen, ist ungiftiger als dieses, und es gelingt, naganakranke Mäuse mit einer einzigen subkutanen Injektion dauernd zu heilen. Sehr günstige Resultate wurden durch Verfütterung des Farbstoffs erzielt. Der gegen p-Fuchsin maximal gefestigte Stamm wurde von Tryparosan noch beeinflußt. — p-Fuchsin und Tryparosan bewirken häufig eine Mitigation der Trypanosomen, so daß mit solchen infizierte Mäuse in chronischer Weise erkranken. Eine derartige Mitigation wurde außer bei den Farbstoffen der Triphenylmethanreihe bei anderen Medikamenten nicht beobachtet. (Z. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 1. 70—76. 21/12. 1908. Frankfurt a/M. GEORG SPEYER-Haus.) PROSKAUER.

Hans Sachs und **Pietro Rondoni**, *Beiträge zur Theorie und Praxis der Wassermannschen Syphilisreaktion.* Vff. stellten Verss. über den Ersatz der Organextrakte bei dieser Rk. an. Lecithin vermindert gleichzeitig mit der Reduktion der hämolytischen Kraft auch die antikomplementäre Wrkg. des Natriumoleats; durch Kombination von Lecithin mit Natriumoleat erhält man für die WASSERMANNsche Syphilisreaktion geeignete Lipoidlsgg. Für die Wrkg. dieser Lsgg. ist nicht allein die absolute Lipoidmenge, sondern bis zu einem gewissen Grade auch der Alkoholgehalt von Bedeutung. A. verstärkt auch die hämolytische Wrkg. von Lipoiden. Alkoh. Lsgg., welche im l je 2,5 g Lecithin und Natriumoleat, sowie 0,75 ccm Oleinsäure oder je 1 g Lecithin und Natriumoleat enthalten, stellen einen Ersatz der alkoh. Organextrakte für diese Rk. dar. Hinsichtlich der Brauchbarkeit dieser

Lsgg. sind in der Praxis weitere Unterss. abzuwarten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 1. 132—51. 21/12. 1908. Frankfurt a. M. Inst. f. experim. Therapie.) PROSKAUER.

Uhlenhuth und **Manteufel**, *Chemotherapeutische Versuche mit einigen neueren Atoxylpräparaten bei Spirochätenkrankheiten mit besonderer Berücksichtigung der experimentellen Syphilis.* Vff. berichten über Verss. mit dem *sauren Quecksilbersalz der p-Aminophenylarsinsäure* (*atoxylsaurem Quecksilber*). Dieses Salz wirkte bei den Verss. besser als die jodierten Atoxyle. Die Einführung des Jods in das Atoxylmolekül erhöhte zugleich die Giftigkeit. Das *jodphenylarsinsaure Quecksilber* ist weniger giftig als das jodphenylarsinsaure Natrium. Ferner berichten Vff. über die Wrkg. von *Arsenophenylglycin.* (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 1. 108—32. 21/12. 1908. Berlin. Kais. Gesundh.-Amt.) PROSKAUER.

Ferdinand Blumenthal, *Über Konstitution und Giftwirkung verschiedener Körper der Atoxylgruppe.* Vf. zeigt, daß die Veränderungen in der Amidogruppe der Atoxylverbb. oder die Ersetzung derselben unter Umständen für die Giftwirkung der Verbb. nicht ausschlaggebend sind. Das *Hg-Salz des Acetylatoxyls* ist für Kaninchen nicht weniger giftig, als das Hg-Salz des Atoxyls, obgleich das Atoxyl bedeutend giftiger ist als das Acetylatoxyl. Im Gegensatz hierzu zeigt trotz der gegenüber dem Atoxyl erhöhten Giftigkeit der *p-Jodphenylarsinsäure* (Biochem. Ztschr. **12**. 248—51; C. **1908**. II. 1618) *das Hg-Salz* der letzteren eine geringere Giftwirkung als das Hg-Salz des Atoxyls. Da die Hauptmenge des J in den ersten 24 Stdn. im Harn erscheint, kann die Ursache der veränderten toxischen Wrkg. nicht in einer schlechteren Resorbierbarkeit der Verb. liegen. (Med. Klin. **1908**. Heft 44. 2 SS. Sep. vom Vf. Berlin. Chem. Lab. des pathol. Inst.) GUGGENHEIM.

Ferdinand Blumenthal und **B. Brahn**, *Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung der Katalase und der Oxydase in der normalen und in der carcinomatösen Leber.* Bei 37° autolysierte Leber u. Lebercarcinom wurden in ihrer H_2O_2 zers. Wrkg. miteinander verglichen, indem nach Aufhören der O-Entw. das unverändert gebliebene H_2O_2 mit $KMnO_4 + H_2SO_4$ bestimmt wurde. Es ergaben sich folgende Resultate: Frisches Lebercarcinom macht bedeutend weniger O aus H_2O_2 frei als normale Leber. Die Menge des freigemachten O nimmt bei Carcinom schnell in bedeutendem Grade ab, während sie bei der normalen Leber viele Wochen konstant bleibt. Makroskopisch normale Teile von Krebslebern gaben eine O-Entw., die zwischen der der normalen Leber u. der des Carcinoms lag. In bezug auf die fraglichen Fermente bestände demnach eine Beeinflussung des gesunden Teils der Leber durch den kranken. (Med. Klin. **1909**. Nr. 1. 2 SS. Sep. der Vff. Berlin. Inst. für Krebsforschung.) GUGGENHEIM.

G. Fuchs, *Über das Nastin von Professor D. Deycke Pascha, seine Gewinnung, theoretische Bedeutung u. Erfolge bei Lepra und die Beziehung des Nastins zu dem Tuberkelbacillus.* Das *Nastin* (vgl. C. **1907**. I. 581; II. 1932) ist ein neutraler Fettsäureglycerinester, der mit 98%ig. A. aus den Kulturen von Streptothrix leproides als weiße, krystallisierende, bei 47—49° schmelzende M. extrahiert werden konnte. Nach den Darlegungen des Vf. sollen die Leprakranken durch Nastininjektionen in sehr günstiger Weise beeinflußt werden. Eine Lsg. von Benzoylchlorid und Nastin in Olivenöl soll am besten wirksam sein und eine erfolgreiche Lepratherapie ermöglichen. In analoger Weise wurde aus Tuberkelbacillen ein Tuberkelnastin extrahiert, dem in bezug auf die Tuberkulose ähnliche immunisierende Eigenschaften zugeschrieben werden. (Chem. Ind. **32**. 6—11. 1/1.) GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

Otto Seifert, *Über die Nebenwirkungen der modernen Arzneimittel.* In Fortsetzung früherer Mitteilungen berichtet Vf. über die in neuerer Zeit bekannt gewordenen Nebenwrkgg. moderner Arzneimittel. (Würzburger Abhandl. aus dem Gesamtgebiet der praktischen Medizin **9**. 1. u. 2. Heft; Apoth.-Ztg. **24**. 19—20. 6/1. 26—27. 9/1. 35—36. 13/1. 45—46. 16/1.) HEIDUSCHKA.

L. Rosenthaler und **R. Meyer**, *Zur Kenntnis glucosidhaltiger Extrakte.* Die Unters. hatte den Zweck, die beiden folgenden Fragen zu beantworten. 1. Können Glucoside während der nach der Arzneibuchvorschrift durchgeführten Extraktdarst. zersetzt werden? — 2. Kann eine solche Zers. vermieden werden, wenn man die Drogen mit sd. A. und $CaCO_3$ vorbehandelt, oder wenn man wenigstens dem Extraktionsmittel $CaCO_3$ zusetzt? Als Untersuchungsmaterial dienten wss. *Enzian-, Tausendgülden-, Frangula-, Sagrada-* und *Rhabarberextrakte.* Die Ergebnisse waren folgende. Frage 1 ist zu bejahen. Die Vorbehandlung mit sd. A. erwies sich nur bei Tausendgüldenextrakt aus nicht aufgeklärten Gründen als schädlich, als wertlos bei Frangulaextrakt, als nützlich bei Enzian-, Sagrada- und in besonders hohem Maße bei Rhabarberextrakt. Das $CaCO_3$ hat einen nennenswerten glucosidschützenden Einfluß in keinem der untersuchten Fälle ausgeübt; geschadet hat es in keinem Falle. Für die Darst. von Enzian-, Sagrada- und Rhabarberextrakt ist die Vorbehandlung der Drogen mit sd. A. zu empfehlen. (Arch. der Pharm. **247**. 28—49. 16/1. Straßburg i. E. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Juckenack und **C. Griebel**, *Ergebnisse der Untersuchung von Heilmitteln, Geheimmitteln, kosmetischen und ähnlichen Mitteln.* Kurzgefaßte Zusammenstellung der Ergebnisse der Unterss. von 77 solchen Mitteln (vgl. Vff., Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **17**. 275; C. **1907**. II. 1262). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 79—86. 15/1. 1909. [16/11. 1908.] Berlin. Staatl. Anst. zur Unters. von Nahrungs- u. Genußm. sowie Gebrauchsgegenständen f. d. Landespolizeibezirk.) RÜHLE.

F. Zernik, *Eulatin.* Nach den Angaben des Fabrikanten, Chemisches Institut Dr. L. OESTREICHER, Berlin W. 50, ist das Eulatin aminobrombenzoesaures Dimethylphenylpyrazolon. Nach den Ergebnissen der vom Vf. ausgeführten Unters. ist Eulatin jedoch ein Gemisch aus Antipyrin und p-Brombenzoesäure zu annähernd gleichen Teilen, bezw. in annähernd molekularen Verhältnissen. (Apoth.-Ztg. **24**. 52. 20/1. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

F. Zernik, *Untersuchung einiger Spezialitäten. Apotheker Tauberts wohlschmeckendes Kopfschmerzpulver* besteht aus 0,4—0,6 g schweren Pulvern von Ammoniumsalicylat. — *Hochfelder Pechpflaster* dürfte eine Art Collemplastrum capsici darstellen. — *J. Völlners weltberühmte Rheumatismuswatte* ist weiter nichts als ein Stück auf der einen Seite oberflächlich abgesengter roher Tafelwatte. — *Tierarzt Metzners Urinin* enthält als wesentliche Bestandteile Aloe und Brechweinstein, daneben indifferente vegetabilische Stoffe, unter diesen Cerealienstärke und Eibischwurzel, und äth. Öle. (Apoth.-Ztg. **24**. 52—53. 20/1. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

C. J. Reichardt, *Jodverbindungen und Goldlösungen.* (Vgl. Pharmaz. Ztg. **53**. 58; C. **1908**. I. 681.) Sind in einer KJ-Lsg. Spuren von KBr vorhanden, so scheiden sich auf Zusatz einer 1%ig. $AuCl_3$-Lsg. nach dem Erhitzen des Gemisches

beim Abkühlen und nachdem Chlf. hinzugefügt wurde, über dem violett gefärbten Chlf. gelbe Krystalle ab. Eine Abscheidung von freiem Br erfolgt nicht, andere Bromsalze geben die gelben Krystalle nicht, es handelt sich also voraussichtlich um eine Doppelsalzbildung. — Mehr praktisches Interesse hat der Nachweis von Spuren Jodverbb. in Bromsalzen auf folgende Weise: 8 ccm W. + 3 Tropfen 1%ig. Chlorgoldnatriumlsg. + 0,1 g KBr und 1 Tropfen einer frisch bereiteten 1%ig. KJ-Lsg. werden zum Kochen erhitzt, abgekühlt, mit Chlf. versetzt, umgeschüttelt. Das Chlf. ist dann violett gefärbt. Es gelang so noch der Nachweis von 0,1 mg J.

Auf Grund der Beobachtung, daß einerseits aus Jodsäure freigewordene minimale Mengen J die oxydierende Wrkg. der Goldlsg. wesentlich erhöhen, und andererseits Milchzucker im Gegensatz zu Traubenzucker auf eine 1%ig. Chlorgoldnatriumlsg. nicht reduzierend wirkt, hat Vf. folgende *homöopathische Verreibungen* geprüft, indem er 0,5 g Verreibung zu einer Mischung aus 2—3 Tropfen einer 1%ig. Goldlsg. + 8 ccm W. + 1—2 Tropfen einer frisch bereiteten 0,5%ig. KJ-Lsg. fügte. Die Reagensgläser wurden vorher mit W. ausgekocht. Es gaben Antimon. tartar. 3 eine violette, 4 eine schwachblaue; Arsenic. alb. 4 eine graublaue; Hepar sulfur. 3 eine violette; Mercur. solub. 3 eine tiefblaue, 4 eine blaue, 5 und 6 eine mattblaue; Mercur. sublim. 4 und Sepia 3 eine violette Färbung. (Pharmaz. Ztg. **54**. 58. 20/1.) HEIDUSCHKA.

Hermann Dichgans, *Acidum acetylo-salicylicum*. 16 Muster Acetylsalicylsäure wurden einer eingehenden Prüfung unterzogen, die meisten zeigten eine geringere Reinheit als das *Aspirin*. Ca. 50% zeigten einen zu niedrigen F., eine geringe $FeCl_3$-Rk. trat bei 10 Proben ein, Chlorid- und Sulfatrk. fiel überall negativ aus. Eine eigentümliche Erscheinung zeigte sich beim mehrstündigen Trocknen der S. bei 70—80°. Während die Acetylsalicylsäuren mit höherem F. das normale Aussehen behielten, schmolzen die SS. mit einem F. von 130, 131, 132° zusammen, Aspirin verhielt sich wie die anderen Proben normal. Vf. läßt die Frage offen, ob diese Erscheinung denselben Ursprung hat wie der niedrige F. der Präparate. (Pharmaz. Ztg. **54**. 47. 16/1. Elberfeld. Städt. Krankenanstalten.) HEIDUSCHKA.

Otto Helmers, *Ichthyol-Resorcinseife*. (Vgl. LOTHIAN S. 681.) *Ichthyol* besteht hauptsächlich aus dem wirklichen in W. ll. Ammoniumsulfonat u. aus öligen, in W. unl. Substanzen (Sulfone). Die Sulfonate halten indessen die Sulfone in Lsg., so daß das Ichthyol in allen Verhältnissen klar in W. l. ist. Aus seinen Lsgg. wird es durch alkal. Erden u. Schwermetalle gefällt, durch Alkalisalze wird es aus konz. Lsgg. ausgesalzen, ähnlich wie die Seifen. Mineralsäuren erzeugen in wss. Ichthyollsgg. einen harzähnlichen Nd., in angesäuerten Lsgg. erzeugen Eiweiß und Gelatine Ndd. Beim Erwärmen von Ichthyol mit einer Seifenlsg. (auch überfettete Seife) entweicht NH_3, freie Sulfosäuren scheiden sich dabei aber nicht aus. Die Ggw. freier Fettsäuren beeinflußt die Löslichkeit des Ichthyols nicht. Ichthyol u. Resorcin sind miteinander mischbar, ohne daß sich dabei eine unl. M. abscheidet. Eine überfettete Ichthyol-Resorcinseife der Ichthyolkompanie, enthaltend je 3% Ichthyol u. Resorcin und 3—4% Fettüberschuß, ergab weder beim Waschen mit h. W., noch beim Lösen in h. W. unl. Partikel. (Pharmaceutical Journ. [4] **28**. 56. 16/1.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

F. Rigaux, *Das Magnesium, seine Rolle und seine Verwendung in der Landwirtschaft*. An der Hand von Tabellen über Analysen von belgischen Ackerböden und von Pflanzenaschen wird darauf hingewiesen, daß bei ungenügender Düngung

mit *Magnesiumsalzen* die Böden an diesem überaus wichtigen Nährstoff verarmen. Mit Magnesiumsalzen gedüngte Rübenfelder liefern höheren Ertrag an Rüben; gleichzeitig steigt der Zuckergehalt und die Reinheit der Rohsäfte. Ammoniakalischer Stickstoff wird bei Ggw. von Magnesium weit besser ausgenützt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 444—48. Dezember. [14/12.*] 1908.) MEISENHEIMER.

F. Strohmer, H. Briem und **O. Fallada**, *Über Chlornatrium- (Kochsalz-) düngung zu Zuckerrüben.* Auf Grund ihrer Anbauverss. von Zuckerrüben unter verschiedenen Düngungsverhältnissen, besonders bei Kochsalzdüngung derselben, konnten Vff. feststellen, daß Kochsalzdüngungen auf einem mit ausreichenden Nährstoffen versehenen Boden bei Zuckerrüben sowohl den Zucker- als auch den Rübenertrag zu steigern vermag. Eine Schädigung der Qualität der Rübenwurzel findet nicht statt. Die günstige Wrkg. der *Kochsalzdüngung zu Zuckerrüben* dürfte in einer Löslichmachung des Bodenkalis zu suchen sein. Auch dürfte bei ausreichendem Vorrat an Pflanzennährstoffen eine direkte Beeinflussung der Bodenbeschaffenheit durch NaCl in physikalischer Beziehung anzunehmen sein. Vff. empfehlen, die Düngung mit NaCl in praktischen Verss. aufzunehmen, vielleicht in einer Kombination von Kochsalz- und Ammoniakdüngung. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37**. 763—74. Chem. techn. Versuchsstat. des Zentralvereins für Rübenzuckerindustrie.) BRAHM.

Oskar Loew, *Ist Dicyandiamid ein Gift für Feldfrüchte?* Im Anschluß an frühere Unterss. (Chem.-Ztg. **32**. 676—77; C. **1908**. II. 620) konnte Vf. nachweisen, daß durch *Düngung mit Dicyandiamid* auf sterilisiertem Boden dieselbe Körnerernte erzielt werden kann wie mit Ammoniumsulfat. Auf nicht sterilisiertem Boden wird die Entw. der Gerste bedeutend beeinträchtigt, was auf B. schädlicher Stoffe aus dem Dicyandiamid durch Mikroorganismen zurückgeführt werden muß. Die Vertrocknung der Blattspitzen der Gerste bei Düngung mit Dicyandiamid beruht aller Wahrscheinlichkeit nach nur auf einer übermäßigen Anhäufung dieses Körpers in den Blattspitzen. Auch betreffs der Struktur des Dicyandiamids finden sich einige Angaben. (Chem.-Ztg. **33**. 21—22.) BRAHM.

Henry Prentiss Armsby, *Fütterung bei Fleischmast.* Ausführliche Zusammenstellung der bei Fleischmast zu beobachtenden Fütterungsbedingungen. (U. S. Dep. of Agricult. Bureau of Animal Industry. Bull. **108**. 1—89. [31/12. 1908.] Inst. of Animal Nutrition Pennsylvania State College Sep.) BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

I. Ssamoilow, *Über Barytocölestin.* Nach einer kritischen Zusammenstellung aller Arbeiten über das Mineral Barytocölestin, gibt Vf. seine eigenen Beobachtungen dieses Materials, aus Binnenthal stammend, u. kommt zum Schluß, daß das Barytocölestin eine Verwachsung der Minerale Baryt und Cölestin vorstellt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1908**. 727—42. 15/5. [2/4.] Moskau. Mineralog. Kab. d. landw. Inst.) FRÖHLICH.

B. Granigg, *Geologische und petrographische Untersuchungen im Ober-Mölltal in Kärnten. Serpentinanalysen:* 1. stammt vom magnetischen Serpentin des Locknerberges (Tauerntal), 2. von Federweißpalven im Zirknitztal, 3. ist das Mittel der beiden übereinstimmenden Analysen des Serpentins vom Palik an der neuen Glocknerhausstraße.

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Glühverl.	Summe
1.	38,00	2,20	0,89	7,11	4,07	Sp.	35,31	0,96	11,14	99,68
2.	39,35	2,79	1,00	6,58	3,60	Sp.	34,46	2,43	9,87	100,08
3.	40,31	1,60	Sp.	4,24	3,94	Sp.	31,89	6,75	11,43	100,16.

(Jahrb. geol. Reichsanst. Wien **1906**. 367; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 125—26. 26/1. Ref. WEBER.) ETZOLD.

F. Klockmann, *Die eluvialen Brauneisenerze der nördlichen Fränkischen Alb bei Hollfeld in Bayern.* Man hat es dort mit einem oberflächlich lagernden Brauneisenerzvorkommen zu tun, das bei etwa zwei Drittel mulmiger Beschaffenheit unter einer 1—20 m dicken Decke von losen Sanden und plastischen Tonen in Taschen und Kesseln des Juradolomits ruht, eine wellige, ziemlich stetige Schicht bildet, und das eine Erzmenge von mindestens 50 Millionen Tonnen mit rund 41% Eisen enthält. Die mulmigen Eisenerze sind wohl die Verwitterungsprodd. und eluvialen Rückstände bei der atmosphärischen Zerstörung der Juradolomite u. Kalke, wobei durch Ausfällung des gelösten Eisens durch Kalk und Magnesia und durch direkten Erzabsatz aus eisenhaltigem W. eine weitere Anreicherung des Metallgehalts stattgefunden hat. Nach ihrer Genesis entsprechen die Erze der Terrarossa-Ausfüllung in den Dolinen des Karstes, den Bauxiten Südfrankreichs, den Bohnerzen der Schwäbischen Alb, des Schweizer und Lothringischen Jura, den Mnhaltigen Brauneisenerzen der Gießen-Wetzlarer Gegend u. der Gegend von Bingen, auch wohl den Spat- und Brauneisensteinen der Oberpfalz (Amberg—Sulzbach—Auerbach). — Die Erze sind mulmiger Limonit von feinerdiger, ockriger Beschaffenheit, $^1/_3$ sind Stückerz u. Körner über 4 mm. Oberflächlich tragen sie einen Überzug aus gelblichem Ocker. In chemischer Hinsicht sind es wasserhaltige Eisenoxyde mit geringem Gehalt an Mn, Kalk und P, namhaftem Gehalt an SiO_2 (Sandkörner), frei von S (0,03%) und schädlichen metallischen Bestandteilen (Zn 0,023%, Cu Spuren, As 0,009%); Derberz (über 5 mm) Gewichts-% 28, Fe 50—55%, SiO_2 7—10%, Al_2O_3 2,5—3%, Derberzkörner (5—2 mm) 6, bezw. 44—47, 14—20, 2,5 bis 3%; Feinerz (2—$^1/_2$ mm) 18, 22—29, 47—58%, Spuren, Mulm (unter $^1/_2$ mm) 48, 36, 22, 11%. Durchschnitt: Fe 40,13%, Mn 0,67%, P 0,349%, CaO 0,10%, MgO 0,41%, Al_2O_3 5,43%, SiO_2 22,24%, Hydratwasser u. Glühverlust 10,50%, mechanisch anhaftende Feuchtigkeit des Roherzes 12—15%. — Die Verwertung der Erze hat begonnen. (Stahl u. Eisen **28**. 1913—19. 30/12. 1908. Aachen.) BLOCH.

G. B. Trener, *Geologische Aufnahmen im nördlichen Abhange der Presanellagruppe. Mit Anhang: Untersuchungen über die Natur des Kohlenstoffs der schwarzen Quarzphyllite und Quarzite.* In der Petrographie ist neben dem Graphit noch ein *Graphitit* (LUZI), *Schungit* (INOSTRANZEW) u. *Graphitoid* unterschieden worden. Da Graphit und Graphitit chemisch und physikalisch identisch sind, da ferner die Aufblähungsrk. keine chemische, sondern eine physikalische ist, so ist der Name Graphitit unpassend und entspricht keinem chemischen Begriff. Schungit ist an H um das Dreifache ärmer als die daran ärmsten Anthracite, enthält keinen O und nur 0,41% N; er ist hiernach kein Graphit, weil er keine Graphitsäure liefert, kein Anthracit, weil zu arm an H und N, sondern einfach unreiner amorpher Kohlenstoff, der keine spezielle Benennung verdient. Spätere Analysen von Kohlenstoffphylliten werden zweifellos eine kontinuierliche Reihe vom Anthracit zum ideal reinen amorphen Kohlenstoffe hervortreten lassen. SAUER nennt Graphitoid eine kohlige Substanz, die er als ein äußerstes Glied in der Reihe des amorphen Kohlenstoffs von graphitähnlicher Zus., verbunden mit amorpher Beschaffenheit, auffaßt und zum Schungit in Beziehung bringt. Nach Vf. ist Graphitoid ein Name ohne

Sache, denn es bleibt immer noch unentschieden, ob diese kohligen Substanzen untereinander identisch sind, weiterhin ob sie Graphit, amorpher Kohlenstoff oder ein Gemisch von beiden sind. Am wenigsten ist das Kriterium der Verbrennbarkeit im Bunsenbrenner brauchbar, weil sich hier alle Angaben direkt widersprechen. Die Benennungen Graphitit, Schungit und Graphitoid sind somit alle drei nicht gerechtfertigt. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien **1906**. 405; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 124—25. 26/1. Ref. WEBER.) ETZOLD.

A. **Mickwitz**, *Bericht über den Gasbrunnen auf Kokskär.* Auf der im Finnischen Meerbusen gelegenen Insel Kokskär, die eine Gletscherendmoräne darstellt, befindet sich ein Borloch von 30 m Tiefe, aus welchem große Mengen *Methan* entströmen. Seine Entstehung wird auf die Zers. der mit Ton verkneteten organischen Substanz zurückgeführt. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1908**. 188—90. 3/2. 1909. [15/2. 1908.] Reval.) V. ZAWIDZKI.

M. **Rakusin**, *Über den Einfluß des Zentrifugierens auf optische und andere Eigenschaften von Naphthasorten* (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 260; C. **1908**. II. 634). Nachdem Vf. sich schon in früheren Arbeiten über die mitwirkenden Kräfte bei der natürlichen Destillation der Naphtha, die eigene Schwere, den Druck der darüberliegenden Schichten und den eigenen Gasdruck, ausgesprochen hat, zieht Vf. noch die Zentrifugalkraft in Betracht, die sich bei der Drehung der Erde äußert. Durch Zentrifugierungsverss. konnte nachgewiesen werden, daß tatsächlich Unterschiede der Naphtha zwischen den äußeren und inneren Schichten des Zentrifugeninhalts auftreten, wodurch Vf. eine neue *Entstehungsweise* neben den alten, für *Asphalt* annimmt, indem eine Trennung der leichteren und schwereren Bestandteile der ursprünglichen Naphtha stattgefunden hat. — Aus diesen Tatsachen lassen sich für Bohrungen praktische Winke ableiten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1583—88. 28/11. 1908. Moskau. Chem. Bakt. Inst. WERMEL.) FRÖHLICH.

A. **Gallarotti**, *Über die Elektrizitätszerstreuung beim Verdunsten von elektrisierten Flüssigkeiten.* Die früheren, einander vielfach widersprechenden Angaben werden zusammengestellt. Nach EXNER verliert eine aufgeladene Fl. beim Verdampfen einen Teil der Ladung, woraus man Schlüsse über die elektrischen Verhältnisse in der Atmosphäre gezogen hat. Doch müssen die Verss. unter einwandfreien Bedingungen wiederholt werden, was der Vf. unter Benutzung eines Goldblattelektrometers tut, das eine Schale mit der verdampfenden Fl. trägt. Über letztere streicht getrocknete, ionenfreie Luft. Die Verss. ergeben, daß sowohl beim W. wie beim A. die Elektrizitätszerstreuung durch die Verdunstung in keiner Weise geändert wird. Die EXNERsche Theorie kann man also nicht als Erklärung *der Potentialverteilung in der Atmosphäre* heranziehen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 709—14. 20/12.* 1908. Pisa. Physikalisches Institut der Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. **Karpinski**, *Über vulkanischen Sand, niedergefallen in Petropawlowsk (Kamtschatka) am 15.—16. März 1907.* Die Analyse ergab folgendes Resultat: Orthoklas, $KAlSi_3O_8$, 5,74%; Albit, $NaAlSi_3O_8$, 31,65%; Anorthit, $CaAl_2S_2O_8$, 30,20%; Pyroxene, $CaSiO_3$, 4,35%; $MgSiO_3$, 6,68%; $FeSiO_3$, 8,35%; Magnetit, Fe_3O_4, 2,78%; Quarz, SiO_2, 9,82%. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1908**. 429—32. 15/3. [20/2.].) FRÖHLICH.

Analytische Chemie.

E. **Valenta**, *Neuer Apparat zur Bestimmung der Druckfestigkeit von Leimgallerten.* Der LIPOWITZsche Leimprüfer gibt durch unvollkommene Führung des

Druckstempels u. durch die Unmöglichkeit, die Belastung gleichmäßig an derselben Stelle einwirken zu lassen, gelegentlich große Unterschiede in den bei ein u. derselben Gallerte erhaltenen Werten. Der App. des Vfs. beruht auf demselben Prinzip wie vorstehender, besitzt aber nicht dessen Unvollkommenheit und gibt übereinstimmende Werte. (Chem.-Ztg. **33**. 94. 26/1. Wien. Photochem. Lab. der K. K. Graphischen Lehr- u. Vers.-Anst.) RÜHLE.

Oscar Loew, *Ist es berechtigt, bei Bodenanalysen die Magnesiabestimmung außer acht zu lassen?* Die Bodenanalysen haben sich bisher vielfach nur auf die Best. von K_2O, P_2O_5, N und CaO erstreckt, unter der Voraussetzung, daß die für die Pflanzen nötigen Mengen MgO stets vorhanden seien. Dies ist aber nicht der Fall, da manche Böden weniger als 0,1% MgO enthalten, also eine ungenügende Menge. MgO-Düngung ist schon häufig versucht worden, indes meist ohne den Gehalt der Böden an MgO und deren Verhältnis zum CaO zu berücksichtigen. So sind mit MgO-Düngung sehr widersprechende Ergebnisse erzielt worden. Fruchtbare Böden haben sich stets reicher an CaO als an MgO erwiesen; man kann annehmen, daß es für die Feldfrüchte am besten ist, wenn der Gehalt an CaO das 1—3-fache des Gehalts an MgO beträgt. Böden mit einem Überschusse von MgO über CaO sind nicht selten; durch angemessene Kalkung ist in solchen Fällen die nachteilige Wrkg. eines solchen Überschusses möglichst aufzuheben. (Chem.-Ztg. **33**. 118—19. 2/2.) RÜHLE.

L. Vuaflart, *Über die Bestimmung der mineralischen Bestandteile in den Pflanzen. Phosphorsäure* wird am besten auf nassem Wege nach dem vom Vf. etwas modifizierten Verf. von ALQUIER, *Kalium* durch Abrauchen mit Schwefelsäure und Fällung als Chloroplatinat, *Chlor* durch Veraschen mit Kalk, *Schwefel* durch Oxydation mit Salpetersäure, *Mangan* nach dem Veraschen durch Überführung in Permanganat und Titration und *Nitrate* nach SCHLÖSING bestimmt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 448—55. Dez. 1908.) MEISENHEIMER.

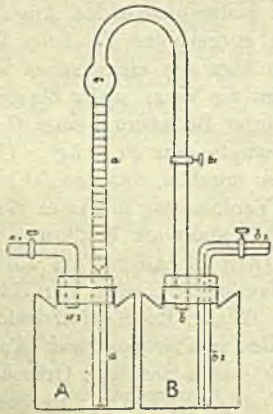


Fig. 14.

W. E. Adeney, *Apparat zur Bestimmung der Sauerstoffabsorption in Schmutzwässern etc.* Der hierzu verwendete App. (Fig. 14) besteht aus zwei weithalsigen Flaschen *A* und *B* von einem je nach dem zu untersuchenden W. verschiedenen Fassungsvermögen. Durch die gut schließenden, zweckmäßig paraffinierten Korke geht in *A* eine Capillare, welche in ihrem oberen Teile graduiert ist und sich bei a_1 zu einer Kugel erweitert. Zum Gebrauch füllt man in *A* reines, in *B* das zu untersuchende W., schließt b_1 und b_2, öffnet a_2 und läßt das Ganze bei 15—18° stehen oder schüttelt es auch öfters. Die Kontraktion wird an der Capillare *a* abgelesen und kann berechnet werden (s. Original). (Proc. Roy. Dublin Soc. 1908. **11**. 280—87; The Analyst **34**. 42.) DITTRICH.

G. B. Frankforter, G. W. Walker und **A. D. Wilhoit**, *Colorimetrische Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.* Vff. beschreiben einen App., der es ermöglicht, *Cuproammoniumchloridlösung*, die zuerst von RAMSAY und HOMFRAY (Journ. Soc. Chem. Ind. **30**. 1071; C. **1902**. I. 137) für die *colorimetrische Best. von Sauerstoff in Wasser* empfohlen worden ist, farblos darzustellen und zu erhalten. Die Einzelheiten der Apparatur und die Ausführung der colorimetrischen Best.

sind aus dem Original und dessen Abbildung zu ersehen. Die colorimetrische Methode ergab Resultate, die mit den bei den Methoden von ROSCOE und LUNT (Journ. Chem. Soc. London **55**. 552), WINKLER, REICHERT und THRESH erhaltenen übereinstimmten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 35—43. Januar. Minneapolis. Univ. of Minnesota.) ALEXANDER.

James Sprunt Jamieson, *Eine empfindliche Reaktion auf Bromide allein oder in Gegenwart von Chloriden.* Die auf *Bromide* zu prüfende Lsg. kocht man mit verd. H_2SO_4 und Kaliumdichromat, schüttelt sie nach dem Erkalten mit Chlf. aus und schüttelt dann die erhaltene Lsg. in Chlf. nach dem Waschen mit W. mit verd., wss. KJ-Lsg., wobei in Ggw. von Bromid das Chlf. violett wird. In dieser Weise können noch 0,5 mg NaBr oder KBr nachgewiesen werden. (Proceedings Chem. Soc. **24**. 144. 16/6. 1908.) FRANZ.

Heyer, *Zur Bestimmung von Ätzkalk etc. neben kohlensaurem Kalk etc.* $CaCO_3$ wird nicht nur von kochender (vgl. PHILOSSOPHOFF, S. 581), sondern schon von w. NH_4Cl-Lsg. angegriffen. Wird aber k., verd. NH_4Cl-Lsg. angewendet, und bei der Analyse von CaO durch Abkühlung eine Steigerung der Temp. über Zimmertemp. vermieden, so findet keine in Betracht kommende Lsg. von Erdalkalicarbonaten statt. Das freigewordene NH_3 ist durch Titration zu bestimmen. Vf. bestimmt hiernach die Oxyde, Hydroxyde und Saccharate des Ca, Sr u. Ba neben Carbonat, Sulfat, Phosphat etc. dieser Metalle in gebranntem und gelöschtem Kalk, Preßschlamm aus den Saturationspfannen von Zuckerfabriken, Strontian- u. Barytglühmassen und Auslaugerückständen. (Chem.-Ztg. **33**. 102—3. 28/1. Dessau.) RÜHLE.

Arthur E. Hill und **William A. H. Zink**, *Eine volumetrische Methode zur Bestimmung von Barium.* Die von den Vff. vorgeschlagene Methode beruht auf der *Fällung des Ba als Bariumjodat* und der oxydierenden Wrkg. dieser Verb. auf eine Jodidlsg., deren Gehalt an freiem J dann bestimmt wird. Die Löslichkeit von $Ba(JO_3)_2$ in reinem W. ist zu groß, als daß dieses Salz als unl. Salz betrachtet werden könnte. 100 ccm Lsg. enthalten nach TRAUTZ und ANSCHÜTZ (Pharm. Zentralhalle **56**. 238; C. **1906**. II. 662) bei 25° 0,028 g. Bei Ggw. einer genügenden Menge eines l. Jodats wird aber $Ba(JO_3)_2$ aus neutraler oder alkal. Lsg. so vollkommen gefällt, daß das Filtrat durch H_2SO_4 nicht mehr getrübt wird. Das gefällte $Ba(JO_3)_2$ bildet einen körnigen Nd., der sich bei gutem Rühren innerhalb 5 Minuten vollkommen absetzt.

Die Ausführung der Best. geschieht in folgender Weise: Eine ca. 100 mg Ba entsprechende Menge der l. Ba-Verb. wird in einem kleinen Becherglase gelöst. Die Lsg. macht man mit carbonatfreiem NH_3 neutral oder schwach alkalisch und verd. mit W. auf 60—70 ccm. Nun fügt man in dünnem Strahl unter beständigem Rühren die zur Fällung des Ba annähernd berechnete Menge $^1/_6$-n. KJO_3-Lsg. (ca. 36 g KJO_3 im l) und noch 25 ccm im Überschuß hinzu, rührt eine Minute lang stark und läßt 5 Minuten lang unter häufigem Rühren stehen. Dann filtriert man durch ein 7 cm-Filter, ohne Fl. an die Seiten des Trichters spritzen zu lassen, und benutzt das Filtrat, um den Nd. vollkommen aufs Filter zu bringen. Den Nd. wäscht man dreimal mit je 8 ccm konz. NH_3 und dann 3—4 mal mit 95%ig. A., durchbohrt das Filter und spült den Nd. mit W. in einen 500 ccm-Erlenmeyerkolben. Nach Zusatz des abgespülten Filtrierpapiers fügt man 50 ccm einer 10%ig. KJ-Lsg. hinzu, die vorher mit Natriumamalgam behandelt, oder deren KJO_3-Gehalt bestimmt worden ist, versetzt dann mit 10 ccm konz. HCl und läßt den bedeckten Kolben 5 Minuten lang unter gelegentlichem Schütteln stehen. Dann spült man die Kolbenwände ab und titriert mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. gegen Stärke. 1 Mol.

Thiosulfat entspricht $^1/_{12}$ Atom Ba. Die Thiosulfatlsg. wird in der üblichen Weise, am besten gegen KJO_3 eingestellt.

Die Methode kann in der angegebenen Weise bei Lsgg. von $Ba(OH)_2$, $BaCl_2$, $BaBr_2$, BaJ_2, $Na(NO_3)_2$, sowie bei Lsgg. des Acetats oder der Ba-Salze anderer organischer SS. angewendet werden. Na-Salze können in jeder Menge zugegen sein, von Mg-, NH_4- und K-Salzen dagegen nicht mehr als 0,5 g als Chloride berechnet. Bei Ggw. von mehr als 0,5 g der zuletzt genannten Salze wird leicht etwas fremdes Jodat vom gefällten $Ba(JO_3)_2$ eingeschlossen, so daß die Resultate zu hoch ausfallen. Um dies zu vermeiden, erhitzt man die schwach alkal. Lsg. des Ba-Salzes nahezu zum Sieden, fügt unter beständigem Rühren die KJO_3-Lsg. im berechneten Überschuß hinzu, rührt 1—2 Minuten lang und läßt unter häufigem Rühren entweder langsam auf Zimmertemp. oder schnell durch Einsetzen in k. W. erkalten. $Ba(JO_3)_2$ fällt dann in Form körniger, glasartiger Krystalle aus, die sich schwerer in HCl lösen als das in der Kälte gefällte Salz. Beim Übertragen des Nd. in den Kolben muß deshalb möglichst wenig W. verwendet werden, damit die S. nicht zu stark verd. wird, und nach dem Zusatz von KJ und HCl muß das Gemisch so lange geschüttelt werden, bis keine ungelösten Teile am Boden mehr wahrnehmbar sind. Bei Ggw. von Mg-Salzen muß auch eine kleine Menge NH_4Cl zugesetzt werden, damit, wenn die Lsg. alkal. gemacht wird, kein $Mg(OH)_2$ ausfällt.

Die Beleganalysen zeigen, daß die Fehler nicht mehr als einige Zehntelmilligramm auf 100 mg Ba betragen. Bei der Analyse von reinen Ba-Salzen war der Fehler selten größer als 0,1 mg. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 43—49. Januar. New-York Univ. HAVEMEYER Chemical Lab.) ALEXANDER.

H. Grossmann und **W. Heilborn**, *Eine neue direkte Bestimmungsmethode des Nickels im Stahl.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1878; C. **1908**. II. 199.) Man löst 0,5—2 g Stahl in Königswasser, dampft auf ca. 10 ccm ein, filtriert und fügt auf 1 g Stahl ca. 15 g Seignettesalz hinzu. Bei Ggw. von sehr viel Mn wird außerdem etwas Hydrazinsulfatlsg. zugesetzt. Ein etwaiger gelblicher Nd. wird durch Zusatz von NH_3 beseitigt, und die k., ammoniakalische Lsg. mit Dicyandiamidinsulfatlsg. (auf 0,1 g Ni etwa 2 g des Sulfats) und überschüssiger NaOH versetzt (ca. 40 ccm 20%ig. NaOH). Wenn die über dem sich nun bildenden Nd. stehende Fl. völlig klar geworden ist, filtriert man, wäscht mit NH_3-haltigem W. aus, trocknet bei 110—140° u. wägt das resultierende $Ni(C_2H_5ON_4)_2$. (Stahl u. Eisen **29**. 143—44. 27/1.) HENLE.

F. Mawrow und **G. Mollow**, *Zur quantitativen Bestimmung des Silbers.* Die Vff. arbeiteten ein Verf. zur völligen Abscheidung des Silbers und dessen Wägung aus. Das Silber wird mit *unterphosphoriger Säure* schon bei gewöhnlicher Temp. vollständig als Metall gefällt. Beim Erwärmen ballt sich der grauweiße Nd. zu einer schwammigen M. zusammen. Diese zerfällt beim Auswaschen mit W. und geht sogar durch das Filter. Mit 96%ig. A. läßt sie sich aber sehr leicht auswaschen. Man erhitzt 20 ccm $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$-Lsg., verd. mit H_2O auf 50—60 ccm zum Sieden und setzt $1^1/_2$—2 ccm gereinigte, unterphosphorige S. hinzu. Wenn die Fl. klar geworden ist, wird filtriert, mit 96%ig. A. bis zum Verschwinden der sauren Rk. gewaschen, getrocknet, geglüht, als Metall gewogen. Gefunden im Mittel von 9 Verss. 0,2160 statt 0,2158 Ag. Organische SS. hindern die Fällung nicht, auch AgCl wird, aber nur langsam, reduziert. (Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 96 bis 99. 4/1. 1909. [11/11. 1908.] Sofia. Chem. Staatslab. MEUSSER.

Edward Cahen und **Gilbert T. Morgan**, *Die gravimetrische Bestimmung von Antimon und Zinn.* Vff. teilen die Resultate mit, welche sie bei eingehender

Prüfung der verschiedenen Methoden zur Trennung von Antimon und Zinn erhalten hatten. Das Verfahren von VORTMANN und METZL (Ztschr. f. anal. Ch. **44**. 525; C. **1905**. II. 986) gab sowohl bei Ggw. von Salzsäure, wie Phosphorsäure gute Resultate, wenn die angegebenen Bedingungen genau innegehalten wurden, und Oxydationdes Sb_2S_3 durch Luft vermieden wurde. Besonders ist hierfür eine modifizierte SOXHLETsche Röhre zu empfehlen (Fig. 15). Der Nd. wird auf der mit Asbest bedeckten durchlöcherten Porzellanplatte gesammelt, welche in dem verengten Teile der Röhre liegt; diese wird mit einem ringförmigen Brenner *g*, dessen innerer Durchmesser einen Zoll beträgt, unter Durchleiten (durch *d*) von Kohlensäure, welche durch Bicarbonatlsg. gewaschen und durch Chlorcalcium getrocknet ist, auf etwa 280—300° erhitzt. Der obere Teil sitzt bei *b* ohne besondere Dichtung in der Röhre. Mit der Methode von CZERWEK (Ztschr. f. anal. Ch. **45**. 505; C. **1906**. II. 911) erhielten die Vff. unzuverlässige Werte. Das Verf. von HENZ (Ztschr. f. angew. Ch. **37**. 1; C. **1903**. II. 1257) gab gute Resultate, besonders wenn auch hier das modifizierte Soxhletrohr verwendet wurde, jedoch nur für Legierungen von Antimon und Zinn, welche wie Weißmetall wenig oder gar keine anderen Metalle, namentlich kein Blei enthalten; in letzterem Falle ist diese Methode nicht zu empfehlen, da das $PbSO_4$ durch SnO_2 verunreinigt wird. Dann ist nur die FRESENIUSsche Methode zu gebrauchen. (The Analyst **34**. 3—10. Januar 1909. [2/12.* 1908.] London. Analyt. Lab. Royal College of Science. South Kensington, S. W.) DITTRICH.

Fig. 15.

Alfred H. White, *Freier Kalk in Portlandzement.* Zum Nachweis von freiem Kalk im *Zement* bringt man 0,002—0,003 g des feingepulverten Materiales auf einen Objektträger, fügt einen Tropfen einer Mischung von 5 g Phenol, 5 g Nitrobenzol und 2 Tropfen H_2O hinzu, bedeckt mit einem Deckglas, verreibt den Zement ein wenig mit dem Reagens und beobachtet in einem polarisierenden Mikroskop mit gekreuzten Nikols. Bei Ggw. von CaO im Zement erscheinen charakteristische, nadelförmige Krystalle von Calciumphenolat. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 5—11. Januar. Univ. of Michigan.) HENLE.

F. Haesler, *Zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs.* Die bei der Einw. von Bromnatronlauge auf Harnstoff neben N freiwerdende CO_2 wird von der überschüssigen NaOH-Lauge gebunden und dient durch Ermittlung ihrer Menge mittels des App. von HENRIQUES u. MAYER (Ztschr. f. angew. Ch. **13**. 785; C. **1900**. II. 593) nach Entfernung des Br durch geeignete Reduktionsmittel zur Best. des Harnstoffs. Das Verf. ist auf $\pm 0{,}2\%$ genau. Ein blinder Vers. ist nebenher vorzunehmen (vgl. JOLLES, S. 583 u. Chem.-Ztg. **32**. 915). (Chem.-Ztg. **33**. 110. 30/1. Wien.) RÜHLE.

G. Denigès, *Über die Natur der chromophoren Gruppe in der Weinsäure-Resorcinreaktion.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **1**. 586; C. **95**. II. 256.) Um die Frage ob die MOHLERsche Rk. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **4**. 728; C. **91**. I. 812) für die *Weinsäure* allein charakteristisch sei, oder ob sie lediglich von einigen Gruppen des Weinsäuremoleküls abhängig sei, experimentell prüfen zu können, hat Vf. die Rk. in der Weise ausgeführt, daß er 0,1 ccm der wss. Lsg. der zu prüfenden Verb., 0,1 ccm des Resorcinreagenses und 2 ccm H_2SO_4, D. 1,84, 5 Min. im Wasserbade erhitzte. Die Ergebnisse dieser Unters. ermöglichten die Aufstellung folgender Sätze. — 1. Die chromophore Gruppe der Resorcinrk. ist der Komplex COH·COH

in freier Form oder ganz oder teilweise durch eine binäre Halogensäure oder eine ternäre S. esterifiziert. — 2. Damit dieser Komplex wirksam sei, ist es weiter notwendig, daß seine Kohlenstoffatome entweder mit H allein (Glykol und dessen Derivate), oder mit einem KW-stoffrest (Homologe des Glykols), oder mit einer Alkoholgruppe (Glycerin, Erythrit) verbunden sind. — 3. Die Intensität der Färbung wird wesentlich gesteigert und ihrem Höhepunkt zugeführt, wenn die chromophore Gruppe sich außerdem in mehr oder weniger naher Nachbarschaft einer Säuregruppe (Glycerinsäure, Tartronsäure, Erythrinsäure, Weinsäure, Trioxyglutarsäure und deren Derivate) befindet.

Diese Gesetzmäßigkeiten gelten ebenfalls, wenn man das *Resorcin* durch Pyrogallol oder Phloroglucin ersetzt. Die Nuance der Färbung, die Leichtigkeit, mit der die Rk. erhalten wird, und der Grad der Verdünnung, welchen die Rk. erfordert, wechselt mit der Substanz. Es genügt andererseits, eine Verb., welche die Rk. nicht gibt, derart zu modifizieren, daß in ihrem Mol. die chromophore Gruppe erscheint, um mit ihr eine positve Rk. zu erzielen. Fumarsäure gibt z. B. die Rk. nicht, nach der Überführung in Dibrombernsteinsäure dagegen sehr leicht. Die bei gewissen, die chromophore Gruppe enthaltenden Verbb. auftretenden Anomalien sind auf die Unbeständigkeit des Mol. unter den bei der Rk. obwaltenden Versuchsbedingungen zurückzuführen. Es genügt in diesen Fällen, das Mol. durch Esterifizieren zu stabilisieren, um auch hier eine positive Rk. hervorzurufen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 19—24. 5/1.) DÜSTERBEHN.

Josef Stránský, *Zur Zuckerbestimmung nach Clerget.* An der Hand von Beispielen zeigt Vf., daß bei der Best. des Zuckers neben Invertzucker nach der CLERGETschen Methode die genaue Feststellung der Temp. durch ein empfindliches Thermometer notwendig ist. Denn die Resultate bei der direkten und der Inversionspolarisation steigen langsam an, während bei veränderter direkter Polarisation u. konstanter indirekter Polarisation u. Temp. die Resultate ebenfalls langsam ansteigen. Die Differenz zwischen 2 nacheinanderfolgenden Ergebnissen beträgt im Mittel 0,075. Der Zusammenhang zwischen P J u. dem Differenzwerte 0,075 ist ein direkter und läßt sich in der Formel für den Zucker nach CLERGET ausdrücken.

Zucker nach CLERGET $= (P-J)\ 0{,}75 + x$. Im allgemeinen ergibt sich der Zuckergehalt nach CLERGET für P von 40—50 nach der Formel. $(P-J)\ 0{,}75 + (t-18{,}8)\ 0{,}18$. In gleicher Weise kann auch die HERLESsche Formel für den Zucker nach CLERGET modifiziert werden.

Zucker nach CLERGET $= (P-J)\ 0{,}75 + (t-\text{Basis})\ 0{,}18$. Der Vorteil der modifizierten Formeln liegt in dem Wegfallen des lästigen Dividierens. Die Polarisation ist bei 20° auszuführen, da nur bei dieser Temp. das Ergebnis als richtig zu betrachten ist. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37**. 808—14. Dobrowitz.) BRAHM.

F. W. Graeger, *Die Clergetformel.* Die in einer früheren Arbeit aufgestellten Behauptungen hält Vf. gegenüber den Ausführungen KOYDLS (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **36**. 889—97; C. **1908**. I. 893) aufrecht. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **33**. 302—8. Febr. Prag.) BRAHM.

Theodor Koydl, *Zur Trockensubstanzbestimmung.* Auf Grund eigener Verss. schlägt Vf. vor, statt Sand Krystallzucker als Verteilungsmittel bei der *Trockensubstanzbestimmung für Rohzucker, Füllmassen und Sirupe* zu benutzen, um damit zu vergleichbaren Analysenresultaten zu gelangen. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37**. 795—807. Nestomitz.) BRAHM.

J. J. Hazewinkel, *Die Bestimmung des Brix in den Melassen und Nachprodukten geringerer Reinheit der Rohrzuckerfabriken.* Mit steigender Verdünnung der *Melasse* tritt eine Vermehrung des *Brix* ein, veranlaßt wahrscheinlich durch unl. Stoffe der Melasse, durch darin enthaltenes $CaSO_4$ und ähnliches. Es wird eine Formel entwickelt und eine Tabelle gegeben, welche es gestatten, aus dem Brix einer bekannten Konzentration den Brix jeder beliebigen Verdünnung zu berechnen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 456—67. Dezember. 1908.) MEISENHEIMER.

Johann Tischtschenko, *Eine neue Methode zur refraktometrischen Untersuchung von unreinen Zuckersirupen.* Bei dunklen, unreinen *Zuckersirupen* gibt die *refraktometrische Methode der Trockensubstanzbestimmung* ungenaue Resultate (LANGE, Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1908**. 177; C. **1908**. I. 1493). Nach dem Verdünnen mit W. erhält man infolge verschiedener Fehlerquellen stets zu hohe Werte für die Trockensubstanz. Ziemlich genaue Zahlen ergeben sich dagegen, wenn man anstatt mit W. mit konz. reinen Zuckerlsgg. verdünnt; die Werte liegen auch nach dieser Methode fast immer etwas höher als dem wahren Trockensubstanzgehalt entspricht. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1909**. 103—8. Febr. Berlin. Inst. für Zuckerindustrie.) MEISENHEIMER.

O. Schumm, *Klinische Methoden zum Nachweis von Blutfarbstoff und einigen verwandten Farbstoffen.* Vf. beschreibt eine Reihe von Methoden zum Nachweis von Blutfarbstoff und diesem nahestehenden Farbstoffen, u. a. des *Oxyhämoglobins*, *Methämoglobins*, *Hämoglobins*, Hämatins, Hämatoporphyrins und Urobilins. Besprochen werden zunächst die rein spektroskopischen Methoden und die in Frage kommenden Instrumente, so das geradsichtige Handspektroskop, das Blutspektroskop des Vf. und der BUNSEN-KIRCHHOFFsche App. Hierauf folgt eine Erläuterung der zum indirekten Nachweis von Blutfarbstoff dienenden Methoden, u. a. der Guajacblutprobe im allgemeinen, der WEBERschen Probe, der verbesserten WEBERschen Probe u. der Benzidinblutprobe. An diesen Abschnitt schließt sich eine Besprechung der spektroskopisch-chemischen Methoden, so der Hämochromogenprobe, der Hämatoporphyrinprobe und der Cyankaliumblutprobe an. Den Schluß bilden Mitteilungen über den Nachweis von Hämatoporphyrin in pathologischen Harnen und von Urobilin im Harn und in den Faeces, sowie eine Zusammenstellung der vom Vf. benutzten Literatur. Wegen der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Arch. der Pharm. **247**. 1—27. 16/1. Chem. Lab. d. Allg. Krankenhauses Hamburg-Eppendorf.) DÜSTERBEHN.

Otto Rammstedt, *Über die Verwendbarkeit des Tetrachlorkohlenstoffs zur quantitativen Fettbestimmung.* Die Verwendung des CCl_4 zu quantitativ-analytischen Zwecken ist nicht zu empfehlen, da die hiermit erhaltenen Werte zu hoch sind gegenüber den mit Ä. gewonnenen, die selbst schon den Fettgehalt höher, als er in Wirklichkeit ist, erscheinen lassen. Außerdem sind die letzten Reste CCl_4 sehr schwer aus dem Fett vollständig zu vertreiben. (Chem.-Ztg. **33**. 93—94. 26/1.) RÜHLE.

A. Zega und **K. N. Todorovic**, *Zur Erkennung reiner Olivenöle, welche die Baudouinsche Reaktion zeigen.* 5 ccm der bei Eintritt der BAUDOUINschen Rk. erhaltenen roten salzsauren Lsg. werden mit W. auf 25 ccm verd. Ist Sesamöl (3%) vorhanden, so verschwindet die Färbung erst nach 30 Min., während sie bei reinen Olivenölen nie länger als 5—8 Min. anhält. (Chem.-Ztg. **33**. 103. 28/1. Belgrad. Chem. Lab. am Hauptzollamt.) RÜHLE.

G. Fendler und L. Frank, *Über die Bestimmung des Fettsäuregehalts von Seifen.* Vff. haben die bekannten Verff. der Fettsäurebest. hinsichtlich ihrer Eignung zur Unters. von Cocos- und Palmkernfettseifen geprüft und gleichzeitig auch die Leinöl-, Oliven- und Talgfettsäuren in diese Prüfungen einbezogen. Die Best. des Fettsäuregehalts von Cocos- u. Palmkernfettseifen kann genau nur durch Wägung der Alkalisalze der Fettsäuren geschehen; der LÜRINGsche App. (Seifenfabrikant **1907**. 53) ist für Betriebskontrollen anwendbar. Leinölfettsäuren können nach dem HEHNERschen oder dem Ausschüttlungsverf. (Trocknen im CO_2-Strom) bestimmt werden; das Wachskuchenverf. wird zweckmäßig nur für Betriebskontrollen benutzt. Olivenöl- und Talgfettsäuren können ebenfalls nach dem HEHNERschen oder Ausschüttlungsverf. bestimmt werden; das Trocknen der Fettsäuren kann bei Luftzutritt geschehen. Das Wachskuchenverf. ist für Betriebskontrollen verwendbar. Für Olivenölfettsäuren ist auch der LÜRINGsche App. brauchbar, indes nur für Betriebskontrollen. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 252—61. 5/2. 1909. [21/12. 1908.] Berlin. Unters.-Amt der Stadt.) RÜHLE.

A. Kopper, *Zum Hefemischverbot.* Zusatz von *Stärkemehl* zu *Preßhefe* schädigt deren *Gärkraft* erheblich; die Beimischung von Stärke zur Preßhefe sollte daher nicht geduldet werden. Ebenso müßte die Verwendung von Bierhefe im Bäckereigewerbe verboten werden. (Chem.-Ztg. **33**. 110. 30/1. Nagyvárad.) MEISENHEIMER.

W. Weitbrecht, *Zum Acetonnachweis im Harn nach der Liebenschen Probe.* Die LIEBENsche Acetonprobe, die auf dem Nachweis von CHJ_3 im Harndestillat beruht, hat Vf. folgendermaßen modifiziert: Der fragliche Nd. des Harndestillates wird mit Ä. ausgeschüttelt und die äth. Lsg. in einer flachen Schale, in welcher sich ein Filtrierpapierstreifen, dessen Enden (nicht abgeschnitten, sondern abgerissen) je ca. 1 cm über den Rand der Schale hinausragen, befindet, ohne Anwendung von Wärme verdunsten gelassen. Das CHJ_3 bleibt so nach völligem Verdunsten des Ä. an den Papierfäserchen haften u. läßt sich als solches sowohl durch den Geruch, als auch durch die Lupe identifizieren. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **47**. 23—24. 9/1. Zürich.) HEIDUSCHKA.

A. Verda, *Die Bestimmung der Harnsäure im Harn.* Es wird folgende Modifikation der jodometrischen Bestimmungsmethode (vergl. RUHEMANN, Berl. klin. Wchschr. **39**. 27; C. **1902**. I. 784) angegeben: Zu 50 ccm Harn füge man 1 g trockenes Natriumacetat und erwärme bis zur vollständigen Lsg. und Klärung des Harns, die Best. kann dann sofort oder auch erst nach dem Erkalten der Fl. ausgeführt werden. Diese Modifikation ermöglicht noch nach kürzerer oder längerer Zeit die Best. der l. Harnsäure neben der gesamten Harnsäure. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **47**. 6—9. 2/1. Lausanne.) HEIDUSCHKA.

Fleissig, *Zur Untersuchung von Citronenöl nach Ph. Helv. IV.* Die vierte Ausgabe des schweizerischen Arzneibuches hat, um einen Zusatz von Terpentinöl zu *Citronenöl* nachzuweisen, folgendes Prüfungsverfahren vorgeschrieben: „Wird Citronenöl der fraktionierten Dest. unterworfen, so sollen unter 172° nicht mehr als 30% übergehen.“ Damit man bei Ausführung der Prüfung nicht zu falschen Ergebnissen gelangt, hält Vf. es durchaus für nötig, 1. zu dieser Best. nur Normalthermometer zu verwenden, 2. für den aus dem Destillationskolben herausragenden Quecksilberfaden des Thermometers die erforderliche Korrektur anzubringen, falls man nicht ein abgekürztes Thermometer benutzt, und 3. die Abhängigkeit der Siedetemp. vom Barometerstande zu berücksichtigen. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **47**. 61—65. 30/1. Basel.) HELLE.

Ernest J. Parry, *Verfälschtes Copaivabalsamöl.* Augenblicklich ist viel sogen. äth. *Copaivabalsamöl* im Handel, das sich bei der Unters. als Gemisch von afrikanischem Copaivabalsamöl und Gurjunbalsamöl erweist, und zwar in solchem Verhältnis, daß es den Anforderungen der britischen Pharmakopöe entspricht. Es hat D^{15}. 0,902, $\alpha_D = -14^0\ 30'$, löst sich in 90%ig. A. u. besteht fast ganz aus Sesquiterpenen, gibt aber in Eg.-Lsg. mit HNO_3 ausgesprochene Rk. auf Gurjunbalsamöl; es liefert bei fraktionierter Dest. rechtsdrehende Fraktionen, beim Sättigen einer Lsg. in Ä. mit trocknem HCl entsteht keine krystallinische, sondern eine dunkelviolettblaue flüssige Verb. (The Chemist and Druggist **74**. 270. 13/2.) HELLE.

H. C. Sherman, T. T. Gray und **H. A. Hammerschlag**, *Ein Vergleich der berechneten und experimentell bestimmten Zähigkeitszahlen und Entflammungs- und Brennpunkte von Ölmischungen.* Es wurden Gemische von schwerem u. leichtem *Petroleum* und von Petroleum mit *Walratöl* und mit fetten Ölen (Klauenfett, Schweineschmalz, Baumwollsamenöl) hergestellt, und Zähigkeit, Entflammungspunkt und Brennpunkt dieser Mischungen bestimmt; gleichzeitig wurden diese Konstanten aus den Eigenschaften der Konstituenten berechnet unter der Annahme, daß es sich um additive Eigenschaften handle. In allen Fällen waren die experimentell ermittelten Zahlen niedriger als die berechneten, und zwar war der Unterschied um so größer, je stärker die beiden Konstituenten der Mischung in ihren Eigenschaften voneinander abwichen. In einigen Fällen war die Differenz zwischen der gefundenen und berechneten Zahl am größten bei Mischungen, die 50% des einen u. 50% des anderen Bestandteiles enthielten; in anderen Fällen war die Differenz am größten bei Mischungen aus einer verhältnismäßig großen Menge des schwereren (eine hohe Zahl liefernden) Öles mit geringeren Mengen des leichteren Öles. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 13—17. Januar. Columbia Univ. HAVEMEYER-Lab.) HENLE.

Otto Johannsen, *Bestimmung des Stickstoffgehalts von Leuchtgas.* Vf. hat eine *Explosionspipette aus Stahl* konstruiert, mit deren Hilfe es möglich ist, Leuchtgas mit reinem O zu verbrennen u. den zurückbleibenden N volumetrisch zu bestimmen. Die *Pipette* besteht aus einem Stahlrohr von ca. 170 ccm Inhalt, das an beiden Enden durch Hähne verschlossen ist; der Zünder ist seitlich in eine Verstärkung der Rohrwandung eingeschraubt. — Man mißt 50 ccm des zu untersuchenden Gases in eine BUNTEsche Bürette ein, füllt 50—70 ccm O hinzu und drückt das Gemisch in die Explosionspipette hinüber. Man schließt die Hähne der Pipette, schaltet das Induktorium ein, leitet die Verbrennungsprodd. in die Bürette zurück, saugt mit der Wasserluftpumpe ab, behandelt mit Pyrogallol u. KOH und liest das Volumen des zurückbleibenden N ab. (Journ. f. Gasbeleuchtung **52**. 104—5. 30/1. Halbergerhütte bei Brebach a. d. Saar.) HENLE.

Technische Chemie.

Max Berlowitz, *Das System der Wärmeapparate. Wärmeapparate* nennt Vf. im Gegensatz zu Wärmemaschinen solche Vorrichtungen, in denen Wärme ohne Energieverwandlung von einem Körper auf einen andern übergeführt wird. Er teilt sie ein in Zweistrom-, Einstrom- und Wirbelstromapparate, je nachdem beide, eine oder keine Fl. eine strömende u. keine, eine oder beide Fll. eine Wirbelbewegung ausführen, u. bespricht im Anschluß an frühere Arbeiten von sich über denselben Gegenstand die Vor- u. Nachteile dieser verschiedenen Prinzipien der Wärmeüberführung auf Grund rechnerischen Materials. Er kommt zu dem Ergebnis, daß der kontinuierliche Prozeß nach dem Gegenstromprinzip bezüglich seiner Wärmeüber-

tragung viel günstiger als irgend ein periodischer ist, u. daß z. B. der Kühlwasserverbrauch beim Einstromapp. wie in den Maisch-, Gewürz- und Gärbottichen der Brennereien und Brauereien leicht auf das Doppelte, beim Wirbelstromapp. auf das Drei- u. Vierfache des Gegenstromkühlwasserverbrauchs anwachsen kann. (Ztschr. f. chem. Apparatenkunde **3**. 545—49. 1/12. 1908. Charlottenburg.) LEIMBACH.

Georg von der Heyde, *Zur gefahrlosen Vernichtung der bei der Destillation von Mineralölen, Teerölen, Harzen etc. entstehenden Gase.* Vf. beschreibt eine zur Vernichtung dieser meist übelriechenden und feuergefährlichen Gase dienende *Sicherheitsvorrichtung*, deren Anordnung aus der Beschreibung und den Abbildungen des Originals zu ersehen ist. (Chem.-Ztg. **33**. 126—27. 4/2.) BUSCH.

Adolf Barth, *Über die Wirkungsweise der elektrolytischen Entfettung.* Die elektrolytische Entfettung in Alkalisalzlsgg. ist hauptsächlich als ein mechanisches Losreißen der anhaftenden Fettschichten durch die Wasserstoffentw., welche an den als Kathoden benutzten, zu entfettenden Metallen auftritt, anzusprechen. Gegebenenfalls übt eine gleichzeitige Verseifung durch das an der Kathode sich bildende Alkali eine beschleunigende Wrkg. aus. (Elektrochem. Ztschr. **15**. 222 bis 224. Januar. Frankfurt a/M.-Sachsenhausen.) LÖB.

J. G. Roest, *Reinigung des Abwassers von Kartonfabriken.* (Vgl. SJOLLEMA, S. 226, und WIGERSMA, S. 594.) Bekanntlich besitzt Ton infolge seines hohen Gehalts an Kolloiden die Eigenschaft, Verunreinigungen aus Fll. zu adsorbieren. Verss., dies Reinigungsmittel auf das Abwasser von Kartonfabriken anzuwenden, haben denn auch gezeigt, daß ca. $1^1/_2$% Töpferton genügen, um die im Abwasser suspendierten Verunreinigungen niederzuschlagen. Der Nd. dürfte einen beträchtlichen Wert als Düngemittel repräsentieren. (Chemisch Weekblad **6**. 106—9. 6/2. Leeuwarden.) HENLE.

F. Chancel, *Theorie des Glockenverfahrens bei der Chloralkalielektrolyse.* Vf. wendet sich gegen die Behauptung BROCHETS (S. 227 u. C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 674; C. **1908**. II. 1789), daß die Konzentration der den App. verlassenden Fl. von dem Leitvermögen der Lsg. und der Beweglichkeit des OH′ abhängt. Er kommt auf Grund von Berechnungen, die im Original einzusehen sind, zu dem Schluß, daß die Konzentration der den App. verlassenden Laugenlsg., falls man die größtmögliche Konzentration mit bester Ausbeute erzielen will, nur eine Funktion der Leitfähigkeit der Lsg. ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 58—61. 20/1.) LÖB.

Francis J. G. Beltzer, *Studien über eine billige Darstellung von Hypochloriten der Alkalien durch Elektrolyse und das elektrolytische Bleichverfahren.* Ausführungen rein technischen Inhalts. Unter anderem wird der Elektrolysator mit Platinelektroden von „The Electrolytic Bleaching Co. Ltd.“ beschrieben. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 8—14. 1/1. 1909. [7/11. 1908.].) HÖHN.

B. Bock, *Die Stellmittel in der Emailletechnik.* Es werden die Vor- u. Nachteile der verschiedenen, im Gebrauche befindlichen Stellmittel besprochen; man kann völlig mit dreien auskommen, nämlich Borax für Grundemaillen, MgO für Weißemaillen und NH_4Cl für sämtliche übrigen Deckemaillen. Es empfiehlt sich, diese Stellmittel der M. bereits in der Mühle zuzumischen u. nicht mehr davon zu verwenden, als bei Ggw. einer genügenden Menge Ton eben nötig ist. (Chem.-Ztg. **33**. 109. 30/1. Cradley Heath.) RÜHLE.

Julius Grünwald, *Über das Glühen und Beizen der fertigen Eisenrohware in der Emailleindustrie.* Schilderung und Besprechung der Prozesse, welchen die mit Emaille zu überziehende Ware vor Ausführung der eigentlichen Emaillierung unterworfen wird. (Stahl u. Eisen **29**. 137—39. 27/1. Lafeschotte.) HENLE.

P. Rohland, *Über den Einfluß von Elektrolyten auf die Kolloidstoffe der Tone.* Vf. nimmt Bezug auf seine früheren Unterss. über den Einfluß von Wasserstoff- und Hydroxylionen (cf. Ztschr. f. anorg. Ch. **41**. 325; C. **1904**. II. 1264) und die diese bestätigenden, welche durch MELLOR gemacht worden sind. Er verweist ferner auf die von FÖRSTER (Chem. Ind. **28**. 733; C. **1906**. II. 411) gegebene elektrochemische Theorie, bespricht die Theorie von solchen Zusätzen, die in geringer Menge auf die Tonbreie verflüssigend, in stärkerer versteifend wirken, u. wiederholt seine Beobachtungen über die Adsorption von Kohlensäure u. Phosphorsäure (cf. S. 343). Die Talke sind den Tonen in mancher Beziehung ähnlich. Die in den Tonen enthaltenen wasserlöslichen Salze sind bei der Verstärkung oder Verminderung der Plastizität in Berücksichtigung zu ziehen. (Sprechs. **42**. 1—3. 7/1. Stuttgart.) MEUSSER.

Fritz W. Lürmann, *Die Entwicklung der Roheisenherstellung mit Koks in Deutschland.* Die Arbeit behandelt historisch die Entw. der Koksindustrie, der Verwendung des Kokses zur Roheisenherst. und die besondere Geschichte von 13 Hütten. (Stahl u. Eisen **29**. 89—97. 20/1. Berlin.) MEUSSER.

Bernhard Osann, *Die Berechnung der Kupolofenabmessungen unter Erörterung der Frage der Winderhitzung und der Heizung des Vorherdes.* Aus dem Vortrag sei folgendes herausgehoben. Die *Entschwefelung im Kupolofen* durch Verschlackung (zu berechnen aus der Schlackenmenge und ihrem S-Gehalt) hat nur einen geringen Anteil, die auf anderem Wege entfernte S-Menge beansprucht den 3-fachen Betrag. Der *S-Gehalt des Roheisens* bleibt bei normalem Kokssatz ungefähr in gleicher Höhe beim Umschmelzen bestehen. — Im Kupolofen ist die Schlacke immer hoch eisenhaltig (außer bei hoher Windtemp.), eine B. von Schwefelcalcium (vgl. Stahl u. Eisen **28**. 1017; C. **1908**. II. 916) ist daher ausgeschlossen. Die Entschwefelung erfolgt durch Entweichen von SO_2, zum weitaus größten Teile durch ein Ausseigern von S-reichen Eisen- u. besonders Mangan-Legierungen. Ähnlich wie im Roheisenmischer ist der Vorgang folgender: Flüssiges Roheisen enthält MnS u. FeS in Lsg.; beim Abkühlen des Bades scheiden sich beide aus, die Sulfide streben nach oben u. lösen sich entweder in der Schlacke oder bilden unter der Schlacke eine Schicht sulfidreicher Schlacke ähnlich dem Bleistein. Daher sind im Kupolofenbetrieb hohe Temp. des Eisens, ein ausreichender Mn-Gehalt, eine dünnflüssige Schlacke und ein längeres Abstehenlassen im Kupolofen u. in der Gießpfanne unter möglichster Ausschaltung aller abkühlenden Einflüsse zu empfehlen. — Über die weiteren, mehr technisch interessanten Kapitel — Höhe des Kokssatzes, Wärmebilanz, Abbrand, Kalksteinzuschlag, Winderhitzung etc. — muß auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen **28**. 1449—56. 7/10. 1497—1505. 14/10. [10/9.*] 1908. Clausthal-Stuttgart.) BLOCH.

Otto Johannsen, *Der Schwefelgehalt des Kupolofengichtgases.* (Vgl. das vorstehende Referat.) Der Vf. suchte Einblick in die *Entschwefelung im Kupolofen* zu gewinnen durch Ermittlung des S-Gehalts der Gichtgase. Er saugte eine mit der Gasuhr gemessene Gasmenge durch ein Porzellanrohr aus der Ofengicht ab, leitete das Gas durch Absorptionsgefäße, enthaltend eine Lsg. von K_2CO_3, säuerte an, oxydierte mit Bromsalzsäure und wog wie üblich als $BaSO_4$. Es zeigte sich, daß der Gehalt rund 1 g S in 1 cbm Gas von 0° und 760 mm Druck betrug, und

daß etwa 70% des Koksschwefels mit dem Gichtgas entfernt wurden, daß also die entschwefelnde Wrkg. der Schlacke nur gering ist. Die Schlacke enthält nur $^1/_3$ des Schwefels, der mit den Gichtgasen fortgeht. Auch im Hochofen dürften die Kokse vor den Formen zuerst unter Entw. von SO_2 verbrennen; letzteres wird aber hier durch die basische Schlacke, gebrannten Kalk etc. gebunden zu Sulfiten, welche erst sekundär zu Sulfiden reduziert werden; der Kupolofen ist aber ein mangelhafterer Absorptionsturm für SO_2 als der Hochofen. — Der Vf. wendet sich dann wegen der geringen Schwefelbindung durch die Schlacke gegen die Annahme OSANNs der Entschwefelung durch B. eines sulfidreichen „Steins". (Stahl u. Eisen **28**. 1753—55. 25/11. 1908. Halbergerhüttte b. Brebach a. d. Saar.) BLOCH.

Bernhard Osann, *Der Schwefelgehalt des Kupolofengases.* Bemerkungen zu der dem vorstehenden Referat zugrunde liegenden Abhandlung. Nach JOHANNSEN ist die als SO_2 entfernte Schwefelmenge beträchtlicher, als vom Vf. angenommen, doch hängt die B. von SO_2 von der Durchsatzzeit u. der Temp. im Kupolofen ab. Die B. des Steins ist zu vergleichen mit derjenigen beim Abkühlen einer gefüllten Roheisenpfanne. Oben ist die Schlacke, dann folgt eine dünne Schicht, die aus FeS- und MnS-reichen Mischkrystallen besteht und daher im strengen Sinne des Wortes keine Schlacke, sondern ein Stein ist. Ohne Berücksichtigung dieser dünnen Schicht wird in der Schlacke zu wenig S gefunden. (Stahl u. Eisen **28**. 1853. 16/12. 1908. Clausthal.) BLOCH.

R. Amberg, *Über einige Eigenschaften der Elektrostahlöfen in Beziehung zur Desoxydation und Entschwefelung.* Das verschiedene Verhalten der einzelnen Ofentypen rührt von den rein mechanischen Verschiedenheiten her (direkter, bezw. indirekter Lichtbogenerhitzung und Induktionserhitzung), von der ungleichen Höhe und räumlichen Verteilung der Temp. Beim HÉROULTschen Ofen (vgl. GEILENKIRCHEN, Stahl u. Eisen **28**. 873; C. **1908**. II. 834) erhält die Schlacke die höchste Temp., ist leichtfl. und ermöglicht den schnellen Ablauf der in ihr vorgehenden Rkk., beim RÖCHLING-RODENHAUSERschen Ofen (vgl. OSANN, Stahl u. Eisen **28**. 1017; C. **1908**. II. 916) überträgt das Metallbad erst seine Wärme auf die Schlacke. Homogene Rkk. (solche, die nur im Metall oder nur in der Schlacke verlaufen) verlaufen hier nicht mit der gleichen Leichtigkeit wie im HÉROULTschen Ofen, dagegen heterogene Rkk., besonders wenn sie gleichzeitig Wärme aus dem Metallbad in die Schlacke tragen. Die praktischen Verhältnisse entsprechen diesen Bedingungen. Bei dem Verf. nach HÉROULT (Einbringung oder Erzeugung von Calciumcarbid) sind sämtliche reagierenden Bestandteile in der Schlacke gelöst, im Induktionsofen dagegen ist die Temp. für seine Verwendung zu niedrig, hier bewährt sich Ferrosilicium, das sich im Stahl auflöst. Durch die so entstehende heterogene Rk. an der Grenze von Metall und Schlacke wird die Schlacke flüssiger gemacht (durch die hohe Verbrennungswärme des Si und durch die so eingeführte Kieselsäure), und damit findet eine Annäherung an die Verhältnisse des HÉROULTschen Ofens statt. Die Summe der stattfindenden Umsetzungen zeigen etwa folgende Gleichungen:

$$\text{HÉROULT: } 2CaO + 3FeS + CaC_2 = 3CaS + 3Fe + 2CO,$$
$$\text{RÖCHLING-RODENH. u. STASSANO: } 4CaO + 4FeS + FeSi_2 = 4CaS + 5Fe + 2SiO_2.$$

Beiden liegt die Reaktion zugrunde: $CaO + Fe(Mn)S \rightleftharpoons CaS + Fe(Mn)O$, ein Gleichgewicht, das durch geringe Mengen Metalloxyde nach der Seite des CaO hin verschoben wird. — Die Entschwefelung durch Ausseigern von MnS dürfte in beiden Ofentypen hinter derjenigen durch B. von CaS erheblich zurücktreten. — Für die B. von *Schwefelsilicium*, SiS_2, spricht, daß der Vf. beim Zusammentreffen

von FeS und SiO_2 unter dem Lichtbogen eine so reichliche SiO_2-Entw. erhielt, daß keine direkte Verdampfung von SiO_2 angenommen werden kann, sondern eine Rk. des Ferrosiliciums mit FeS unter B. von SiS_2 angenommen werden muß, das verdampft und sich an der Luft sofort oxydiert. (Stahl u. Eisen **29.** 176—78. 3/2. Duisburg.) BLOCH.

C. Geiger, *Betrachtungen über das Kupolofenschmelzen mit trockenem und nassem Koks.* Aus Verss. an einem schweizerischen Kupolofen ergab sich, daß ein solcher mit nassem Koks nicht weniger wirtschaftlich ist als ein solcher mit trockenem, im ersteren Falle ist sogar eine Ersparnis an Brennstoff zu erzielen. (Stahl u. Eisen **29.** 63—72. 13/1. Düsseldorf.) MEUSSER.

Otto Vogel, *Das Verzinnen von Metallgegenständen.* Ein zusammenfassender historischer Vortrag über das V. verzinnter Metallgegenstände und die Verff. zu deren Herst., gehalten auf der Versammlung deutscher Gießereifachleute in Düsseldorf. (Stahl u. Eisen **29.** 56—63. 13/1. 1909. [5/12. 1908.] Düsseldorf.) MEUSSER.

P. Houllier, *Die hydrologische Station von Abbeville. Die zur Entwicklung der Zuckerrübe erforderliche Menge Wasser.* Nach im Einzelnen beschriebenen Versuchen auf der genannten Station werden vom mit *Rüben* bepflanzten Ackerboden während der gesamten Wachstumsperiode pro kg Rübentrockensubstanz etwa 460 kg W. verdampft, ca. 140 kg mehr als vom brachliegenden Boden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26.** 427—38. Dez. [14/12.*] 1908.) MEISENHEIMER.

H. Pellet, *Die hydrologische Station von Abbeville. Die zur Entwicklung der Zuckerrübe erforderliche Menge Wasser.* (Siehe das vorst. Ref.) Vergleich der in verschiedenen Ländern gefallenen Regenmenge, des *Rübenertrags* pro h und des *Zuckergehalts.* (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26.** 439—44. Dez. [14/12.*] 1908.) MEISENHEIMER.

Desiderius Hegyi, *Der Einfluß des Wassergehaltes der Rübenknäule auf den Wert des Samens.* Auf Grund seiner Verss. schließt Vf., daß das Trocknen des Rübensamens von günstigem Einfluß auf die Keimungsenergie u. die Keimfähigkeit ist. Die gute oder schlechte Keimfähigkeit und das rasche, kräftige oder langsame, schwache Wachstum der Rübe ist nicht nur ausschließlich Sorteneigenschaft, sondern beruht auf dem größeren oder kleineren *Wassergehalte des Rübensamens.* Das Trocknen des Rübensamens im Frühjahre steigert die guten Eigenschaften desselben. Nach Ansicht des Vf. muß der heute zulässige Wassergehalt des Rübensamens von 15% erniedrigt werden. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. und Landw. **37.** 749 bis 757. Magyaróvár. K. Ungar. Versuchsstat. f. Pflanzenphysiol. u. Phytopathologie.) BRAHM.

Slobinsky und **H. Pironet**, *Beträchtliche Reinheiten von Rübensaft.* Überraschend hohe *Reinheiten*, wie sie manchmal in *Rübensäften* beobachtet werden, sind durch einen Luftgehalt derselben veranlaßt. Man erhält die normalen, richtigen Zahlen, wenn man vor der Best. der D. evakuiert und dadurch die Luft entfernt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26.** 472—74. Dez. [14/12.] 1908.) MEISENHEIMER.

Ed. Pšenička, *Ein Diffusionsverfahren, wodurch der Einfluß des unaktiven Raumes in der Diffusionsbatterie aufgehoben wird.* Vf. beschreibt ein Verfahren, welches den nicht aktiven, toten Raum in der Diffusionsbatterie ausschaltet. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **33.** 308—10. Febr. Unter-Cetho.) BRAHM.

Jos. Šmahel, *Über die Reinigung der Säfte und Sirupe mit Tonerde- und Kalksilicaten.* Vf. kann das *Verf. der Saft- und Sirupreinigung* mittels Filtration über Tonerde- und Kalksilicate, welches auf der Fähigkeit, aus den Säften und Sirupen Kali aufzunehmen und durch Kalk zu ersetzen, beruht, vom Standpunkt einer rationellen Zuckerfabriksarbeit nicht empfehlen, da diese Methode entweder auf einer unrichtigen Grundlage beruht oder allen bisherigen Erfahrungen über Saft- und Sirupverarbeitung widerspricht. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **33**. 310—13. Febr. Kolin. Zuckerfabr.) BRAHM.

E. Darras Verbièse, *Bemerkung über die Tätigkeit in Brennereien, welche zuckerreiche Rüben verarbeiten.* Je zuckerreicher die Rüben sind, die in *Brennereien* verarbeitet werden, desto weniger S. muß verwendet werden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 467—72. Dez. [14/12.*] 1908.) MEISENHEIMER.

T. Chrząszcz und S. Pierožek, *Die Anwendung des Lactoformols und Formalins in der Brennerei. Lactoformol* wird durch Vermischen von 1 Teil Formalin mit 2 Teilen im Vakuum auf $^1/_6$ eingedampfter Milch hergestellt, *Hefegutlol* enthält außerdem noch Glycerin. — Ein Zusatz von 0,06% des mit der sechsfachen Menge W. verd. Lactoformols zur Maische bewirkt bessere Vergärung, geringere Säurebildung und Erhöhung der Alkoholausbeute. *Formalin* wirkt etwa dreimal stärker antiseptisch als Lactoformol und viermal so stark als Hefegutlol. Alle drei Antiseptica verzögern die Angärung, dafür ist die Nachgärung intensiver. Lactoformol wirkt günstiger als Formalin. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 23—26. 21/1. 35. 28/1. Dublany. Galizien. Vers.-Stat. f. Gärungsgewerbe u. Versuchsbrennerei.) MEISENH.

M. Rigaud, *Weichverluste bei Verarbeitung angeschliffener Gerste.* (Vgl. Ztschr. f. ges. Brauwesen **31**. 485; C. **1908**. II. 1647.) Durch das *Abschleifen der Gerste* wird eine Steigerung des *Weichverlustes* veranlaßt, dieselbe ist aber nur gering u. erhebt sich nicht über die üblichen Grenzen. Der Verlust war am größten bei einer absichtlich ungleichmäßig geschälten Gerste. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 41—42. 22/1. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) MEISENHEIMER.

C. Bleisch, *Nochmals zur Erhöhung der Ausbeute durch vorheriges Einteigen.* (Vgl. S. 408; VAN HEST, S. 407. 408 u. 697.) Bei der *Erhöhung der Ausbeute* dürften *Pentosane* eine Rolle spielen. Das vorherige *Einteigen* kann Geschmack und Farbe des *Bieres* ungünstig beeinflussen (vergl. WINDISCH, S. 697 und das übernächste Ref.). (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 43—44. 22/1.) MEISENHEIMER.

M. Rigaud, *Kurze Mitteilung über Biere nach dem sogenannten Digestionsverfahren hergestellt.* (Vgl. das voranstehende Ref.) Nach dem *Digestionsverfahren hergestelltes Bier* war etwas dunkler, aber nicht unschön gefärbt, unterschied sich im Geschmack gar nicht, in der analytischen Zus. wenig von dem normalen Bier, nur der Eiweißgehalt war durchschnittlich um 2% höher. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 53—55. 29/1. München. Wissensch. Station f. Brauerei.) MEISENHEIMER.

W. Windisch, *Mitteilungen über „Vormaischbiere".* (Vgl. die voranstehenden Reff.) Die *Ausbeuteerhöhung* durch das *Vormaischen* wird in einer Anzahl neuer Verss. bestätigt. Die Biere schmeckten mit einer Ausnahme gut und vollmundig; die Farbe hatte meist kaum gelitten. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 67—70. 6/2.) MEISENHEIMER.

Franz Erban, *Untersuchungen über das Verhalten von Mischungen aus Türkischrotölen oder ähnlichen Fettpräparaten mit Glyceriden und besonders Tournanteölen*

und deren Ersatzprodukten. Gemische von löslichen Ölpräparaten (Türkischrotölen) mit unlöslichen Fetten und Ölen finden zum Weichmachen loser Faserstoffe, zum Appretieren fertiger Waren und zur Herst. von Ölbeizen Verwendung; bei Herst. solcher Mischungen kommt es darauf an, Prodd. zu erhalten, die nach dem Durchrühren längere Zeit im Zustande homogener Emulsionen bleiben u. sich nicht wieder sofort unter Abscheidung von Öl in zwei Schichten trennen. Vf. hat eine große Anzahl von Verss. zur Herst. geeigneter Mischungen angestellt u. beschreibt Herst. u. Eigenschaften dieser Mischungen. Außer dem für genannten Zweck viel gebrauchten Tournanteöl (ranzigem Olivenöl) sind bei den Verss. Monopolseife, Monopolöl, Leinölsäure, Ricinussäure, Mono- u. Dioxyricinussäure, Tetrapol, Olivenöl, Öläther u. Natrontürkonöl verwandt worden. (Ztschr. f. angew. Ch. **22** 55—68. 8/1. Wien. Techn. Hochschule.) HENLE.

Fr. Limmer, *Ein Fortschritt auf dem Gebiete der indirekten Farbenphotographie.* (*Jan Szczepaniks neuer Mehrfarbenraster.*) Die Erfindung macht sich den Umstand zunutze, daß gewisse Farbstoffe eine Vorliebe zu bestimmten Substraten haben u. in diese, wenn die Möglichkeit gegeben ist, hineinwandern. *Basische Farbstoffe* wandern aus Gelatine in Kollodium, *saure* umgekehrt. Bei der Herst. des Rasters wird ein Gemisch von 3 mit passenden, kollodiumfreundlichen Farbstoffen gefärbten Gelatinepulvern auf eine etwas feuchte Kollodiumplatte gesiebt, in der dann durch Einwanderung der Farbstoffe ein Mosaik von kleinen, bunten Feldern entsteht, ähnlich dem Stärkekörnchenraster der Autochromplatte. Schließlich wird das aufgestäubte, farbarm gewordene Pulver weggewaschen. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 14—15. 1/1. 1909. [9/12. 1908.] Kulmbach.) HÖHN.

W. Massot, *Faser- und Spinnstoffe.* Bericht über Fortschritte auf diesen Gebieten im Jahre 1908. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 241—52. 5/2. 299—305. 12/2. [2/1.].) BLOCH.

Frederic Dannerth, *Neuere Fortschritte in den chemischen Prozessen der Textilindustrie.* Besprechung der im Laufe der letzten 10 Jahre in die Textilindustrie eingeführten neuen Präparate u. der von ihr aufgenommenen neuen Verff. (Journ. Franklin Inst. **167**. 50—55. Januar.) HENLE.

E. Ristenpart, *Nachweis der Beizung mit holzessigsaurem Eisen auf blauschwarzer Seide.* Um festzustellen, ob ein Blauschwarz auf Seide mit holzessigsaurem Eisen oder mit dem weniger wertvollen basisch schwefelsauren Fe hergestellt wurde, überzeugt man sich zunächst durch Verbrennen einiger Fäden des zu untersuchenden Musters, ob überhaupt Fe zugegen ist. Ist dies der Fall, so erhitzt man 0,5 g des Musters mit 10—20 ccm $^1/_2$%ig. wss. oder alkoh. HCl zum Kochen, gießt ab, läßt erkalten und versetzt mit einem Tropfen Ferrocyankalium. Tritt keine Blaufärbung ein, so war holzessigsaures Fe auf der Faser nicht vorhanden. Tritt Blaufärbung ein, so prüft man, ob auch auf der Faser Berlinerblau vorhanden ist, indem man die Seide mit HCl auszieht, wäscht und mit 10—20 ccm $^1/_2$%ig. Sodalsg. kocht; der alkal. Auszug wird abgegossen, mit HCl angesäuert u. mit einem Tropfen $FeCl_3$ versetzt. Fällung von Berlinerblau zeigt die Ggw. derselben Verb. auf der Seidenfaser an, und damit ist bewiesen, daß das im ersten, salzsauren Auszug enthaltene Fe von holzessigsaurem Fe herstammt. Fällt die letztgenannte Probe auf Berlinerblau negativ aus, u. hat man gleichwohl im ersten salzsauren Auszug Fe nachgewiesen, so handelt es sich um sogenanntes Parischwarz. Um auch in diesem Falle festzustellen, ob holzessigsaures Fe oder ein Ersatzprod. verwandt wurde, legt man das Muster $^1/_2$ Stde. bei Siedetemp. in Blau-

holzseifenlsg. ein. War der betreffende Fitzen mit holzessigsaurem Fe gebeizt, so zeigt er nach dem Auswaschen und Trocknen, mit einem unbehandelten Fitzen desselben Musters verglichen, einen Farbumschlag über Violettschwarz und Blauschwarz nach Grünschwarz, wogegen eine mit gewöhnlicher Eisenbeize gebeizte Seide beim Ausfärben mit Blauholz diesen Farbumschlag nicht erfährt. (Färber-Ztg. **20**. 45—46. 1/2.) HENLE.

Eugen Ristenpart, *Die Wirkung des Lichtes auf erschwerte Seide.* Das Licht vermag das *Fibroin* der Seide zu zers. Die Zinn-Phosphat-Silicatbeschwerung wird durch die Belichtung in ihrem Löslichkeitsverhalten nicht geändert; dagegen geht auf der Faser niedergeschlagenes *Zinnoxyd* am Licht in unl. Metazinnsäure über. Die Ggw. gewisser Körper, z. B. von Gerbstoffen, vermag die zers. Wrkg. des Lichtes aufzuheben. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 18—21. 1/1. 1909. [3/11. 1908.].) HÖHN.

D. R. Wilson, *Über die Explosionen und Vergiftungen bei der Handhabung von hochprozentigem Ferrosilicium.* Der Bedarf an Ferrosilicium für die Stahlindustrie ist in den letzten Jahren sehr gestiegen. Beim Transport größerer Ladungen sind jedoch mehrfach Unglücksfälle infolge von Vergiftung oder Explosion eingetreten. Die Vergiftungen rühren von der Entw. von giftigem Phosphor- und Arsenwasserstoff her, für die Explosionen lassen sich eine Reihe von Erklärungsmöglichkeiten angeben. Der Vf. schließt sich der Ansicht an, daß bei der Einw. von W. und CO_2 Eisenoxydcarbonat und selbstentzündliches Silicomethan entsteht. Jedenfalls ist die Ggw. von Feuchtigkeit für eine Explosion notwendig. Bei vollständig trockenem Transport ist also die Gefahr außerordentlich vermindert. (Chem. Trade Journ. **1908**. Nr. 43. S. 63; Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 78—79. 1/2.) SACKUR.

A. Sieverts, *Über die Gefahr der Knallsilberbildung. Knallsilber* kann sich überall bilden, wo Silberoxyd und NH_3, auch in verd. Lsg., zusammenkommen, unter Umständen auch aus ammoniakalischen *Silberlsgg.* Es ist deshalb beim Arbeiten mit diesen Substanzen die größte Vorsicht geboten. Literaturzusammenstellung im Original. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 6—8. 1/1. 1909. [4/12. 1908.] Leipzig. Lab. f. angew. Chem.) HÖHN.

Arthur Carneiro, *Über Indicatoren und Stabilisatoren bei rauchlosen Pulvern.* Verschiedene Pulversorten wurden für sich u. nach Zusatz von 1% *Diphenylamin* dem GUTTMANNschen Test unterworfen, und zwar erst in gewöhnlicher Beschaffenheit, dann nach 72-stdg. Erwärmen auf 38°. Es ergab sich, daß ein Zusatz von 1% Diphenylamin nachteilig auf die Haltbarkeit der Pulver einwirkt; in mäßigem Grad ist dies bei reiner Nitrocellulose der Fall, in erhöhtem Grad bei Nitroglycerinpulvern. Diphenylamin ist also als „Stabilisator" ein Trugmittel, ähnlich wie Alkalicarbonate. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **4**. 29—30. 15/1.) HÖHN.

W. Skinder, *Chemische Untersuchung kupferner archäologischer Gegenstände aus Transkaukasien.* In gefundenen Kuperstücken wurden Cu, S, Fe, Sb u. As nachgewiesen. Eine untersuchte Patina war fast reiner Malachit. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1909**. 75—78. 15/1. [26/11. 1908.] St. Petersburg. Lab. der Akad. der Wissensch.) FRÖHLICH.

W. Skinder, *Synthese des Atakamites.* Vf. untersucht die *Patina* auf alten kaukasischen Bronzegegenständen und weist nach, daß die ganz geringen Mengen von Atakamit, $3CuO \cdot CuCl_2 \cdot 4H_2O$, die er in der Patina fand, auf eine sehr lang-

same B. dieses Materials aus CuO, NaCl, H_2O und Sauerstoff zurückzuführen sind. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1908**. 381—88. 1/3. [6/2.] Petersburg. Lab. d. Akad d. Wissensch.) FRÖHLICH.

Patente.

Kl. 12g. Nr. 205774 vom 9/5. 1907. [16/1. 1909].

Kunheim & Co., Berlin, *Verfahren zur plötzlichen Abkühlung heißer Gase bei endothermischen und anderen Reaktionen von Gasen und Gasgemischen.* Die schnelle Abkühlung der in Frage kommenden Gase, z. B. bei der *Darst. von Stickoxyd* aus Luft, und zwecks Fassung von Zwischenprodd. bei mehrstufigen Gasrkk., z. B. bei der *Darst. von Formaldehyd durch unvollständige Verbrennung von Methan* oder methanhaltigen Gasen, wird nach diesem Verf. dadurch erreicht, daß die Gase durch das dicht an der Flamme vorbeiströmende Kühlmittel, welches sowohl gasförmiger wie flüssiger Natur sein kann, zunächst angesaugt werden, so daß sie den Kühlstrahl umhüllen u. dann mit diesem zusammen eine fächerförmige Ausbreitung erfahren. Es entstehen hierbei zwei dünne Schichten, deren eine vom Kühlmittel und deren andere von den zu kühlenden Gasen gebildet werden. Der Wärmeaustausch zwischen beiden erfolgt um so schneller, je geringer die Dicke der Schichten ist. Als *Kühlmittel* können beispielsweise Verwendung finden: Luft, Wasserdampf oder ein Gemisch von beiden, Luft, in welcher W. oder auch feste Körper, wie Eisenoxyd, zur Erhöhung der Wärmekapazität zerstäubt sind, usw. Die flache Ausbreitung des Kühlmittels kann z. B. dadurch geschehen, daß die Düse, aus der dasselbe austritt, die Gestalt eines *Schlitzbrenners*, z. B. eines *Acetylenbrenners*, besitzt, oder der Kühlstrahl wird gegen eine vorteilhaft von der Rückseite her gekühlte Fläche gerichtet, wobei die Zone, in der die zu kühlenden Gase der betreffenden Rk. (z. B. mittels des elektrischen Lichtbogens) unterworfen werden, sich dicht oberhalb der Stelle, wo der Kühlstrahl auf die Fläche trifft, befindet.

Kl. 12h. Nr. 205464 vom 3/1. 1906. [2/1. 1909].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung elektrischer Starkstromflammenbögen.* Nach diesem Verf. erfolgt die Erzeugung der elektrischen Starkstromflammenbögen bei einem Elektrodenabstand, der das Maß der zur selbständigen B. eines Flammenbogens bei einer gegebenen Spannung erforderlichen Entfernung stark überschreitet, so daß ohne geeignete Vorkehrungen überhaupt kein Flammenbogen entstehen würde. Um nun trotzdem eine regelmäßige B. der Flammenbögen zu erzielen, wird die Flammenbogenstrecke des Arbeitsstromkreises durch die Primärwicklung eines Transformators oder einer anderen geeigneten Vorrichtung von genügendem Übersetzungsverhältnis überbrückt und der Sekundärstromkreis dieser Vorrichtung durch eine besondere Hilfs-, bezw. Sekundärflammenbogenstrecke mit geeigneter Elektrodenform unterbrochen. Die sich nun an den letzteren bildenden Flammenbögen werden zwecks Herbeiführung der Zündung (*Zündungslichtbogen*) der Hauptstromflammenstrecke dieser durch einen starken Gasstrom *zugeblasen;* dabei kann noch in dem Zündungsstromkreis ein regelbarer oder entsprechend abgestimmter Kondensator angeordnet werden, um eine unerwünschte *Phasenverschiebung* des Zündungsstromes gegen den Arbeitsstrom auszugleichen, so daß auf alle Fälle in beiden Stromkreisen *Synchronismus* vorhanden ist.

Kl. 12i. Nr. 205532 vom 26/2. 1907. [5/1. 1909].

Jan Steynis, New-York und **Henri Chaumat**, Paris, *Ozonisator mit ebenen Plattenelektroden und dazwischengeschalteten dielektrischen Platten.* Bei den ohne Unterbrechung schichtartig erfolgenden Entladungen dieser Art von *Ozonisatoren* ist es schwierig, die der gegenseitigen Abstandhaltung der Elektroden dienenden, nichtleitenden Stücke oder Klötzchen so anzuordnen, daß sie außerhalb der Entladungsfelder liegen, ohne die entladungsfreien Räume im Wege der ozonisierenden Luft ungebührlich zu vergrößern. Dies wird nun dadurch erreicht, daß man die Klötzchen gegenüber den oberen und unteren Elektrodenrändern anordnet u. diese in entsprechende Nuten der Klötzchen fassen läßt. Die Klötzchen werden somit zu Trägern der Elektroden, und hierdurch wird zugleich die Möglichkeit gegeben, die Länge der Entladungsfelder zu regeln, indem man die Klötzchen für die Elektroden des einen Zeichens mit entsprechend langen Nuten versieht, so daß man die betreffenden Elektroden in ihnen verschieben kann. Dadurch, daß die Klötzchen als Träger für die Elektroden in der beschriebenen Weise benutzt sind, ist es ferner auch möglich, sie zur Abstandhaltung der dielektrischen Zwischenmittel auszunutzen.

Kl. 12i. Nr. 205538 vom 8/3. 1907. [2/1. 1909].

Julius Alois Reich, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Kaliumsulfidlösung.* Bei der Darst. von Kaliumsulfid aus *Bariumsulfid* und *Kaliumsulfat* wird die Ausbeute durch Kuchen- u. Klumpenbildung das Bariumsulfids stark herabgedrückt; dies wird nach dem neuen Verf. dadurch vermieden, daß man das Bariumsulfid unter Luftabschluß mit der berechneten Menge Kaliumsulfat fein vermahlt und das Gemisch in dünnem Strahl in zweckmäßig sd. W. einträgt, wobei das Sieden mit oder ohne Anwendung von Druck (der reaktionsbeschleunigend wirkt) und unter Aufrechterhaltung des Luftabschlusses bis zum Ende der Rk. fortgesetzt wird.

Kl. 12i. Nr. 205683 vom 10/3. 1908. [9/1. 1909].

Robert Stollé, Heidelberg, *Verfahren zur Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure.* Bei der bekannten Darst. von Stickstoffwasserstoffsäure durch Einw. von salpetriger S. auf Hydrazin ist die Ausbeute nur gering; das neue Verf. erzielt dieses Prod. in guter Ausbeute aus dem jetzt leicht zugänglichen Hydrazinhydrat, bezw. aus Hydrazinsalzen durch Behandlung derselben mit *Salpetrigsäureestern*, wie *Amylnitrit*, *Äthylnitrit* etc., bezw. mit *salpetriger Säure* u. *Alkoholen*, in alkal. Lsg. (*Alkoholate*, *Hydroxyde* etc.) in geeigneten Lösungsmitteln. So erhält man Stickstoffwasserstoffsäure in einer Ausbeute bis zu 80% der theoretischen, wenn man Hydrazinhydrat in alkoh. Lsg. mit Amylnitrit u. Natriumäthylat am Rückflußkühler kocht. Auch genügt es bereits, Hydrazinsulfat mit Kaliumhydroxyd unter Zusatz von etwas W. umzusetzen und diese Lsg. nach Zusatz von etwas A. und von Amylnitrit längere Zeit zu schütteln. Zur Isolierung der entstandenen Stickstoffwasserstoffsäure aus dem Reaktionsprod. wird der A. abdestilliert, überschüssiges Amylnitrit und Amylalkohol mittels Wasserdampf abgeblasen u. hierauf aus der alkal. Lsg. nach Zusatz von Ammoniumsulfat u. Schwefelsäure die Stickstoffwasserstoffsäure abdestilliert. Der Zusatz von *Ammoniumsulfat* erfolgt, um Zersetzung von Stickstoffwasserstoffsäure durch salpetrige S. (welche aus durch Verseifung des Amylnitrits entstandenem Alkalinitrit durch Schwefelsäure freigemacht wird) zu verhindern.

Kl. 12i. Nr. 205912 vom 30/5. 1908. [21/1. 1909].

Antonio Gaillard, Barcelona, Spanien, *Schwefelsäurekammer.* Bei dieser Schwefelsäurekammer, in welche das W. in zerstäubtem Zustande eingeführt wird,

ist unter dem Zerstäuber eine Wanne oder dergleichen angeordnet, um das W., welches bei Verstopfung desselben in Form eines feinen Strahles, der nicht verdampft, ausströmt und die auf den Boden der Kammer befindlichen S. verdünnt, aufzufangen.

Kl. 12o. Nr. 206330 vom 30/6. 1906. [18/2. 1909].

J. Hertkorn, Langschede, *Verfahren zur Herstellung jodhaltiger Produkte aus Aldehyden und Ketonen.* Das Verf. zur Herst. jodhaltiger Prodd. aus Aldehyden und Ketonen ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Kondensationsprodd. von *Aldehyden* mit *Ketonen* oder deren Derivate mit *Jod* oder Jod abgebenden Mitteln behandelt. Der Jodgehalt der Prodd. schwankt swischen 15—46%, je nach der Art und Herstellungsweise des Kondensationsprod. und der Art und Weise der Jodierung. Die Jodaufnahme erreicht in saurer Fl. die unterste und in alkal. die oberste Grenze.

Kl. 12o. Nr. 206386 vom 14/2. 1907. [16/2. 1909].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Camphen.* Das Verf. zur Herst. von Camphen besteht darin, daß man *Pinenchlorhydrat* mit *α-* oder *β-Naphthylamin* in offenen Gefäßen auf 180—200° erhitzt.

Kl. 12o. Nr. 206619 vom 19/3. 1907. [16/2. 1909].

(Für die zugrunde liegende Patentanmeldung ist die Priorität der britischen Anmeldung vom 15/10. 1906 anerkannt.)

Fritz Koch, München, *Verfahren zur Darstellung von Camphen aus Pinenchlorhydrat durch Erhitzen mit einer Base und einem Phenol.* Erhitzt man *Pinenchlorhydrat* mit Phenol u. Kalk am Rückflußkühler, so entsteht chlorfreies *Camphen.* Man wendet das Calciumoxyd zweckmäßig im Überschuß an, um das entstehende W. zu binden; kleine Mengen W. stören die Rk. aber nicht. An Stelle von Calciumoxyd kann auch Barium-, Strontium- oder Magnesiumoxyd, an Stelle von Phenol Naphthol verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 206695 vom 16/6. 1907. [11/2. 1909].

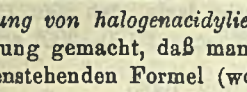
Alexis Shukow, St. Petersburg, *Verfahren zur Oxydation von organischen Verbindungen unter Anwendung der Verbindungen von Salpetersäure mit Aldehyden oder Ketonen als Oxydationsmittel. Aldehyde* und *Ketone* gehen salzartige Verbb. mit *Salpetersäure* ein. Im reinen Zustande wurden von solchen Verbb. z. B. dargestellt: *Zimtaldehydnitrat, Camphernitrat* (F. 18°), *Menthonnitrat, Benzaldehydnitrat* (F. —1°), *Acetophenonnitrat.* Die Darst. erfolgt in der Art, daß die betreffende Sauerstoffverb. in starker Salpetersäure in molekularem Verhältnis gelöst wird unter Anwendung eines kleinen Überschusses der Salpetersäure; die Lsg. wird abgekühlt und der Krystallbrei abgesaugt. Es wurde gefunden, daß die erwähnten Salpetersäureverbb. ausgezeichnete *Oxydationsmittel* sind, und ihre Anwendung als solche insbesondere dadurch technisch wertvoll ist, daß sie die Schwierigkeiten, welche die direkte Oxydation mit Salpetersäure darbietet, beseitigt. Die Oxydation wird in der Weise ausgeführt, daß man die zu oxydierende organische Verb. in dem geschmolzenen Nitrat auflöst und die Lsg. bei gewöhnlicher Temp. oder unter gelindem Erwärmen einige Zeit stehen läßt. In einigen Fällen kann auch zu dieser Lsg. freie Salpetersäure hinzugefügt werden, die sich im Reaktionsgemisch vollkommen löst. Nach erfolgter Rk. wird die M. in bekannter Weise mit W. zersetzt und das Oxydationsprod. von der ausgeschiedenen Salpetersäure durch Waschen befreit. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Anthrachinon* aus *Anthracen* und *Benzaldehydnitrat*, sowie von *Campher* aus *Isoborneol* und *Camphernitrat* oder aus *Borneol* und *Benzaldehydnitrat.*

Kl. 12p. Nr. 206453 vom 26/7. 1907. [2/2. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 4-Imino-5-isonitrosopyrimidinderivaten.* Das Verfahren zur Darst. von *4-Imino-5-isonitrosopyrimidinderivaten* besteht darin, daß man *Harnstoff*, dessen Abkömmlinge oder Substitutionsprodd. dieser Körper bei Ggw. von alkalischen Kondensationsmitteln auf *Isonitrosocyanessigester* einwirken läßt. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *2,6-Dioxy-4-imino-5-isonitrosopyrimidin* aus *Harnstoff* und *Isonitrosocyanessigsäureäthylester* in Ggw. von alkoh. Natriumäthylat, sowie von *1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4-imino-5-isonitrosopyrimidin* aus *Dimethylharnstoff* und *Isonitrosocyanessigsäureäthylester* in Ggw. von Natriumäthylat. *Dicyandiamid* liefert *2-Cyanimino-4-imino-5-isonitroso-6-oxypyrimidin* (rote Nadeln, unl. in W., A., Ä., Bzl.; Alkalien geben in W. wl. Salze). Aus *Guanidin* entsteht *2,4-Diimino-6-oxy-5-isonitrosopyrimidin*, und aus *Acetylmethylharnstoff* erhält man *3-Methyl-2,6-dioxy-4-imino 5-isonitrosopyrimidin.*

Kl. 12p. Nr. 206454 vom 23/2. 1908. [3/2. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von halogenacidylierten o-Diaminopyrimidinderivaten.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß man durch Behandeln der *4,5-Diaminopyrimidinderivate* der nebenstehenden Formel (wobei X Wasserstoff oder Alkyl, Y Sauerstoff, Schwefel, den Imino- oder Cyaniminorest bedeutet) mit halogensubstituierten Carbonsäuren, wie z. B. *Chloressigsäure* oder ihren Derivaten, zu den in 5-Stellung substituierten Halogenacidylderivaten der o-Diaminopyrimidine gelangt. Die Herst. der neuen Prodd. geschieht am besten in der Weise, daß man die Diaminopyrimidine, wie *2,6-Dioxy-4,5-diaminopyrimidin*, *1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin*, *3-Methyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin*, *2-Thio-6-oxy-4,5-diaminopyrimidin*, *2-Imino-6-oxy-4,5-diaminpyrimidin*, *2-Cyanimino-6-oxy-4,5-diaminopyrimidin* oder andere o-Diaminopyrimidine mit den halogensubstituierten Carbonsäuren mit oder ohne Zusatz von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln erhitzt. Die neuen Körper haben sich als wertvolle Zwischenprodd. für die Darst. therapeutisch wichtiger Körper erwiesen. *Chloracetyldiaminodioxypyrimidin* aus *1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin* bildet weiße Krystalle; F. 210°; ll. in h. W., wl. in A. und Ammoniak; reduziert ammoniakal. Silberlsg. — Aus *β-Chlormilchsäure* und *1,3-Dimethyl-2,6-dioxy-4,5-diaminopyrimidin* wird *β-Chlor-α-oxypropionyldiaminopyrimidin* erhalten; F. 215°; ll. in h. W., wl. in A. und Ammoniak; reduziert ammoniakal. Silberlsg. erst in der Wärme.



Kl. 12p. Nr. 206637 vom 3/10. 1907. [6/2. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von 1-Aryl-2,4-dialkyl-3-halogenmethyl-5-pyrazolonen.* Es wurde gefunden, daß man von den *1-Aryl-2,4-dialkyl-3-methyl-5-pyrazolonen* durch Umsetzung mit Halogenen zu Additionsprodd. und aus diesen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff zu Monohalogenderivaten gelangt, in denen das Halogen reaktionsfähig gebunden ist. Bei der Einw. von Brom auf *1-Phenyl-2,3,4-trimethyl-5-pyrazolon* u. Behandlung der Chlf.-Lsg. mit Sodalsg. entsteht *1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-brommethyl-5-pyrazolon*, Blättchen oder Prismen; F. 113°; ll. in Ä., A., Chlf., wl. in Lg.; beim Kochen mit W. entsteht *1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-oxymethyl-5-pyrazolon* (farblose Prismen, F. 170°). Aus *1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-äthyl-5-pyrazolon* erhält man *1-Phenyl-2-methyl-3-brommethyl-4-äthyl-5-pyrazolon*, farblose Krystalle (aus Bzl.), F. 112—113°. Das daraus durch Kochen mit W. gewonnene *1-Phenyl-2-methyl-3-oxymethyl-4-äthyl-5-pyrazolon* krystallisiert aus W. in Nadeln; F. 122—123°. — Das *1-Phenyl-2,4-dimethyl-3-chlormethyl-5-pyrazolon* bildet farblose Krystalle, F. 110—112°.

Kl. 12p. Nr. 206696 vom 29/9. 1907. [8/2. 1909].

F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel, *Verfahren zur Darstellung von cholsaurem Cotarnin.* Das Verf. zur Darst. von cholsaurem *Cotarnin* ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Cotarnin* und *Cholsäure* in annähernd molekularen Mengen bei gewöhnlicher Temp. in einem Lösungsmittel, z. B. W., aufeinander einwirken läßt. Das cholsaure Cotarnin ist ein schwach gelb gefärbtes Pulver, in W. u. A. sll., in Bzl. u. Benzin unl. Das Salz schm. bei 118—120° unter Zers.

Kl. 12p. Nr. 206903 vom 6/2. 1908. [12/2. 1909].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Indoxylcarbonsäure, bezw. Indoxyl.* Das Verf. besteht darin, daß man das aus *o-Aminophenylcyanid* durch Behandeln mit *Chloressigsäure* erhältliche *o-Cyanphenylglycin*, $C_6H_4(CN)NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, (weiße Krystalle, F. 197° nach vorhergegangenem Sintern) mit Ätzkalien erhitzt, und zw. erfolgt die Ringschließung bereits in Ggw. von wss. Alkalien. Aus *Indoxylcarbonsäure*, bezw. *Indoxyl* kann in bekannter Weise *Indigo* gewonnen werden.

Kl. 12q. Nr. 205498 vom 7/4. 1906. [5/1. 1909].

Basler Chemische Fabrik, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Natriumaminverbindungen, gegebenenfalls gemischt mit Kaliumaminverbindungen aus primären oder sekundären aromatischen Aminen.* Das Verf. beruht auf der Beobachung, daß metallisches Natrium, welches nur schwierig auf aromatische Amine einwirkt, dies ebenso leicht wie Natriumamid tut, wenn man zu den zwei Komponenten noch eine dritte, nämlich Ätzalkali, hinzufügt, und zwar verläuft die Rk. etwas leichter bei Ggw. von Ätzkali als bei Ggw. von Ätznatron. Danach besteht das neue Verf. darin, daß man über 200° erhitzte Mischungen von trockenem *Natrium-*, bezw. *Kaliumhydroxyd* u. *metallischem Natrium* auf die betreffenden *Arylamine* einwirken läßt. Die Patentschrift beschreibt die Darst. der Reaktionsprodd. aus *Anilin*, *o-Toluidin* u. *Monomethylanilin;* dieselben bilden braune, krystallinische, sehr reaktionsfähige Massen, aus denen beim Übergießen mit W. die Amine regeneriert werden, u. welche als Ausgangsmaterialien zur Darst. anderer Prodd. dienen sollen.

Kl. 12q. Nr. 205616 vom 7/8. 1907. [7/1. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Oxyarylarsinsäuren.* Diese bisher unbekannten, für medizinische Zwecke wertvollen Verbb. werden erhalten, indem man *Phenole* mit *Arsensäure* erhitzt; so liefert Phenol die *Oxyphenylarsinsäure*, aus Eg. kleine, gelbliche Prismen, F. 173—174° unter Zers., ll. in k. W., A., Aceton und verd. Mineralsäuren, in Ä. und Essigester dagegen schwer. Die Alkalisalze sind ll. in W. und krystallisieren in Nadeln aus verd. A. Die so gewonnene Oxyphenylarsinsäure ist identisch mit derjenigen, die aus p-Aminophenylarsinsäure durch Diazotierung u. Umkochen erhältlich ist (vgl. S. 600), in ihr liegt also die *p-Oxyphenylarsinsäure* vor. — *o-Kresolarsinsäure*, aus Eg. gelbliche Krystalle, sintern bei 150°, F. 172° unter Zers., wl. in k. W., ll. in A. u. Aceton, Alkali u. Mineralsäuren, unl. in Bzl. — *m-Kresolarsinsäure*, sintert bei 160°, F. 183—185° unter Zers.; Löslichkeitsverhältnisse wie vorhergehend. Die Konstitution der o- u. m-Kresolarsinsäure entspricht wahrscheinlich derjenigen des analogen Phenolderivats.

Kl. 12q. Nr. 205617 vom 23/11. 1907. [8/1. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von am Arsen geschwefelten Derivaten der p-Aminophenylarsinsäure.* Diese neuen, am Arsen geschwefelten Derivate der *p-Aminophenylarsinsäure*,

ihrer Homologen und Derivate sowie der diesen entsprechenden *Arsenoxydverbb.* werden erhalten, wenn man wss. oder alkoh. Lsgg. dieser Verbb. bei neutraler, alkalischer oder saurer Rk. mit *Schwefelwasserstoff* behandelt. Es sind weiße oder gelblich gefärbte, teilweise gut krystallisierende Körper, die in Schwefelalkalien und kaustischen Alkalien ll. sind u. aus den alkal. Lsgg. durch SS. gefällt werden. In Soda sind sie swl. und können deshalb auch durch Kohlensäure aus den alkal. Lsgg. ausgeschieden werden, wenn nicht gleichzeitig vorhandene saure Gruppen (—COOH, —SO_3H) die Löslichkeit in Soda bedingen. Beim Erhitzen schmelzen sie meist unzers. Die neuen Substanzen zeigen den entsprechenden Sauerstoffverbb. gegenüber eine erhöhte Toxicität, aber auch eine entsprechend stärkere trypanocide Wirkung. — *p-Aminophenylarsinsulfür*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot AsS$, aus p-Aminophenylarsinsäure und H_2S in salzsaurer Lsg., gelblichweißes Pulver, sintert von etwa 165° an, F. gegen 180°, zl. in Aceton, ll. in Anilin u. Pyridin, wl. in A., unl. in Eg., Bzl., Chlf. und Schwefelkohlenstoff; der durch SS. aus der alkal. Lsg. gefällte Nd. löst sich im Überschuß wieder auf. Aus der Lsg. in verd. HCl fällt konz. S. das *Chlorhydrat*. — *p-Acetaminophenylarsinsesquisulfid*, $(CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot As)_2S_3$, aus *p-Acetaminophenylarsinsäure* (Pat. 191548, vgl. C. 1908. I. 779), aus A. glänzende Nadeln, F. 208°, ll. in Anilin und Pyridin, zl. in A. u. Eg., wl. in Toluol, Chlf. — *Phenylglycinarsendisulfid*, $COOH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot AsS_2$, aus *Phenylglycin-p-arsinsäure* (Pat. 204664, vgl. S. 234), gelblichweißes Pulver, das infolge der Anwesenheit einer Carboxylgruppe in Soda l. ist, sintert von 70° an, zers. sich bei 142°; wl. in organ. Mitteln, mit Ausnahme der basischen. Färbt sich am Licht allmählich gelb. — *Aminophenylarsensulfür*, aus *p-Aminophenylarsenoxyd*, gelblichweißes, krystallinisches Pulver.

Bibliographie.

Groth, P., Chemische Krystallographie. (4 Teile.) Teil II: Anorganische Oxo- u. Sulfosalze. Leipzig 1908. gr. 8. VII und 914 SS. mit 522 Figuren. Leinenband. Mark 32.

Teil I (Elemente; anorganische Verbindungen ohne Salzcharakter; einfache u. komplexe Halogenide, Cyanide u. Azide der Metalle). 1906. 634 SS. mit 389 Fig. Leinenband. Mark 20. — Teil III und IV werden die organischen Verbindungen enthalten.

Guarini, E., Les merveilles de l'Electrochimie, son avenir en Perou. Paris 1908. 8. 152 pg. av. 99 figures. Mark 4.

Gulliver, G. H., Metallic Alloys, their Structure and Constitution. London 1908. 8. 270 pg. with figures. cloth. Mark 6,20.

Hall, A. D., The Soil. Introduction to the scientific study of the growth of Crops. 2. edition, enlarged. London 1908. 8. 328 pg. cloth. Mark 5,50.

Imbert, Précis de Chimie Organique. Paris 1909. 8. av. figures. Mark 12.

Ion. Journal of Electronics, Atomistics, Ionology, Radioactivity and Raumchemistry. Edited by **C. H. Walter** and **F. Soddy**, in consultation with S. Arrhenius, J. H. Van't Hoff and others. London 1908. roy. 8. with figures. — Volume I. Just published: Fascicle 1. Mark 5,20; subscription for the complete volume Mark 31.

Konwiczka, H., Chemische Apparate aus Glas. Anleitung zum Glasblasen, Bearbeitung von Glas etc. Leipzig 1908. 8. 28 SS. mit 9 Figuren. Mark 0,60.

Schluß der Redaktion: den 15. Februar 1909.