

Apparate.

E. Emmet Reid, Ein elektrisch kontrollierter Gasregulator. Der vom Vf. beschriebene Gasregulator (F. 38) besteht aus einem gläsernen U-Rohr *T*, das ein Seitenrohr *V* und eine Erweiterung für einen kleinen Kautschukstopfen *S* besitzt. Durch den Stopfen führt ein Rohr *NO*, dessen Durchmesser 1 mm kleiner ist als der Durchmesser des U-Rohres. Das U-Rohr ist mit Quecksilber *H*, bis zum Niveau *L*, gefüllt, das sich ca. 1 mm unter dem Ende des Rohres *N* befindet. Ein eisernes

Gewicht *W* von ca. 7 mm Durchmesser und 15 bis 20 mm Länge ist frei schwebend an einem Haken *C* aufgehängt, der sich an der Armatur eines Elektromagneten *MM* befindet. Die Armatur wird durch eine Feder gehalten, die an dem Block *B* befestigt ist. Die Länge des Drahtes *C* wird so gewählt, daß das Ende eine vertikale Bewegungsmöglichkeit von 1—2 mm besitzt, und die Feder ist so justiert, daß sie das Gewicht trägt, aber schnell an den Magneten geht. Das eiserne Gewicht *W* muß frei schwebend aufgehängt sein, damit es nur durch seine eigene Schwere auf das Quecksilber einwirkt. Wenn die plötzliche Bewegung der Armatur durch eine starre Verbindung auf das Quecksilber übertragen wird, kann letzteres in das Seitenrohr *V* getrieben werden. Das Gas tritt bei *N* ein und gelangt durch den ringförmigen Raum *E* in das Seitenrohr *V* u. von diesem zum Brenner. Wenn der Elektromagnet in Tätigkeit tritt, verursacht das niedergehende Gewicht *W* eine entsprechende Steigung des Quecksilbers nach *O* zu und schließt das Gas ab. Die feine Öffnung *P* läßt so viel Gas durchgehen, daß eine kleine Flamme brennen bleibt. Da nur ein Spielraum von 1—2 mm für das nur ca. 7 g schwere Gewicht *W* erforderlich ist, ist die vom Elektromagneten zu leistende Arbeit sehr gering. Als Elektromagneten kann man eine gewöhnliche elektrische Klingel benutzen, deren Glocke man entfernt. Die Verbindung *D* hängt man dann an das Ende des Klöppels. Der Widerstand des Magneten wird auf 20 Ohm gebracht. Es genügt dann ein gewöhnliches Trockenelement als Stromquelle.

Der App. kann durch irgend einen käuflichen elektrischen Regulator kontrolliert werden, bei dem bei bestimmter Temp. Kontakt, beim Rückgang der Temp. Unterbrechung eintritt. Da diese Regulatoren sehr empfindlich sein können, kann die Temp. mit jedem gewünschten Grad der Genauigkeit reguliert werden. Die Vorzüge dieses Regulators bestehen darin, daß er leicht aus Materialien hergestellt

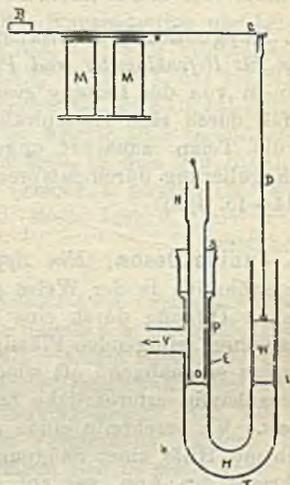


Fig. 38.

werden kann, die in jedem chemischen Laboratorium vorhanden sind, und daß infolge der vorhandenen großen Gasdurchgangsöffnung das Quecksilber nicht so häufig gereinigt zu werden braucht, wie bei anderen Gasregulatoren.

Vf. beschreibt dann noch einen zweiten nach demselben Prinzip konstruierten Gasregulator, der ganz aus einem kompakten Stück Eisen besteht, so daß er unzerbrechlich ist und bei seiner Anwendung jede Feuergefahr ausgeschlossen ist. (Amer. Chem. Journ. 41. 148—52. Febr. [5/1.] Baltimore, Md. JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

I. Traube, *Bemerkungen zu der Tropfglasfrage*. Gelegentlich der Internationalen Konferenz in Brüssel wurde von den betreffenden Regierungen das Übereinkommen getroffen, einen Normaltropfzähler einzuführen, bei welchem der äußere Durchmesser der Abflußröhre genau 3 mm groß sein soll, so daß der Tropfenzähler bei 15° 20 Tropfen dest. W. im Gewicht von 1 g liefert. Der Vf. macht seine Bedenken geltend gegen die allgemeine Vorschrift einer 3 mm-Abtropffläche, da die Tropfen sich häufig auch am seitlichen Rande der Röhre oder Pipette in die Höhe ziehen, und so das Gewicht größer wird als 1 g. Die Abtropffläche muß wesentlich kleiner sein als 3 mm. Man sollte nur Normaltropfgläser, bezw. *Pipetten* mit 20 Wassertropfen = 1 g vorschreiben, die Größe der Abtropffläche zu bestimmen aber den Herstellern überlassen. (Pharmaz. Ztg. 54. 203. 10/3.)

BLOCH.

v. Heygendorff, *Heizvorrichtung zur schnellen Erreichung konstanter Temperaturen für Refraktometer und Polarisationsapparate*. Das zu erwärmende W. fließt aus einem von der Leitung gespeisten und mit Niveaubaufrohr versehenen Vorratsgefäß durch eine Heizspirale, die mittels Bunsenbrenner erwärmt wird. Man stellt die Temp. zunächst ungefähr mit der Flamme ein und besorgt dann die feine Regulierung durch entsprechende Verschiebung des Niveaurohres. (Chem.-Ztg. 33. 244—45. 4/3.)

HÖHN.

L. Junius Desha, *Ein Apparat zur Reinigung von Quecksilber*. Quecksilber wird gewöhnlich in der Weise gereinigt, daß man das Metall aus einem Trichter mit feiner Öffnung durch eine 1—1½ m lange Säule von verdünnter HNO₃ oder einer anderen reinigenden Flüssigkeit fließen läßt. Dieses Verfahren ist sehr wirksam, wenn es genügend oft wiederholt wird, wird aber meist zu früh unterbrochen, weil das häufig erforderliche Zurückgießen des Hg viel Zeit und Aufmerksamkeit erfordert. Vf. beschreibt einen App., der es gestattet, das Umfüllen des Hg automatisch mit Hilfe einer Saugpumpe zu bewirken. Betreffs der Einzelheiten in der Ausführung des App. sei auf das Original und dessen Abbildungen verwiesen. (Amer. Chem. Journ. 41. 152—55. Febr. 1909. [24/12. 1908.] JOHNS HOPKINS Univ.)

ALEXANDER.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Rud. Kout, *Slavische Benennungen der chemischen Stoffe*. Der persische Name des *Salmiaks* „nuschadir“ (vgl. v. LIPPMANN, S. 824) existiert auch im heutigen Südslavischen. Im Serbischen heißt Salmiak z. B. nišador (š = sch). — Für die Geschichte der Chemie haben auch Bezeichnungen der slavischen Sprachen eine gewisse Bedeutung; z. B. sind stipsa (Alaun), kositer (Zinn), tutija (Zink) verstümmelte altgriechische Namen. Kupfer heißt serbisch mjed (med), Messing žuta mjed (gelbes Kupfer), Bronze crvena mjed (rotes Kupfer). Man hielt also im Altertum diese 3 Körper für das gleiche Metall und bezeichnete sie mit einem Worte. Das Wort ruda bedeutet Metall und Erz, hängt wohl mit rut, rot, zusammen; es ist fraglich, ob man den Namen auf das rote Metall Kupfer oder das rote Erz Hämatit zurück-

zuführen hat, und interessant für den Streit, ob den Menschen zuerst das Kupfer oder das Eisen bekannt war. — Als *Galitzenstein* (auch *Calitzenstein*) bezeichnete man früher den weißen Vitriol (Zinkvitriol), manchmal auch den grünen Vitriol (Eisenvitriol). Der Name dürfte mit dem böhmischen *skalice* (Vitriol) u. dem serbokroatischen *galica* (Vitriol) zusammenhängen. *Skalice* bedeutet Steinchen (skála Fels, Stein). (Chem.-Ztg. 33. 297. 18/3.) BLOCH.

Joh. Georg Leonh. Stern, *Eine neue Form des Platinwiderstandsthermometers und Molargewichtsbestimmungen in verdünnten Kaliumnitratschmelzen*. Der Vorteil des hier eingehend beschriebenen Pt-Widerstandsthermometers ist darin zu suchen, daß die Fläche, die der Widerstandsdraht der Umgebung bieten kann, möglichst weitgehend ausgenutzt ist. Es wurde dadurch die Messung kleiner Temperaturdifferenzen bei ca. 300° ermöglicht. Für den F. des reinen *Kaliumnitrats*, 334,5°, wurden bis auf 0,04° konstante Werte erhalten. Mittels des Thermometers wurde die Gefrierpunktserniedrigung gemessen, die eine Schmelze von *Kaliumnitrat* durch einen Zusatz von *Natriumnitrat*, *Natriumchlorid*, *Natriumsulfat*, *Kaliumnitrit*, *Kaliumchlorid*, *Kaliumsulfat*, *Bariumchlorid*, *Bariumnitrat*, *Strontiumchlorid*, *Strontiumnitrat* u. *Silbernitrat* erfährt. Von den schwächsten Konzentrationen, gerechnet in g-Mol. pro 1 kg KNO_3 , bis zu 0,4-n., findet sich in dieser Reihe eine Änderung der Konstanten, u. zwar eine Abnahme mit steigender Konzentration nur bei KCl und NaCl . Die erhaltenen Konstanten betragen: KNO_3 7,5; KCl 14; NaNO_3 15; AgNO_3 18,5; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 20; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 20; SrCl_2 43; BaCl_2 43; K_2SO_4 52; Na_2SO_4 56. Die gefundenen Werte scheinen bei KNO_3 auf ein doppeltes, bei KCl auf normales Molargewicht zu deuten. Die Na-, Ag-, Ba- und Sr-Nitrate sind vermutlich nur schwach gespalten, NaCl scheint in zwei, BaCl_2 und SrCl_2 in drei und K_2SO_4 und Na_2SO_4 in abnorm viele Teile gespalten zu sein. (Ztschr. f. physik. Chem. 65. 667 bis 694. 16/3. 1909. [14/12. 1908.] Leipzig. Physikal.-chem. Inst. d. Univ. u. Freiburg i. Br.) LEIMBACH.

Harry C. Jones, *Der gegenwärtige Stand der Solvattheorie*. Zusammenfassung einer vor 10 Jahren begonnenen u. in einzelnen Teilen bereits a. a. O. veröffentlichten Arbeit, deren Ausgangspunkt eine von JONES u. OTA (Amer. Chem. Journ. 22. 5; C. 99. II. 353) gemachte Beobachtung war, daß die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von W., wie sie in konz. Lsgg. gewisser Elektrolyte hervorgebracht wird, von einer gewissen Konzentration an wächst, nicht nur mit der Verdünnung, sondern ebenso auch mit der Konzentration. JONES u. CHAMBERS haben sich in erster Linie dann mit den Chloriden und Bromiden von Calcium, Strontium, Barium, Magnesium und Cadmium beschäftigt, u. JONES erklärt die beobachteten Gefrierpunkterscheinungen, das Auftreten eines Minimums der Leitfähigkeit in wss. Lsg. außer bei den Cd-Salzen, mit folgender Theorie: In konz. Lsgg. nehmen diese Chloride und Bromide einen Teil des W. weg und bilden komplexe Verb. mit ihm. Die wahrscheinlich sehr unbeständigen Verb. aber, welche so aus einem Salz-molekül u. einer großen Zahl von Wassermolekeln entstanden sind, wirken wie Einheiten oder wie geschlossene Moleküle auf die Gefrierpunktserniedrigung des zurückbleibenden W., die Gesamtmenge des W., das jetzt noch als Lösungsmittel wirkt, ist vermindert um die Wassermenge, welche von den Salzen beansprucht worden ist. Die Gefrierpunktserniedrigung ist infolgedessen abnorm groß.

Das Gesamtergebnis der bisherigen Unters. wird heute wie folgt wiedergegeben: Die Beziehung zwischen Krystallisationswasser u. Erniedrigung des Gefrierpunkts wird betrachtet als ein strenger Beweis für die Existenz komplexer Hydrate in wss. Lsgg. Die Tatsache, daß das Minimum in der Kp.-Kurve für eine bestimmte Substanz bei einer größeren Konzentration auftritt als das Minimum in der Gefrier-

punktskurve, ist von der Solvattheorie vorausgesagt worden. Die Beziehung zwischen Krystallisationswasser und Krystallisationstemp. — je niedriger die Temp., um so größer die Menge W. — steht ganz in Übereinstimmung mit dem, was die Theorie erwarten ließ. Die Beziehung zwischen der Hydratisierungskraft der Ionen u. den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit ist ein starkes Argument für die Solvattheorie. Die Ionen mit der größten Hydratisierungskraft haben die größten Temperaturkoeffizienten, und die verdünnteren Lsgg. mit mehr komplexen Ionen haben größere Temperaturkoeffizienten als die konzentrierteren Lsgg. Der Beweis für die Existenz von Solvaten, d. h. von Verbb. des Moleküls des gel. Stoffes mit Molekülen des Lösungsmittels, in nicht wss. Mitteln ist ebenso geführt wie für die Existenz von Hydraten in wss. Lsgg. Die Existenz eines ausgesprochenen Leitfähigkeitsmaximums in gewissen gemischten Lösungsmitteln zeigt, daß die Ionen von einer Atmosphäre des Lösungsmittels umgeben sind, deren Umfang sich mit der Zus. der Mischung ändert. Die Tatsache, daß die Dissoziation nach der Gefrierpunktmethode größer ist als mittels der Leitfähigkeit bestimmt, war von der Solvattheorie vorausgesagt worden, bevor noch eine einzige vergleichende Messung gemacht worden war. Ebenso war gezeigt worden, daß die kleineren Ionen die größere Hydratisierungskraft haben. Die dehydratisierende Wrkg. eines Salzes mit Hydratisierungskraft auf ein anderes ebensolches war von der Hydrattheorie vorausgesagt worden und steht in Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz.

Der Beweis für die Solvattheorie, wie er vom Studium der Absorptionsspektren wss. Lsgg. hergenommen wird, ist ganz besonders bindend. Die Absorptionsbanden erweitern sich mit der Konzentration, weil das Hydrat einfacher wird und die „Absorbers“ freier schwingen können. Sie erweitern sich aber ebenso u. aus demselben Grund beim Hinzufügen eines dehydratisierenden Mittels. Die Absorptionsspektren in nichtwss. Lsgg., zu denen mehr und mehr W. gegeben wird, liefern einen gleich strengen Beweis für die Existenz von Hydraten. Mit dem Zusatz von W. werden die Absorptionsbanden enger, weil die Hydrate um die Absorbers herum immer komplexer werden. (Amer. Chem. Journ. 41. 19—57. Jan. 1909. [Okt. 1908.] JOHNS HOPKINS Univ. Physical-Chem. Lab.) LEIMBACH.

Cam. Gillet, *Die wässerigen Lösungen*. Es werden die physikalisch-chemischen Eigenschaften wss. Lsgg. geschildert und die Vorstellungen besprochen, welche man sich über Vorgänge in Lösung und über die Beziehungen zwischen Lösungsmittel und gel. Substanz auf Grund neuerer physikalisch-chemischer Arbeiten gebildet hat. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 119—29. März. Verviers.) HENLE.

J. Timmermans, *Untersuchungen über die Theorie konzentrierter Lösungen*. Wenn Gemische zweier Fl. bei einer bestimmten Zus. Anomalien zeigen, wenn beispielsweise die Kurve, welche die Abhängigkeit irgendeiner Eigenschaft der Mischung von der Konzentration veranschaulicht, ein Maximum oder ein Minimum aufweist, so beruht das nicht auf einer chemischen Rk., welche die Komponenten etwa dort miteinander eingehen, sondern derartige Erscheinungen sind nur scheinbar Anomalien, und sie finden ihre Erklärung, wenn man auf die Lsgg. die VAN DER WAALSschen Anschauungen anwendet. Die wechselseitige Löslichkeit zweier Fl. ändert sich mit dem äußeren Druck, und zwar allgemein in der Weise, daß er mit wachsendem Druck die Mischbarkeit zunimmt. Durch Variierung des äußeren Druckes kann man ein Gemisch in jedes beliebige Stadium der Mischbarkeit überführen; man erhält zunächst Fl., die ineinander wl. sind, alsdann Gemische mit kritischem Lösungspunkt, schließlich Fl., die sich in allen Verhältnissen miteinander mischen: vollkommene konz. Lsgg. Zwischen den verschiedenen Typen d. Mischungen, die ohne chemische Rk. gewonnen werden können, besteht dem-

nach eine vollkommene Kontinuität. — Die Aussalzung eines Flüssigkeitsgemisches beruht darauf, daß dasselbe sich nahe seinem „kritischen Enddruck“ befindet, d. h. nahe dem Druck, bei welchem eben noch vollständige Mischbarkeit stattfand. Durch Zusatz eines dritten Körpers wird dieser kritische Enddruck über den Atmosphärendruck erhöht, und bei dem herrschenden Atmosphärendruck muß Ausfällung eintreten. — Durch das Studium der Löslichkeit in homologen Reihen wird man vermutlich mit Hilfe von Analogieschlüssen Aufschlüsse über den Einfluß des Druckes auf die Mischbarkeit eines einzelnen Gliedes der Reihe gewinnen. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 129—48. März. Brüssel.) HENLE.

W. Nernst, *Über die trocknende Kraft der galvanischen Endosmose*. Die wasserentziehende Kraft einer endosmotisch getrockneten Tonplatte ist gering. Verss., die trocknende Wrkg. der Endosmose zu bestimmen, liegen noch nicht vor. Ist der Dampfdruck des W. auf den beiden Seiten π u. π_0 , und führt der Strom 1 pro Sekunde ν Molekeln W. mit sich fort, so ist die Trocknungsarbeit:

$$A = \nu R T \ln \frac{\pi_0}{\pi}.$$

O. Brill hat den *Dampfdruck des Wassers* zu messen versucht. (Tonrohr mit feuchter Luft, das innen die aus Pb-Draht bestehende positive Elektrode enthält, während um die feuchte Außenseite ein Pb-Draht als negative Elektrode gelegt wird; Best. des Wassergehaltes der Luft vor u. bei Stromdurchgang. Bei anderen Verss. Tonteller auf Bleigitter (—) mit aufgeschliffener Glasplatte bedeckt, unter der sich ein Ag-Drahtnetz (+) befindet.) In keinem Falle kann bei Anlegung von 50—60 Volt ein Effekt quantitativ nachgewiesen werden.

Die Trocknungsarbeit läßt sich aus der vielfach gemessenen endosmotischen Steighöhe ableiten. Bei Zimmertemp. müßte sie 1,32 Atmosphären betragen, damit π um 1% gegen π_0 verkleinert wird. Die in der Literatur angegebenen Zahlen sind aber durchweg geringer. Speziell zur Trocknung von Pflanzenzellen (osmotischer Druck 4—6 Atm.) kann der Effekt nicht ausreichen. Der Nutzeffekt der „endosmotischen Trocknung“ ist sehr gering. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 112—17. 15/3. [19/2.*] Berlin. Inst. f. phys. Chem. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

S. Levites, *Studien über organische Kolloide*. Es werden die wichtigsten Eigenschaften der organischen Kolloide besprochen, und zwar werden behandelt die Systematik der Kolloide, die Beziehungen zwischen kolloidem Zustand und Mol.-Gew., die Ausfällung der Kolloide und die Koagulation der organischen Kolloide. — Ferner wird über einige neue Verss. berichtet. Wird ein Lösungsmittel, in welchem ein Kolloid sonst unl. ist, mit W. vermischt, so kann es vorkommen, daß das Kolloid in diesem Gemisch l. ist, zuweilen besser als in reinem W. *Glutin*, welches sich in W. nur in der Wärme löst, in Pyridin aber unl. ist, löst sich in 50%ig. Pyridin leicht auf, in 80%ig. Pyridin ist es wieder unl. Ähnlich verhält sich *Glutin* gegenüber Piperidin und gegenüber A. u. Aceton; in wss. A. und in wss. Aceton ist es l. Die Löslichkeit nimmt in allen Fällen mit zunehmendem Pyridin-, Alkohol- oder Acetongehalt zunächst zu, erreicht ein Maximum und nimmt bei weitersteigendem Gehalt an Pyridin, A. oder Aceton wieder ab. — Mit *Eialbumin* und *Blutglobulin* angestellte Verss., betreffend den Einfluß von Salzen auf die Koagulationstemp., ergaben eine stetige Zunahme der Koagulationstemp. mit zunehmender Salzkonzentration; bestimmte Gesetzmäßigkeiten ließen sich nicht feststellen. Es wurde der Einfluß von NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂, NaBr, KBr, CaBr₂, NaJ, KJ, NaNO₃, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Na₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, MgSO₄, KCNS, Ba(CNS)₂ auf die Koagulationstemp. der genannten Eiweißkörper untersucht, wobei

$\frac{1}{16}$ -, $\frac{1}{8}$ -, $\frac{1}{4}$ -, $\frac{1}{2}$ -, $\frac{3}{4}$ -, 1-, $1\frac{1}{2}$ -, 2-, $2\frac{1}{2}$ - und 3%ig. Salzlagg. verwandt wurden, während die Eiweißkonzentration 0,5—1% betrug. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 145—53. Oktober 1908. St. Petersburg. Inst. f. exper. Medizin. HENLE.)

Duclaux, *Ausdehnung des Löslichkeitsbegriffes auf Kolloide*. Um zu einer quantitativen Messung der Löslichkeit von Kolloiden zu kommen, bringt Vf. die kolloidale Lsg. in ein Gefäß, dessen Wandungen nur für das Lösungsmittel durchlässig sind. Unter einem den osmotischen Druck übertreffenden Druck filtriert das Lösungsmittel, die Konzentration steigt, bis das Kolloid sich fest abscheidet. Die Grenzkonzentration, die dem maximalen osmotischen Druck entspricht, kann die Löslichkeit des Kolloids genannt werden. Sie beträgt etwa 4% für *Gelatine*, mehr als 60% für verschiedene *Eisenoxyde* u. *Wolframsäure*. Der osmotische Maximaldruck ist für kolloidales Pt geringer als 2 cm W., für *Eisenhydrat* höher als 20 m W. Bei den Koagulationspunkten ist er nahezu Null. Vf. erörtert die Bedeutung seiner Methode für die Fragen der Stabilität, die Veränderung der Kolloide, ihre Trennung und ihre Klassifikation. Die später zu beschreibenden Verss. sind mit J. H. RUSSENBERGER ausgeführt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 295—97. [1/2.*]) LÖB.

P. Rohland, *Über das Verhalten von suspendierten Stoffen im Krystalloid- und Kolloidzustand*. (Vgl. S. 227, 343 u. 797.) Suspensionen krystalloider Stoffe (CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4) halten sich nur kurze Zeit schwebend; ihre Sedimentation wird durch Elektrolytzusatz nicht beschleunigt. Dagegen werden *Suspensionen von Ultramarin* durch NaOH , NH_4OH , NaCl , CaCl_2 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaNO_3 , von *Ton* durch Zusätze, die OH^- -Ionen (NaOH , KOH , Na_2CO_3 , Na_2SiO_3) enthalten, von *Talk* durch NaOH , CaCl_2 , Na_2HPO_4 , AlCl_3 , FeCl_3 , von *Kalifeldspat* durch CaCl_2 rasch sedimentiert. Nach Vf. sind die schwebenden Teilchen dieser kolloid veranlagten Stoffe von einer kolloidalen Hülle umgeben, welche als Ursache des Schwebens anzusehen ist; bestimmte Elektrolyte haben die Fähigkeit, diese Hülle zu zerstören (vielleicht infolge elektrostatischer Vorgänge oder Wasserentziehung), worauf Sedimentierung erfolgen muß. (Physik.-chem. Zentralblatt 6. 1 Seite. [1908.]; Sep. vom Vf. 18/3. 1909. Stuttgart. Inst. f. Elektrochem. und techn. Chem. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

René Marcellin, *Beobachtungen über die spontane Krystallisation*. Erniedrigt man die Temp. einer überschmolzenen Fl. genügend, so bildet sich spontan an verschiedenen Stellen der Fl. eine gewisse Anzahl von Krystallisationszentren. Eine große Anzahl von Verss. mit Bleiacetat ergab, daß unter sonst gleichen Bedingungen die Fähigkeit zur spontanen Krystallisation mit der Gesamtzeit abnimmt, während welcher die M. im fl. Zustande erhalten wird, daß sie aber unabhängig ist von der Anzahl der Krystallisationen, welche diese Gesamtschmelzzeit in Bruchteile zerlegt, u. daß sie unter sonst gleichen Bedingungen abnimmt, wenn die Temp., auf welcher die Fl. gehalten wird, steigt. Diese Erscheinungen lassen sich gut durch eine Hypothese erklären, wonach die Krystallisationskeime durch Staub gebildet werden, welcher sich während der Verflüssigung koaguliert oder löst. Die Natur der eingeführten festen Verunreinigung hat einen großen Einfluß; die fein pulverisierte Materie ist viel wirksamer, als die feste M. Der feine Staub ruft eine wirkliche physikalische Katalyse hervor, deren Mechanismus wahrscheinlich in der Theorie der Capillarität ihre Erklärung findet. Staub ohne Oberflächenspannung, wie z. B. Gummi Gutti, ist ohne Wrkg. auf eine KNO_3 -Lsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 631—33. [8/3.*]) DÜSTERBEHN.

J. N. Brönsted, *Die elektromotorische Kraft der Knallgaskette. Berichtigung.* In seiner Arbeit S. 709 hat Vf. die Oxydationswärme des HgO mit konstanter H_2 -Konzentration statt mit konstantem H_2 -Druck berechnet u. 22 290 statt 21 710 Cal. gefunden. Unter Berücksichtigung dieses Fehlers berechnet sich jetzt $\pi_{17} = 1,234$ statt 1,238. Das Endresultat aber bleibt: $\pi = 1,231 \pm 0,003$. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 744. 16/3. [13/1.])
LEIMBACH.

John Trowbridge, *Der Dopplereffekt in positiven Strahlen.* Während der *Dopplereffekt* für die *positiven Strahlen* hinter der Kathode, die *Kanalstrahlen*, nachgewiesen und bestimmt worden ist, war dies bisher für die von der Kathode zur Anode gerichteten positiven Strahlen nicht geschehen. Der Vf. findet, daß auch *zwischen Kathode und Anode der Dopplereffekt beobachtet werden kann.* Er wurde an der *Wasserstofflinie* 4861,5 studiert; die Änderung der Brechbarkeit wurde durch Vergleich mit dem gleichzeitig photographierten Sonnenspektrum festgestellt. Der Abstand zwischen dem zu beiden Seiten der H-Linie beobachteten Dopplereffekt betrug ca. 3 Angströmeinheiten. Dabei variierte die Potentialdifferenz zwischen Anode und Kathode von 6000—10 000 Volt, die Stromstärke von 10—5 Milliampère. Die Erscheinungen bei der Entladung an der Kathode werden eingehend beschrieben, unter anderen auch die *Okkludierung von Gas* durch die Al-Kathode. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 27. 245—49. März. Cambridge. Mass. HARVARD Univ. JEFFERSON Phys. Lab.)
BUGGE.

O. v. Baeyer, *Eine Methode zur Vermehrung der Helligkeit und Schärfe der Interferenzstreifen an planparallelen Platten.* Bei streifendem Eintritt des Lichtes in die planparallele Platte erhält man auf beiden Seiten Interferenzstreifen; bringt man auf die eine Seite ein Medium, das optisch etwas dichter ist als Luft, so kann man Totalreflexion erreichen, so daß die Helligkeit u. die Schärfe der Interferenzstreifen erheblich wächst. Der Vf. deckt die Platte auf einen Trog, der mit Dämpfen organischer Fl. [z. B. Ä.] gefüllt wird; als Versuchslinie dient $546 \mu\mu$ (Hg). Schon bei 2 Min. Expositionszeit können in dem scharfen Interferenzbild auf der „Ätherseite“ 6 von den 8 Trabanten wahrgenommen werden. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 118—22. 15/3. [5/2.*] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

H. Lehmann, *Über einen neuen Projektionsschirm mit metallischer Oberfläche für farbige und lichtschwache Bilder.* Die photographische Platte verhält sich gegenüber der Wrkg. der Farben und besonders den Helligkeiten ähnlich wie die Netzhaut. Die Wrkgg. sind den Werten nicht einfach proportional. Die Kunst des Photographen muß diese Abweichungen auf ein Minimum reduzieren. — Bei den LUMIÈRESchen Autochromplatten gelangt infolge der hohen Absorption nur etwa $\frac{1}{10}$ des auffallenden Lichtes ins Auge, wodurch die Helligkeitsstufen stark verschoben werden. Bei der Projektion müßte man daher die Stärke der Lichtquelle sehr stark erhöhen oder wenig vergrößern, um eine Helligkeit zu erzielen, bei der das FECHNERSche Gesetz gilt.

Ein dritter Weg zum Ziel ist die Erhöhung der Reflexionskraft des Projektionsschirmes, durch Zuhilfenahme von diffuser metallischer Reflexion. Am besten eignet sich *Aluminiumpulver*, das auf das fast eingetrocknete Bindemittel aufgestreut wird; dabei ist der Grund rau zu wählen. Der Vf. stellt ausführliche photometrische Unterss. verschiedener Arten von *Projektionsschirmen* an. Der „geriefelte Aluminiumschirm“ von C. ZEISS-Jena besitzt innerhalb eines größeren Winkels eine ziemlich konstante und große Helligkeit. Der glatte Aluminiumschirm eignet sich für lichtschwache Mikroprojektion u. für lichtschwache physikalische Erscheinungen (namentlich *Projektion von Spektren*). Der Schirm muß so angebracht werden, daß

er sich etwas drehen läßt, da der Streuwinkel gering ist. Der geriefelte Schirm ist für episkopische Projektion und namentlich die Projektion von Farbenphotographien geeignet. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 123—36. 15/3. 1909. [22/9.* 1908.] Köln. Naturforsch.-Vers.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ferd. Henrich, *Neue Forschungen auf dem Gebiete der Radioaktivität*. Zusammenfassung der Resultate neuerer Arbeiten. Besondere Berücksichtigung finden die Unterss. über die *Radioaktivität natürlicher Wässer*. — Bei der Besprechung der Arbeitsmethoden betont der Vf. die Notwendigkeit, die erhaltenen Resultate in absolutem Maße zu geben, um Vergleiche zu ermöglichen. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 385—91. 26/2. [19/1.]) BUGGE.

Emil Bose, *Über das sogenannte Asymmetrieprodukt I*. (Kurzes Referat nach Physikal. Ztschr., s. S. 423.) Die Formel, die GUYE für das molekulare Drehungsvermögen aufgestellt hat, erhält die Gestalt:

$$D_m = f \frac{(c_1 - c_2)(c_1 - c_3)(c_1 - c_4)(c_2 - c_3)(c_2 - c_4)(c_3 - c_4)}{(c_1 + c_2 + c_3 + c_4)^3},$$

oder: $D_m = (c_1 - c_2)(c_1 - c_3)(c_1 - c_4)(c_2 - c_3)(c_2 - c_4)(c_3 - c_4),$

wenn man über die Bedeutung der 4 Gruppenkonstanten c_1, c_2, c_3 u. c_4 des asymmetrischen C-Atomes keinerlei Voraussetzungen macht. Der Vorteil dieser Formel gegenüber der alten GUYE'schen, welche das *molekulare Drehungsvermögen* als eine Funktion der M. der 4 Gruppen auffaßt, liegt darin, daß in dem neuen Ausdruck für D_m jeder Verb. eine individuelle Temperaturabhängigkeit und ein individueller Dispersionsverlauf zukommt. Die Prüfung des so erweiterten Asymmetrieprod. könnte durch die Ermittlung der Konstantenwerte für eine bestimmte Temp. und Wellenlänge (etwa 20° und Na-Licht) erfolgen. Leichter erscheint folgender Weg:

$\left. \begin{array}{l} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \end{array} \right\} \text{C}$
 Man sucht eine Verb. (s. nebensteh. Formel), für die D_m bei einer bestimmten Temp. und einer bestimmten Lichtart gleich Null ist. Null kann D_m aber nur werden, wenn eine der 6 Differenzen $c_1 - c_1, c_1 - c_2$ etc. gleich Null wird. Diese findet man, wenn man in der

gewählten Verb. je eine der Gruppen R_1, R_2, R_3, R_4 durch R_5 versetzt und nun konstatiert, für welche Verb. D_m ebenfalls gleich Null wird. Ist das für keine Verb. der Fall, so ist die Lehre vom Asymmetrieprodukt auch in ihrer erweiterten Form zu verwerfen. Beispiel: Nach Verss. von FRANKLAND u. WHARTON (Journ. Chem. Soc. London 75. 339) wird das Drehungsvermögen des p-Toluyläpfelsäurediäthylesters für Na-Licht bei ca. 17—18° gleich Null. Da nun p-Toluyläpfelsäuredimethylester sowohl als auch Benzoyläpfelsäurediäthylester bei ca. 17—18° für Na-Licht unzweifelhaft aktiv sind, so müßte der p-Toluy-(brom- oder -phenyl)-äpfelsäurediäthylester inaktiv sein, wenn die erweiterte GUYE'sche Theorie zurecht bestehen soll. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 695—701. 16/3. 1909. [30/10. 1908.])

LEIMBACH.

Emil Bose und Fr. A. Willers, *Über das sogenannte Asymmetrieprodukt II*. An 42 organischen Verbb. mit 17 verschiedenen Radikalen wird gezeigt, daß das GUYE'sche Massenasymmetrieprod. als Ausdruck des molekularen Drehvermögens sich als völlig unbrauchbar erweist, wenn man es mit den experimentell ermittelten

Prodd. $M \cdot [\alpha]$ und $\frac{\alpha}{l} \sqrt{\frac{M}{d}}$ zusammenstellt. Bessere Übereinstimmung aber wird

mit dem erweiterten Asymmetrieprod. (s. voransteh. Ref.) erzielt, wobei die 17 Konstanten c_1 bis c_{17} sich zwar nicht streng algebraisch, wohl aber unter Zuhilfenahme des Rechenschiebers mit hinreichender Genauigkeit berechnen lassen. Die be-

rechneten Konstanten sind für die Darst. von $M \cdot [\alpha]$, entsprechend der Formel mit Nenner (l. c.), bezw. für die Darst. von $\frac{\alpha}{l} \sqrt[3]{\frac{M}{d}}$ entsprechend der Formel ohne Nenner (l. c.) für das Radikal: $-\text{H}$ 12, bezw. 6; $-\text{CH}_3$ 0,0; $-\text{C}_2\text{H}_5$ 0,053, 0,055; $-\text{COOCH}_3$ 9,5, 4,5; $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ 9,34, 4,32; $-\text{COOC}_3\text{H}_7$ 9,21, 4,175; $-\text{COOC}_4\text{H}_9$ 9,13, 4,11; $-\text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3$ 22,2, 10,4; $-\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ 23, 10,5; $-\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_3\text{H}_7$ 24, 10,75; $-\text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_4\text{H}_9$ 24,2, 10,55; $-\text{Cl}$ 9,4; $-\text{Br}$ 8,75, 3,8; $-\text{OH}$ 11,81, 6,145; $-\text{CH}_2\text{OH}$ 20,35, 10,3; $-\text{OCH}_3$ 12,7, 3,7; $-\text{OC}_2\text{H}_5$ 12,8, 3,7. Die Konstanten ließen sich noch erheblich verbessern, doch wurde in Anbetracht des wenig genauen Beobachtungsmaterials davon abgesehen. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 702 bis 726. 16/3. 1909. [26/11. 1908.] Danzig-Langfuhr.) LEIMBACH.

A. Bakowski, *Beitrag zur Berechnung der spezifischen Wärmen von Lösungen*. Mit Hilfe des Äquivalentleitvermögens wird zur Berechnung der spezifischen Wärme von wss. Salzlsgg. folgende Gleichung aufgestellt:

$$c = \frac{C(\Lambda - \Lambda') + \delta + nMc_w}{N + nM}$$

Darin bedeutet Λ das Äquivalentleitvermögen, δ die Differenz zwischen dem Wasserwert der Lsg. und dem des in Lsg. vorhandenen W., n ist die Anzahl Wassermoleküle auf 1 Mol. Substanz, N , bezw. M ist das Mol.-Gew. des Salzes, bezw. des W. und c_w die spez. Wärme des W. Diese Gleichung zeigt mindestens dieselbe Übereinstimmung mit den Versuchsergebnissen wie eine von MATHIAS (C. r. d. l'Acad. des sciences 107. 524; Journ. de Phys. 8. 204) empirisch aufgestellte Formel. Widersprüche, die sich für den experimentell bestimmten u. aus der Gleichung $nN[(1-a)c_1 + ac_2] = \delta$ berechneten δ -Werte ergaben, wurde durch die Annahme von Hydratbildung beseitigt. Die Gestalt der Gleichung für c bleibt dabei zwar bestehen; es ändert sich aber die Bedeutung der Konstanten C . Ein von DUPRÉ und PAGE rein empirisch gefundenes Gesetz zur Berechnung der spezifischen Wärme von Alkohol-Wassergemischen wurde in genau derselben Gestalt unter der Annahme von Hydratbildung abgeleitet:

$$(n_1N - m_1M)c = C_1K + n_1Nc_a + m_1Mc_w$$

n , bezw. m bedeuten hier die Anzahl Moleküle A., bezw. W., N und M die entsprechenden Mol.-Gewichte, c sind die spez. Wärmen, und K ist das Prod. aus der Anzahl μ der vorhandenen komplexen Moleküle und der konstanten Wärmemenge K_1 , die zur B. eines solchen Moleküls nötig ist. Später aufgefundene Abweichungen von dem Gesetz finden qualitativ ihre Erklärung in der Vernachlässigung der Dissoziationswärme. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 727—36. 16/3. 1909. [14/12. 1908.] Bonn. Physik. Inst.) LEIMBACH.

Robert Fürstenau, *Nachtrag zu der Mitteilung über die Abhängigkeit des Verhältnisses der spezifischen Wärmen der Gase von der Temperatur*. (Vgl. S. 253.) Bei der Berechnung der Daten sind zwei Korrekturen als unsicher nicht angebracht worden: Änderung der Stempellänge durch die bei der Messung eintretende Abkühlung (höchstens 0,3%) und der Einfluß der Rohrweite, dessen Änderung mit der Temp. ganz unsicher ist. Nach der Schätzung des Vf. dürfte die Summe der beiden Korrekturen für Luft und Kohlensäure unter 2% bleiben. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 137—38. 15/3. [Febr.] Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

John Johnston, *Über die Anwendbarkeit des Nernstschen Wärmetheorems auf einige heterogene Gleichgewichte*. Vf. verteidigt sich gegen die Kritik SCHOTTKYS

(Ztschr. f. physik. Ch. 64. 415; C. 1908. II. 1964) und zieht als Beweis für die Richtigkeit seiner Messungen der Dissoziationsdrucke der *Hydroxyde von Barium und Strontium* u. für die Unzulänglichkeit der NERNST'schen Näherungsformel die Resultate einer späteren Arbeit (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1357; C. 1908. II. 1975) heran. Außerdem macht er darauf aufmerksam, daß auch in zwei vor kurzem erschienenen Arbeiten von FOOTE u. SMITH (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1344) und WALDEN (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 1350) für den Sauerstoffdruck einiger Metalloxyde Werte erhalten worden sind, welche sogar einer ganz anderen Größenordnung anzugehören scheinen als die von STAHL u. JÜPTNER nach der NERNST'schen Formel berechneten. (Ztschr. f. physik. Ch. 65. 737—43. 16/3. 1909. [13/12. 1908.] Washington D. C. Geophysical Lab. CARNEGIE Inst.) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

Wilh. Hallerbach, *Zur Nomenklatur und Registrierung anorganischer Stoffe*. Kritische Bemerkungen zu den Vorschlägen von ROSENHEIM u. KOPPEL (vgl. S. 620). Die griechischen Zahlworte können statt der „stöchiometrischen Zahlen“ benutzt werden, wenn im Druck die Zahlworte kursiv gedruckt und im Alphabet nicht berücksichtigt werden, z. B. Blei*di*oxyd = Bleiperoxyd, Tri-Blei*tetr*oxyd = Mennige; die Silben Blei kommen dabei untereinander zu stehen. Sollen Ferri-, Ferro-, Mercuri-verb. etc. im Register unter Eisen, Quecksilber stehen, so kann man z. B. schreiben Eisen(Ferro)sulfat etc.; danach würde z. B. Ferrochlorid = Eisen*di*chlorid, Pyrit = Eisen*di*sulfid. (Chem.-Ztg. 33. 306. 20/3.) BLOCH.

A. Rosenheim und I. Koppel, *Zur Nomenklatur und Registrierung anorganischer Stoffe*. Die Vf. erwidern auf die Kritik von JORDIS (S. 980), STOCK (S. 980) und HALLERBACH (vgl. vorsteh. Ref.). Sie geben die Ansprüche an, welchen ein größeres Register und Generalregister zu genügen hat. Sie heben hervor, daß ihre Nomenklatur zunächst lediglich zu Registrierungs-zwecken vorgeschlagen war, nicht zur Behandlung von Konstitutionsfragen. Sie geben die Gründe an, warum sie in den Verb. die deutschen Namen der Elemente beibehalten und prinzipiell auf die Anwendung der lateinischen Stämme mit Suffixen verzichteten. Mit den Wertigkeitssuffixen kann man keine vollständige Nomenklatur durchführen. (Chem.-Ztg. 33. 325—26. 25/3.) BLOCH.

A. Quartaroli, *Beiträge zur Kenntnis der Phosphate, deren Isomeren und die Umwandlungen, denen dieselben im Erdboden unterliegen*. Vf. bespricht eingehend die als Düngestoffe benutzten Phosphate und geht besonders auf die Eigenschaften des *Dicalciumphosphats* ein. Das verschiedenartige Verhalten des krystallinischen und des amorphen Salzes gegen Lösungsmittel wird ausführlich besprochen, ebenso die B. der beiden Salze. Das amorphe Salz zers. sich erheblich durch W., das krystallinische fast garnicht. Ersteres zerfällt dabei in ein *Tricalciumphosphat* und ein *Monocalciumphosphat*. Der Übergang der dreifachbasischen Salze in zweifachbasische Salze wurde an den Lithiumsalzen studiert, die dazu sehr geeignet sind, da das *Trilithiumphosphat* unl., das *Dilithiumphosphat* dagegen l. ist. Vf. nimmt die Existenz von zwei verschiedenen zweifachbasischen Salzen, von denen nur eines durch Zusatz von starken SS. in die Monoverb. übergeht, ebenso die Existenz von zwei verschiedenen dreifachbasischen Salzen, von denen auch nur das eine sich in die zweifachbasische Form umlegen kann.

Vf. erklärt sich dies Verhalten durch das Vorhandensein einer *asymm. Phosphor-*

säure, $\overset{+}{H} | H_2PO_4$ und einer *symm. Phosphorsäure*, $\overset{++}{H_2} | HPO_4$, bzw. eines *asymm. Dicalciumphosphats*, $Ca | CaHPO_4$ und eines *symm. Dicalciumphosphats*, $\begin{matrix} Ca \\ Ca \end{matrix} | HPO_4$, von denen nur das erstere ein Monocalciumphosphat bilden kann. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei den *Tricalciumphosphaten*. $Ca | Ca | Ca | PO_4$, *asymm. Tricalciumphosphat*, $\begin{matrix} Ca \\ Ca \end{matrix} | Ca | PO_4$ u. $Ca | \begin{matrix} Ca \\ Ca \end{matrix} | PO_4$ *partiell symm. Tricalciumphosphat*, $\begin{matrix} Ca \\ Ca \\ Ca \end{matrix} | PO_4$ *symm. Tricalciumphosphat*, von denen erstere durch Säureeinw. Di- und Monocalciumphosphat und freie H_2PO_4 liefern kann, das zweite kann *symm. Dicalciumphosphat* und H_2PO_4 , das dritte *Monocalciumphosphat* und H_2PO_4 liefern, während das vierte nur H_2PO_4 liefern kann. Auch über das Schicksal der einzelnen Verb. finden sich eine Reihe von Mitteilungen, deren genaues Studium der Vf. empfiehlt. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 121—60. [Sept. 1908.] Pisa. Univ. Landw.-chem. Lab.)

BRAHM.

Gregory Paul Baxter und Fletcher Barker Coffin, *Revision des Atomgewichts von Arsen*. Erste Mitteilung: *Die Analyse von Silberarsenat*. Vf. benutzten drei verschiedene Analysemethoden. Die erste bestand in der Umwandlung von Silberarsenat in Silberchlorid durch Erhitzen im HCl-Gasstrom. Um die Rk. vollständiger zu gestalten, erwies es sich als vorteilhaft, HCl zunächst 8 Stdn. in der Kälte einwirken zu lassen, dann vorsichtig 10—15 Stdn. bis unterhalb des F. zu erhitzen und schließlich 5—10 Stdn. eben im Schmelzen zu halten; die entweichenden Dämpfe wurden durch ein U-Rohr mit Glasperlen aufgefangen und auf Ag geprüft. Zur Erhitzung diente der STÄHLERSche Aluminiumblockofen mit Raum für das benutzte Quarzrohr und Bohrung für das Thermometer. Vf. ließen das AgCl in gleichförmiger dünner Schicht an der Innenseite des Quarzrohres fest werden und wiederholten die Behandlung mit HCl bis zur Gewichtskonstanz (Einzelheiten siehe Original). Zur Kontrolle wurde das AgCl in NH_3 gel., nochmals gefällt und in der Lsg. die eventuell noch vorhandene Menge As als Arsenspiegel durch Vergleich mit photographierten Normalarsenspiegeln bestimmt. — Die beiden anderen Methoden bestanden im Auflösen des Silberarsenats in HNO_3 und Fällen des Ag als Chlorid, bzw. Bromid. Den hierfür benutzten *Bromwasserstoff* stellten Vf. gemeinsam mit Grinnell Jones aus reinem, zweimal aus konz. KBr-Lsg. (hergestellt aus Brom und Kaliumoxalat) abdestilliertem Brom her, indem sie H_2 (aus W. und „Hydron“) durch das auf 40—44° erwärmte Brom und dann über h. Platinasbest leiteten; zur Entfernung von Jod kochten sie das in reinem W. aufgefangene HBr zweimal mit freiem Brom und einmal mit etwas umkrystallisiertem $KMnO_4$, wonach sie die S. zuletzt mit Quarkühler destillierten.

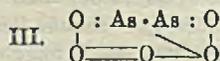
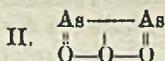
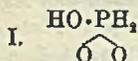
Das für die Unters. verwendete *Silberarsenat*, Ag_3AsO_4 , fällten Vf. bei rotem Licht durch Zusatz einer äquivalenten Menge von Natrium- oder Ammoniumarsenat in $\frac{1}{15}$ -n. Lsg. zu einer $\frac{1}{15}$ -n. Lsg. von umkrystallisiertem $AgNO_3$, wuschen es mit W. und trockneten es zuerst bei 130°, dann kurz vor der Wägung bei 250°; D.²⁵ 6,66. Die dann noch zurückbleibende Feuchtigkeit (im Mittel 0,056 mg auf 1 g Salz) wurde in besonderen Verss. bestimmt, da sich diese erst beim Schmelzen entfernen ließ, wobei sich das Salz zers. Alle Silberarsenatproben ließen nach dem Erhitzen auf 250° beim Auflösen in verd. HNO_3 einen Rückstand (ca. 0,05 mg, l. in konz. HNO_3), der sich anscheinend unter der Einw. des Lichtes vermehrte, ohne das Gewicht der Substanz merklich zu ändern. Da auch der Ag-Gehalt des Rückstandes sehr nahe gleich dem des Silberarsenats war, konnte die Ggw. des Rückstandes das Analysenresultat nicht beeinflussen. Die zur Fällung des Silber-

arsenats benutzten Arsenate waren verschiedener Herkunft (mehrfach umkrystallisierte künstliche, bezw. aus sublimiertem und umkrystallisiertem Arsenitrioxyd dargestellte Präparate) und wurden in ihrer Basizität variiert (Dinatrium-, Trinatrium-, Dinatriumammonium-, Triammoniumarsenat), um den Einfluß der Hydrolyse kennen zu lernen. Die aus Trinatriumarsenat dargestellten Ag_3AsO_4 -Proben enthielten infolge Okklusion von basischem Ag-Salz mehr Ag als die übrigen Proben (Differenz im At.-Gew. des As 0,06%). Die drei Analysenmethoden gaben gut übereinstimmende Werte. Das Silberarsenat enthielt im Mittel 69,9616% Ag. Da über das Verhältnis der At.-Geww. von Ag und O einige Unsicherheit herrscht, sind, bezogen auf O = 16,000, verschiedene At.-Geww. für As möglich:

für Ag = 107,93	As = 75,02
„ Ag = 107,88	As = 74,96
„ Ag = 107,85	As = 74,92.

(Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 297—309. März; Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 50—68. 11/3. [4/2.] Cambridge [Mass.]. Chem. Lab. of HARVARD Univ.) GROSCHUFF.

J. C. Thomlinson, *Die Metalloide Arsen und Antimon vom thermochemischen Standpunkte betrachtet.* (Vgl. Chem. News. 95. 145; C. 1907. I. 1306.) Das thermochemische Äquivalent des dreiwertigen *Arsens* berechnet sich aus der Bildungswärme des AsCl_3 (71390 cal.) zu 27800 cal., das des dreiwertigen *Antimons* aus der Bildungswärme des SbCl_3 (91390 cal.) zu 47800 cal. Bei Berechnung der Bildungswärme gasförmiger Verbb. mit Hilfe dieser Äquivalentzahlen ist die latente Schmelz- + Verdampfungswärme der Elemente zu berücksichtigen; dieselbe beträgt für *Phosphor* 49493 cal., für *As* 93980 cal., für *Sb* 154710 cal. — Für phosphorige S. berechnet sich bei Annahme der Formel I. eine Bildungswärme von 250105 cal.



(gefunden 227700); für As_2O_3 bei Annahme der Formel II. eine Bildungswärme von 156655 cal. (gefunden 154670); für As_2O_5 bei Annahme der Formel III. eine Bildungswärme von 224025 cal. (gefunden 219330). (Chem. News 99. 133. 19/3.) HENLE.

J. M. Van Bemmelen, *Die Absorption.* Zehnte Abhandlung: *Beitrag zur Kenntnis der Eigenschaften der Hydrogels bei ihrer Entwässerung und Wiederwässerung.* (Cf. Generalregister von 1897 ab, sowie S. 258.) Die Hypothese von TSCHERMAK (Ztschr. f. physik. Ch. 53. 349; C. 1905. II. 1408; Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1908. 225; C. 1908. I. 1919) veranlaßte den Vf., in ähnlicher Weise wie früher das Verh. eines frischen *Kieselsäurehydrogels* (A_1), bereitet aus einer Wasserglaslg. mit 1 g-Mol. SiO_2 in 100 g-Mol. W., eines frischen Gels (B) aus SiCl_4 und eines alten Gels (A_5), bereitet vor 17 Jahren aus einer Wasserglaslg. mit 5 g-Mol. SiO_2 in 100 g-Mol. W., bei der Ent- und Wiederwässerung zu untersuchen. Durch Eintropfeln von SiCl_4 in W. schied sich Kieselsäuregallerte in dicken und dichten Flocken ab (a), durch langsames Eintropfeln in gekühltes W. schied sich ein Teil gleich (b), ein anderer Teil (c) koagulierte nach einigen Stunden spontan zu einer dünnen Gallerte; nach dem Auswaschen bis zum Verschwinden der HCl -Rk. und zweitägigem Abtropfeln auf dem Filter waren zusammenhängende Klumpen entstanden, von denen a 40—30%, b 55—50%, c 60—55% W. enthielten. Der Gang der Entwässerung von Gel B entspricht im wesentlichen dem der früher untersuchten Gele, bezw. A_1 und A_5 .

Die Sole und Gele erfahren in ihrem Bau Modifikationen durch die Art der

Darst., die größere oder kleinere Geschwindigkeit der Entwässerung, die Zeit und die Hitze, und zwar ist A_1 am wenigsten, B am meisten modifiziert, während die übrigen vom Vf. bisher untersuchten Gele sich zwischen diese einreihen. Der Umschlag (eine zweite Art Gelatinierung, kennlich an dem Auftreten einer Trübung) findet bei Gel B viel früher, unter viel höherem Wasserdampfdruck und höherem Wassergehalt des Gels (bei a und b 30—11 Mol., c 11—4,5 Mol. H_2O auf 1 Mol. SiO_2 , bei 10,5, resp. 9 mm Dampfdruck) statt als bei A_1 (2—1,5 Mol. H_2O bei 7 bis 4,5 mm Dampfdruck). Der Beginn des Umschlages und der Punkt, bei welchem die Verdampfung und der Wasserverlust ein Minimum ist, variieren sehr stark mit dem Dampfdruck. Die zwischen diesen beiden Punkten liegenden TSCHERMAK'schen Knickpunkte sind daher ebenfalls sehr variabel und keine festen Punkte. B u. A_1 schrumpfen noch über den Umschlag hinaus weiter ein und werden nicht wieder durchsichtig (wie A_1). — Auch die von RINNE u. CORNU beobachteten optischen Erscheinungen sind noch keine Stütze für die Hypothese, daß das Gel seinem Wassergehalte nach mit der Formel des Silicates, aus dem es dargestellt wurde, übereinkommt.

Der Umschlag und die Porenbildung sind zwei voneinander unabhängige Erscheinungen. Der Umschlag beginnt bei A_1 , wenn noch keine Poren vorhanden sind, und hat ein Maximum, wenn die Porenbildung noch nicht groß ist. Die Trübung beim Umschlag ist der B . eines neuen gröberen oder festeren Mizellengewebes, das noch Fl. enthält, zuzuschreiben. Da bei A_1 die Trübung wieder verschwindet, müssen die festen Teilchen der neuen Mizelle bei A_1 noch beweglich genug sein, um bei der Verdampfung des zweiten Sols zusammenfließen zu können. Die Poren dagegen erzeugen (bei A_1) keine Trübung; sie sind selbst u. Mk. erst sichtbar, wenn der Gel mit W. getränkt wird (während der Verdrängung der im Gel absorbierten Luft), und besitzen deshalb nach Ansicht des Vf. Abmessungen, die erheblich kleiner sind als die Wellenlänge des Lichtes. Sie bilden sich infolge des (trotz Weiterschreitens der Verdampfung) Nachlassens der Schrumpfung der Gele. (Chemisch Weekblad 6. 63—82, 23/1. 1909. [24/12. 1908.]; Ztschr. f. anorg. Ch. 62. 1—23. 11/3. [31/1.] Leiden.)

GROSCHUFF.

Emile Kohn-Abrest, *Untersuchungen über das Aluminium, Analyse des Aluminiumpulvers*. Die vorliegende Abhandlung enthält die Einzelheiten der Analyse des Aluminiumpulvers, über welche bereits kurz aus den C. r. d. l'Acad. des sciences (S. 344) berichtet worden ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 207—17. 5/3. Lab. f. Toxikol. der Polizeipräfeetur.)

DÜSTERBEHN.

F. Soddy, *Das Produkt und die Strahlung des Uran X*. Der Vf. hat eine große Menge Uran auf Uran X verarbeitet und versucht, festzustellen, ob die Strahlung eines α -Strahlenprod. aus einem derartigen Präparat Änderungen unterworfen ist. Es zeigte sich, daß in allen Uran X-Präparaten eine schwache Restaktivität nach dem Verschwinden der β -Strahlen hinterbleibt. Diese α -Aktivität bleibt konstant, was darauf hindeutet, daß dieses Prod. eine wirklich vom U X erzeugte Substanz ist; möglicherweise stellt es das direkte Prod. dar. — Die β -Strahlen des U X sind bis jetzt als homogen angesehen worden ($H\varrho = 2000$). Der Vf. findet aber, daß in einem Magnetfeld, welches zweimal so stark ist wie dasjenige, das erforderlich ist zur Abhaltung der β -Strahlen vom Elektroskop, $\frac{1}{30}$ der den β -Strahlen zukommenden Gesamtwirkg. bestehen bleibt. Für $H\varrho$ wurde bei einem kleinen Teil der Strahlen der hohe Wert 6500 gefunden; möglicherweise ist diese Zahl noch nicht der äußerste Grenzwert. (Le Radium 6. 53—54. Febr. [12/2.] Glasgow. Chem.-phys. Lab. d. Univ.)

BUGGE.

W. Makower, *Die Flüchtigkeit von Radium A und Radium C.* (Vgl. auch Physikal. Ztschr. 9. 250—51; C. 1908. I. 1922.) Ein Ni-Draht wird in einer bekannten Menge Radiumemanation 10 Min. lang verschiedenen Temp. ausgesetzt u. die Natur des so erhaltenen Nd. untersucht, indem mittels Quadrantelektrometer die Aktivität des Drahtes u. das Abklingungsgesetz bestimmt werden. Die anfangs bei gewöhnlicher Temp. erfolgende rasche Abnahme der Aktivität entspricht der Desaktivierungsperiode des *Radium A* (3 Min.). Erhitzt man also den Draht auf eine Temp., die etwas höher ist als der *Verflüchtigungspunkt* von Ra A, so muß der anfängliche rapide Potentialabfall ausbleiben. Nach diesem Prinzip hat der Vf. mittels eines App., der im Original eingehend beschrieben ist, gefunden, daß das Ra A schon bei 800° eine schätzbare Dampfspannung besitzt und bei 900° vollständig flüchtig ist. Für das *Radium B* liegt der Verflüchtigungspunkt, wie aus den Kurven hervorgeht, höchstwahrscheinlich unterhalb 710°, was mit den Resultaten von CURIE u. DANNE im Einklang steht.

Zur Best. der Flüchtigkeit des Ra C wurden Blättchen verschiedener Substanzen (Pt, Ni, Quarz) mehrere Stunden der Einw. von Radiumemanation überlassen. Nach Verfließen einer Zeit, in der sich das Ra A bis auf einen minimalen Teil zersetzt, wird die Substanz im elektrischen Ofen 5 Min. lang auf eine bestimmte Temp. erhitzt und jedesmal vor und nach dem Erhitzen die Aktivität gemessen. Um zu verhindern, daß eine verflüchtigte induzierte Aktivität im Ofen sich von neuem niederschlägt, muß ein Luftstrom durch den Ofen geschickt werden. Es ergab sich, daß *Radium C* zwischen 700 und 800° sich zu verflüchtigen beginnt. Auf Platin- und Nickeloberflächen niedergeschlagenes Ra C ist bei 1200° vollständig flüchtig, während bei Verwendung von Quarz als Unterlage die Verflüchtigung noch bei 1300° unvollständig ist. Die Flüchtigkeit des Ra C scheint also von der Natur des Materials, auf dem es sich abgesetzt hat, abhängig zu sein. Es ist keine Veränderung der Flüchtigkeit zu beobachten, wenn man vorher die Ra C-Ndd. mit HCl behandelt. Auch in diesem Fall zeigt auf Quarz abgesetztes Ra C einen höheren Verflüchtigungspunkt.

Der Vf. hat ferner die Einw. eines *elektrischen Feldes auf Ra C* studiert, um zu sehen, ob das Ra C im Augenblick seiner Entstehung (ähnlich wie das Ra A) elektrisch geladen ist. Da bei 950° nur Ra C, nicht aber Ra A und B sich abscheiden können, so wurde dieser Temp. (im elektrischen Ofen) ein Pt-Draht im elektrischen Felde ausgesetzt. Der Pt-Draht zeigte, positiv oder negativ geladen, keinen aktiven Nd. Ra C besitzt also im Augenblick seiner Entstehung keine elektrische Ladung. (Le Radium 6. 50—52. Febr. [5/2.] Manchester. Physik. Lab. der Univ.)

BUGGE.

Duboin, *Untersuchungen über die Jodomercurate.* (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1905. II. 882; 1906. I. 326. 903. 1223. 1526; II. 207. 592. 946; 1907. II. 2025; 1908. II. 22.) Nachzutragen ist folgendes. D^o des *Calciumjodomercurats*, $\text{CaJ}_2 \cdot 5\text{HgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, 4,69. — Die beiden aus der Strontiumjodomercurat-lsg. von der Zus. 7,85% Sr, 21,22% Hg, 50,44% J, 20,49% W. auskristallisierenden *Strontiumjodomercurate*, D^o 3,36 und 3,29, besitzen die Formel $\text{SrJ}_2 \cdot \text{HgJ}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. — Die *Magnesiumjodomercurate* sind ohne Zers. ll. in den Alkoholen, Äthylecyanid, Aceton, l. in Äthyl-, Amyl-, Propyl- und Isobutylacetat, wl. in Benzylalkohol, l. unter Abscheidung von HgJ_2 in Glycerin, Ameisen- u. Essigsäure, wl. unter Gelbfärbung in Äthyl- und Amylbenzoat, l. in Äthyloxalat unter B. eines geringen gelatinösen Nd., wl. in Nitrobenzol, unl. in Toluol, wobei dieses eine violette Färbung annimmt, unl. in Bzl., Chlf., CCl_4 etc. — Das *Manganjodomercurat*, $3\text{MnJ}_2 \cdot 5\text{HgJ}_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, ist sl. ohne Zers. in Holzgeist, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, Allylalkohol, Essigester, Äthylecyanid, ll. in Amyl-, Propyl-, Isobutylacetat, Aceton, Eg., Ameisen-

säure (unter Abscheidung von HgJ_2), Äthylbenzoat, Äthyloxalat (unter geringer Trübung), Butylalkohol, Amylalkohol, Nitrobenzol, l. in Glycerin unter geringer Zers., schm. in Äthylnitrat ohne sich zu lösen, unl. in CS_2 , Bzl., Chlf. etc. — Läßt man die Thoriumjodomercuratlg. von der Zus. 10,07% Th, 21,99% Hg, 51,18% J, 16,76% W., nachdem sie zuvor mit W. verd. ist, an trockener Luft verdunsten, so scheidet sie zuerst HgJ_2 , und darauf das *Thoriumjodomercurat*, $\text{ThJ}_4 \cdot 2\text{HgJ}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, in kleinen, sehr veränderlichen Krystallen ab. (Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 258 bis 288. Febr.)

DÜSTERBEHN.

Pierre Jolibois, *Über die Zinnphosphide*. Zinn nimmt beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck nicht mehr als 13% P auf; durch längeres Erhitzen wird aus der entstandenen Verb. wieder P abgespalten. Schmelzen mit einem Phosphorgehalt von 1—13% enthalten lediglich die Verb. Sn_4P_3 in einer festen Lsg. von Sn und P. Zur Isolierung dieses *Zinnphosphids*, Sn_4P_3 , verbindet man eine Schmelze mit 8% P mit dem positiven Pol einer Batterie, hängt sie in ein Bad von Natriumpolysulfid und elektrolysiert; das Sn löst sich, während das Phosphid ausfällt. Silberweiße, feine Blättchen, D.° 5,18, beginnt sich bei 480° zu zers., wird durch HNO_3 in der Hitze oxydiert, durch HCl unter B. von H und Phosphorwasserstoffen angegriffen, von Kalilauge in der Hitze unter Entw. von PH_3 gel. — Erhitzt man reines Sn und roten, im Vakuum destillierten P in zugeschmolzenen Glasröhren im elektrischen Ofen 10 Stdn. bis auf 620°, so erhält man Schmelzen mit einem P-Gehalt bis zu 40%. Behandelt man eine solche Schmelze abwechselnd mit HCl und verd. h. Natronlauge und schließlich bei 50° mit HNO_3 , D. 1,2, verd. mit dem gleichen Volumen W., so erhält man das *Zinnphosphid*, SnP_3 . Krystalle von metallischem Aussehen und der Farbe des Si, D.° 4,10, beginnt sich bei 415° in P und Sn_4P_3 zu zers., unl. in HCl, wird von verd. HNO_3 nur sehr langsam angegriffen, von rauchender HNO_3 unter Feuererscheinung oxydiert. Beim Reiben eines Stückchens geschmolzenem SnP_3 auf einem Schleifstein entsteht eine Flammengarbe. — Die von anderen Autoren beschriebenen Phosphide, Sn_2P_2 , Sn_2P , Sn_3P_2 , SnP u. SnP_2 , sind keine einheitlichen Verbb. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 636—38. [8/3.*])

DÜSTERBEHN.

H. Copaux, *Über die Natur der Metawolframate und über die Existenz des Drehungsvermögens in den Krystallen des Kaliummetawolframats*. (Vgl. S. 63.) Die Metawolframate, $4\text{WoO}_3 \cdot \text{M}_2\text{O} + \text{aq}$, sind, wie aus ihrem Isomorphismus mit den Borowolframat u. a. hervorgeht, wie folgt zu schreiben: $3\text{H}_2\text{O} \cdot 24\text{WoO}_3 \cdot 6\text{M}_2\text{O} + \text{aq}$. Die Metawolframate sind komplexe Wolframate, in denen das W. mit der Wolframsäure zu einem sauren Radikal vereinigt ist und die gleiche Rolle spielt, wie B_2O_3 , Si_2O_4 und P_2O_5 in den Boro-, Silico- und Phosphowolframat. Das Bariumboro- und -metawolframat sind vollkommen isomorph; die Formel des letzteren muß demnach $3\text{H}_2\text{O} \cdot 24\text{WoO}_3 \cdot 6\text{BaO} + 54\text{H}_2\text{O}$ geschrieben werden. — Läßt man Kaliummetawolframat bei niedriger Temp. krystallisieren, so erhält man quadratische Oktaeder von der Formel $4\text{WoO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} + 8\text{H}_2\text{O}$, während bei etwas höherer Temp. hexagonale, leicht etwas W. verlierende Prismen von der Zus. $4\text{WoO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} + 6,5\text{H}_2\text{O}$ krystallisieren. Letztere sind isomorph mit dem Kaliumboro- und -silicowolframat und zeigen wie diese ausgeprägte Rechtsdrehung. Die Formel dieses neuen Kaliummetawolframats ist also die folgende: $3\text{H}_2\text{O} \cdot 24\text{WoO}_3 \cdot 6\text{K}_2\text{O} + 36\text{H}_2\text{O}$. Die 3 isomorphen Kaliummeta-, boro- und -silicowolframate entsprechen demnach den Formeln: $3\text{H}_2\text{O} \cdot 24\text{WoO}_3 \cdot 6\text{K}_2\text{O} + 36\text{H}_2\text{O}$, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{WoO}_3 \cdot 5\text{K}_2\text{O} + 36\text{H}_2\text{O}$, $\text{Si}_2\text{O}_4 \cdot 24\text{WoO}_3 \cdot 4\text{K}_2\text{O} + 36\text{H}_2\text{O}$.

Die Metawolframate besitzen folgende allgemeine Eigenschaften der komplexen Wolframate. 1. Sie leiten sich von einer l., in konz. Lsg. freilich sehr unbe-

ständigen, aber immerhin krystallisierbaren S. ab. — 2. Sie sind im allgemeinen selbst ll., geben sehr schwere, gesättigte Lsgg., und bilden oft prächtige Krystalle. — 3. Wird ihre konz. Lsg. mit überschüssiger H_2SO_4 und Ä. behandelt, so nimmt letzterer die freie S. als dicke, ölige Fl. auf, welche sich von der übrigen Fl. trennt. — 4. Sie fixieren leicht Nitrate zu eigenartigen Verbb., wie $4W_oO_3 \cdot (NH_4)_2O \cdot NH_4NO_3 + 2H_2O$. — 5. Sie fällen die Alkaloide.

Es läßt sich folgende Reihe von Wolframaten mit $24W_oO_3$ aufstellen, in der die Beständigkeit in dem Maße wächst, wie die Basicität abnimmt. Metawolframate: $3H_2O \cdot 24W_oO_3 \cdot 6M_2O + aq.$, Borowolframate: $B_2O_3 \cdot 24W_oO_3 \cdot 5M_2O + aq.$, Silicowolframate: $Si_2O_4 \cdot 24W_oO_3 \cdot 4M_2O + aq.$, Phosphowolframate: $P_2O_5 \cdot 24W_oO_3 \cdot 3M_2O + aq.$ (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 633—36. [8/3.*]) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Frederick Mollwo Perkin und Lionel Pratt, *Einwirkung von Alkoholen auf metallisches Calcium*. (Vgl. Proceedings Chem. Soc. 23. 304; C. 1908. I. 1610.) Calciumäthylat, $Ca(OC_2H_5)_2$, krystallisiert in farblosen Krystallen mit $2C_2H_5O$ beim Eindunsten einer Lsg. von 5 g Ca in 300 cem absol. A.; der Krystallalkohol kann bei 170° im H-Strom vertrieben werden. Calciumhydrid reagiert viel leichter mit A. als das Metall, doch ist das entstehende Prod. wegen der Verunreinigungen des Hydrids weniger rein. Das Calciumäthylat kann an Stelle der Na-Verb. als Kondensationsmittel bei Esterkondensationen und bei der Äthylierung von Acetessigester, Malonester und Cyanessigester verwendet werden. Die Kondensation von Essigsäureäthylester (200 g) durch Kochen (12 Stdn.) mit metallischem Ca (20 g) liefert nur geringe Ausbeuten an Acetessigester; doch läßt sich letzterer durch Einw. von n. Propyljodid oder Äthyljodid und Calciumäthylat in Propylacetessigsäureäthylester, Kp. 208° , bezw. Äthylacetessigsäureäthylester umwandeln. Aus Malonester und Benzylchlorid entsteht beim Arbeiten mit molekularen Mengen in Ggw. von Calciumäthylat ein Gemisch von annähernd gleichen Teilen Benzylmalonester und Dibenzylmalonester, Kp.₁₈ $226-228^\circ$. Benzylmalonsäure, farblose Nadeln aus W., F. 119° , liefert bei 140° β -Phenylpropionsäure, Krystalle aus W., F. 47° . Dibenzylmalonsäure, Nadeln aus Eg., F. 167° (Gasentw.) zerfällt beim Schm. in CO_2 u. Dibenzylessigsäure, Nadeln aus PAe., F. 92° . Ebenso erhält man aus Cyanessigsäuremethylester Benzylcyanessigsäuremethylester, Kp.₁₅ $215-230^\circ$, und Dibenzylcyanessigsäuremethylester, Kp.₁₅ $235-240^\circ$. Benzylcyanessigsäure, $C_{10}H_9O_2N$, langsam erstarrendes Öl; Dibenzylcyanessigsäure, $C_{17}H_{15}O_2N$, Krystalle aus Toluol + PAe., F. 145° . Die Reduktion von Nitrobenzöl zu Azoxybenzöl verläuft bei Anwendung von Calciummethylat weniger günstig als mit Natriummethylat. Die Ca-Derivate des Methyl-, n. Propyl-, Butyl- u. Benzylalkohols konnten nicht rein erhalten werden, weil die wl. Alkoholate unverändertes Metall einschließen. (Journ. Chem. Soc. London 95. 159—65. Februar. London, S. E. Borough Road. BOROUGH Polytechn. Inst.) FRANZ.

Arthur Slator und Douglas Frank Twiss, *Die chemische Dynamik der Reaktionen zwischen Natriumthiosulfat und organischen Halogenverbindungen*. III. Teil. (II. vergl. Proceedings Chem. Soc. 21. 121; Journ. Chem. Soc. London 87. 482; C. 1905. I. 1460. 1589.) Die Vff. haben die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Natriumthiosulfat u. einer Anzahl von Halogenverbb. gemessen. Sie ließen beide in verschiedenen Lsgg. bei einem Überschuß des Thiosulfats reagieren, titrierten den Überschuß mit $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. zurück und berechneten nach:

$$K \times C_{\infty} = \frac{I}{t} \log \cdot C_i \cdot C_i' / C_i'' \cdot C_i''$$

Die Resultate zeigt nachstehende Tabelle:

Lösungsmittel Wasser	15°	25°	35°	50°	Temp.-Quotient für 10°
Methyljodid	2,280	0,85			3,05
Methylbromid	0,29	0,91			3,1
Methylchlorid	0,0066	0,022	0,068		3,2
Äthyljodid		0,050	0,170		3,4
Äthylbromid		0,031		0,50	3,0
Äthylenbromid				0,049	2,9
Jodessigsäureäthylester	2,55	7,0			2,75
Bromessigsäureäthylester	2,36	6,4			2,75
Chloressigsäureäthylester		0,060	0,173		2,9
Bromessigsäuremethylester	2,09	5,85			2,8
Chloressigsäuremethylester		0,059	0,165		2,8
Bromessigsäures Natrium		0,31	0,67	1,95	2,1
Chloressigsäures Natrium		0,0042		0,0395	2,45
Chloraceton	0,134	0,375			2,8
Lösungsmittel A. + W. (5:2 Vol.)					
Methyljodid	0,80				
Äthylenjodid	0,17	0,50			2,9
Äthylenbromjodid	0,105	0,275			2,6
Lösungsmittel A. + W. (5:3 Vol.)					
Propyljodid			0,056		
Isopropyljodid			0,0034		
Allyljodid	1,38	3,65			2,65
Bromaceton	groß				
Chloraceton	0,57				
Bromacetophenon	groß				
Chloracetophenon	0,65				
α -Brompropionsäureäthylester		0,037	0,085		2,3
α -Brombuttersäureäthylester			0,022		
α -Bromisobuttersäureäthylester			klein		
Benzylchlorid			0,166		
<i>c</i> -Nitrobenzylchlorid			0,166		
<i>p</i> -Nitrobenzylchlorid			0,305		
<i>m</i> -Nitrobenzylchlorid			0,194		
Chlorkohlensäureäthylester			1,0		
Epichlorhydrin			0,1		
Äthylenchlorhydrin			klein		
Trimethylenbromid			0,01		
Propylenbromid			klein		
Chloracetal			klein.		

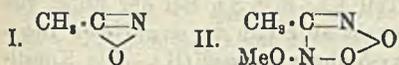
Verschiedene Substituenten beeinflussen die Wirksamkeit der Methylhalogene gegen $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ erheblich. Bromaceton und Bromacetophenon sind die wirksamsten der untersuchten Agenzien, sie reagieren fast momentan. Dann kommen die Ester der substituierten Essigsäuren. Die Werte von K bei α -Brompropionsäureäthylester u. α -Brombuttersäureäthylester hängen bis zu einem gewissen Grad von der Anfangskonzentration der Reagenzien ab; verdünntere Lsgg. geben höhere Werte. Chlorkohlensäureäthylester reagiert schnell mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Die große Aktivität aller dieser Verbb. kann der *Carboxylgruppe* zugeschrieben werden. Ähnlichen Einfluß

hat die *Äthylbindung*. Allyljodid ist reaktionsfähiger als jedes Alkyljodid, selbst als Methyljodid, 173 mal so reaktionsfähig wie Propyljodid. Verbb. mit anderen Substituenten sind immer weniger aktiv als das Methylhalid, mit Ausnahme einiger Benzylverbb. Die Aktivität von Methylchlorid liegt zwischen der von Benzylchlorid u. p-Nitrobenzylchlorid. Der Einfluß dieser Benzolsubstituenten ist deshalb relativ klein. Chloraceton und Chloracetophenon sind die reaktionsfähigsten der untersuchten Chloride (Chloraceton 7 mal so reaktionsfähig als Methylchlorid). Die große Reaktionsfähigkeit der Allyl- und Benzylderivate ist wahrscheinlich auf ihre ungesättigte Natur zurückzuführen. Die Äthylhalide sind weniger reaktionsfähig als die Methylverbb., und bei höheren Alkylhalogeniden nimmt die Reaktionsfähigkeit rasch in der Reihe ab. Die substituierten Acetate haben eine sehr große, die betreffenden Propionate und Butyrate eine viel kleinere Reaktionsfähigkeit. Die Isoverbb. sind viel weniger reaktionsfähig als die normalen (n-Propyljodid ist 17 mal so reaktionsfähig wie Isopropyljodid). — Die Gruppe $\cdot\text{CH}_2\text{J}$ verzögert weniger als die Methylgruppe, Äthylendijodid ist weniger reaktionsfähig als Methyljodid, aber mehr als Äthyljodid. Die Gruppe $\cdot\text{CH}_2\text{Br}$ verzögert mehr als die Methylgruppe, Äthylendibromid ist weniger reaktionsfähig als Äthylbromid; Propylendibromid ist weniger reaktionsfähig als Trimethylendibromid; bei letzterem werden anscheinend die beiden Br-Atome ersetzt. Die *Hydroxylgruppe* und ihre Derivate verzögert beträchtlich. — Der Einfluß des Lösungsmittels ist beträchtlich (vgl. Tabelle Methyljodid, Chloraceton etc.). — Bei bestimmten Gruppen von Halogenverbb. scheint der Temperaturkoeffizient fast gleich zu sein. — Jodbenzol, Brombenzol, o- u. p-Bromtoluol, o- und m-Chlornitrobenzol und Benzalchlorid scheinen mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ nicht zu reagieren. Säurechloride reagieren damit; die Rk. wird aber durch Hydrolyse des Chlorids kompliziert.

Die Rk. mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dürfte in die erste Gruppe der Rkk. der Alkyljodide nach BURKE und DONNAN (Journ. Chem. Soc. London 85. 555; C. 1904. I. 1549) gehören. Der Vf. nimmt zu einer Erklärung der Resultate dieser und anderer Unters. an, daß die *Halogenverbb.* in Lsg. in mehr als einer Form existieren, und daß einige Reagenzien mit der einen, einige mit der anderen Form reagieren. (Proceedings Chem. Soc. 24. 286. 30/12. 1908; Journ. Chem. Soc. London 95. 93—103. Februar 1909. Chem. Lab. of the Birmingham Mun. Techn. School.) BLOCH.

A. Hantzsch und G. Kanasirski, *Über die farbigen und farblosen Salze aus Äthylnitrolsäure*. Die farblose, in offenen Gefäßen monatelang haltbare *Äthylnitrolsäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{NO}_2$, verwandelt sich bei der Salzbildung in *chromo-(Erythro)-Salze*, die dann durch Isomerisation in die farblosen, viel beständigeren *leuko-Salze* übergehen. Die Äthylnitrolsäure ist demnach eine *Pseudosäure*, was nunmehr auch durch den optischen Vergleich mit den roten Alkalisalzen festgestellt wurde: sie selbst zeigt auch im Ultraviolett nur allgemeine Absorption, während die Alkalisalze viel stärker u. zugleich selektiv absorbieren. Ebenso wie bei den Salzen aus *Dinitrokörpern* enthalten die Erythrosalze der Äthylnitrolsäure einen chinoiden Chromophor, der durch Zusammentritt der beiden, an sich farblosen Gruppen NO_2 , bezw. NO zustande kommt. Da nun die freie Äthylnitrolsäure im optischen Verhalten, wie auch in der Konstitution dem *act-Dinitroäthan*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{NO}_2$, entspricht, so müssen die sich von letzterem ableitenden analogen *leuko-Salze* die Formel $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NO}_2)\cdot\text{NO}\cdot\text{Ome}$ haben, also die erste Isomerisationsstufe des in freiem Zustande den echten Nitrokörper $\text{CH}_3(\text{NO}_2)$, darstellenden Dinitroäthans bilden; die farbigen, selektiv absorbierenden *chromo-Salze* des Dinitroäthans müssen dann eine zweite (chinoide) Isomerisationsstufe des Dinitroparaffins sein. — Die *leuko-äthylnitrolsauren Salze* unterscheiden sich dadurch scharf von allen anderen *leuko-Salzen*, daß sie nicht mehr in die *chromo-Salze* zurückverwandelt werden

können; sie sind deshalb von den *chromo-nitrolsauren* Salzen strukturell sicher weitgehend verschieden u. sollen *isonitrolsaure Salze* genannt werden. Man stellt sie am besten durch Erwärmen der roten *chromo-nitrolsauren* Salze unter Lg. auf 45–50° dar; die Isomerisationsgeschwindigkeit hängt hierbei nicht nur von der Temp., sondern auch von der Belichtung ab: an hellen Tagen war das rote K-Salz in 1–1½, an trüben erst nach 5–6 Stdn. völlig entfärbt. Das so gewonnene *isoäthyl-nitrolsaure Kalium* erwies sich viel beständiger als das „leukonitrolsaure“ Salz von HANTZSCH und GRAUL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 2854; C. 99. I. 28), das durch Erhitzen der trockenen K-Verb. dargestellt u. vermutlich noch etwas verunreinigt war; in wss. Lsg. blieb es selbst bei 110° unverändert; Verss. zur Alkylierung oder Acylierung, wie auch zur Gewinnung der freien S. hatten keinen Erfolg: beim Ansäuern der wss. Lsg. schied sich eine kaum filtrierbare Gelatine ab, die noch K-haltig war und sich beim Aufbewahren unter B. von *Essigsäure* zers. Die Best. der Ionenzahl ergab den Wert 2, das Salz ist also monomolekular. Bei der Reduktion lieferte es *Acetaldehyd*, beim Erhitzen auf 120°, am besten unter Xylol, zerfiel es in *Methylisocyanat*, CH₃·N : CO, und KNO₃, wobei als Zwischenprodukt *Acetonitriloxyd* (I.) anzunehmen sein dürfte.



Die Konstitution der isoäthylnitrolsauren Salze geben Vf. durch das Symbol II. wieder, das sich von der WIELANDSchen Formel IV. (vgl. S. 1153) nicht wesentlich unterscheidet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 889–93. 20/3. [27/2.] Leipzig. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

J. Pastureau, *Über einige Bromverbindungen von einfachen Ketonen*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 143. 967; C. 1907. I. 455.) Durch Einw. von Brom auf die Peroxyde der einfachen aliphatischen Ketone, RR'C<O₂:O₂>CRR', erhält man unter O-Entw. Bromverb. mit 3–4 Atomen Brom. So liefert das Peroxyd des Dimethylketons *Monobromaceton* und *Tetrabromaceton*, CBr₄·CO·CH₂Br. — In analoger Weise erhält man aus dem Peroxyd des Methyläthylketons das *Tetrabromid*, CH₃Br·CO·CH₂·CBr₃, F. 50°. — Das Peroxyd des Diäthylketons liefert ein fl. Prod., aus welchem das *Tribromid*, CH₃·CHBr·CO·CHBr·CH₂Br, Kp.₁₀₀ 142°, D. 2,003, isoliert wurde. Letzteres geht unter dem Einfluß von wss. K₂CO₃-Lsg. in den *Ketonalkohol*, CH₃·CHOH·CO·CHOH·CH₂OH, über; *Osazon*, C₁₇H₁₁O₂N₄, F. 180–181°. — Vom Peroxyd des Methylpropylketons gelangt man zu einem krystallinischen Prod., welches vorwiegend aus dem *Tetrabromid*, CH₃·CHBr·CH₂·CO·CBr₃, farblose, hexagonale Rhomboeder und Prismen aus A., F. 57°, besteht. Letzteres liefert bei der Behandlung mit wss. K₂CO₃-Lsg.

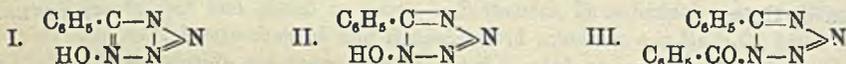
das *Lacton* CH₃·CH·CH₂·CO·CO·O, farblose Fl. Das Pb-Salz der korrespondierenden S. CH₃·CHOH·CH₂·CO·COOH erhält man durch Erhitzen des Tetrabromids mit Bleiglätte im Rohr. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 226–27. 5/3. Chem. Lab. d. Schule von Saint-Cyr.) DÜSTERBEHN.

J. Pastureau, *Über die Oxydation einiger einfacher Ketone und einiger Di-ketone durch Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1591; 144. 90; C. 1905. II. 212; 1907. I. 944.) *Diäthylketon* bildet bei der Einw. von H₂O₂ in schwefelsaurer Lsg. *Diäthylketonperoxyd*, (C₂H₅)₂C<O₂:O₂>C(C₂H₅)₂, Fl., D. 1,038, unl. in W., und den *Ketoalkohol*, CH₃·CH₂·CO·CHOH·CH₃, welcher mit Phenylhydrazin das *Osazon* C₁₇H₂₀O₄, F. 136°, bildet. Aus *Methylpropylketon* erhält man auf analoge Weise das *Peroxyd* (CH₃)(C₂H₅)C<O₂:O₂>C(C₂H₇)(CH₃), Fl., D. 1,006, und *Hydracetylaceton*, CH₃·CO·CH₂·CHOH·CH₃. — Die Ketone mit langer Kette, bei welchen ein aromatischer Kern mit der CO-

Gruppe in Verb. steht, bilden keine Superoxyde mehr, sondern nur Ketoalkohole. So liefert *Acetophenon* nur *Oxyacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2OH$, und Benzoesäure.

Die Diketone, bei welchen sich eine CO-Gruppe zwischen 2 aliphatischen Resten befindet, liefern Peroxyde, diejenigen, bei welchen beide CO-Gruppen an aromatische Reste gebunden sind, dagegen nicht. Die Peroxyde der Diketone bilden, im Gegensatz zu denjenigen der einfachen Ketone, stark polymerisierte glasige MM., welche sehr explosiv u. mit Wasserdampf nicht flüchtig sind. *Acetylaceton* liefert ein *Peroxyd*, $(C_8H_{10}O_4)_n$, und einen Ketoalkohol, welcher mit Phenylhydrazin ein Pyrazol bildet und mit $FeCl_3$ eine Rotfärbung erzeugt. *Benzoylaceton* bildet ein *Peroxyd*, $(C_{10}H_{10}O_4)_n$, und Benzoesäure. *Dibenzoylmethan*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, und *Benzil* werden in 2 Mol. Benzoesäure zerlegt, *Benzoin* wird langsam zu Benzoesäure oxydiert. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 227—29. 5/3. Chem. Lab. d. Schule von Saint-Cyr.) DÜSTERBEHN.

Martin Onslow Forster, *Die Triazogruppe*. Teil VII. *Die Reaktion zwischen Benzhydroximsäurechlorid und Natriumazid*. (Teil VI.: S. 158.) Bei der Einw. von Natriumazid auf Benzhydroximsäurechlorid entsteht an Stelle des erwarteten Benzhydroximsäureazids (I.) sofort das isomere 1-Oxy-5-phenyltetrazol (II.). Die Konstitution desselben folgt hauptsächlich aus der Unmöglichkeit, von der Verb. durch Hydrolyse Stickstoffwasserstoff abzuspalten, und aus der B. von Acylderivaten.



Experimentelles. Man läßt eine 10%ig. äth. Lsg. von Benzhydroximsäurechlorid (WERNER, BUSS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 2193) mit einem kleinen Überschuß von suspendiertem Natriumazid in Ggw. von etwas wasserfreiem Na_2SO_4 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temp. stehen, filtriert dann, verjagt den Ä. mit einem trockenen Luftstrom und krystallisiert den Rückstand sofort um; 1-Oxy-5-phenyltetrazol, $C_7H_8ON_4$, bildet weiße Nadeln aus PAe., F. ca. 124° (unter starkem Aufschäumen), ll. in Aceton, Essigester, A., h. Chlf.; 200 ccm PAe, Kp. $60-80^\circ$, lösen in der Hitze ca. 1 g; zers. sich spontan in Benzonitril, N_2 , NO und N_2O ; l. in Alkalien, die w. Lsg. zers. sich unter Gasentw. und Abscheidung von Benzonitril, wobei die Hälfte des vorhandenen N und etwas N_2O frei wird; unl. in NH_3 und Na_2CO_3 ; H_2SO_4 oder $SnCl_2$ und HCl spalten die Hälfte des N als solchen ab. — *Benzoylverb.*, $C_{14}H_{10}O_2N_4$ (III.), aus Benzoylchlorid und der alkal. Lsg. der K-Verb., Nadeln aus A., F. 127° (Zers.), wl. in A., swl. in Lg. — *p-Toluolsulfoverb.*, $C_{14}H_{11}O_2N_4S$, aus 1 g Oxyphenyltetrazol, in 5%ig. KOH gel., beim Schütteln mit einer Lsg. von 3 g Toluolsulfochlorid in 10 ccm Ä., rhombische Prismen aus PAe., F. 91 bis 92° (Gasentw.) — β -Naphthalinsulfoderivat, $C_{17}H_{13}O_2N_4S$, Nadeln aus A., F. 101° (Zers.).

Ein Vers., durch Einw. von Natriumazid auf Phenylacetylnstickstoffchlorid, $C_6H_5 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$, das Jod aus Jodiden frei macht, zur *allotropen Form des Stickstoffs* N_6 zu kommen, hatte keinen Erfolg. (Journ. Chem. Soc. London 95. 184 bis 191. Februar. London. South Kensington, S. W. Royal College of Science.) FRANZ.

Martin Onslow Forster und Robert Müller, *Die Triazogruppe*. Teil VIII. *Azomide der einbasischen aliphatischen Säuren*. Bei der weiteren Unters. der α -Triazofettsäuren (S. 157) wurde beobachtet, daß die α -Triazoisobuttersäure durch eine besondere Beständigkeit gegen Alkali ausgezeichnet ist, die wohl auf das Fehlen von H an dem die N_3 -Gruppe tragenden C zurückzuführen ist (Journ. Chem. Soc. London 93. 72; C. 1908. I. 937). — *d,l,\alpha*-Triazobuttersäure, $C_4H_7O_2N_3$, =

$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, entsteht aus 100 g ihres Äthylesters beim Schütteln mit 36 g KOH in 20%ig. wss. Lsg.; nach mehreren Stdn. zieht man die Lsg. mit Ä. aus, fügt die berechnete Menge 10%ig. H_2SO_4 hinzu, sättigt mit $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ u. zieht mit Ä. aus; die S. bildet weiße Nadeln, F. 23,5°, Kp._{1,17} 81°, D.₃₃³³ 1,1519; Ag· $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, Tafeln aus W. — *d,l,α-Triazobuttersäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, aus 100 g α-Brombuttersäureäthylester und 50 g NaN_3 bei 28-stdg. Kochen mit 50 g A. und so viel W., daß das Salz gel. ist, farbloses Öl, Kp._{6,5} 63–64°, D.₂₀²⁰ 1,0380, mit Wasserdampf flüchtig; beim Erhitzen mit konz. KOH wird N und NH_3 entwickelt. — *d,l,α-Triazobutyramid*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3$, aus dem Ester beim Schütteln mit konz., wss. NH_3 und Einengen der entstehenden Lsg. unter 20 mm, weiße Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 38–39°, ll. in A., W.; wird durch konz. KOH unter Gasentw. zers. — Fügt man 82 g *d,l,α-Triazobuttersäure* zu einer Paste aus 246 g Brucin u. 330 ccm W., so scheidet sich *l,α-Triazobuttersäures Brucin* ab, das durch Krystallisation aus W. gereinigt wird; $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ bildet farblose Nadeln aus W., F. 131°, zers. sich etwas oberhalb F., $[\alpha]_D = -42,26^\circ$ in W. — *l,α-Triazobuttersäure*, gelbliches Öl, $\alpha_D = -60^\circ 20'$ (im 1 dm-Rohr), $[\alpha]_D = -63,3^\circ$ (2,8590 g in 20 ccm der äth. Lsg.). — *l,α-Triazobuttersäureäthylester*, aus der aktiven S. bei der Einw. von trockenem Ag_2O auf die äth. Lsg. der S. und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, Öl, Kp.₆ 63°, $[\alpha]_D^{21} = -48,1^\circ$ (3,1682 g in 20 ccm der äth. Lsg.). — *l,α-Triazobutyramid*, aus 3 g Ester u. 15 ccm konz. NH_3 bei 6-stdg. Schütteln und Eindunsten der Lsg. im Vakuum, Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 59°, $[\alpha]_D = +26,9^\circ$ (0,2787 g in 20 ccm der wss. Lsg.), $[\alpha]_D = +47,1^\circ$ (0,2299 g in 20 ccm der Lsg. in Aceton).

α-Triazoisobuttersäure, $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{CN}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, farblose Nadeln, F. 31°, Kp._{0,15} 75°, D.₃₃³³ 1,1433, mit Wasserdampf flüchtig; Ag· $\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_3$, farblose Nadeln aus W. — *α-Triazoisobuttersäureäthylester*, $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3$, aus 50 g α-Bromisobuttersäureester u. 25 g NaN_3 wie der isomere Ester, farbloses Öl, Kp._{6,5} 52–53°, D.₂₀²⁰ 1,0344. — *α-Triazoisobutyramid*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3$, rechtwinklige Tafeln aus W., F. 93–94°, wl. in W., ll. in A., w. Bzl. — *α-Triazoisovaleriansäure*, $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CHN}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, farbloses Öl, Kp._{0,11} 82°, D.₃₃³³ 1,0638; Ag· $\text{C}_5\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3$, Nadeln aus W. — *α-Triazoisovaleriansäureäthylester*, $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3$, bildet sich langsamer als die niederen Homologen aus α-Bromisovaleriansäureester und NaN_3 , Öl, Kp.₈ 68–68,5°, D.₂₀²⁰ 1,0295. — *α-Triazoisovalramid*, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{ON}_3$, Nadeln aus Bzl., F. 78–79°, ll. in A. — Die Abspaltung von $\frac{2}{3}$ des gesamten N dieser Ester durch konz. H_2SO_4 erfolgt mit zunehmendem Mol.-Gew. mit stark zunehmender Geschwindigkeit, die sich zu explosionsartiger Heftigkeit steigert, worauf bei der Anwendung dieser Rk. zur analytischen Unters. der Ester Rücksicht zu nehmen ist. Umgekehrt wird die Einw. von Zinnchlorür und HCl, wobei ebenfalls $\frac{2}{3}$ des N frei werden, mit steigendem Mol.-Gew. schwächer. Die Dämpfe der Ester rufen beim Einatmen Herzklopfen hervor.

Derivate der Triazoessigsäure (l. c.). *Triazoacetylchlorid*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{ON}_3\text{Cl} = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCl}$, aus 23,7 g Natriumtriazooacetat und 7,1 g Phosphoroxychlorid bei 12-stdg. Erhitzen in Ggw. von Ä. bei völligem Ausschluß von W., farblose Fl., Kp.₂₀ 50°, riecht wie Acetylchlorid; wird durch W. sofort zers. — *Triazoacetamid*, $\text{C}_5\text{H}_8\text{ON}_4 = \text{C}_5\text{H}_8 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$, aus dem Chlorid und Anilin, Nadeln aus W., F. 83–83,5°, ll. in A., Bzl., unl. in k. W., PAe. — *Triazoessigsäuretriazothylester*, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_6 = \text{N}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}_3$, aus molekularen Mengen Triazoacetylchlorid und Triazoäthylalkohol bei 3-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, farbloses Öl, Kp._{8,5} 115°. — *Triazoessigsäureanhydrid*, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_6$, farbloses Öl, Kp.₁ ca. 113°, konnte nur in geringer Menge und nicht völlig rein aus dem Na-Salz und dem Chlorid erhalten werden; liefert mit Anilin das Anilid. (Journ. Chem. Soc. London 95. 191–202. Februar. London. South Kensington, S. W. Royal College of Science.)

Andreas Luniak, *Über Crotonsäureanhydrid*. Nach HENRY (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] 36. 42; C. 98. II. 663) mittels PCl_3 dargestelltes *Crotonylchlorid*, $\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{Cl}$, zeigte Kp._{18} 34–36°, Kp._{760} 124–125° und D.^{20} 1,0905; Ausbeute 84% der Theorie. — Es wurde mit bei 110° getrocknetem Na-Salz der Crotonsäure 3 Stdn. im Wasserbad, dann nach Vermischen mit wasserfreiem Ä. noch weitere 8 Stdn. erwärmt. Das Filtrat wurde durch Erhitzen bis auf 200° von Ä. , unverändertem Chlorid und etwas Crotonsäure befreit und dann unter 14 mm Druck fraktioniert, wobei das *Crotonsäureanhydrid*, $(\text{CH}_3\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CO})_2\text{O}$, zwischen 116–118° überging. Ausbeute 81% der Theorie. Eigentümlich riechende Fl.; Kp._{12} 113,5–114,5°, Kp._{760} 246–248°; D.^{20} 1,0397; $n_{\text{D}}^{20} = 1,47446$; Mol.-Refr. 41,69, ber. 40,18, mithin Exaltation = 1,51. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 915–16. 20/3. [5/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Ernest Fourneau, *Über die Oxyaminosäuren. II. Aminoderivate der Oxyisobuttersäure*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 27. 513; C. 1908. II. 400 und KAY, LIEBIGS Ann. 362. 325. 348; C. 1908. II. 1250. 1252.) Das Ausgangsmaterial, die *Chloroxyisobuttersäure*, wurde durch Verseifen des korrespondierenden Nitrils mittels HCl dargestellt. — *Chloroxyisobuttersäurenitril*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{Cl})\cdot\text{CN}$, aus Chloraceton und verd. HCN -Lsg. nach BISCHOFF, farbloser Sirup. l. in W. u. den organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von PAe. , Kp._{16} 103–104° unter teilweiser Zers., dissoziiert sehr leicht, ist daher eher ein Additionsprod., als eine wirkliche Verb. Die Ester der Chloroxyisobuttersäure sind entgegen den Angaben von BISCHOFF beständige Fl., wl. in W. , von anhaftendem, ziemlich unangenehmem Geruch. *Äthylester*, Kp._{765} 197°, Kp._{30} 106°. *Propylester*, Kp._{765} 217°, Kp._{18} 106–107°. *Isoamylester*, Kp._{765} 241–242°, Kp._{12} 115–116°. — *Aminoxyisobuttersäure*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{NH}_2)\cdot\text{COOH}$, durch Erhitzen der Chloroxyisobuttersäure mit NH_3 in konz. wss. Lsg. im Rohr auf 110–120°, weise, geschmacklose Blättchen aus sd. W. , zers. sich bei 281° ohne zu schm., l. in ca. 70 Tln. k. W. , unl. in A. und Aceton. Das Chlorhydrat bildet sehr hygroskopische Krystalle, die durch W. zum Teil dissoziiert werden. Das Sulfat kristallisiert in nicht hygroskopischen Blättchen, die in W. unzers. l. sind.

Aminoxyisobuttersäureäthylester, $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$, aus sehr hygroskopischen Nadeln bestehende Krystallmasse, F. unterhalb 60°, Kp._{15} 107°, l. in Ä. und Chlf. , wird bereits durch die Luftfeuchtigkeit verseift und ist dann in Ä. unvollständig l. $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}\cdot\text{HCl}$, weiße Nadeln, F. 110–112°, wl. in k. A. — *Äthylurethan des Aminoxyisobuttersäurepropylesters*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{COOC}_2\text{H}_7$, aus dem Chlorhydrat des Propylesters und Chloräthylcarbonat unter Zusatz von NaHCO_3 , farbloser Sirup von schwachem Geruch, Kp._{14} 167–168°, l. in W. u. den organischen Lösungsmitteln. — *Äthylurethan des Aminoxyisobuttersäureisoamylesters*, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{O}_5\text{N}$, Kp._{11} 173–174°, in W. schwerer l., als die vorhergehende Verb. — *Äthylurethan des Aminoxyisobuttersäureäthylesters*, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$, Kp._{18} 164–165°. — *Propylurethan des Aminoxyisobuttersäureäthylesters*, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{N}$, Kp._{30} 184°. — Behandelt man diese Urethane in alkoh. Lsg. mit NH_3 , so erhält man die korrespondierenden Amide. — *Äthylurethan des Aminoxybuttersäureamids*, $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{NHCOOC}_2\text{H}_5)\cdot\text{CONH}_2$, Nadeln aus $\text{A.} + \text{Ä.}$, F. 125°, l. in W. , A. u. Aceton, wl. in Bzl. , unl. in Ä.

Isovalerylamid des Aminoxyisobuttersäureäthylesters,
 $\text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}$ $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{NHCOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2)\cdot\text{COO}$
 $\text{CH}_3\cdot\text{COH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}$ C_2H_5 , aus dem Chlorhydrat des Äthylesters und Valerylchlorid in Ggw. von NaHCO_3 u. W. , sirupöse Fl., Kp._{11} 194–196°, unl. in W. — *Hydrothymin*, $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ (nebenstehend), durch Erhitzen des aus dem Chlorhydrat des Aminoxyisobuttersäureäthylesters und Kaliumcyanat

gewonnenen Harnstoffs mit HCl, quadratische Tafeln aus sd. W., wl. in W. und A., unl. in den organischen Lösungsmitteln, l. in verd. Alkalien und konz. NH_3 .

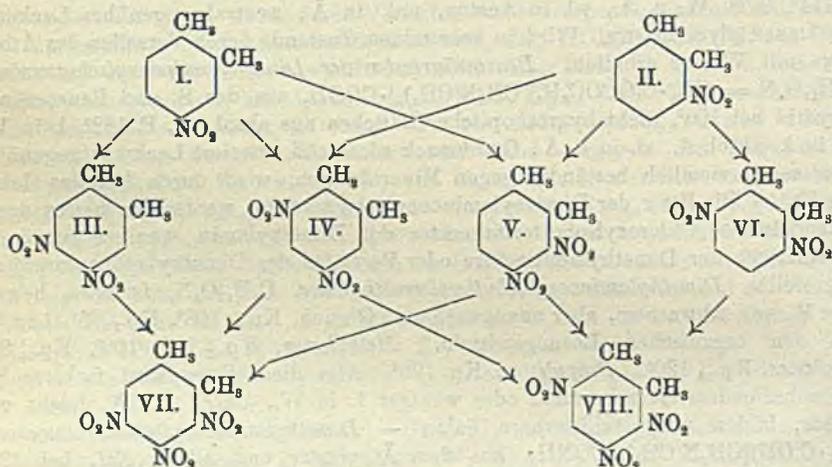
Methylaminooxyisobuttersäure, aus Methylamin und Chloroxyisobuttersäure nach MELIKOW, in reiner Form durch Erhitzen der Ester mit W., weiße Nadeln aus 80%ig. A., F. 247—248° (MAQUENNEScher Block), ll. in W., wl. in A., unl. in Aceton u. Ä., neutral gegenüber Lackmus, Geschmack süß. *Methylaminooxyisobuttersäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}$, Fl. Kp.₈₈ 112°, Kp.₃₀ 105°, Kp.₁₇ 95°, l. in W. und den organischen Lösungsmitteln, wird durch W. sehr rasch verseift. *Methylaminobisoxoisobuttersäureäthylester*, $\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N} = [\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2]_2\text{NCH}_3$, als Nebenprod. bei der Esterifizierung der rohen Methylaminooxyisobuttersäure, schwach gefärbte, ölige Fl., Kp.₁₇ 180°, l. in W. — *Methylaminooxyisobuttersäuremethylester*, $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{NHC}_2\text{H}_5) \cdot \text{CONHC}_2\text{H}_5$, aus Chloroxyisobuttersäureäthylester u. Methylamin in Ggw. von Bzl. oder A., Fl., Kp.₃₁ 157°.

Dimethylaminooxyisobuttersäure, $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2\text{N}[\text{CH}_3]_2) \cdot \text{COOH}$, durch eintägiges Erhitzen von Chloroxyisobuttersäure mit 3 Mol. Dimethylamin in Ggw. von Bzl. im Rohr, durchscheinende, hygroskopische Tafeln aus A. + Aceton, F. 174°, ll. in W. u. A., wl. in Aceton, unl. in Ä., neutral gegenüber Lackmus, Geschmack glycerinartig. Wird in sehr reinem Zustande durch Verseifen des Äthylesters mit Wasser erhalten. *Benzoesäureester der Dimethylaminooxyisobuttersäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OCOC}_6\text{H}_5)[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2] \cdot \text{COOH}$, aus der S. und Benzoesäureanhydrid bei 100°, nicht hygroskopische Blättchen aus absol. A., F. 182°, l. in W., wl. in k. absol. A., zl. in h. A., Geschmack nicht süß, reagiert Lackmus gegenüber kaum sauer, ziemlich beständig gegen Mineralsäuren, wird durch Alkalien leicht verseift. — Die Ester der Dimethylaminooxyisobuttersäure werden am besten durch Behandeln der Chloroxyisobuttersäureester mit Dimethylamin, weniger gut durch Esterifizieren der Dimethylaminosäure oder Verseifen des Dimethylaminosäurenitrils dargestellt. *Dimethylaminooxyisobuttersäureäthylester*, $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, farblose, bewegliche Fl. von schwachem, aber unangenehmem Geruch, Kp.₃₃ 108°, Kp.₁₅ 85°, l. in W. und den organischen Lösungsmitteln. *Methylester*, Kp.₃₅ 107—108°, Kp.₃₀ 84°. *Amylester*, Kp.₁₈ 120°. *Propylester*, Kp. 196°. Alle diese Ester sind farblose Fl. von anhaftendem Geruch, mehr oder weniger l. in W., durch sd. W. leicht verseifbar, bilden unkrystallisierbare Salze. — *Dimethylaminooxyisobuttersäureamid*, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{OH})[\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{CONH}_2$, aus dem Äthylester und alkoh. NH_3 bei 120°, Nadeln, F. 102°, wl. in Bzl., zl. in k. Aceton, ll. in W., A. u. h. Aceton.

Zur Darst. der *Acidylivate der Dimethylaminooxyisobuttersäureester* mischt man am einfachsten die Benzollsgg. der Base mit derjenigen des betreffenden Säurechlorids oder -bromids. Die *Acidylivate der Diäthylaminoalkohole u. -oxysäuren* lassen sich dagegen auf diesem Wege nicht darstellen; sie entstehen indessen in geringer Ausbeute, wenn die Rk. mit Ausschluß eines Lösungsmittels ausgeführt wird. Derivate des Dimethylaminooxyisobuttersäureäthylesters: *Valeriansäureester*, $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{N}$, farblose Fl. von schwachem Fischgeruch, Kp.₃₀ 143—145°, unl. in W. Chlorhydrat, hygroskopische Nadeln aus Aceton + Ä., F. 136—138°. — Chlorhydrat des *Bromvaleriansäureesters*, durchscheinende Prismen aus Aceton, F. 142°. — Chlorhydrat des *Bromcapronsäureesters*, quadratische Tafeln aus Aceton + Ä., F. 134° unter vorherigem (129°) Sintern. — Chlorhydrat des *Benzoesäureesters*, Tafeln, F. 155°, Geschmack stark anästhesierend. — Chlorhydrat des *p-Nitrobenzoesäureesters*, $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_2\text{Cl}$, gelbliche Prismen aus absol. A., F. 196°. Gibt bei der Reduktion mittels Sn & HCl das Chlorhydrat einer sirupösen Base, deren Salze in der Mehrzahl nicht krystallisieren. Das Jodhydrat, welches stark anästhesierend wirkt, ist in W. swl. u. schm. bei 190°. — Derivate des Dimethylaminooxyisobuttersäuremethylesters: Chlorhydrat des *Benzoesäureesters*, $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NCl}$, krystallwasserhaltige, hexagonale Tafeln aus Aceton + Ä., F. 95°, wasserfrei 150°

unter Zers., ll. in h. Aceton. — Derivate des Dimethylaminooxyisobuttersäurepropylesters: *Valeriansäureester*, $C_{14}H_{26}O_4N$, farblose, ziemlich bewegliche Fl. von schwachem, an geräucherte Fische erinnerndem Geruch, Kp_{16} 148—150°, recht beständig. Das Bromhydrat, weiße Nadeln von brennendem Geschmack, F. 120°, ll. in W. u. A., weniger in Aceton und Bzl., ist in der Medizin unter dem Namen „*Quietol*“ bekannt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 229—41. 5/3. Untersuchungslab. der Firma POULENC frères.) DÜSTERBEHN.

Arthur William Crossley und Nora Renouf, *Nitroderivate des o-Xylols*. Die Beobachtung, daß aus 1,1-Dimethyl- $\lambda^{2,5}$ -dihydrobenzol bei der Einw. eines Nitriergemisches zwei Trinitro-o-xylole (Journ. Chem. Soc. London 93. 629; C. 1908. I. 1779) entstehen, gab Veranlassung, die Nitroderivate des o-Xylols einer eingehenden Unters. zu unterziehen, in deren Verlauf sämtliche mögliche Mono-, Di- und Trinitro-o-xylole isoliert wurden. Die genetischen Beziehungen zwischen diesen, die für die Konstitutionsbestst. von Bedeutung sind, sind im folgenden Schema wiedergegeben:



Die Konstitution des 4-Nitro-o-xylols (I.) ist schon von JACOBSON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 160) festgestellt worden und wird durch Oxydation zu 4-Nitrophthalsäure bestätigt. 3-Nitro-o-xylol (II.) wurde rein dargestellt; seine Konstitution folgt aus der Isomerie mit I. und der Oxydation zu 3-Nitrophthalsäure. Unter den Dinitroverbb. muß das nur aus I. entstehende das 4,5-Dinitro-o-xylol (III.) sein, was mit dem Konstitutionsbeweis von NÖLTING und THESMAR (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 628; C. 1902. I. 748) übereinstimmt. Das gilt auch für das 4,6-Dinitro-o-xylol (IV.), dessen Konstitution durch Umwandlung in 3,5-Dichlor-4,6-dinitro-o-xylol (IX.) sichergestellt wird (Journ. Chem. Soc. London 85. 284; C. 1904. I. 1008). Das dritte aus I. erhaltene Derivat muß schließlich das 3,4-Dinitro-o-xylol (V.) sein, während das allein aus II. entstehende das 3,6-Dinitro-o-xylol (VI.) ist. Die Konstitutionen der beiden Trinitroverbb. ergeben sich aus denen der Dinitroxylole: so kann III. nur das 3,4,5-Trinitro-o-xylol (VII.), VI. nur das 3,4,6-Trinitro-o-xylol (VIII.) liefern; aus IV. und V. entstehen Gemische der beiden Isomeren, was mit der Theorie übereinstimmt.

Experimentelles. Über die *Nitrierung des o-Xylols* wurden folgende Be-

obachtungen gemacht: Rauchende HNO_3 erzeugt unterhalb -4° nur Dinitro-o-xylol; wird nicht wenigstens die sechsfache Gewichtsmenge des Xylols an HNO_3 angewendet, so bleibt ein Teil des KW-stoffs unverändert; bei 15 Gewichtsteilen HNO_3 entsteht auch etwas Mononitro-o-xylol; 10 Gewichtsteile HNO_3 erzeugen bei $22-25^\circ$ die theoretische Menge Dinitroxylol. Wird bei diesen Verss. HNO_3 zum Xylol gefügt, so verlaufen die Rkk. anders. Ein Zusatz von Eg. zur HNO_3 läßt nur Mono-, kein Dinitroxylol entstehen. Fügt man unterhalb 0° Salpeter-Schwefelsäure zu o-Xylol, so entsteht überwiegend 3-Nitro-o-xylol und etwas 4-Nitro-o-xylol; bei Zusatz des Xylols zur Salpeter-Schwefelsäure entsteht nur Dinitroxylol. Bei der Trennung der Di- und der Trinitroxylole leistet die Verwendung der konz. H_2SO_4 als Lösungsmittel gute Dienste.

Mononitro-o-xylole. Man läßt zweimal 25 g o-Xylol tropfenweise zu je 150 g rauchender HNO_3 , mit $\frac{1}{2}$ Vol. Eg. vermischt, bei $20-25^\circ$ fließen, gießt das Prod. in W., zieht mit Ä. aus, wäscht die äth. Lsg. mit NaOH und W., trocknet, dampft ein und fraktioniert den Rückstand unter 36 mm; die unter 195° ad. Fraktionen fraktioniert man noch einmal, kühlt die zuletzt erhaltenen einzeln in einer Kältemischung, filtriert unter Kühlung die festen Abscheidungen ab, streicht sie auf Ton und krystallisiert aus A. um; das vom Ton aufgenommene Material wird mit Ä. ausgezogen und mit den Filtraten vereinigt, und die gesamte M. dieser Behandlung noch einmal unterworfen; die krystallisierte Substanz ist *4-Nitro-o-xylol*, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ (I.), gelbe Prismen aus A., F. 30° , Kp.₇₄₈ 254° , Kp.₁₁ 143° , ll. in organischen Fl.; 1 g wird durch 6-stdg. Erhitzen mit 10 cem HNO_3 (D. 1,15) auf $170-180^\circ$ quantitativ zu *4-Nitrophthalsäure*, mkr. Blättchen aus W., mit HCl gesättigt; F. 165° ; *Anhydrid*, farblose Nadeln aus Chlf. + PAe., F. 119° . — Aus den nicht krystallisierten Anteilen des Nitrierungsprod. läßt sich eine ca. gleich große Menge *3-Nitro-o-xylol* durch Fraktionieren gewinnen; zu seiner Darst. läßt man besser ein Gemisch von 50 g rauchender HNO_3 und 100 g konz. H_2SO_4 unter Kühlung mit Kältemischung langsam zu 50 g o-Xylol fließen; die Aufarbeitung geschieht wie oben; $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ (II.), gelbliches Öl, Kp.₇₆₀ $245-246^\circ$, Kp.₁₀ 131° , erstarrt in einer Kältemischung und schm. bei $7-9^\circ$; wird durch HNO_3 (D. 1,15) zu *3-Nitrophthalsäure*, gelbe Prismen aus W., F. 217° (Gasentw.), oxydiert, deren Anhydrid bei $163-164^\circ$ schm.

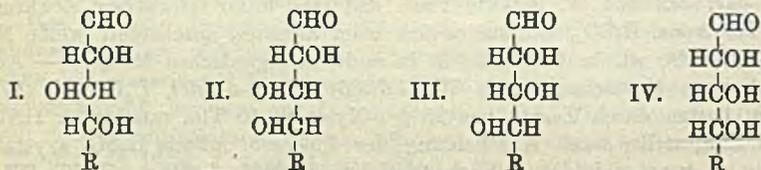
Dinitro-o-xylole. *4,5-Dinitro-o-xylol*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$ (III.), stellt man am besten nach NOELTING und THESMAR durch Einw. von Salpeter-Schwefelsäure auf 4-Nitro-o-xylol dar; das mit W. gefällte Prod. löst man unter schwachem Erwärmen in ca. 10 Tln. konz. H_2SO_4 , woraus es sich beim Erkalten abscheidet; weiße Nadeln aus A., F. 115° , wl. in PAe., A., ll. in anderen organischen Medien. — Aus der schwefelsauren Mutterlauge fällt W. *4,6(3,5)-Dinitro-o-xylol*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$ (IV.); es wird am besten durch Zusatz von 25 g o-Xylol zu 10 Tln. rauchender HNO_3 bei $22-25^\circ$ dargestellt; nach Abscheidung der 4,5-Verb. mittels H_2SO_4 krystallisiert man aus A. um; es bildet gelbliche Nadeln aus Chlf. + PAe., F. $75-76^\circ$ (nach einem Zusammenschumpfen bei 71°). Da eine direkte Chlorierung der Verb. nicht gelang, wurde es durch Reduzieren, Diazotieren des Amins und Behandeln mit CuCl in 3,5-Dichlor-o-xylol übergeführt, das beim Nitrieren mit Salpeter-Schwefelsäure *3,5-Dichlor-4,6-dinitro-o-xylol* (IX.), farblose, vierseitige Tafeln aus A., F. 176° , liefert. — *3,4-Dinitro-o-xylol*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$ (V.), wird als Nebenprod. der Darst. der 4,6-Verb. gewonnen, indem man die alkoh. Mutterlauge desselben nochmals mit konz. H_2SO_4 und dann mehrfach aus A. fraktioniert krystallisiert; bei der Nitrierung von 4-Nitro-o-xylol ist es nur schwer zu isolieren, weil ein ungünstiges Mengenverhältnis von 4,5- und 3,4-Verb. entsteht; es bildet Nadeln aus A., F. 82° , ll. in organischen Medien außer A., PAe.; krystallisiert aus konz. oder wenig verd. H_2SO_4 . — *3,6-Dinitro-o-xylol*, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2$ (VI.), entsteht neben der 3,4- und 3,5-Verb. bei

Zusatz von 40 ccm rauchender HNO_3 zu 20 g 3-Nitro-o-xylo; durch Fraktionieren mit konz. H_2SO_4 und dann mit A. wird es von den Isomeren getrennt, von denen es am leichtesten I. ist; es konnte bisher nur in kleinen Mengen erhalten werden; es bildet farblose Krystalle aus A., F. 56–60°, die sich schnell in eine wachsähnliche M. verwandeln, all. in organischen Fl., wl. in A., PAe.

Trinitro-o-xylole. Die Angabe von NOELTING u. THESMAR, o-Xylo bilde keine Trinitroderivate, ist nicht zutreffend; sie haben ohne Zweifel die beiden Trinitro-o-xylole in der Hand gehabt, da sie 4-Nitro-o-xylo mit Salpeter-Schwefelsäure auf 150° erhitzten, haben sich aber durch die große Ähnlichkeit der beiden Trinitro-o-xylole mit 4,5- und 4,6-Dinitro-o-xylo in den physikalischen Eigenschaften zu der irrthümlichen Annahme führen lassen, daß nur diese bei der Nitrierung entstanden seien. — 20 g o-Xylo fügt man langsam unter Wasserkühlung zu 200 ccm eines Gemisches von 1 Th. HNO_3 (D. 1,5) und 2 Th. konz. H_2SO_4 , erwärmt dann 15 Stdn. auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln, gießt dann in W., zieht mit Ä. aus, wäscht die äth. Lsg. mit NaOH und dann mit W., trocknet, dampft ein u. löst den Rückstand in 10 Th. konz. H_2SO_4 , woraus sich beim Stehen 3,4,5-Trinitro-o-xylo, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$ (VII.) abscheidet, das auch als einziges Nitrierungsprod. von 4,5-Dinitro-o-xylo erhalten wird; es bildet farblose Nadeln aus A., F. 115°, ll. in Chlf., Bzl., Essigester, Aceton, l. in A. — Aus seiner schwefelsauren Mutterlauge fällt W. 3,4,6-Trinitro-o-xylo, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_3$ (VIII.), das auch aus 3,6-Dinitro-o-xylo entsteht, gelbliche Nadeln aus A., F. 72°, ll. in organischen Fl., außer A., PAe.; färbt sich am Licht gelb. Die aus 4,6- u. 3,4-Dinitro-o-xylo entstehenden Gemische der beiden Trinitroverb. trennt man ebenfalls mittels konz. H_2SO_4 . (Journ. Chem. Soc. London 95. 202—18. Februar. London, W.C. 17, Bloomsbury Square. Pharmaceutical Soc. Research Lab.)

FRANZ.

Hanriot, *Über eine neue Methode zur Bestimmung der Konstitution der Zuckerarten.* (Forta. von S. 1155.) Die Isomerie der Chloralensäuren beruht, wie Vf. ausführt, lediglich auf den 3 der Aldehydgruppe der Aldosen zunächst liegenden C-Atomen. Überträgt man dies auf die Formeln, welche E. FISCHER für die verschiedenen Zucker aufgestellt hat, so lassen dieselben sich in 4 Gruppen zusammenfassen, in welchen R entweder die Gruppe CH_2OH (bei den Pentosen) oder die Gruppe $\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ (bei den Hexosen) bedeutet:



Zur Gruppe I. gehören Dextrose, Idose und Xylose, zur Gruppe II. Galaktose und Arabinose, zur Gruppe III. Mannose, Gulose und Lyxose, zur Gruppe IV. Talose und Ribose. Die Zucker einer jeden Gruppe müssen demnach identische Chloralensäuren liefern, was Vf., l. c., für die Gruppe I. und II. experimentell bestätigt hat. Durch Überführung einer unbekanntes Aldose mit 5 oder 6 C-Atomen in die Chloralosen und Chloralensäuren läßt sich die Stereoisomerie der 3 oben genannten C-Atome bestimmen.

Die Ketosen eignen sich für diese Art der Konstitutionsbest. nicht. Die Lävulose bildet eine Chloralose $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_6\text{Cl}_3$ vom F. 228°, welche 2 CH_2OH -Gruppen enthält und daher bei der Oxydation eine zweibasische Chloralensäure liefern muß. In der Tat entsteht auch eine in langen Nadeln vom F. 200—210° krystallisierende

CCl_4), F. 90° (korr.); gibt mit konz. NH_3 wahrscheinlich das betreffende *Diamid*, F. 274° . — Das Hauptprod. der dritten Ausscheidung ist das zweifachsaure K-Salz der *6-Nitro-4-sulfoisophthalsäure* (VII.); durchsichtige Prismen mit $2\text{H}_2\text{O}$. — *Chlorid*; Nadeln (aus CCl_4), F. 147° ; gibt mit starkem NH_3 fadenähnliche Nadeln vom F. 277° , vielleicht das NH_4 -Salz des 4-Nitro-5-carbaminobenzoesäuresulfonids, und daneben das NH_4 -Salz der 2-Cyan-4-carbmino-5-nitrobenzolsulfosäure. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 405—10. März 1909. [22/12. 1908.] Iowa City. Univ. of Iowa.)

BLOCH.

R. Ciusa und U. Pestalozza, *Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf die Aldehydophenylhydrazone*. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 304—11. — C. 1908. II. 945.)

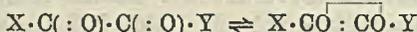
ROTH-Cöthen.

R. Ciusa, *Einwirkung des Nitrobenzols auf die Aldehydophenylhydrazone im Licht*. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 311—16. — C. 1908. I. 1836.)

ROTH-Cöthen.

Ida Smedley, *Die Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und den optischen Eigenschaften der aromatischen α - und γ -Diketonen*. Die Fortsetzung der Unters. über die *Mol.-Refraktion* organischer Verb. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 372; C. 1908. I. 1691) beschäftigt sich mit den *aromatischen α - und γ -Diketonen*. Für den nachstehenden theoretischen Teil wurden folgende experimentelle Unterss. ausgeführt: *Benzoylformaldehyd*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHO}$ (Darst. nach PECHMANN, MÜLLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 2557), Kp_{50} 120° , Mol.-Refr.: $M_\alpha = 36,99$, $M_\beta - M_\alpha = 1,67$. — *Phenylmethyldiketon*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (Darst. nach PECHMANN, MÜLLER aus *Isonitrosopropiophenon*, das man am besten aus Acetophenon und einer 50%ig. alkob. Lsg. von Äthylnitrit durch Einleiten von HCl erhält), Kp_{33} 123° , D_{20}^4 1,10065, $\mu_\alpha = 1,52670$; in Chlf.: $M_\alpha = 40,86$, $M_\beta - M_\alpha = 1,30$. — *Dibenzoyläthylen*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, aus je 1 Mol. wasserfreiem Benzoylformaldehyd und Acetophenon bei 1-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, gelbe Nadeln aus A., F. 111° , $M_\alpha = 73,96$, $M_\beta - M_\alpha = 4,04$; geht im Sonnenlicht in die weiße Form über (PAAL, SCHULZE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 174; C. 1902. I. 421), weiße Nadeln, F. 134° , weniger l. als die gelbe Form, $M_\alpha = 71,84$, $M_\beta - M_\alpha = 3,76$; aus den optischen Unterss. läßt sich herleiten, daß, im Gegensatz zur Annahme von PAAL u. SCHULZE, die gelbe Form die *cis*-, die weiße die *trans*-Form ist. — *cis- α, β -Dibenzoylstyrol*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Darst. aus Benzil u. Acetophenon nach JAPP, KLINGEMANN, Journ. Chem. Soc. London **57**. 662), gelbliche Nadeln aus A., F. 129° , $M_\alpha = 99,57$, $M_\beta - M_\alpha = 6,00$; geht beim Erhitzen mit Propylamin in *trans- α, β -Dibenzoylstyrol*, F. 197 — 198° , über, während beim Erhitzen mit Isoamylamin in A. *Anilpyrrolon*, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{ON} = \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_{11}$, Prismen, F. 66° , entsteht. — *cis-s. Dibenzoylstilben*, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, F. 211° , $M_\alpha = 122,76$. *trans-s. Dibenzoylstilben*, $M_\alpha = 123,71$.

In der Reihe der *α -Diketone*, Diacetyl, Phenylmethyldiketon, Benzil zeigt nur das Benzil eine größere Exaltation der Mol.-Refr., die auf die Wrkg. der beiden C_6H_5 zurückzuführen ist. Berechnet man den Wert der Mol.-Refr. (M_α) für CO in den Diketonen durch Differenzenbildung von M_α des Diketons und M_α des entsprechenden Monoketons, so findet man für Diacetyl 4,75, Phenylmethyldiketon 5,32 und Benzil 7,28. Nun haben BALY u. STEWART (Journ. Chem. Soc. London **89**. 502; C. 1906. I. 1820) aus der Absorption des Diacetyls und Benzils geschlossen, daß bei *α -Diketonen* Schwingungen zwischen den beiden Phasen:



stattfinden. Ein Vergleich der für die beiden Formen eines jeden Diketons be-

rechneten Werte von M_a (für die Diketoform aus der Summe zweier Aldehydmol. minus $2H$, für die peroxydische Form aus dem zugrunde liegenden aromatischen KW-stoff $+ 2O - 2H$ berechnet) scheint beim Benzil diese Annahme zu bestätigen, da der beobachtete Wert 63,48 zwischen den berechneten 61,33 (Diketon) u. 66,44 (Peroxyd) liegt. Phenylmethyldiketon hat M_a des Peroxyds, doch ist die Differenz der beiden berechneten Werte zu klein, um ein sicheres Urteil zuzulassen; beim Diacetyl fallen die beiden berechneten Werte praktisch zusammen.

Die ungesättigten γ -Diketone (s. Dibenzoyläthylen u. seine Phenylderivate) treten in cis- und trans-Formen auf. Da nun die gelben Formen mit niedrigerem F. und größerer Löslichkeit in ihren optischen Eigenschaften den α -Diketonen sehr ähnlich sind u. daher auch in Diketo- und Peroxydform auftreten, was sich in der Exaltation der Mol.-Refr. äußert, soweit diese nicht durch Anhäufung von Phenylen wieder vermindert wird, so wird man diese als die cis-Formen ansehen müssen; die farblosen trans-Formen haben dagegen die Mol.-Refr. der Diketoform. Das eben Gesagte gilt vor allem für das Dibenzoyläthylen; durch aufeinanderfolgende Ersetzung seiner beiden H in den CH-Gruppen durch C_6H_5 wird eine Verminderung der gegenseitigen Anziehung der beiden O herbeigeführt, die an dem Zurücktreteten der Peroxydform und damit der Exaltation, sowie an der Verminderung der Farbe erkannt werden kann. Die Verwandtschaft zwischen α -Diketonen u. ungesättigten γ -Diketonen äußert sich auch in chemischer Hinsicht, da die s. Dibenzoyläthylene eine der Benzilsäurebildung entsprechende Umlagerung erleiden (vgl. JAPP, KLINGEMANN, l. c.), zu deren Deutung die peroxydischen Formeln mit Vorteil herangezogen werden können. (Journ. Chem. Soc. London 95. 218—31. Februar. Manchester. Univ.)

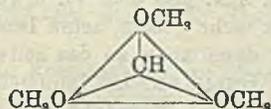
FRANZ.

Ida Smedley, *Notiz über die Konstitution der Carboxylgruppe*. Die α -Diketone (vgl. vorst. Ref.) sind von den Derivaten der Oxalsäure durch physikalische u. chemische Eigenschaften so weit voneinander verschieden, daß es kaum gerechtfertigt ist, beide Körperklassen gleichermaßen als α -Dicarbonylverb. zu formulieren. Man wird vielmehr annehmen können, daß die die hohe Reaktivität bedingende Restaffinität des Carbonyls in der *Carboxylgruppe* durch die Restaffinität des

Hydroxylsauerstoffs abgesättigt ist, wie dies die Formel: $-\overset{\text{O}}{\text{C}}:\text{O}:\text{OH}$ zum Ausdruck bringt. Hiermit wäre zugleich ein Bild für die Tatsache gewonnen, daß die Carboxylverb. sich eher wie H-Verb. als wie HO-Verb. verhalten. Dieses Schema läßt sich ohne weiteres auch auf die Säureamide übertragen, scheint dagegen bei den Säurechloriden, besonders auch wegen der Mol.-Refr., nicht unbedenklich zu sein. — Der Einfluß des Hydroxyls auf das Carbonyl des Carboxyls läßt sich ferner in den Farbunterschieden zwischen cis-Dibenzoyläthylen (vgl. vorst. Ref.) u. Maleinsäure, sowie zwischen den Fulgensäuren u. ihren Fulgiden (STOBBE, LIEBIGS Ann. 349. 333; C. 1906. II. 1762) erkennen. (Journ. Chem. Soc. London 95. 231—35. Februar. Manchester. Univ.)

FRANZ.

H. Stanley Redgrove, *Über die Vierwertigkeit des Sauerstoffs*. Die von IDA SMEDLEY (s. vorsteh. Ref.) vertretene Auffassung, daß der *Carboxylgruppe* die Konstitution



— $\overset{\text{O}}{\text{C}}:\text{O}:\text{OH}$ zukomme, ist schon früher vom Vf. ins Auge gefaßt worden mit Rücksicht auf die Tatsache, daß Verb., in deren Molekül eine An-

häufung von O-Atomen statthat, häufig eine niedrigere molekulare Verbrennungswärme besitzen, als man nach der Theorie erwarten sollte. Eine solche Verb. ist z. B. auch der Orthoameisensäuremethylester, dem man versucht sein könnte, neben-

stehende Formel zuzuschreiben. Gibt man indes in konsequenter Durchführung dieses Prinzipes allen durch auffallend niedrige molekulare Verbrennungswärme ausgezeichneten Verb. ähnliche, vierwertigen O enthaltende Formeln, so zeigt sich, daß diese eine quantitative Erklärung der Erscheinungen nicht darbieten, weshalb genannte Auffassung zurzeit nicht als zweckmäßig betrachtet werden kann. (Chem. News 99. 109—10. 5/3. London W. The Polytechnic.) HENLE.

Albert Colson, *Über das Übergewicht der Temperatur bei den direkten Zersetzungen: Fall der Benzoe- und Salicylsäureester.* (Vgl. S. 140.) Benzoesäuremethylester ist im Rohr bei 300—310° völlig beständig und liefert bei 7-stdg. Erhitzen auf 350° nur CO₂, deren Volumen dasjenige des Esters nicht übersteigt. — Salicylsäureäthylester entwickelt im Rohr bei 300° ein Gemisch von Äthylen und CO₂, in dem letztere vorherrscht. Bei 320° scheint der CO₂-Gehalt noch zu steigen, und das Gasgemisch aus 3 Vol. CO₂ auf 2 Vol. Äthylen zu bestehen. Die Rk. verläuft im Sinne der Gleichung: $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Außerdem bilden sich Äthyl-derivate, die aber nicht weiter untersucht wurden. — Salicylsäuremethylester liefert unter denselben Bedingungen CO₂ und Anisol neben ca. 2% Phenol: $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOCH}_3 = \text{CO}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OCH}_3$. — Die Zers. der Benzoesäureester wird durch die Ggw. von CaO nicht beeinflusst. Dementsprechend wird die Rk. von CAHOUBS (B. von Anisol durch Erhitzen von Salicylsäuremethylester mit BaO auf 235°) nicht durch das BaO, sondern durch die Temp. bestimmt; das BaO aktiviert einfach die Zers. Verss., bei welchen die Salicylsäureester teils für sich, teils in Ggw. von CaO im Rohr auf 235° erhitzt wurden, ergaben, daß weder der Kalk, noch die Reaktionstemp. die bestimmende Rolle bei diesen Zerss. spielen; wenn der Kalk die Rk. zu aktivieren scheint, so geschieht dies nicht durch die sich bei der Absorption der CO₂ durch den Kalk entwickelnde große Wärmemenge, denn CaO und CO₂ vereinigten sich in den Röhren nicht. Der Hauptfaktor bei diesen Zerss. ist demnach die Temp. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 643—45. [8/3.*]) DÜSTERBEHN.

C. Liebermann, *Zur Frage nach der Allo- und den Isozimtsäuren.* Die Verschiedenheit dieser drei SS. ist nach BILMANN (S. 529) lediglich physikalischer Art und beruht auf Trimorphie; Vf. schließt sich den Befunden und Folgerungen BILMANNs im wesentlichen an, betont aber, daß die Unterschiede im Verh. der SS., im besonderen die Existenzfähigkeit jeder einzelnen derselben über ein ungewöhnlich großes Temperaturintervall, doch darauf hindeuten, daß in gewissem Sinne auch chemisch, und nicht nur krystallographisch verschiedene Individuen vorliegen könnten. — Bei der Durchsicht der in der Braunschweiger Chininfabrik aufbewahrten älteren Zimtsäurepräparate wurde von GIESEL eine bei 57—58° schm. Probe entdeckt, die auch nach der von FOCK durchgeführten krystallographischen Unters. identisch war mit der „Liebermannschen Isozimtsäure“; da die betr. Flasche bereits 10—15 Jahre — allerdings in einem dunklen Schranke — gestanden hatte, so kann die genannte S. unter günstigen Umständen recht lange haltbar sein. — BILMANNs Annahme einer Polymorphie zwischen der Allo- und den Isozimtsäuren ist übrigens schon viel früher auch von ERLNMEYER SEN. und dem Vf. erwogen, aber nicht bewiesen worden; später, als es Vf. nicht mehr gelang, seine Isosäure in zweifellos reiner Form wieder zu erhalten, wurde dann auch an das zeitweise Vorliegen sehr labiler Modifikationen gedacht. Die BILMANNsche Impfmethode hat Vf. ebenfalls schon häufig benutzt, jedoch nur unter Verwendung von Allosäure; da die betr. Proben dann gewöhnlich rasch erstarrten, so sah Vf. dies irrtümlicherweise als Beweis dafür an, daß solche Materialien bereits aus nur noch wenig verunreinigter Allosäure bestanden.

Von fundamentaler Bedeutung ist die Feststellung BILMANNs, daß die Allo- und die LIEBERMANNsche Isozimtsäure sich durch Erhitzen in die bei 42° schm. *Isozimtsäure von Erlenmeyer sen.* verwandeln lassen, u. daß diese S. dann durch Impfen mit der betr. Modifikation wieder in die ursprüngliche Form zurückverwandelt werden kann. Diese Angaben kann Vf. mit der Einschränkung bestätigen, daß die Zeitdauer des Erhitzens meist etwas größer sein muß wie bei BILMANN, der augenscheinlich mit nur sehr geringen Quantitäten gearbeitet hat. So bedürfen kleine Mengen (etwa bis zu 0,1 g) der Isozimtsäure vom F. 58° allerdings eines nur 3 Min. langen Erhitzens auf 105° oder eines nur wenig längeren Erwärmens auf 80°, um sich in die bei 42° schm. Isosäure ERLENMEYERS zu verwandeln; bei der weit beständigeren Allosäure ist jedoch die erforderliche Wärmemenge erheblich größer: bereits 0,1—0,3 g der S. muß man zur Vollendung der Umwandlung bereits 20 bis 30 Min. bei 105° erhalten; außerdem trat hier in vielen Fällen innerhalb 24—48 Std. eine spontane Rückbildung der Allosäure ein. — Bei längerer *Einw. des Lichtes* verwandelt sich die Isosäure vom F. 58°, besonders wenn sie in Pulverform vorliegt, ebenfalls in die Allosäure; Mengen von 0,2% der letzteren genügen, um Gemischen mit Isosäure den F. der Allosäure zu geben. — Eine scheinbar *freiwillige Umwandlung der Isosäure vom F. 42° in die Säure vom F. 58°* erfolgte, als die aus Allosäure im zugeschn. Röhrchen gewonnene Schmelze in Lg. vom Kp. 30—50° aufgenommen wurde und dann im wieder geschlossenen Rohr 24 Std. sich selbst überlassen blieb; die ausgeschiedenen Krystalle waren auch krystallographisch mit der S. vom F. 58° identisch. — Die große Unbeständigkeit der Isoisäuren, namentlich der S. vom F. 42°, steht in gewissem Gegensatz zur Tatsache, daß diese S., falls man nicht mit Eis kühlt, manchmal mehrere Wochen fl. bleibt; auch die Isosäure vom F. 58° erstarrt schwieriger, während die Allosäure fast immer sehr schnell freiwillig fest wird.

Zur Darst. größerer Mengen der einzelnen SS. ist das Schmelzen und Impfen nach BILMANN nicht gut brauchbar; Vf. hat deshalb auch Verss. mit dem Impfen von Lsgg. angestellt, wobei der Weg allerdings ebenfalls nur von den tiefer zu den höher schm. SS. führt. Als gleiche Mengen der drei SS. für sich in Lg. aufgenommen, die Lsgg. dann vermischt und im Dunkeln der Krystallisation überlassen wurden, verwandelte sich fast alles in Allosäure. Letztere durch Impfen mit Isosäure vom F. 42° umzuwandeln, war nicht möglich; auch die Gewinnung der bei 58° schm. Isosäure aus den Lg.-Lsgg. der Allosäure gelang im Gegensatz zur Angabe von BILMANN keineswegs immer; am besten ist es, die Allosäure in sehr wenig Lg. vom Kp. 60—70° unter den bereits bekannten Kautelen zu kochen und dann noch heiß durch Hineinwerfen eines nicht zu kleinen Krystalles der Isosäure — der sich hierbei nicht lösen darf — zu impfen. — Unter Anwendung der bei 42° schm. Isosäure war jedoch auch dieses Verf. erfolglos; blieb die frisch bereitete S. im geschlossenen Rohr in Lg.-Lsg. stehen, so verwandelte sie sich meist in Allosäure und nur einmal in die Isosäure vom F. 58°; auch bei Benutzung von CS₂ wurde nur Allosäure erhalten. — Durch Impfen der geschm. Allosäure, sowie auch der beiden Isoisäuren mit *Zimtsäure* erfolgte keine Umwandlung in letztere S. — Bei der *Allofuracrylsäure* u. *Allocinnamalessigsäure* ähnliche Zustandsänderungen wie bei der Allozimtsäure herbeizuführen, gelang nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1027—36. 20/3. [6/3.*] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

L. Francesconi und E. Puxeddu, *Über die Polymerisation der aromatischen Äthylenverbindungen*. I. Mitteilung. *Diisoeugenol* [C₈H₈(CH : CHCH₂)(OCH₃)OH]₂. Bldg. a) Eine Lsg. von 100 g reinem Isoeugenol in 250 ccm A. setzt man nach Zusatz von 25 ccm rauchender HCl im geschlossenen Gefäß dem direkten Sonnenlicht aus. Auch im diffusen Licht tritt, allerdings weit langsamer, Polymerisation ein, im

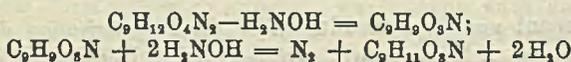
Dunkeln wurde eine solche nicht beobachtet. b) Durch 24 stündiges Einw. von trockenem HCl-Gas auf eine gekühlte Lsg. von 20 g Isoeugenol in 50 ccm reinem wasserfreiem Ä. Das nach dieser Methode in guter Ausbeute und Reinheit erhaltene Prod., F. 180—181°, entsprach den Angaben von TIEMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 2874 und DRP. 70274). *Eugenol* und *Safrol* ließen sich nicht polymerisieren, *Isosafrol* lieferte eine vom Ausgangsprod. verschiedene viscose M. *Diisoeugenoldimethyläther*, $[C_6H_5(OCH_3)_2(CH:CHCH_3)]_2$. B. a) aus 6 g reinstem Diisoeugenol mit wenig mehr als 1 Mol. Dimethylsulfat und etwas überschüssigem (über 1 Mol.) KOH. b) nach der Methode von SZÉKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 2422; C. 1906. II. 780). 82 g Isoeugenol werden durch Behandlung mit 500 ccm 10%ig. KOH, 750 ccm W. und 74 g Dimethylsulfat in *Isoeugenolmethyläther* (90 g Ausbeute), F. 162—163° (vgl. CIAMICIAN und EYKMAN), übergeführt und dieser Äther (10 g) in 50 ccm wasserfreiem Ä. mit trockenem HCl gesättigt. Weiße Nadeln (aus W. + A.), F. 106° (auch nach Methode b), Mol.-Gew. gef. kryoskop. 317—346, ber. 356. Ll. in A., Chlf., unl. in W., Hydraten, Alkalicarbonaten und anorganischen SS. Der *Diisoeugenoldiäthyläther*, $[C_6H_5(OCH_3)(OC_2H_5)(CH:CHCH_3)]_2$, bildet Krystalle, F. 130° (vgl. PUXEDDU, S. 1234).

Bei Einw. von 20 g Br in 50 ccm Chlf. auf 20 g Diisoeugenol in 300 ccm trockenem Chlf. unter Kühlung wurde eine *Dibromverb.* (30 g) der Zus.: C 46,5 bis 46,9, H 4,6—5,03, Br 32,5—33,0, weiße Prismen, F. 168°, zl. in w. Essigester, ll. in A., wl. in Ä. u. Chlf., unl. in verd. anorganischen SS., in Alkalien u. Carbonaten, erhalten. In den Mutterlängen fand sich noch ein *Bromprod.*, bei 120° erweichend und bei 145° schm. unter Gasentw. — Diisoeugenoldimethyläther (12 g) in gewöhnlichem Ä. liefert mit 8,5 g Br in Ä. den *Monobromdiisoeugenoldimethyläther*, $C_{12}H_{17}O_4Br$, fast farblose Nadeln (aus A.), F. 125°, zl. in Ä., Essigester, Chlf. und Bzn., unl. in verd. anorganischen SS. — Diisoeugenol wie seine Methyl- u. Äthylester entfärbten bei 15° sofort $KMnO_4$ bei der BAEYERschen Probe. (Gaz. chim. ital. 39. I. 202—11. 20/2. 1909. [26/9. 1908.] Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

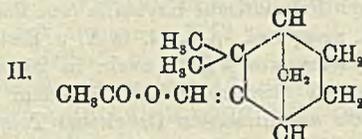
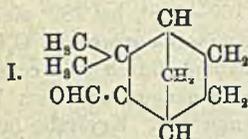
L. Francesconi und G. Cusmano, *Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf die Lactone*. I. Mitteilung. Im Anschluß an ihre Unters. über das Verhalten von *Santonin* (Gaz. chim. ital. 38. II. 52; C. 1908. II. 797) haben Vff. verschiedene Lactone mit Hydroxylamin reagieren lassen, um festzustellen, welche Konstitution den dabei entstehenden Additionsprodd. zukommt, und welchen Einfluß bei dieser Rk. der Lactongruppe die Doppelbindungen von Äthylengruppen u. dgl. ausüben. Phthalid reagiert nicht mit freiem Hydroxylamin, Cumarin addiert dagegen 2 Mol.

Experimenteller Teil. *Dihydroxylaminocumarin*, $C_9H_{12}O_4N_2$. B. Zu einer w. Lsg. von 69 g Hydroxylaminchlorhydrat in 400 ccm CH_3OH fügt man allmählich 23 g Na in 150 ccm CH_3OH , kühlt, filtriert, wäscht mit CH_3OH und fügt zu der etwa 600—650 ccm betragenden alkoh. Lsg. 50 g *Cumarin* (1 Mol. auf 3 Mol. Hydroxylamin) (Ausbeute nach 5—6 Tagen 78,6%). In den alkoh. Mutterlängen finden sich geringe Mengen (3 g) von *Aminocumarinsäure*, $C_9H_{11}O_3N$, F. 208° unter Gasentw. u. Schwärzung. Die letztere Verb. entsteht in größerer Ausbeute bei höherer Temp., bezw. bei abweichenden Mengenverhältnissen, indem auch das nach der Gleichung $C_9H_6O_2 + 2NH_4OH = C_9H_{12}O_4N_2$ entstehende Dihydroxylaminocumarin nach dem Schema:



weiter reagiert zur *Aminocumarinsäure*. Daneben entsteht noch manchmal eine in ihrer Natur noch nicht aufgeklärte *Verb.*, graues Pulver, F. über 250°, die in sd. W. sich zum Körper, F. 208°, zers. Dihydroxylaminocumarin, $C_9H_{12}O_4N_2$, Krystalle

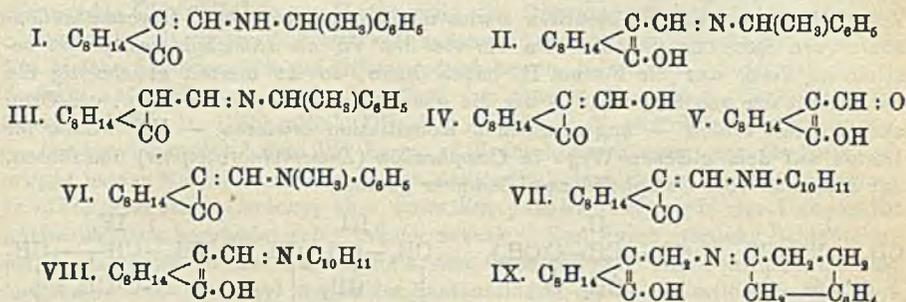
ausgeschlossen erscheint. — Das entstehende *enol-Camphenilanaldehydacetat* (II.) ist eine Fl. vom Kp_{10} 113—116°; D_{20}^{20} 1,0125; $n_D = 1,4816$; Mol.-Refr. 55,1, ber. für Ester $C_{12}H_{16}O_2$, F_{20} 54,61. — Im Dest.-Rückstand findet sich das *Diacetat des Camphenilanaldehyds*, $C_9H_{15} \cdot CH(O \cdot COCH_3)_2$, das durch höheres Volumengewicht und kleineren Brechungsexponenten charakterisiert ist. — Als das *enol-Acetat* in wasserhaltigem Bzl. 3 Stdn. mit Ozon behandelt wurde, entstand *Camphenilon*. — Durch $Na + A$. wurde das Acetat, wie auch der Aldehyd selbst zum *Camphenylalkohol*, $C_{10}H_{18}O$, reduziert; F. unscharf 58—59°; Kp_{10} 105—106°. — Liefert mit PCl_5 in PAe. *Camphenylchlorid*, $C_{10}H_{17}Cl$; Kp_{10} 83—85°; D_{20}^{20} 0,9909; bei der Reduktion mit $Na + A$. entstand im wesentlichen *Camphen*, neben nur wenig *Isocamphen*, $C_{10}H_{18}$.



Das aus *Carvenen* (S. 290) durch Inversion mit SS. erhältliche *Isocarvenen* (S. 749) ist nicht vollkommen einheitlich, besteht aber in der Hauptsache aus $\Delta^{1,4}$ -*Dihydrocymol*; bei der Behandlung mit Brom gaben 3 g desselben 0,5 g des bei 116—117° schm. Terpinolentetrbromids; dagegen erwies sich ein aus *Carvenon*, das über das Oxim gereinigt war, dargestelltes *Carvenen* als anscheinend vollkommen frei von *Terpinolen*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 962—66. 20/3. [Anfang März.]
Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
STELZNER.

William Jackson Pope und John Read, *Die Kondensation von Oxymethylenecampher mit primären und sekundären Aminen*. Wie BISHOP, CLAISEN u. SINCLAIR (LIEBIGS Ann. 281. 331) gezeigt haben, läßt sich d-Oxymethylenecampher leicht mit primären und sekundären Aminen kondensieren; und es war zu erwarten, daß beim Arbeiten mit racem. Basen zwei verschiedene Isomere entstehen würden, was durch Vers. mit α -Phenyläthylamin bestätigt wurde. Die große Beständigkeit der Kondensationsprodd. gegen eine hydrolytische Spaltung läßt aber die Anwendung des Oxymethylenecamphers zu präparativen Zwecken als wenig zweckmäßig erscheinen; doch dürfte er zum *Nachweis der racem. Natur einer Base* gut zu gebrauchen sein. — Nun zeigen d- und l- α -Phenyläthylamino-d-methylenecampher Mutarotation, deren Verlauf vom Lösungsmittel abhängig ist, und die durch eine Spur Natriumäthylat stark beschleunigt (ARMSTRONG, LOWRY, Proc. Royal Soc. London 72. 258; C. 1903. II. 1159) wird. Diese Erscheinung muß, da eine chemische Veränderung der Substanzen nicht eintritt, durch dynamische Isomerie erklärt werden; und da nach CLAISEN alle einfachen Derivate des Oxymethylenecamphers nach dem Typus I. konstituiert sind, so muß man in den Lsgg. eine Umlagerung von I. in II. oder III. annehmen. Oxymethylenecampher zeigt aber selbst Mutarotation; u. wenn dieser nur in der Enolform (FEDERLIN, LIEBIGS Ann. 356. 251; C. 1907. II. 2050) existiert, muß man ein Gleichgewicht zwisch IV. und V. in den Lsgg. voraussetzen. Hiernach ist es wenig wahrscheinlich, daß die Mutarotation des Kondensationsprod. etwa auf optischer Inversion der basischen Komponente beruht. Um aber in dieser Frage ganz sicher zu gehen, wurden das Anilin-, p-Toluidin- u. β -Naphthylamin-derivat untersucht, deren basische Komponenten inaktiv sind, und welche dennoch Mutarotation zeigen. Das Auftreten von Farbe spricht ebenfalls für die Existenz der Form II. Eine sehr wichtige Stütze dieser Anschauungsweise ist das völlige Fehlen der Mutarotation bei dem farblosen Methylamilo-d-methylenecampher VI., in welchem das bewegliche H durch CH_3 ersetzt ist, ebenso wie bei den o- und

p-Nitroanilinderivaten, bei denen die negativen Substituenten die Isomerisation hemmen, was als Gegenwrkg. gegenüber der Beschleunigung durch Alkalien zu erwarten war; die Mutarotation der m-Verb. erklärt sich aus den besonderen Eigenschaften der m-Verb. im Vergleich mit den untereinander so ähnlichen o- und p-Derivaten. — Schließlich ist hervorzuheben, daß das racem. α -Tetrahydro- β -naphthylamin nur ein einziges Kondensationsprod. mit d-Oxymethylencampher bildet; diese Beobachtung kann als weiteres Beispiel dafür angesehen werden, daß das ac-Tetrahydro- β -naphthalin die Tendenz hat, eine doppelte Bindung zwischen dem N der NH_2 -Gruppe u. dem sie tragenden C entstehen zu lassen (POPE, HARVEY, Journ. Chem. Soc. London 79. 74; C. 1901. I. 259), womit natürlich die Asymmetrie des C aufgehoben ist; in diesem Falle würde also aus VII. nicht VIII., sondern IX. entstehen.

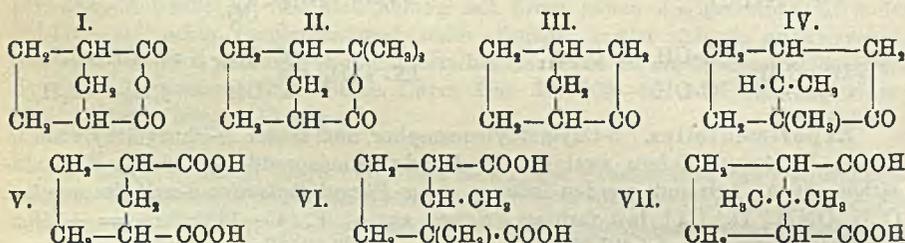


Experimentelles. d-Oxymethylencampher und racem. α -Phenyläthylamin in 30%ig. Essigsäure liefern zwei isomere Kondensationsprodd., die durch Krystallisation aus A. getrennt werden können. *d*- α -Phenyläthylamino-*d*-methylencampher, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}$ (I., II., III.), fast farblose Prismen aus A., F. 145–148°; $[\alpha]_D = +359,5^\circ$ (Anfangsdrehung), $= +405,9^\circ$ (18 Stdn.), $= -8,9^\circ$ (18 Tage) (0,1577 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.; $[\alpha]_D = +255,5^\circ$ (Anfang), $= +305,6^\circ$ (2 Tage), $= -315,6^\circ$ (3 Tage) (0,0998 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). Diese Enddrehung in A. wird in Ggw. einer Spur Äthylat schon in 1 Stde. erreicht. — *l*- α -Phenyläthylamino-*d*-methylencampher, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{ON}$, fast farblose Nadeln aus verd. A., F. 112–114,5°; $[\alpha]_D = +189,2^\circ$ (Anfang), $= -84,4^\circ$ (18 Tage) (0,1575 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.); $[\alpha]_D = +128,4^\circ$ (0,0857 g in 20 ccm der Lsg. in Eg.); $[\alpha]_D = +265,6^\circ$ (Anfang), $= +167,8^\circ$ (4 Tage) (0,1043 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.). — *d*-Oxymethylencampher, (IV., V.), $[\alpha]_D = +201,8^\circ$ (Anfang), $= +186^\circ$ (24 Stdn.) (0,1976 g in 25 ccm der alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D = +74,5^\circ$ (Enddrehung) (0,1652 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.).

Anilino-d-methylencampher, fast farblose Krystalle, F. 167–170°, $[\alpha]_D = +309,4^\circ$ (Anfang), $= +273,1^\circ$ (2 Stdn.) (0,1018 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.). — *p*-Toluidino-*d*-methylencampher, gelbliche Krystalle, F. 188–189°, swl. in Bzl., $[\alpha]_D = +357,9^\circ$ (Enddrehung in Ggw. einer Spur Äthylat) (0,1193 g in 20 ccm der alkoh. Lsg.); zeigt in Bzl. Mutarotation. — β -Naphthylamino-*d*-methylencampher, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ON}$, gelbe Blättchen aus A., F. 184–187°, $[\alpha]_D = +264,6^\circ$ (Anfang), $= +10,1^\circ$ (24 Stdn.) (0,1085 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.). Die beiden letzteren Verb. scheiden sich aus h. Bzl. farblos ab u. lösen sich dann schnell wieder mit rotbrauner Farbe. — *Methylanilino-d*-methylencampher (VI.), farblose Krystalle, F. 124°, $[\alpha]_D = +412^\circ$ (0,1238 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.). — *ac*-Tetrahydro- β -naphthylamino-*d*-methylencampher, $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{ON}$ (VII.), fast farblose Tafeln aus A., F. 141–144°, $[\alpha]_D = +202,2^\circ$ (Anfang), $= +125,4^\circ$ (24 Stdn.) (0,0821 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.). — *o*-Nitroanilino-*d*-methylencampher, $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$, dunkelrote Nadeln aus A., F. 157–158°, wl. in A., $[\alpha]_D = +288,1^\circ$ (0,0840 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.). — *p*-Nitroanilino-*d*-

methylencampher, $C_{17}H_{20}O_2N_2$, orangegelbe Nadeln aus A., F. 154—155°, $[\alpha]_D = +356,9^\circ$ (0,0804 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.). — *m-Nitroanilino d-methylencampher*, $C_{17}H_{20}O_2N_3$, gelbe Krystalle aus A., F. 167—168°, ll. in A., $[\alpha]_D = +269,2^\circ$ (Anfang), $= +221,7^\circ$ (7 Tage) (0,0821 g in 20 ccm der Lsg. in Bzl.). (Journ. Chem. Soc. London 95. 171—83. Febr. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Gust. Komppa und S. V. Hintikka, *Synthese des Dimethylnorcampholids*. Bei der Fortsetzung der KOMPASchen Unterss. über die Einw. von $CH_3 \cdot MgJ$ auf Camphersäureanhydrid (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1039; C. 1908. I. 1693) haben Vff. das gleiche Reagens auf das 1,3-Pentamethylencarbonsäureanhydrid (I) einwirken lassen; sie erhielten hierbei eine aus Lg. in durchsichtigen, viereckigen Tafeln vom F. 94,5—95° krystallisierende, mit Wasserdampf flüchtige Verb. der Zus. $C_9H_{14}O_2$, welche sich identisch erwies mit dem „Lacton der δ -Oxycamphenilonsäure“ von SEMMLER (S. 532). Da die von den Vff. als *Dimethylnorcampholid* bezeichnete Verb. nur die Formel II. haben kann, so ist hiermit gleichzeitig die Richtigkeit der von SEMMLER — der die gleiche Substanz bei der Einw. von Ozon auf *Camphen* erhielt — angenommenen Konstitution erwiesen. — Vff. wollen ihr Lacton auf dem gleichen Wege in *Camphenilon* (*Dimethylnorcampher*) überführen, auf dem man vom Campholid zum Campher gelangt.

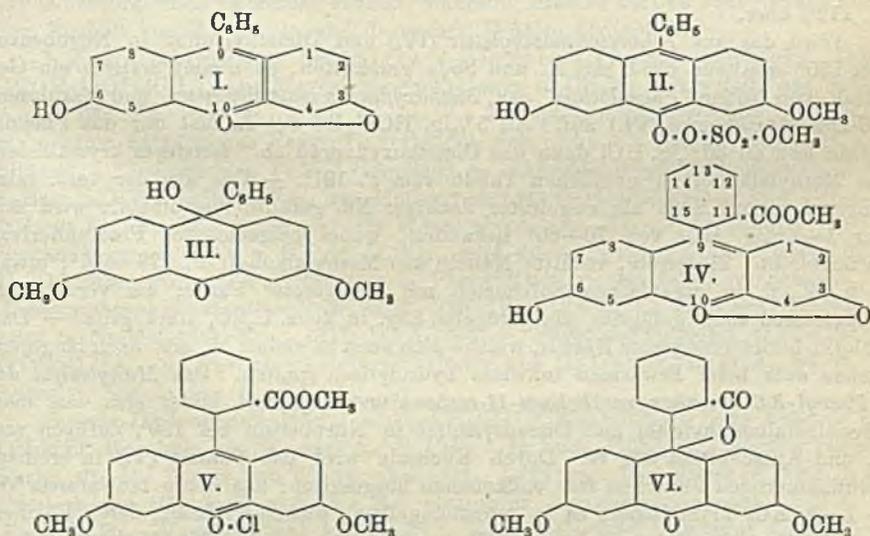


Bezüglich der *Nomenklatur* machen Vff. folgende Vorschläge: Das *Bicyclo-(1,2,2)heptanon-2* (III.) erhält den Namen *Norcampher*; hieraus ergibt sich für das *Fenchocamphoron* die Bezeichnung *Apocampher* und für den SEMMLERschen π -*Norcampher* (IV.) die Benennung π -*Apocampher*. Die Abkömmlinge dieser Substanzen erhalten dann — unter Verwendung der Präfixe *Nor-*, *Apo-* usw. — die den entsprechenden Campherderivaten ähnliche Bezeichnungen. Die *Pospischillsche Säure* (V.) wäre demnach *Norcamphersäure*, u. die π -*Norcamphersäure* von SEMMLER (VI.) π -*Apocamphersäure* zu nennen; ihr Isomeres VII. ist die gewöhnliche *Apocamphersäure*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 898—99. 20/3. [Februar.] Helsingfors. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

F. Kehrman und O. Dengler, *Über stark basische, Neutralsalze bildende, stickstofffreie Oxoniumverbindungen und die Konstitution des Fluoresceins*. (II. Vorläufige Mitteilung: Über Carboxoniumfarbstoffe.) Das als 9-Phenyl-6-oxystuoron (I.) aufzufassende „*Resorcinbenzein*“ DOEBNERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3440; C. 1908. II. 1778) addiert 1 Mol. Dimethylsulfat zum 9-Phenyl-6-oxystuoron (I.). Dieses Salz wird beim Lösen in W. größtenteils, beim Zufügen von NH_3 oder Alkalien vollständig hydrolysiert; das entstehende Oxoniumhydroxyd geht aber spontan durch H_2O -Abspaltung in das zugehörige Phenolbetain, das 9-Phenyl-6-methoxyfluoron über. Letzteres vermag ebenfalls 1 Mol. $(CH_3)_2SO$ additionell aufzunehmen, wobei sich unter Sprengung der Brückenbindung das 9-Phenyl-3,6-dimethoxyxanthylummethylnsulfat bildet. Dieses in Wasser fast ohne Hydrolyse leicht und mit intensiv gelber Farbe l. Salz liefert mit Alkalien ein

Oxoniumhydroxyd, das sich unter Entfärbung der Lsg. ziemlich rasch zum farblosen unl. Carbinol (III.) isomerisiert. Für dieses ist die Leichtigkeit charakteristisch, mit welcher es schon beim Umlösen aus Alkoholen in die entsprechenden Äther vom Typus $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{O}\cdot\text{Alk})$ übergeht; von letzterem dürfte das Methylderivat mit einem von H. v. LIEBIG (S. 446) dargestellten Körper identisch sein.

Der von FEUERSTEIN u. WALLACH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2641; C. 1901. II. 935) beschriebene *Fluoresceinmethylester* (IV.) verhält sich gegen Dimethylsulfat ganz analog dem Resorcinbenzein; von den Prodd. ist das der ersten Einw.-Stufe angehörende 6-Methoxyderivat noch ziemlich schwach basisch, während das der zweiten Stufe entsprechende goldgelbe *Chlorid V. des dreifach methylierten Fluoresceins* in W. ohne Hydrolyse ll. ist. Die Lsg. schmeckt bitter und wird durch Carbonate erst nach längerem Stehen oder kurzem Erwärmen gefällt. Der unter Verseifung der CH_3OOC -Gruppe, Umlagerung des Oxoniumhydroxyds in das Carbinol u. Wasserabspaltung aus letzterem entstandene Nd. ist das *3,6-Dimethoxyfluoran* (VI.). Die gleiche Substanz tritt als Nebenprodukt bereits bei der Darst. des 6-Methoxyderivats auf und kann nach dem Verf. von GREEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3434; C. 1908. II. 1735) mittels $\text{CH}_3\cdot\text{OH} + \text{HCl}$ in V. zurückverwandelt werden. — Als beachtenswert heben Vf. hervor, daß durch *Einführung einer Carboxyalkylgruppe* in das Molekül des Resorcinbenzeindimethyläthers dessen *Basisität bedeutend erhöht*, doch *freies Carboxyl aber wesentlich geschwächt* wird; der Unterschied dürfte dadurch begründet sein, daß der $\text{Alk}\cdot\text{OOC}$ -Rest durch sterische Behinderung der Umlagerung in die Carbinolform den Oxoniumtypus stabil macht, während umgekehrt freies Carboxyl wegen der Lactonbildung die Isomerisation zur Carbinolform begünstigt. Hiernach ist zu erwarten, daß symmetrisch in 1,15-Stellung disubstituierte Oxoniumsalze sich nur noch schwierig oder vielleicht überhaupt nicht mehr in die Carbinole umlagern und hierdurch die Isolierung der freien Oxoniumbasen ermöglichen werden.



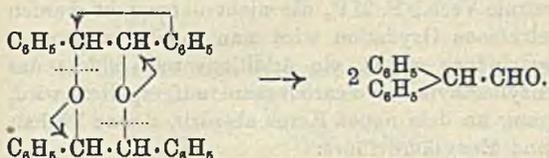
Vf. geben eine zunächst verbesserte Vorschrift zur *Kondensation des Resorcins mit Benzotrichlorid* u. Befreiung des entstehenden *Resorcinbenzeins* (I.) von dunkel-farbigem Nebenprodd.; die Verb. darf erst dann als rein gelten, wenn ihre alkoh. Suspension sich auf Zusatz von konz. HCl goldgelb färbt und gelbe, nicht aber rötliche oder bräunliche Krystalle des Chlorhydrats abscheidet. Das freie *9-Phenyl-*

6-oxyfluoron bildet ziegelrote, bei 333° schm. Krystalle; die konz. alkal. Lsgg. sind orangerot, reflektieren blau und fluorescieren fast nicht; verd. Lsgg. erscheinen in dicker Schicht im durchfallenden Licht gelb, in dünner Schicht rosarot u. fluorescieren ähnlich wie Fluorescein, doch etwas schwächer grün. — Die Addition von 1 Mol. Dimethylsulfat in Nitrobenzol von 150° und die Umsetzung des in W. aufgenommenen Prod. mit NaCl ergab einen krystallinischen Nd., der im wesentlichen aus dem 9-Phenyl-6-oxy-3-methoxyxanthylumchlorid bestand, außerdem aber noch etwas Resorcinbenzein und des weiter unten beschriebenen Dimethoxychlorids enthält. Er wurde mit W. zum Sieden erhitzt, wobei die Dimethyl- nebst wenig Monomethylverb. in Lsg. ging, während das Ungelöste aus Resorcinbenzein u. der Hauptmenge der Monomethylbase bestand. Durch lauwarmer verd. Ammoniak- oder Sodalsg. konnte das Resorcinbenzein herausgelöst und der Rückstand dann aus A. umkrystallisiert werden. Das 9-Phenyl-6-methoxyfluoron schied sich hierbei in chromroten Nadelbüscheln vom F. 202° ab, die in W. und Laugen unl., in h. Mineralsäuren aber unter Rückbildung der orangeroten Oxoniumsalze l. sind. Die Lsg. in h. verd. HCl setzte beim Erkalten das Chlorid in blau reflektierenden, rotgelben Prismen ab; das Pt-Doppelsalz, $(C_{20}H_{15}O_5Cl)_2PtCl_6$, ist ein orangeroter, krystallinischer Nd. — Konz. H_2SO_4 löst das Phenolbetain mit goldgelber Farbe und hellgrüner Fluorescenz. — Die Salze des 9-Phenyl-3,6-dimethoxyxanthylum kann man durch Einw. von Dimethylsulfat auf eine 150° h. Lsg. des Phenolbetains in Nitrobenzol darstellen. Das Chlorid (gelbe, blau reflektierende, in W. sll. flache Prismen oder Blätter) u. Nitrat lassen sich aus wss. Lsgg. durch NaCl, bezw. $NaNO_3$ aussalzen; stark verd. wss. oder alkoh. Lsgg. fluorescieren gelbgrün; die gelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 zeigt hellgrüne Fluorescenz. — Pt-Salz, $(C_{21}H_{17}O_5Cl)_2PtCl_6$. Orange gelbes, in k. W. fast unl. Krystalpulver. — Alkalien fällen aus den Lsgg. der Salze das Carbinol III. in gelblichen Flocken; beim Umlösen aus Alkoholen gehen diese in den Äthyläther (bei 158° schm., dicke Prismen), resp. den Methyläther, $C_{21}H_{20}O_4$, (F. 112°) über.

Wird das aus Fluoresceinmethylester (IV.) und Dimethylsulfat in Nitrobenzol von 150° erhaltene Prod. mit Ä. und Soda geschüttelt, so nimmt ersterer ein Gemisch von rotem Phenolbetain des Methoxyfluoresceinmethylesters und farblosem 3,6-Dimethoxyfluoran (VI.) auf. An 5%ig. HCl gibt der Ä. fast nur das Phenolbetain und an 30%ig. HCl dann das Dimethoxyfluoran ab. Letzteres krystallisiert aus Methylalkohol in gelblichen Tafeln vom F. 197°. — Das aus der verd. salzsäuren Lsg. mit Soda als ziegelroter flockiger Nd. gefällte Phenolbetain wird mit nur 1–2%ig. HCl von 70–80° behandelt, wobei beigemengtes Fluoranderivat zurückbleibt. Ziegelrote, verfilzte Nadeln aus Methylalkohol; F. 176–177°; etwas in h. W., ll. in organischen Solvenzien mit orangeroter Farbe; die verd. Lsgg. fluorescieren stark gelbgrün, die goldgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 stark grün. — Das Chlorid bildet orangerote Körner, welche sich auch in vielem W. erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen teilweise hydrolytisch spalten. Das Methylsulfat des 9-Phenyl-3,6-dimethoxyxanthylum-11-carbonsäuremethylesters bildet sich aus dem Phenolbetainmethylester und Dimethylsulfat in Nitrobenzol bei 150°, Zufügen von Ä. und Ausschütteln mit W. Durch Kochsalz wird das Chlorid (V.) in gelben, blausimmernden Blättchen fast vollkommen ausgesalzen; aus wenig lauwarmem W. + konz. KCl krystallisiert es in bernsteingelben, dicken Prismen, deren Flächen blauvioletten Metallglanz zeigen; in W. und A. sll. mit goldgelber Farbe u. grüner Fluorescenz, in Ä. fast unl.; aus letzterem erhält man musivgoldähnliche Blättchen; die mit Alkalien oder Ammoniak vermischte wss. Lsg. scheidet erst nach längerem Stehen unter Verseifung der CH_2OOC -Gruppe u. H_2O -Abspaltung Dimethoxyfluoran ab. — Salpeter fällt aus der wss. Lsg. des Methylsulfats das in W. ll. Nitrat in gelben Blättern. — Dichromat. In h. W. l. orangerote Nadeln. — Jodid. In W.

zll. goldgelbe Nadelchen. — Pt-Salz, $(C_{23}H_{19}O_5)_2PtCl_6$. Orangefarbene Körner. — Die Lsgg. aller dieser Oxoniumsalze schmecken deutlich bitter und erinnern auch hierin an die Ammoniumsalze. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 870—79. 20/3. [14/2.] Mülhausen i. E. Städt. Chemieschule.) STELZNER.

Tiffeneau und Dorlencourt, *Über die Hydrobenzoinumlagerung. Untersuchung der Umlagerungen der α -Glykole in Aldehyde oder Ketone mit oder ohne Wanderung.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1907. I. 726.) Nachzutragen ist folgendes. Die Umlagerung des Hydrobenzoins in Diphenylacetaldehyd läßt sich zwanglos nur durch die intermediäre B. eines Diäthylenoxyds erklären:



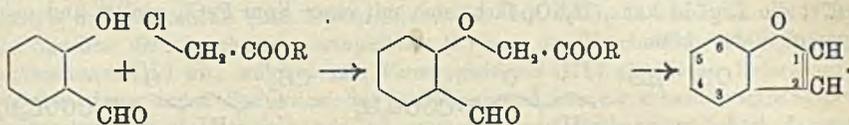
Die α -Glykole, welche mindestens eine primäre OH-Gruppe enthalten, verwandeln sich sämtlich in Aldehyde ohne Wanderung, gleichviel ob sie aromatisch, aliphatisch

oder alicyclisch sind. Die diskundären oder sekundär-tertiären α -Glykole gehen nur dann unter Wanderung in Aldehyde über, wenn sie der aromatischen Reihe angehören, und das bei der Wasserabspaltung erhalten gebliebene O-Atom sich in der Nachbarschaft der aromatischen Gruppe befindet, also die Glykole: Ar·CHOH·CHOH·Ar, Ar·CHOH·C(OH)RR', Ar·CHOH·C(OH)RAR. Alle übrigen diskundären und sekundär-tertiären α -Glykole verwandeln sich ohne Wanderung in Ketone. Diese *Hydrobenzoinumlagerungen* sind ausschließlich Phenylumlagerungen u. nähern sich in dieser Hinsicht den Phenylumlagerungen der Jodhydrine oder Alkyljodhydrine der aromatischen Glykole. Sie unterscheiden sich aber dadurch, daß bei den Hydrobenzoinumlagerungen die Wanderung durch die Spaltung eines Diäthylenoxyds hervorgerufen zu werden scheint, während dieselbe bei den Jodhydrinen durch den Austritt von HJ an ein und demselben C-Atom bedingt ist.

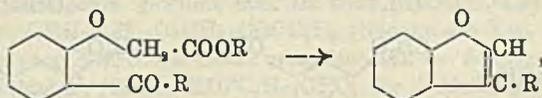
I. Zur Umlagerung befähigte α -Glykole. *Phenyläthylglykol*, $C_6H_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C(OH)(CH}_3)_2$, aus Mandelsäuremethylester u. CH_2MgJ , Krystalle aus 60%ig. A., F. 63°, Kp. 260°, ll. in A., wl. in W. *Phenyläthylacetaldehyd*, D.° 0,9912, färbt kaum SCHIFFSches Reagens, verbindet sich nicht mit Disulfit, reduziert aber Silberlag.; *Semicarbazon*, F. 177° (Hg-Bad). — *Phenyläthylglykolmonomethyläther*, $C_6H_5 \cdot \text{CH(OCH}_3) \cdot \text{C(OH)(CH}_3)_2$, aus Methoxyphenylessigsäureäthylester und CH_2MgJ , farblose Fl., Kp. 226° unter geringer Wasserabspaltung, Kp.₁₀ 117—122°, D.° 1,0323. Beständig gegen h. 20 u. 25%ig. H_2SO_4 , wird durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit 33%ig. H_2SO_4 unter vorheriger Verseifung in Phenyläthylacetaldehyd umgelagert. — *Methoxyphenylessigsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot \text{CH(OCH}_3) \cdot \text{COOC}_2H_5$, aus Phenylchloroessigsäure u. Na-Methylat, Kp.₁₄ 131°, D.° 1,1294. — *Phenyläthylglykol*, $C_6H_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C(OH)(C}_6H_5)_2$, aus Phenylglykolsäureäthylester und C_2H_5MgBr , ll. in A., wl. in W. *Diacetat*, Nadeln aus A., F. 78°.

Symm. Diphenyläthylglykol, $C_6H_5 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C(CH}_3)_2 \cdot \text{OH} \cdot \text{C}_6H_5$, aus Benzoin und CH_2MgJ , Krystalle aus W. oder A., F. 104°, l. in konz. H_2SO_4 mit intensiv violetter Farbe, die auf Zusatz von W. verschwindet. Läßt man 15 g dieses Glykols in ein Gemisch von 10 g P_2O_5 und 25 g Bzl. eintropfen, so erhält man nach 15 Min. die Verb. $C_{20}H_{24}$, Krystalle aus A., F. 163°, Kp.₁₂ 197—200°. *Diacetat* des Glykols, F. 105°. *Diphenyl-2,2-propanal*, $CH_3 \cdot \text{C(C}_6H_5)_2 \cdot \text{CHO}$, Kp.₁₂ 176—177°, Kp.₂₅ 192 bis 193°, Kp. 300—305°, weniger regelmäßig, D.° 1,0801, erstarrt bei -15° noch nicht, verbindet sich nicht mit Disulfit, färbt SCHIFFSches Reagens nicht. Bei der Einw. von C_2H_5MgBr liefert der Aldehyd die Verb. $C_{21}H_{20}O = (CH_2)(C_6H_5)_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{C}_6H_5$, Krystalle aus 80%ig. A., F. 121—122°. *Semicarbazon*, F. 192°. —

Reduzieren das 5-Methoxy-2-methylcumaran gewonnen. — Vff. haben die gleiche Rk. auf das *Orcin* und *Phloroglucin* übertragen; in ersterem Fall machte jedoch die Reduktion des Cumaronderivats zum Cumaran, im zweiten die Erzielung einer genügenden Ausbeute an primärem Prod. Schwierigkeiten. Sie griffen deshalb auf die *Roessingsche Cumaronsynthese* zurück, die in der *Umsetzung von Chloressigsäure mit o-Oxyaldehyden* (vgl. auch das folgende Ref.) und Abspalten von CO_2 aus den entstehenden o-Aldehydphenoxyessigsäuren besteht:



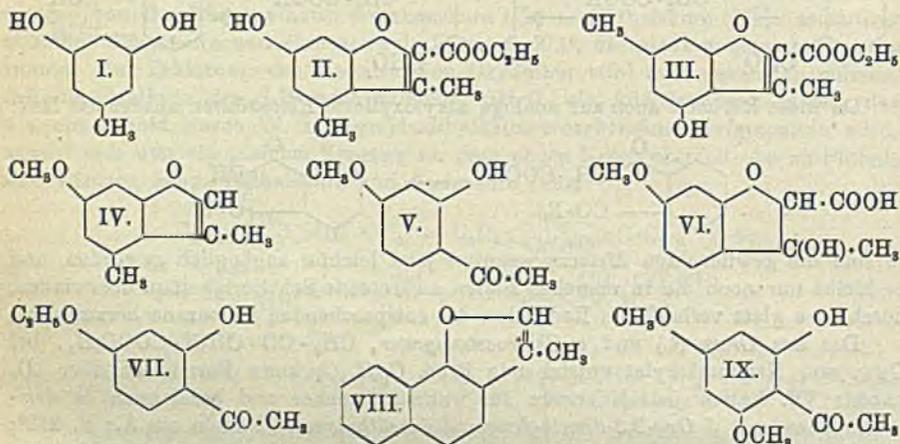
Da diese Rk. sich auch auf analoge alkyloxylierte *Ketonsäuren* ausdehnen läßt:



so sind die gewünschten *Methoxycumarone* jetzt leichter zugänglich geworden, und es bleibt nur noch die in manchen Fällen auftretende Schwierigkeit zu überwinden, durch eine glatt verlaufende Reduktion die entsprechenden Cumarane herzustellen.

Das aus *Orcin* (I.) und α -Chloracetessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, bei Ggw. von Natriumäthylat entstehende Prod. $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ kann Formel II. oder III. haben; Vff. halten jedoch erstere für wahrscheinlicher und bezeichnen es dementsprechend als *5-Oxy-2,3-dimethylcumarilsäureäthylester*. Nadeln aus A.; F. 212°; geht durch Behandeln der h., alkoh.-alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat in den *5-Methoxy-2,3-dimethylcumarilsäureäthylester*, $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_4$, über, der aus A. in Nadeln vom F. 115 bis 116° krystallisiert. — Beim Kochen mit konz. KOH entsteht aus dem Ester langsam das wl. K.-Salz der *5-Methoxy-2,3-dimethylcumarilsäure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$; Nadeln aus verd. A., die bei 215° unter stürmischer Entw. von CO_2 u. B. von *5-Methoxy-2,3-dimethylcumaron* (IV.) schm. Im Gegensatz zur Cumarilsäure ist letzteres mit Wasserdampf flüchtig, so daß es von noch unzers. S. leicht befreit werden kann. Äußerst schwach absinthartig riechende Blättchen aus verd. A.; F. 61—62°; die gelbliche Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit FeCl_3 intensiv rotviolett. — Aus *Päonol* (V.) und Bromessigester entstand durch 12-stdg. Erhitzen in NaOC_2H_5 -Lsg. der *2-Acetyl-5-methoxyphenoxyessigsäureäthylester*, $(\text{CH}_3\text{CO})(\text{CH}_2\text{O})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$; längliche Blättchen aus verd. A.; F. 78°. — Die entsprechende *Säure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_5$, scheidet sich aus W. mit $1\text{H}_2\text{O}$ in Spießen oder dicken Krystallkörnern ab, die bei 70° wasserfrei werden und dann bei 132° schm. — Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid und 3 Tln. Na-Acetat verwandelt sich diese S. mit guter Ausbeute in *5-Methoxy-2-methylcumaron*, das die schon von v. KOSTANECKI und LAMPE angegebenen Eigenschaften besaß. — Da die 5-Methoxy-2-methylcumarilsäure auch bei 24-stdg. Erhitzen mit Acetanhydrid + Na-Acetat nur Spuren des Cumarons entstehen läßt, kann sie — entgegen der Ansicht ROESSINGS — nicht Zwischenprod. der Rk. sein; als solches hat man vielmehr die Oxyssäure VI. aufzufassen, die dann CO_2 und H_2O verliert. — *2-Acetyl-5-äthoxyphenoxyessigsäure*, $(\text{CH}_3\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, analog aus *Resacetophenon-4-monoäthyläther* (VII.) und Bromessigester darstellbar, scheidet sich aus W. in zollangen Spießen vom F. 150° ab. — Beim Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat liefert sie das *5-Äthoxy-2-methylcumaron*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$; stark nach Absinth riechende Blättchen aus verd. A.; F. 51—52°; Kp.₇₁₅ 255°; verhält sich gegen konz. H_2SO_4 wie das Methoxyderivat.

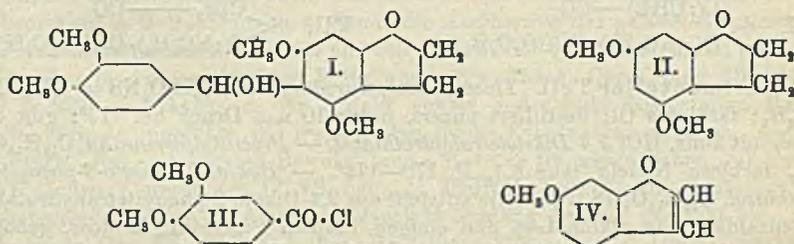
Aus *Propionylresorcinmonoäthyläther* (v. KOSTANECKI, LLOYD, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2947; C. 1901. II. 1013) und Bromessigester hat Frl. B. Chaimowitsch die *2-Propionyl-5-äthoxyphenoxyessigsäure*, $(C_2H_5 \cdot CO)(C_2H_5O)C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, synthetisiert; Nadeln, die, aus W. und dann aus verd. A. umkrystallisiert, bei 125 bis 126° schm. und sich bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid u. Na-Acetat glatt in *5-Äthoxy-2-äthylcumaron*, $C_{12}H_{14}O_2$, verwandeln. Mit Wasserdampf leicht flüchtige, ähnlich wie das 5-Methoxy-2-methylcumaron riechende Blättchen; F. 66 bis 67°; die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit einer Spur $FeCl_3$ violett und nach längerem Stehen blau.



Für die *Kondensation des 2-Aceto-1-naphthols mit Bromessigester zur 2-Acetyl-1-naphthoxyessigsäure*, $(CH_3CO)C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_2 \cdot COOH$, verwendet man nach J. Glogowski am besten auf 1 Mol. des Phenols 2 Atomgew. Na und 2 Mol. Bromfett-säureester an und befreit die S. von unangegriffenem 2-Aceto-1-naphthol durch Einleiten von CO_2 in die alk. Lsg.; Blättchen aus verd. A., F. 130°. — Durch 30 Min. langes Erhitzen mit 10 Tln. Acetanhydrid und 3 Tln. wasserfreiem, essig-saurem Natrium geht die S. glatt in das von HANTZSCH und STOERMER bereits auf anderem Wege dargestellte *2-Methyl- α -naphthofuran* (VIII.) über. Krystalle vom F. 38° und Kp.₇₂₀ 302–304°; die grünlichgelbe Lsg. in konz. H_2SO_4 fluoresciert grün, nach dem Zufügen von etwas $FeCl_3$ wird sie grün u. zeigt dann intensive, dunkelgrüne Fluorescenz. — Die bei der *Umsetzung von α -Chloracetessigester mit Phloroglucin* und darauffolgendem Behandeln mit Dimethylsulfat erzielte Ausbeute an *3,5-Dimethoxy-2-methylcumarilsäureäthylester* war nur sehr gering; nach Verss. von H. Schmid wird sie etwas besser, wenn man den *Phloracetophenon-4,6-dimethyläther* (IX.) mit je 2 Mol. $NaOC_2H_5$ u. Bromessigester 12 Stdn. in A. kocht, wobei sich intermediär der *2-Acetyl-3,5-dimethoxyphenoxyessigester* bildet, der dann unter Abspaltung von H_2O den Cumaronring schließt. Bei dieser Darstellungsmethode unverändert gebliebenen Phloracetophenondimethyläther kann man durch Behandeln des Prod. mit Wasserdampf zurückgewinnen, so daß die geringe Ausbeute im wesentlichen nur einen Zeitverlust bedeutet. — Der aus verd. A. in Nadeln vom F. 133–134° ausfallende Ester wird von alkoh. Kali zur *3,5-Dimethoxy-2-methyl-cumarilsäure*, $C_{11}H_{12}O_6$, verseift; zu Rosetten gruppierte Nadeln aus ziemlich viel A.; F. 242° unter Gasentw.; $FeCl_3$ färbt die Lsg. in konz. H_2SO_4 schmutzig violettrot. — Bei der Dest. spaltet die S. CO_2 ab u. geht in *3,5-Dimethoxy-2-methylcumaron*, $C_{11}H_{12}O_5$, über; zusammengewachsene Prismen aus verd. A., F. 39°, die sich beim Betupfen mit konz. H_2SO_4 orange färben u. dann mit gelber Farbe in Lsg. gehen;

eine Spur FeCl_3 färbt diese Lsg. hell olivgrün. Die Verb. ist im Gegensatz zum 5-Methoxy-2-methylcumaron geruchlos; Kp.₇₁₄ 283°; die Reduktion zum entsprechenden Cumaranderivat gelang bisher nicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 901—10. 20/3. [1/3.] Bern. Univ.-Lab.)
STELZNER.

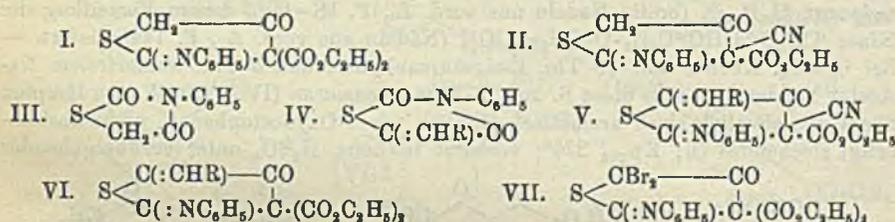
H. Dumont und St. v. Kostanecki, *Zur Kenntnis der Cumarongruppe*. Seit Auffindung einer Darst.-Methode für Leukocumaranketone durch v. KOSTANECKI, LAMPE u. MARSCHALK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3660; C. 1907. II. 1419) hängt die *Synthese des Catechintetramethyläthers* (I.) von der Beschaffung des 3,5-Dimethoxycumarans (II.) ab, welches mit *Veratroylchlorid* (III.) ein Keton liefern müßte, aus dem dann durch Reduktion der gewünschte Äther zu erhalten wäre. — Zur Vorbereitung dieser Arbeit haben Vf. zunächst das 5-Methoxy- u. 5-Äthoxycumaron nach den im voranstehenden Ref. erläuterten Methoden dargestellt. — Aus *Salicylaldehyd* und *Bromessigester* gewinnt man in konz. NaOC_2H_5 -Lsg. den 2-Aldehydphenoxyessigester, $\text{OHC}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ (Nadeln aus Lg., F. 47—48°), der sich mittels sehr verd. NaOH zur Säure verseifen läßt. — Analog entsteht aus dem *p-Methoxysalicylaldehyd*, $(\text{CH}_3\text{O})^4(\text{HO})^2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$, der 5-Methoxy-2-aldehydphenoxyessigester, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ (breite Nadeln aus verd. A., F. 68—69°), dessen Verseifung die Säure $(\text{CH}_3\text{O})^5(\text{OHC})^2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ (Nadeln aus verd. A., F. 144°) liefert. — Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid und 3 Tln. wasserfreiem Na-Acetat kondensiert sich diese S. zum 5-Methoxycumaron (IV.); mit Wasserdämpfen flüchtiges, ziemlich stark aromatisch (ähnlich wie o-Oxyacetophenon, nicht absinthartig) riechendes Öl; Kp.₇₀₆ 226°; verharzt in konz. H_2SO_4 unter vorübergehender



Gelbfärbung; durch wenig FeCl_3 wird die Lsg. intensiv violett, bei längerem Stehen blau gefärbt. — Den *p-Äthoxysalicylaldehyd*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})^4(\text{HO})^2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$, erhält man, neben kleinen Mengen des in verd. NaOH unl. *Resorcylaldehyddiäthyläthers*, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2^2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CHO}$, durch 2-stdg. Kochen einer konz. Lsg. von alkob. Kali mit 2,4-Dioxybenzaldehyd und Äthyljodid; dünne Nadeln aus verd. A.; F. 35°; riecht ähnlich wie das Methylderivat. — Ergibt mit Bromessigester den 5-Äthoxy-2-aldehydphenoxyessigester, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4$; Blättchen aus verd. A.; F. 90°; die zugehörige freie Säure krystallisiert aus A. in kurzen und dicken, prismatischen Nadeln vom F. 189°. — Bei der H_2O -Abspaltung mit Acetanhydrid resultierte das 5-Äthoxycumaron, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3$, als ähnlich wie das Methylderivat riechendes Öl vom Kp.₇₀₀ 238°; das im Kältgemisch zu Blättchen vom F. 10° erstarrte und sich in konz. H_2SO_4 mit FeCl_3 intensiv violett färbte. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 911—15. 20/3. [1/3.] Bern. Univ.-Lab.)
STELZNER.

Siegfried Ruhemann, *Über die Einwirkung von Senfölen auf die Äthylester der Malon- und Cyanessigsäure*. II. Teil. (I. vgl. Proceedings Chem. Soc. 24. 53; Journ. Chem. Soc. London 93. 621; C. 1908. I. 1928.) Die früher erwähnten Prodd. der Einw. von Chloressigsäureäthylester auf die Na-Derivate des Thiocarb-anilinomalonsäureesters (oder des Thioanilids des Methantricarbonsäuremethylesters)

und des Thiocarbanilnocyanoessigesters (oder des Thioanilids des Cyanmalonsäureesters) I. u. II. sind ähnlich in ihrer Struktur dem 2,4-Diketotetrahydrothiazol und seinem Phenylderivat. Um zu prüfen, ob eine der Ketogruppen des 2,4-Diketo-3-phenyltetrahydrothiazols (III.) reaktiv ist, behandelte der Vf. diese Verb. mit Malonester und Acetessigester unter Anwendung von Piperidin als Katalysator. Es erfolgte dabei keine Kondensation, die Ester traten gar nicht in Rk., und die Base zersetzte die Substanz zu Piperidylformanilid, $C_6H_{10}N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, u. zu Thioglykolsäure, $HS \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. Mit Aldehyden kondensiert sich 2,4-Diketo-3-phenyltetrahydrothiazol (III.) zu Verb. der Konstitution IV. Ebenso verhält sich gegen Aldehyde die gelbe Substanz II., und da die aus ihr mit KOH entstehende farblose, früher als isomer zu ihr angenommene Verb. mit Aldehyden unter dem Einfluß von Alkali dieselben Kondensationsprodd. liefert, so dürften die beiden „Isomeren“ tatsächlich identisch sein. Das ist erwiesen dadurch, daß die gelbe Verb. farblos erhalten wird, wenn man sie mehrmals umkristallisiert ohne Anwendung von Tierkohle. Das Gleiche dürfte von dem „Isomeren“ der Formel I. gelten, wenngleich die gelbe Färbung hier nicht zum Verschwinden zu bringen war. Auch dieses kondensiert sich mit Aldehyden und gibt mit Br ein Dibromsubstitutionsprodukt.

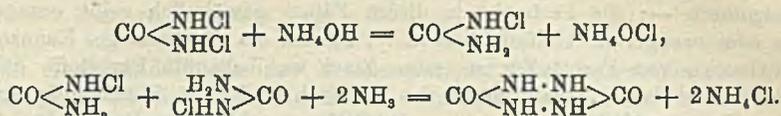


Experimenteller Teil. *Thiocyanessigsäureäthylester*, $C_6H_7O_4NS = CNS \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$; farbloses Öl; destilliert unzers. unter 10 mm Druck bei 117°; gibt beim Kochen mit konz. HCl 2,4-Diketotetrahydrothiazol. — *Piperidylformanilid*, $C_{11}H_{16}ON_2$; lange, farblose Nadeln (aus A.), F. 170—171°. — *Benzal-2,4-diketo-3-phenyltetrahydrothiazol*, $C_{16}H_{11}O_2NS$ (vgl. IV.); entsteht aus 2,4-Diketo-3-phenyltetrahydrothiazol mit Benzaldehyd in alkoh. Lsg. und einigen Tropfen Piperidin; farblose, gebogene Nadeln (aus h. A.), F. 208—209°; fast unl. in k. A. — *Salicalverbindung*, $C_{16}H_{11}O_3NS$; tiefgelbe Nadeln (aus h. Alkohol), F. unscharf 238—239°. — *Piperonalverbindung*, $C_{17}H_{11}O_4NS$; gelbe Nadeln (aus h. A.), F. 207—208°. — *Cinnamalverbindung*, $C_{18}H_{13}O_4NS$; lange, gelbe Nadeln (aus h. A.), F. 214°. — *2-Phenylimino-3-cyan-4-ketotetrahydrothiophen-3-carbonsäureester* (II., früher als Verb. $C_{14}H_{13}O_3N_2S$ beschrieben); farblose Krystalle (aus A.). — *Benzalverbindung*, $C_{21}H_{16}O_3N_2S$ (vgl. V.); entsteht ebenfalls in alkoh. Lsg. mit Piperidin; haarähnliche, gebogene Nadeln (aus h. A. oder Eg.), F. 284°. — *Salicalverbindung*, $C_{21}H_{16}O_4N_2S$; Aggregate von gelben Nadeln (aus h. A. oder h. Eg.), zers. sich bei 240° u. schm. bei 252° zu einer braunen Fl. — *2-Phenylimino-4-ketotetrahydrothiophen-3-dicarbonsäureäthylester* (I.); *Benzalverbindung*, $C_{23}H_{21}O_3NS$ (vgl. VI.); entsteht in alkoh. Lsg. ohne Piperidin; schwach gelbe Nadelchen (aus h. A.), F. 164°. — *Salicalverbindung*, $C_{23}H_{21}O_4NS$; gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 204°; zll. in h. A. — *5-Dibrom-2-phenylimino-4-ketotetrahydrothiophen-3-dicarbonsäureäthylester*, $C_{16}H_{15}O_3NBr_2S$ (VII.); aus Verb. I. (1 Mol.) und 2 Mol. Br in Chloroformleg.; gelbliche Nadeln (aus PAe.), F. 140°; ll. in Chlf. und Bzl., wl. in k. PAe. (Journ. Chem. Soc. London 95. 117—22. Februar. Univ. Chem. Lab. Cambridge.)

BLOCH.

Frederick Daniel Chattaway, *Eine Synthese des p-Urazins aus Harnstoff*. Die schon früher (Chem. News 98. 166; C. 1908. II. 1504) erwähnte B. von *p-Urazin*

(Diharnstoff) aus Dichlorharnstoff bei der Einw. von wss. NH_3 verläuft wahrscheinlich in zwei Stufen, indem zunächst durch halbseitige Hydrolyse Monochlorharnstoff gebildet wird, der dann erst zum Hydrazinderivat kondensiert wird:



Eine derartige Hydrolyse ist bei substituierten Stickstoffchloriden nicht ungewöhnlich und läßt sich in diesem besonderen Falle auch durch die stets eintretende B. kleiner Mengen Harnstoff nachweisen. — *p*-Urazin, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$, entsteht bei schnellem Zusatz einer Lsg. von Dichlorharnstoff in 10—20 Tln. W. zu überschüssigem konz. wss. NH_3 unter Umrühren, farblose Krystalle aus sd. W., F. ca. 270° (bei schnellem Erhitzen), wl. in W.; zers. sich schon von ca. 260° ab. Zur Hydrolyse löst man *p*-Urazin bei 80° in 5 Tln. konz. H_2SO_4 u. steigert die Temp. dann auf 120 — 130° , wo die bei 95 — 100° beginnende CO_2 -Entw. sehr lebhaft wird; nach dem Abkühlen verd. man die Fl. mit 1 Vol. W., worauf sich reines *Hydrazinsulfat* abscheidet. (Journ. Chem. Soc. London 95. 235—38. Februar. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

R. Stollé, *Zur Abhandlung von H. von Pechmann und Wilhelm Bauer: Über Derivate des Osotetrazins und Osotriazols*. Vf. weist darauf hin, daß die einleitenden Sätze dieser Abhandlung (S. 1015) den Eindruck erwecken könnten, als ob auch die theoretischen Betrachtungen u. damit die *Auffassung des „Dimethylsotetrazins“ als N-Aminoosotriazolderivat* bereits aus den Jahren 1899—1901 stammten; tatsächlich werden aber in der „vorläufigen Mitteilung“ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 644; C. 1900. I. 820) und auch in der 1 Jahr später gedruckten Dissertation BAUERS lediglich Gründe angeführt, die gegen eine solche Eventualität sprechen. Andererseits stützt sich die jetzige Beweisführung BAUERS im wesentlichen auf Gründe, die Vf. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 78. 546; C. 1909. I. 446) für die Auffassung des „Diphenylosotetrazins“ als Aminoosotriazolabkömmling geltend gemacht hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1047. 20/3. [8/3.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

Physiologische Chemie.

M. Wheldale, *Die Farben und Farbstoffe von Blüten mit besonderer Berücksichtigung ihrer Entstehungsweise*. Vf. hat Unterss. angestellt, die darauf abzielten, die Deutung von Erscheinungen, die man bei der Vererbung von Blütenfarben beobachtet, zu erleichtern. Er versuchte, natürlich nur im allgemeinen, die sich in blühenden Pflanzen findenden Farbstoffe und besonders die in W. löslichen zu klassifizieren und gleichzeitig festzustellen, ob irgendwelche Beziehungen zwischen der *Entstehungsweise der Farbstoffe, ihren chemischen Rkk. und ihrer Konstitution* vorhanden sind. Die Arbeit behandelt mehr die gelben als die roten Farbstoffe; eingehend geprüft wurde jedoch keiner dieser Farbstoffe.

Es ist bekannt, daß die Farbstoffe in kurzen Zügen sich folgendermaßen klassifizieren lassen:

A. Im Zellsafte gelöste Farbstoffe: 1. Lösliche rot-purpur-blaue Farbstoffe, bekannt als *Anthocyan*. Daß unter dieser Bezeichnung mehrere verschiedene Farbstoffe zusammengefaßt werden, ist nach ihrem Verhalten gegen verschiedene Reagenzien wahrscheinlich. — 2. Lösliche gelbe Farbstoffe, bekannt als *Xanthin*.

Nach dem Verhalten gegen Reagenzien ist auch hier eine weitere Einteilung angebracht.

B. Farbstoffe, die mit besonderen Protoplasmakörpern vergesellschaftet sind — Chromoplasten —; die Farbe ist in diesen Fällen gewöhnlich gelb, orange, orange oder orangerot. Unlöslichkeit in W. scheint ein gleichmäßiges Kennzeichen dieser Gruppe von Farbstoffen zu sein. Zwei wohlbekannte Farbstoffe gehören hierher, es sind das: 1. das *Carotin*, das natürlich vorkommt, künstlich in kristallinischer Form erhältlich und mkr. mit Hilfe verschiedener Reagenzien (konz. H_2SO_4 , Jod) zu erkennen ist; und 2. das *Xanthin*, das sich mit konz. H_2SO_4 zuerst grün, dann aber ebenfalls blau färbt.

Außer diesen plastischen Farbstoffen scheinen indessen noch andere zu existieren, die sich mit H_2SO_4 nicht blau, sondern gelb oder braun färben.

Die Einzelheiten der Unterss. des Vfs. lassen sich im Auszuge nicht wiedergeben; die Schlüsse, die Vf. aus ihnen zieht, sind kurz folgende: 1. Das Anthocyan begreift mehrere Farbstoffe in sich, die in bezug auf Vererbung, die Farben, die sie bei Variationen entstehen lassen, sowie ihr Verhalten gegenüber verschiedenen Reagenzien verschieden sind. — 2. Die Farben derjenigen Arten, die sich von einem Anthocyan-Urbild ableiten, lassen sich als Bestandteile des ursprünglichen Anthocyans auffassen; von dem Urbilde kann man annehmen, daß es in der Folge seine Bestandteile verliert und so eine Reihe von Farbenabarten entstehen läßt. — 3. Es gibt zwei Reihen von Farbenverschiedenheiten, von denen die eine einen Xantheinabkömmling enthält (z. B. *Antirrhinum majus*), die andere jedoch keinen solchen (*Lathyrus odoratus*). — 4. Als Albinismus ist in der ersten Reihe das Fehlen sowohl des Anthocyans, als auch des Xantheins zu bezeichnen, in der zweiten Reihe dagegen nur das des Anthocyans. — 5. Auch Xanthein schließt mehrere verschiedene Farbstoffe ein; wenn man annimmt, Xanthein sei ein Abkömmling des Anthocyans, so ist das auch zu erwarten. — 6. Nach den bisherigen Unterss. ist es augenscheinlich, daß wechselseitige Beziehungen zwischen Entstehungsweise der Farbstoffe und ihrem Verhalten gegen chemische Reagenzien bestehen. — 7. Im Falle der plastischen Farbstoffe können Carotin oder Xanthin oder auch beide vorhanden sein. Verschiedenheiten entstehen in einigen Fällen durch den Verlust des Vermögens, Carotin hervorzubringen — oder in anderen wahrscheinlich durch den Verlust einiger der Bestandteile des Xanthins. — 8. Anthocyan kann gleichzeitig neben plastischen Farbstoffen in dem Urbild vorkommen; dann findet man Abarten beider Arten von Färbung unter den Varietäten. (Proc. Royal Soc. London Serie B. 81. 44—60. 13/3. 1909. [31/10. 1908.])

HELLE.

Robert Muir und Carl H. Browning, Über die Filtration von Serumkomplement. Die Verss. wurden mit n. Meerschweinchenserum, als hämolytisches Komplement gegenüber dem System Ochsenblutkörperchen mit dem spezifischen Immunkörper vom Kaninchen ausgeführt. Während des ersten Stadiums der Filtration von n. Serum durch Berkefeldfilter wird das Komplement größtenteils, mitunter sogar völlig, aus dem Serum entfernt; es gelang nicht, das vom Filter zurückgehaltene Serum wiederzugewinnen. Im weiteren Verlaufe der Filtration wird das Filter für das Komplement durchlässig; diese Durchlässigkeit kann auch herbeigeführt werden durch vorherige Filtration eines Serums, dessen Komplement durch Hitze zerstört worden war. Durch Zusatz von 5%,ig. Kochsalzlg. inaktiv gemachtes Komplement passiert das Berkefeldfilter und erlangt wieder seine völlige Aktivität, sobald man das Filtrat entsprechend verd. Der Immunkörper passiert das Filter, ohne daß er sich praktisch ändert. Wenn er mit einer korrespondierenden Menge von Komplement bei 37° gemischt und bei dieser Temp. filtriert wird, so geht er durch das Filter hindurch, das Komplement wird jedoch zurückgehalten. Man darf

aus derartigen Filtrationsverss. nicht schließen, daß das Komplement u. der Immunkörper bei dieser Temp. eine Verb. miteinander eingegangen sind. (Journ. of Pathol. and Bacteriol. 13. 232—38. 6/3. 1909. [4/12. 1908.] Glasgow. Pathol. Lab. Univ. and Western Infirmary. Sep. v. Vff.)
PROSKAUER.

W. A. Schmidt, *Über den Hemmungseinfluß (Bindungsfähigkeit) inaktivierten Präcipitogens bei der Präcipitinreaktion.* Durch Erhitzen inaktiviertes Präcipitin besitzt die Eigenschaft, aktivem Präcipitins serum beigemischt, die Fällung des Präcipitogens durch das aktive Präcipitin zu beeinträchtigen. Diese hemmende Eigenschaft des inaktivierten Präcipitins ist spezifisch. In Ergänzung seiner früher mitgeteilten Verss. (S. 303) stellte Vf. durch neuere Unterss. fest, daß die Fällung des nativen Serums durch gleichzeitig anwesendes, durch Erhitzen auf 100 oder 80° inaktiviertes Serum weder merklich anwesend, noch die Niederschlagsmenge vermindert wird; auch dann nicht, wenn die Konzentration des inaktivierten Serums die doppelte des nativen Serums ist. Selbst bei Verwendung eines Unterchusses von Präcipitin konnte ein solcher Einfluß des inaktivierten Serums nicht beobachtet werden. Im Gegensatz zu dem Verhältnis der Bindungskraft des inaktivierten Präcipitins zum aktiven ist die Bindungskraft des inaktivierten Präcipitogens bei weitem schwächer, als die Bindung, welche natives Präcipitogen mit dem Präcipitin einzugehen vermag.

Man kann folgendes schließen: Während die Präcipitink. den labilen Komplex des Präcipitogens verlangt, spielt bei der Komplementablenkung die thermostabile „bindende“ Gruppe die Hauptrolle, und die labile, präcipitable Gruppe ist hierbei überflüssig. — Blutsrum bleibt selbst nach einstündigem Erhitzen bei 90° noch in genügendem Maße reaktionsfähig, so daß eine Differenzierung mittels Präcipitin möglich ist. Vf. schreibt die Komplementablenkungsergebnisse mit „aktiviertem“ Präcipitogen vorläufig noch lediglich der größeren Empfindlichkeit des Ablenkungsphänomens zu, welches (ähnlich wie beim Nachweis von z. B. Ferrionen durch Rhodanionen, verglichen mit der Fällung durch NH_3) auch da noch deutlich zum Ausdruck kommt, wo die weniger sinnfällige Präcipitation schon so minimal ist, daß sie bei nicht sehr sorgfältiger Beobachtung leicht übersehen werden kann oder sich überhaupt der Wahrnehmung entzieht. (Folia serologica II. Tl. I. 393—401. Kairo. Chem. u. gerichtchem. Abtlg. der Govern. of School of Medic.)

PROSKAUER.

Emil Abderhalden und W. Völtz, *Beitrag zur Kenntnis der Zusammensetzung und der Natur der Hüllen der Milchkügelchen.* Die Milchkügelchen wurden nach der Methode von C. LEHMANN (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 102. 373; C. 1904. II. 250) durch Aufsteigenlassen der spezifisch leichteren Milchkügelchen in W. isoliert. Zur Hydrolyse wurden 80,59 g Substanz verwendet mit 76,09 g Trockensubstanz, 32,80 g Asche, 43,29 g organischer Substanz und 5,65 g N. Die Isolierung der Aminosäuren erfolgte in üblicher Weise. Es wurden nachgewiesen: Tyrosin 2,05%, Glutaminsäure 8,5%, Glykokoll 0,5%, Alanin 1,5%, Leucin 2%, Spuren von Phenylalanin und Asparaginsäure. Der Befund an Glykokoll weist darauf hin, daß am Aufbau der Milchkügelchen neben Casein auch andere Proteine oder auch nur solche beteiligt sind. Vorausgesetzt ist, daß die angewandte Methode die Milchkügelchen in „reinem“ Zustand liefert. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 13—18. 13/3. [14/1.] Berlin. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule u. Zootechn. Inst. der Landwirtschaftl. Hochschule.)
GUGGENHEIM.

Salo Bergel, *Fettsplattendes Ferment in den Lymphocyten.* Als lymphocytenhaltiges Material wurde tuberkulöser Eiter, das sich bei Tuberkulininjektionen bildende Exsudat, Milzbrei, Lymphdrüsenbrei für die Verss. verwendet. Als bestes

Reagens für die Gruppe der festen Fette erwies sich gelbes Wachs (F. 63—64°), in einer anderen Reihe von Verss. neutrales Butterfett, 4%ig. Lecithinulsion, Knochen- und Mandelöl, die mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH und Ä. ausgeschüttelt waren, und Olivenöl. Bei 37°, noch besser bei Temp. über 50° (52—54°) trat Fettspaltung durch die erwähnten lymphocytenhaltigen Stoffe ein. Die Wirksamkeit des fettspaltenden Ferments ist nicht an die lebenden Lymphocytenzellen gebunden. (Münch. med. Wchschr. 56. 64—66. 12/1. Hohensalza. Chirurg. Klinik. Univ. Berlin.)

PROSKAUER.

Jules Courmont und Th. Nogier, *Wirkung der Quarzquecksilberlampe auf das Tetanustoxin*. (Vgl. S. 1179.) Die von der Quarzquecksilberlampe ausgesandten Strahlen schwächen bei längerer Einw. die Giftigkeit des Tetanustoxins in geringem Maße. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 655. [8/3.*])

GUGGENHEIM.

August Pütter, *Die Ernährung der Fische*. Bei zahlreichen Fischen lehrt ein Vergleich des Stoffzuwachses des Tieres mit der Menge der geformten Nahrung, welche es zu sich nimmt, bei andern eine rechnerische Gegenüberstellung der vom Fisch geleisteten Arbeit mit der von ihm durch den Darm aufgenommenen Nahrung, daß letztere den Nahrungsbedarf des Fisches in keiner Weise zu decken vermag, daß derselbe also imstande sein muß, sich noch anderweitige Energiequellen nutzbar zu machen. Mit einer Anzahl von verschiedenen Fischen angestellte, quantitativ durchgeführte Ernährungsverss. in natürlichen und künstlichen Nährsgg. haben nun in der Tat ergeben, daß die Fische aus solchen Lsgg. erhebliche Mengen von Nährstoffen aufnehmen u. zu ihrem Stoffwechsel verwenden. Als besonders günstige Nährsgg. erwies sich eine solche aus Ulven; sie wurde in der Weise bereitet, daß man eine größere Anzahl der Algen mit 2%ig. NaOH einige Stunden kochte, mit HCl neutralisierte u. filtrierte. Ähnliche Resultate wurden erhalten mit Nährsgg., die als einzige N-Quelle Asparagin und als C-Quelle Glycerin enthielten. Das Resorptionsorgan für die gel. Nahrung stellen die Kiemen des Fisches dar. Entgegen der bisher allgemein herrschenden Anschauung müssen die in den natürlichen Gewässern vorhandenen gelösten ausnutzbaren Stoffe als Grundlage der Fischnahrung angesprochen werden. (Ztschr. f. allg. Physiologie 9. 147—242. 10/3. Göttingen. Physiol. Inst. d. Univ.)

HENLE.

Emil Abderhalden, Emil Messner und Heinrich Windrath, *Weiterer Beitrag zur Frage nach der Verwertung von tief abgebautem Eiweiß im tierischen Organismus*. IX. Mitteilung (VIII. s. Zeitschr. f. physiol. Ch. 57. 348—64; C. 1908. II. 1884.) Es wurde in mehreren Versuchsreihen das nach früher beschriebenen Methoden durch sukzessive Einw. von Magen-, Pankreas- und Darmsaft möglichst tief abgebaute Eiweiß (Fleisch, Casein) ohne Kohlenhydratzusatz längere Zeit (bis 32 Tage) an Hunde verfüttert. Auch mit dieser Nahrung trat nicht nur N-Gleichgewicht, sondern auch N-Ansatz und Vermehrung des Körpergewichts ein. Die Nahrung wurde in den meisten Fällen gut vertragen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 35—47. 13/3. [21/1.] Berlin. Physiol. Inst. der Tierärztl. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

L. Launoy, *Neue cytologische Untersuchungen über die aseptische Autolyse der Leber*. Die Verss. beziehen sich auf das Optimum der Temp. für die autolytischen Phänomene, die Veränderungen der Leberzellen infolge der Entziehung der Elektrolyte, die Art ihrer Autolyse unter solchen Bedingungen, die zugunsten der Enzymhypothese sprechen. Aus den Verss. folgt, daß die vollständige Autolyse der Gegenwart von Elektrolyten bedarf. Die geeignetste Temperatur liegt bei 45°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 306—9. [1/2.*])

LÖB.

L. Lewin, *Über Wismutvergiftung und einen ungiftigen Ersatz des Wismuts für Röntgenaufnahmen*. Vf. erörtert die Symptome der Wismutvergiftung bei innerlicher und äußerlicher Verabreichung u. wendet sich gegen die Deutung der Wismutsubnitratvergiftung als eine Nitritvergiftung; auch andere Wismutverb., wie Wismutkaliumtartrat, Wismutsubgallat (Dermatol), Wismutoxyjodidgallat (Ainol) können Symptome veranlassen, wie sie beim Wismutsubnitrat beobachtet wurden. Aus diesem Grunde ist es als verfehlt anzusehen, für Röntgenaufnahmen des Leibesinneren andere Wismutverb., z. B. das Carbonat, anzuwenden. Vf. hat deshalb in Gemeinschaft mit **Miethe** Unters. über Ersatzmittel des Wismuts angestellt. Bleicalciumsilicat, Zinnober, Thoriumoxyd u. a. m. blieben wegen der Gefahr einer Vergiftung außer Betracht. Geeignet erwies sich das natürliche Ferroferrioxyd, Fe_2O_3 , *Magneteisenstein*, für diesen Zweck; die Verb. ist ungiftig und besitzt die Eigenschaft, für Röntgenstrahlen absorbierend zu wirken und hierin den Wismutverb. gleichzukommen, bezw. diese darin zu übertreffen, wenn die Schicht entsprechend dicker wie vom Wismut genommen wird. Der Magneteisenstein ist fast unlöslich im Magendarmtraktus; er läßt sich Kartoffelbrei- oder Schokoladenzubereitungen beimischen und so einnehmen. (Münch. med. Wchschr. 56. 643—45. 30/3. Berlin. Pharmakol. Lab. d. Univ. u. photochem. Inst. der Charlottenburger Techn. Hochschule.)

PROSKAUER.

R. Ciusa und **R. Luzzatto**, *Über das Verhalten von Hydroxylamin im tierischen Organismus*. (Gaz. chim. ital. 39. I. 316—23. — C. 1908. II. 964.) ROTH-Cöthen.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Bernhard Böggild, *Untersuchungen von russischer Butter*. 121, aus Molkereien der russischen Ostseeprovinzen stammende Proben Butter gaben folgende Durchschnittswerte für: F. 31,9°, E. 17,5°, Refraktion bei 40° 44,2 (42,3—46,3), Fett 85,9%, W. 10,48%, VZ. 225,42 (212,0—245,0), Jodzahl nach HÜBL 33,0 (24,9—46,7), HEHNERsche Zahl 87,5, REICHERT-MEISSLSche Zahl 29,6 (22,6—36,3). (Maelkeritidende 21. 754; Milch-Ztg. 38. 124—25. 13/3.)

RÜHLE.

H. Wagner und **J. Clement**, *Über Baumwollsamensölsatz*. (Vgl. Vff. Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 145; C. 1908. II. 970.) Zwei Proben „Soapstock“ enthielten in %: W. 42,67 u. 34,35, Mineralbestandteile 10,52 u. 8,34, Unverseifbares Öl + unverseifbarer Anteil 10,55 u. 23,70, verseiftes Öl 34,56 u. 33,18, unverseifbarer Anteil (Rohphytosterin) 2,30 u. 1,91. Die Best. des letzteren erfolgte nach BÖMER. Eine größere Menge des Rohphytosterins zeigte nach dem Behandeln mit PAe. zur Entfernung anderer unverseifbarer Bestandteile und wiederholtem Umkrystallisieren aus A. einen F. von 137,5—138°, das Acetat von 126°. Wurde dieses Phytosterin nach WINDAUS u. HAUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3681; C. 1907. II. 1598) mit Br behandelt, so schien es, da stets das ursprüngliche Phytosterin wiedergewonnen werden konnte, ein einheitlicher Körper zu sein; wurde es aber aus A. fraktioniert krystallisiert, so konnten 2 Phytosterine gewonnen werden. Der F. des ersten lag bei 130—131° (des Acetats bei 120°), des zweiten bei 139° (des Acetats bei 125°). Es scheint demnach das Phytosterin des Soapstocks aus mindestens 2 verschiedenen Phytosterinen zu bestehen. Die durch Reinigen des Rohphytosterins mittels PAe. erhaltene braungelbe, ölige M. besaß ein starkes Lichtbrechungsvermögen u. enthielt im Mittel zweier Bestst. 0,570% S. Beim Ausschütteln des Phytosterins schieden sich zwischen Seifenlag. u. Ätherschicht weiße Nadelchen aus, die höchstwahrscheinlich aus einem Gemenge der Kalksalze der

Palmitin- und Stearinsäure bestanden. (Ztschr. f. Unters. Nahrge- u. Genußmittel 17. 266—68. 1/3. [28/1.] Duisburg-Ruhrort. Staatlich. chem. Untersuchungsamt.) RÜHLE.

O. Danils, *Versuche mit Salpeter bei der Herstellung von großlöcherigem Käse*. Der Salpeter gestattet eine gleichmäßige Herst. solcher Käse. (Nordisk Mejeri-Tidning 1908. 618; Milch-Ztg. 38. 134. 20/3. Atvidaberg [Schweden].) RÜHLE.

Girard und Chauvin, *Vergleichende Analysen verschiedener, an der Luft und im Vakuum destillierter Spirituosen*. Gegenstand der Unters. war die Frage, welche Resultate man bei der Dest. von *Spirituosen* bei niedriger Temp. und unter vermindertem Druck im Vergleich zur Dest. über freier Flamme und in Berührung mit der Luft erhält, und ob überhaupt bei wiederholter Vakuumdest. von ein und derselben alkoh. Fl. konstante Ergebnisse erzielt werden. Die Resultate sind in ausführlichen Tabellen niedergelegt. Es ergab sich, daß für Furfurol und die höheren Alkohole bei der Vakuumdest. dieselben Werte erhalten werden wie bei gewöhnlicher Dest. Aldehyde werden bei Dest. an der Luft immer höher gefunden; für Ester gibt die Vakuumdest. teils niedrigere, teils höhere Werte. Die Summe der Aciditäten von Rückstand und Vakuumdestillat ist völlig oder nahezu gleich der Acidität der ursprünglichen Fl. Die durch Vakuumdest. verschiedener Proben derselben Fl. erzielten Resultate sind identisch. Die Analyse von Spirituosen mit Hilfe von Vakuumdest. ist der gewöhnlichen Dest. vorzuziehen, da sie nicht wie letztere von Arbeitsweise, Luftzutritt etc. abhängig ist. (Mouiteur scient. [4] 23. I. 73—89. Februar 1909. [August—Dezember 1908.] Städtisches Lab. Paris.) HÖHN.

Pharmazeutische Chemie.

Neue Arzneimittel und pharmazeutische Spezialitäten. *Rheumose* ist ein zur äußerlichen Anwendung bestimmtes Salicylsäurepräparat, dem eine bestimmte Menge Capsicin zugesetzt worden ist. — *Asquirrol* ist ein in W. l. Quecksilberpräparat mit 56% Hg, welches zu Injektionen Verwendung finden soll. — *Dealín* ist ein hochwertiges, an trockene Fettsubstanzen gebundenen O enthaltendes, antiseptisches Wundheilmittel. — *Jodpeptid*, ein sich zur subcutanen Injektion eignendes Jodpräparat, wird in der Weise dargestellt, daß man 10 g Eiweiß der Peptonisierung unterwirft, darauf in 10 g W. löst und auf die Lsg. Jod in statu nascendi einwirken läßt. Das Präparat wird in 3 Stärkegraden, mit 1,75, 2,45 und 3,48% Jod, hergestellt. Mit Lsgg. von Schwermetallsalzen ruft es eine starke Koagulation, mit einer verd. Lsg. von Kupfersulfat und überschüssiger Kalilauge eine rotviolette Färbung hervor. — *Lactalexin*, ein Mittel gegen Rachitis, Neurasthenie etc., enthält Spermin, Thymin, Thyreoidin, Nucleinsäure und Milchzucker. — *Novolax* enthält 0,12 g Phenolphthalein und Tamarindenextrakt. — *Phenylidihydrochinazolinum tannicum* ist ein Ersatzmittel für Orexinum tannicum. — *Vesculantabletten* enthalten 0,12 Extr. Fuci vasculos., 0,02 Podophyllin und 0,12 Extr. rhei comp. und dienen als Entfettungsmittel. — *Ysyn* wird als reinstes Milcheiweiß bezeichnet und enthält nach HOPPE 85—87% Eiweiß. — *Gastrosan* ist Bismutum disalicylicum mit 48 bis 50% Wismutoxyd und 50—52% Salicylsäure, aus dem die Hälfte der Salicylsäure durch h. W. oder Fermentwrkg. leicht abgespalten wird. (Pharmaz. Ztg. 53. 942. 25/11. 964. 2/12. 983—84. 9/12. 1024. 23—26/12. 1908.) DÜSTERBEHN.

Robert Werndorff, *Über Almatein*. Nach der Analyse von SCHOLL hat das Almatein die Formel $C_{28}H_{33}O_{14}$; es ist ein Kondensationsprod. aus Formaldehyd u. Hämatoxylin. Das ziegelrote Pulver ist in Chlf. und k. W. unl., wl. in sd. W.,

leichter I. in A. und Eg. und II. in Glycerin und alkal. Fl. Seine therapeutischen Erfolge verdankt das Präparat seinen beiden Komponenten: den antiseptischen Eigenschaften des Formaldehyds und den adstringierenden des Hämatoxylin. Vf. benutzt das Almatein bei einer Reihe von Krankheiten als Ersatz für das Jodoform. (Münch. med. Wchschr. 56. 137—38. 19/1. Wien.) PROSKAUER.

Karl Dieterich, *Über Jodeigone*. Vf. verteidigt gegenüber FRIEDRICH (S. 1186) die Bezeichnungen „wasserunlöslich“ für das Jodeigon und „Natrium jodoalbuminat“ für das Jodeigonnatrium. Hinsichtlich des in den Jodeigionen in vereinzelt Fällen aufgefundenen Fluorgehalts bemerkt Vf., daß es bisher unbekannt gewesen sei, daß das Eiweiß des D. A. B. fluorhaltig sein kann, daß aber in Zukunft jedes zur Verwendung gelangende Eiweiß auf Fluor zu prüfen sei. (Apoth.-Ztg. 24. 170. 6/3. Helfenberg.) DÜSTERBEHN.

John R. Rippetoe, *Die physiologische Wirkung der Fluidglycerate von Digitalis und Mutterkorn*. (Vgl. BERINGER, S. 40.) Durch Tierverss. wurde festgestellt, daß die wss.-alkoh. Präparate von Digitalis 5-mal kräftiger sind als die wss.-glycerinhaltigen. Gleichartige Verss. mit Mutterkorn ergaben zwar keine quantitativen Resultate, aber immerhin gewann Vf. die Überzeugung, daß das mittels W. und A. hergestellte Prod. dem Glycerat überlegen war. (Amer. Journ. Pharm. 81. 84—86. Februar. New-York.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Rinne und H. E. Boeke, *Über Thermometamorphose und Sammelkrystallisation*. Die Vff. beschreiben einige Beispiele von Sammelkrystallisation, d. h. von der Wanderung, Anhäufung und Krystallisation gleichartigen Stoffes in erhitzten Körpern. Auf das Auswandern des Tämits aus dem Plessit im Incaeisen ist bereits (N. Jahrb. f. Mineral., Festband 1907. 227; C. 1908. I. 984) hingewiesen worden, auch wurde betont, daß es sich dabei um ein Umstehen, also eine Umänderung in festen Zustände handelt. Gleiche Vorgänge, hervorgerufen durch Hämmern, Drahtziehen oder Walzen vor dem Erhitzen, kennen die Metallographen auch an chemisch einheitlichen Metallen (Cd, Zn, Sn, Pb, Fe, Pt). Umstehen, d. h. Umwandlung ohne Schmelzung, wurde nun auch am Kalkspat u. Kalkstein studiert. Gepulverter und zerriebener Doppelspat wurde durch starken Druck fest, zeigte dann Breccienstruktur, oft Zwillingslamellierung und undulöse Auslöschung. Solche Stücke erhielten durch 3 Minuten langes Erhitzen auf 1200° in der eisernen Bombe (BOEKE, Ztschr. f. angew. Ch. 50. 244; C. 1906. II. 1162) gleichmäßig körniges Gefüge, die Zwillingslamellen fehlten, es hatte eine Neubildung unter Vergrößerung des Kornes stattgefunden. Gleichfalls gröber wurde durch Erhitzen der Lithographiestein, während ein ihn durchsetzendes Spattrum zerfiel. Sammelkrystallisation, bezw. Egalisierung der Korngröße scheint also bei der Kontaktmetamorphose zu Marmor eine Rolle zu spielen, wenn die Dissoziationstension des Carbonates einen genügenden Gegendruck erfährt. *Metallegierungen* nahmen bei genügend langsamer Abkühlung durch Sammelkrystallisation etwa mikrogranitisches Gefüge an. In Ag, Cu-Legierungen mit über das Eutektikum hinausgehendem Cu-Gehalt vergrößerten sich die Cu-Einsprenglinge auf Kosten des Cu im angrenzenden Eutektikum. Solche Erfahrungen legen den Gedanken nahe, daß Sammelkrystallisation bei der Verfestigung der Eruptivgesteine eine Rolle spielt (körnige Struktur im allgemeinen, Vergrößerung des Kornes, optische Struktur der Diabase). Bei porphyrischen Oberflächensteinen fehlte die langsame Abkühlung, es trat die typische Erstarrungsform

eines nicht eutektischen Schmelzflusses ein. Unterkühlung, als Ursache porphyrischer Struktur mit VOGT (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 27. 170; C. 1908. I. 1990) anzunehmen, ist nicht nötig, wenigstens sprach für solche die Abkühlungskurve u. das Schlibbild einer Pb, Bi-Mischung nicht. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. 27. 393—98. Königsberg.) ETZOLD.

L. J. Spencer, *Notizen über einige bolivianische Mineralien*. Jamesonit vom Cerro de Ubina, östlich von Huanchaca, Prov. Porco, hat Formel $7(\text{Pb}[\frac{1}{6}]\text{Fe}[\frac{1}{6}])\text{S}\cdot 4\text{Sb}_2\text{S}_3$ und Zus. 1 u. 2. — *Semseyit* hat Zus. 3. — Die Stellung des *Andorits* im System wird aus der Nebeneinanderstellung der drei existierenden Blei-Silber-Meta-sulfoantimonite ersichtlich: Zinkenit, PbSb_2S_4 , rhombisch, Andorit, $\text{PbAgSb}_2\text{S}_6$, rhombisch, und Miargyrit, AgSbS_3 , monoklin. Der Fall liegt ähnlich, wie bei KNO_3 : mit wenig AgNO_3 rhombisch, $\text{KAg}(\text{NO}_3)$ monoklin und AgNO_3 mit wenig KNO_3 rhombisch, oder wie bei Kalkspat, Barytocalcit und Witherit. — Auf *Fahlerz*-kristalle von Socavon de la Virgen bei Oruro saßen pseudoreguläre *Zinnkies*-kristalle orientiert so auf, daß ihre Sphenoidflächen mit den Tetraederflächen, ihre Prismen mit dem Rhombendodekaeder einspiegeln. — Wählt man beim *Valentinit* von Tatasi eine neu beobachtete Pyramide (554) zur Stampmpyramide, so vereinfachen sich die Indices wesentlich, das Achsenverhältnis ist dann 0,3938:1:0,4344, D. 5,76. Zus. 82,79 Sb, 17,21 O (a. d. Diff.), Spur As.

	S	Sb	Pb	Fe	Cu	Ag	Sa	D.
1.	20,52	34,53	41,18	2,76	0,26	0,01	99,26	5,519
2.	21,37	34,70	40,08	2,79	0,22	0,13	99,29	5,546
3.	18,7	24,8	52,9	—	—	1,6	98,0	5,82.

(Mineral. Magazine 14. 308—47; N. Jahrb. f. Mineral. 1908. II. 336—38. 16/2. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

Alfred Bergeat, *Nontronit, gebildet durch Einwirkung von Eisensulfatlösung auf Wollastonit*. In der Gegend von Concepción del Oro in Mexiko hat ein Granodiorit mesozoische Kalksteine mit quarzhaltigen Kalkschiefern durchbrochen, wobei Kontaktgesteine, namentlich Granatfelse entstanden sind, in denen neben anderen Mineralien Wollastonit besonders reichlich ist. In den Kupfergruben von Aranzazú tritt letzterer in Gestalt kugelig-strahliger Aggregate neben Granat, Kupferkies, Zinkblende, Eisenglanz, Quarz und Kalkspat im Nerineenkalk auf, der zum Teil noch gut erkennbare Versteinerungen umschließt. Fleischrote, möglichst reine Splitter des Wollastonits hatten D. 2,88 und nach DITTRICH Zus. 1, zeigten also schon die beginnende Wegfuhr von Kalk und relative Anreicherung von Kieselsäure. Durch Einw. des aus der Zers. der Kupfererze hervorgehenden Eisenvitriols entsteht schließlich häufig Pseudomorphosen nach Wollastonit bildender Nontronit. Dieses gelbgrüne, erdige, in feuchtem Zustande knetbare Mineral zersetzt sich seinerseits zu

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	CO_2	H_2O
1.	46,71	0,69	—	Sp.	2,62	34,25	0,85	0,08	0,18	1,15	4,57	4,66
2.	57,64	4,09	26,14	—	—	2,27	1,90	—	—	—	—	6,90.

mulmigen, eisenschüssigen Massen. Sorgfältig gereinigte Substanz hat bei D. 2,29 nach FRAATZ die Zus. 2. Hieraus ermittelt Vf. die Formel $\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{Fe}_4\text{H}_8$ entsprechend $\text{SiO}_2:\text{R}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 4,5:1:2$. Wenn WEINSCHENK für das V. von PASSAU die Formel $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Fe}_2\text{H}_4$ findet, so scheint bei der sonstigen Übereinstimmung der Eigenschaften doch die Aufstellung einer neuen Spezies nicht gerechtfertigt. Der Nontronit von Aranzazú bildet Aggregate von Blätchen und ist ein jugendliches Umwandlungsprod., das mit postvulkanischen Vorgängen nichts zu tun hat, sondern

entsteht, wenn aus dem Kupferkies nur S und Fe ausgeschieden sind, Cu aber sich unter B. von Buntkupfererz u. Kupferglanz angereichert hat. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 161—68. 15/3. Clausthal.) ETZOLD.

L. L. Iwanow, *Über Talk von Kossoi-Brod im Uralgebirge (Sysserdistrikt, am Flusse Tschussowaia)*. Ein weiteres Probestück des feuerfesten Tones (vgl. Bull. Soc. Imp. Natur. Moscou 16. 507; C. 1904. II. 1006) erwies sich als Talk mit viel FeO + Fe₂O₃ und wenig Al₂O₃. Optisch negativ. D.¹⁵ 2,805. Wahrscheinlich Verwitterungsprod. eines Chloritschiefers.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃ + FeO	MgO	H ₂ O	Summe
60,15	1,72	3,17	29,17	5,15	99,36.

(Bull. des Naturalistes de Moscou 1906. 156—60; Ztschr. f. Krystallogr. 46. 221. 9/3. Ref. SUSTSCHINSKY.) ETZOLD.

F. Kern, *Über den Gneis von Schentowetz (Bachergebirge)*. Vf. sucht durch eine Analyse, in der aber die Alkalien nicht bestimmt wurden, wahrscheinlich zu machen, daß der Granit, Granitgneis, Gneis und Granitporphyr von demselben Magma herkommen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 149—54. 1/3. Graz.) ETZOLD.

J. B. Messerschmitt, *Über das luftelektrische Potentialgefälle*. Übersicht über ältere und neuere luftelektrische Messungen. Besonders berücksichtigt werden die auf dem Potsdamer meteorologischen Observatorium und in Kew (von C. CHREE) registrierten Reihen über das *luftelektrische Potentialgefälle*. Der Vf. vergleicht die vorliegenden Resultate, aus denen hervorgeht, daß in beiden Orten das Potentialgefälle im Sommer kleiner ist als im Winter, daß aber in Kew der Verlauf regelmäßiger ist als in Potsdam. Näheres ist im Original nachzulesen. (Naturw. Rundsch. 24. 121—23. 11/3. München.) BUGGE.

Analytische Chemie.

W. Fresenius, *Über die Prinzipien bei Durchführung von Schiedsanalysen*. Im Anschluß an Ausführungen von H. FRESENIUS (Ztschr. f. anal. Ch. 45. 103; C. 1906. I. 1288) bespricht Vf. eingehend die grundlegenden Anforderungen, die hinsichtlich der Art der Ausführung und der Ausdehnung der Analyse von den Parteien an den Schiedsmann und von diesem an jene zu stellen sind, u. sonstige Punkte, die, wie die Festsetzung der zulässigen Fehlergrenze, bei einwandfreier Ausübung des Schiedsamtes zu beobachten sind. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 577 bis 580. 26/3. [1/3.]) RÜHLE.

T. Günther, *Ein Stativ für Hehners Colorimeterzylinder*. Der Apparat, der an Hand von Abbildungen beschrieben wird, gestattet, die Vergleichung der Färbungen der Fll. in den beiden Zylindern und die Erzielung gleicher Farbstärken genau u. bei leicht auszuführender Handhabung vorzunehmen. (Chem.-Ztg. 33. 318—19. 23/3. Gießen. Chem. Unters.-Amt f. d. Prov. Oberhessen.) RÜHLE.

P. B. Dallimore, *Apparat für die Gutzeitische Probe*. Der App. besteht aus Kühler und damit verbundener Waschvorrichtung. (Pharmaceutical Journ. [4] 28. 324. 6/3.) HÖHN.

Bertram Blount und Arthur Garfield Levy, *Der Gebrauch von Quarzverbrennungsröhren besonders zur direkten Bestimmung von Kohlenstoff in Stahl*.

Vf. prüften die verschiedenen Quarzgläser des Handels, klare (vollständig geschmolzene) u. undurchsichtige (teilweise geschmolzene). Für organische *Verbrennungen* eignen sich durchsichtige Quarzglasröhren sehr gut, nur bei höherer Temp. (900°) greift Kupferoxyd die Quarzröhre sehr rasch an. Zur *Best. von Sauerstoff im Kupfer* durch Erhitzen im H-Strom konnten Quarzglasröhren ebenfalls mit gutem Erfolg benutzt werden; die Röhren wurden mit Platinfolie oder besser noch Platin-Iridiumfolie umwickelt und im elektrischen Ofen erhitzt. In solchen Röhren konnten 10—15 g Kupfer in 5 Minuten geschmolzen werden; die Haltbarkeit war eine sehr

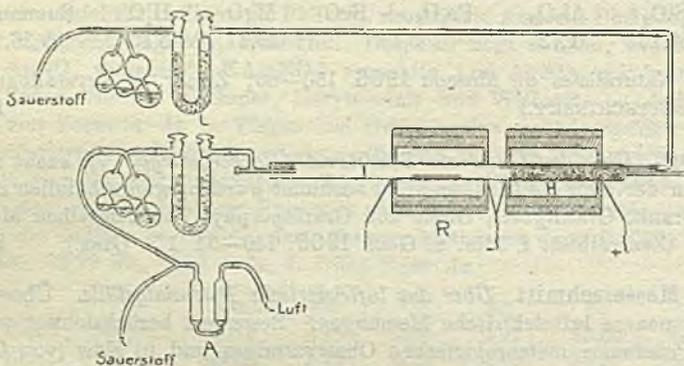


Fig. 39.

gute. Zur *Best. von Kohlenstoff im Stahl* wird letzterer in einer Quarzröhre im elektrischen Ofen erhitzt unter gleichzeitigem Einleiten von Sauerstoff (Fig. 39); die Verbrennungsprod. werden über gleichfalls erhitztem platinierten Quarz (*H*) geleitet und dann in Absorptionsapparaten aufgefangen. Sie werden durch zwei Röhren mit H_2SO_4 , dann durch den gewogenen Kaliapp., dann wieder durch ein Schwefelsäurerohr und dann durch ein mit der Wasserstrahlpumpe in Verbindung stehendes Schwefelsäurerohr geleitet. Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen differieren nur sehr wenig von den auf nassem Wege erhaltenen. (The Analyst 34. 88—98. März [3/2.])

DITTRICH.

R. Albert, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Bodenacidität*. Ob das von SÜCHTING (Ztschr. f. angew. Ch. 21. 151; C. 1908. I. 760) verbesserte TACKESche Verf. ohne weiteres für Mineralböden und rein wissenschaftliche Unterss. anwendbar ist, bedurfte noch des Beweises, der erbracht werden konnte, wenn ein auf ganz anderer Grundlage ausgearbeitetes Verf. mit ersterem befriedigende Übereinstimmung ergab. Das Verf. beruht darauf, daß der zu untersuchende, in W. auf geschwemmte Boden mit einer bestimmten Menge kaustischen Erdalkalis (MgO , CaO oder BaO) und einem Überschuße neutralen Ammoniumsalses versetzt und durch Kochen das von ersterem entbundene NH_3 ausgetrieben wird. Dieses wird in H_2SO_4 bekannten Gehalts aufgefangen und die überschüssige H_2SO_4 zurücktitriert. Ist der Wirkungswert des angewandten Erdalkalis gegenüber dem Ammoniumsalses bekannt, so ergibt der Unterschied die Acidität des Bodens. Verschiedene Verss. haben ergeben, daß $\text{Ba}(\text{OH})_2$ am geeignetsten ist, u. a. deswegen, daß es in Lsg. angewendet werden kann. Je nach der Acidität werden 20—50 g lufttrockenen Bodens verwendet, nacheinander mit 200 cem W., 50—100 cem Barytlauge bekannten Gehalts und etwa 10 g festem NH_4Cl in einem Erlenmeyerkolben von 1 l Inhalt versetzt. Das Übertreiben des NH_3 dauert 20—25 Minuten; die S.

wird mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH u. alizarinsulfosaurem Na als Indicator zurücktitriert; dieser Indicator ist auch in h. Lsg. empfindlich. Wichtig ist eine gute Vorbereitung der Bodenprobe durch Zerreiben und Mischen der Humus- und Mineralbestandteile; es ist etwa 1 kg der Probe in erdfenchtem Zustande wie angegeben vorzubereiten u. hiernach durch Ausbreiten auf Filtrierpapier lufttrocken werden zu lassen. Da bei trockenen humosen Böden leicht Entmischung eintritt, so können die hierdurch bedingten Fehler dadurch etwas verringert werden, daß gleichzeitig 3—6 Bestst. angesetzt werden. In der leichten und schnellen Ausführbarkeit liegt der größte Vorteil des Verf. gegenüber dem Verf. von TACKE-SÜCHTING. Bei Parallelverss. gaben beide Verf. im großen und ganzen befriedigende Übereinstimmung, nur bei einem sauren Gebirgsboden traten größere Unterschiede auf (0,768% CO_2 bei dem Verf. des Vfs. gegenüber 0,515% CO_2 nach dem anderen Verf.), vermutlich sind in solchen Böden neben Humussäuren auch saure anorganische Verbb. (saure Silicate) vorhanden, die sich mit CaCO_3 nicht oder nur unvollkommen umsetzen. Das Verf. von TACKE-SÜCHTING wird demnach bei Best. der Gesamtsäuregradität von Mineralböden vielfach zu niedrige Werte geben.

Zur *qualitativen Prüfung auf freie Humussäuren* hat sich Li_3PO_4 als brauchbar erwiesen, das sich damit unter B. von freier H_3PO_4 u. wasserlöslichem, humussaurem Li umsetzt; die Stärke der Färbung der wss. Lsg. gibt ein Maß für den Gehalt an freien Humussäuren. Für den Laboratoriumsgebrauch wird indes wegen seiner raschen Ausführbarkeit das Verf. von BAUMANN u. GULLY (Naturwissenschaftl. Ztschr. f. Forst- u. Landwirtschaft. 1908. 1. München) vorgezogen werden. Es beruht auf der Fähigkeit der Humussäuren, aus jodsaurem Salz bei Ggw. von KJ äquivalente Mengen Jod freizumachen. Es werden 2 g KJ und 0,1 g Kaliumjodat in 100 cem W. gel., 3 g des Bodens zugefügt und öfters geschüttelt; nach einer Viertelstunde wird filtriert und das Filtrat mit Stärkelsg. versetzt; die Stärke der Blaufärbung gibt ein Maß für die Bodenacidität. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 533—37. 19/3. [8/2.] Eberswalde. Bodenkundliches Lab. der Kgl. Forstakademie.)

RÜHELE.

H. Copaux und G. Boiteau, *Neue Dokumente über die Bestimmung des Bors*. (Vgl. S. 63.) Vff. haben das Ätherextraktionsverf. von PARTHEIL und ROSE, die Esterifizierungsmethode und die acidimetrische Best. in Ggw. von Glycerin hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit bei der *Best. des Bors in den Borwolframat*en studiert und folgendes gefunden. Das Ätherextraktionsverf. ist sehr mühsam und steht in bezug auf Genauigkeit der Resultate den beiden anderen Methoden nach. Die Esterifizierungs- oder Destillationsmethode ist bei den Borwolframat

anwendbar, weil die Wolframate Borsäure fixieren und die Esterifizierung derselben verhindern. Dort, wo das Verf. jedoch anwendbar ist, läßt es sich leicht und rasch ausführen. Die Best. des Bors im Destillat erfolgt am besten auf acidimetrischem Wege in Ggw. von Glycerin. Diese acidimetrische Methode (COPAU, C. r. d. l'Acad. des sciences 127. 756; C. 99. I. 62) ist die bequemste, einfachste und sicherste von allen dreien. Die Ggw. von Methylalkohol stört entgegen einer früheren Angabe von COPAU die Best. nicht.

Boride. 0,12—0,13 g des Eisen-, Nickel- oder Kobaltborids löst man in einem geringen Überschuß von w. verd. HNO_3 , kocht einen Augenblick, um die nitrosen Dämpfe zu verjagen, fällt mit reiner Kalilauge, filtriert das Hydrat ab und wäscht es mit sd. W. aus. Hierauf löst man das Hydrat wieder auf und fällt es von neuem durch NH_3 oder elektrolysiert die Lsg. und bestimmt so das Metall. Die Mutterlauge wird sodann eingeeengt, mit HCl schwach angesäuert, einen Augenblick gekocht, mit KOH in Ggw. von Helianthin genau neutralisiert, mit Glycerin und einem Tropfen Phenolphthaleinsg. versetzt und durch 1%ig. carbonatfreie Kalilauge titriert. Oder man löst 0,3—0,4 g Borid in einem Destillationskolben allmählich

in 3—4 ccm konz. HNO_3 , behandelt die Lsg. viermal mit Holzgeist, versetzt das alkoh. Destillat mit 20 ccm 2%ig. Kalilauge, verjagt den Holzgeist auf dem Wasserbade, spült den Rückstand mit etwas W. in einen Kolben, säuert an, kocht einen Augenblick, um die nitrosen Dämpfe zu entfernen, und verfährt weiter wie oben. — Das in SS. unl. Chromborid analysiert man in der Weise, daß man 0,2 g an der Luft glüht, den Rückstand mit 2—3 g Soda schm., die M. in W. aufnimmt, filtriert und das Filtrat in der oben angegebenen Weise titriert.

Borwolframate. Man löst ca. 1 g in W., behandelt die Lsg. in der Siedehitze mit 20 ccm k. gesättigtem Barytwasser, neutralisiert die Fl. in Ggw. von Helianthin mit verd. HCl , setzt Glycerin hinzu und titriert durch Kalilauge in Ggw. von Phenolphthalein. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 217—25. 5/3.) DÜSTERBEHN.

Wolf Johannes Müller, *Zur titrimetrischen Bestimmung des Thalliums.* Durch Vereinigung der Verff. von WILM (Ann. Chim. et Phys. [4] 5. 5), Titration mit Permanganat in HCl -Lsg., u. von THOMAS (C. r. d. l'Acad. des sciences 134. 655; C. 1902. I. 951) läßt sich das Thallium mit großer Genauigkeit bestimmen. Man umgeht hierbei außerdem die nach letzterem Verf. nötige Operation mit Kaliumchlorat und HCl und erlangt durch die Doppelbest. nach 2 verschiedenen Verff. eine wertvolle Kontrolle der Einzelbest. (Chem-Ztg. 33. 297—98. 18/3. Mülhausen i. E. Städt. Chemieschule.) RÜHLE.

G. Gallo und G. Cenni, *Die elektrolytische Bestimmung des Thalliums und die wahrscheinliche Existenz eines neuen Oxyds dieses Metalles.* (Gaz. chim. ital. 39. I. 285—96. — C. 1908. II. 1634.) ROTH-Cöthen.

F. Hundeshagen, *Zur Bewertung der Magnesite des Handels auf Grund der chemischen Analyse. — Bestimmung kleiner Mengen von Kalk neben viel Magnesia.* Das Oxalatverf. scheint für die Unters. der Magnesite und ähnlicher Prodd. wenig geeignet zu sein wegen der nicht geringen Schwierigkeiten der Scheidung kleiner Mengen CaO von großen Mengen MgO , wenn auch beim Fällen in essigsaurer Lsg. eine genügend genaue Abscheidung des CaO in kürzerer Zeit zu erreichen ist. Besser ist die *Trennung von CaO u. MgO* durch Überführung in die *Sulfate* zu bewirken. Es wird 1 g des Magnesitpulvers mit etwa 80 ccm 5—6%ig. HCl 10—15 Min. gekocht, vom Unl. abfiltriert und Filtrat u. Waschwässer zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in 30 ccm w. W. nach Zusatz von 4 g Na_2SO_4 gel., nach und nach mit 40 ccm 90%ig. A. versetzt und bei 17,5—20° sich selbst überlassen. Nach 4—5 Stdn. (zweckmäßig läßt man aber über Nacht stehen) wird das von MgSO_4 völlig freie CaSO_4 abfiltriert und mit 50% A. gewaschen. Zur Abscheidung von Spuren SiO_2 wird in HCl gel., etwa vorhandene Sesquioxyde durch NH_3 abgeschieden u. im h. Filtrate der CaO als Oxalat gefällt. Die MgO kann in einem aliquoten Teile des Filtrates vom CaSO_4 nach Abscheidung etwa vorhandener Sesquioxyde als NH_4MgPO_4 gefällt werden; andererseits kann aber auch in einer besonderen Probe (0,5 g) CaO u. MgO zusammen als $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ u. NH_4MgPO_4 gefällt u. gewogen u. durch Abzug der bekannten Menge CaO (als $\text{Ca}_3[\text{PO}_4]_2$) die Menge der MgO berechnet werden. Für die technische Bewertung der Magnesite kommt strenggenommen nur die als freies Oxyd vorhandene MgO in Betracht; zur Best. dieser wirksamen MgO ist die *direkte alkalimetrische Analyse des Magnesits* in Verb. mit der Best. des CaO -, CO_2 - u. Wassergehaltes sehr geeignet.

Es werden 0,5 g Magnesitpulver nach Best. des Glühverlustes mit 50 ccm n. H_2SO_4 5—10 Min. gekocht und nach dem Abkühlen und Zusatz eines Tropfens Methylorangelsg. mit n. Na_2CO_3 titriert. Gleichzeitig ist ein blinder Versuch auszuführen; der Unterschied beider Titrationen ergibt die verbrauchten ccm n. H_2SO_4 ;

durch Multiplikation dieser mit 0,02003 erhält man das MgO -Äquivalent beider Basen in g und nach Abzug des ermittelten CaO , berechnet auf MgO -Äquivalente, den MgO -Gehalt. W . und CO_2 werden bestimmt, indem man zunächst bei 100° trocknet (Feuchtigkeit), dann auf 300 — 350° bis zur Gewichtskonstanz erhitzt (Hydratwasser) u. dann weiter bis zur Gewichtskonstanz glüht (CO_2). Zur Berechnung der Ergebnisse wäre die CO_2 zuerst mit CaO (der Fall, daß von vornherein $CaSO_4$ vorhanden ist, wird wohl kaum eintreten), der Rest mit MgO zu verbinden und das W . nach Abzug der Feuchtigkeit mit MgO zu $Mg(OH)_2$; die dann verbleibende MgO wäre als „wirksame MgO “ zu bezeichnen. Der durch etwa gel. Sesquioxyde bedingte Fehler ist zu vernachlässigen; ist das Prod. chloridhaltig, so muß das Kochen mit $n. H_2SO_4$ am Rückflußkühler geschehen; können sich beim Glühen neben W . u. CO_2 auch brennbare Substanz, HCl u. Alkalichlorid verflüchtigen, so ist der dadurch bedingte Fehler durch die direkte Best. von W ., CO_2 und Brennbarem zu vermeiden. — Der beim Behandeln des Magnesits mit verd. SS . verbleibende „unlösliche Rückstand“ besteht aus SiO_2 u. verschiedenen Silicaten, die durch starke SS . mehr oder weniger zers. werden. Deshalb sind diese zum Auflösen des Magnesits zu vermeiden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 85—93. 15/3. [2/2.] Stuttgart. Öffentl. chem. Lab. von HUNDESHAGEN u. PHILIP.) RÜRLE.

G. Coffetti, Über eine neue Methode zur Bestimmung von Kupferoxydul im Kupfer. Die klassische Methode von HAMPE (FRÉMY, Encyclopedie Chimique, Bd. 3. Heft 14, S. 5; vgl. auch FRESENIUS, sowie CLASSENS Handbücher der analytischen Chemie) ist langwierig, schwer durchzuführen und auch verhältnismäßig teuer, zudem ist sie auf manche Kupferlegierungen nicht anwendbar. Weit überlegen ist nach Vf. das folgende Verf., das sich auf die Eigenschaft des Kupferoxyduls gründet, sich in NH_3 bei Abwesenheit von O zu lösen, während Kupfer darin gar nicht l. ist. Zu den Bestst. benutzt Vf. den in Fig. 40 abgebildeten App., eine Kugelpipette von 100 ccm Inhalt, an deren unterem Ende das Rohr b abbiegt, unterhalb dessen sich ein kleiner Syphon s mit Hahn befindet. Oberhalb der Kugel, die einen Scheidetrichter trägt, befindet sich das Rohr a . Die zu prüfenden Muster werden auf der äußeren Seite gut gereinigt, dann in feine Späne gebracht und im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Die Probe wird in den völlig trockenen, gereinigten App. auf eine kleine Schicht Glaswolle gebracht, der App. in Verb. mit einem KIPPSchen H -Entwicklungsapp. gesetzt, der H durch eine Reihe von Waschflaschen und dann durch eine zunächst leere Flasche geleitet, in die nach Verjagen der Luft konz. NH_3 gefügt wurde. Der durch das Rohr b eintretende H durchdringt das im App. befindliche NH_3 und tritt bei a aus. Wenn die Färbung der Lsg. gleich bleibt, öffnet man den Syphon und entfernt die Lsg., wäscht das Kupfer mehreremal, indem man durch den Scheidetrichter frisch gekochtes W . mit 10% NH_3 zufügt, wobei man stets H durch den App. streichen läßt. Wenn die ammoniakal. Waschlsg. farblos abläuft, fügt man nochmals 50 ccm konz. NH_3 hinzu und läßt 4 bis 5 Stunden stehen, wiederholt diese Arbeitsweise, bis die Lsg. nach einer solchen Einw. farblos bleibt. Die vereinigten Ammoniakwässer wurden dann nach vorherigem Ansäuern mit HNO_3 elektrolysiert und aus dem an der Kathode abgeschiedenen Cu das entsprechende Kupferoxydul berechnet. Die Bestst. zeigten, daß auch in den tieferen Schichten vorhandenes Oxydul von NH_3 angegriffen wird. Die Methode ergab nach der

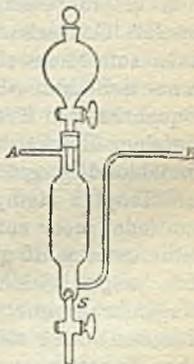


Fig. 40.

HAMPEschen übereinstimmende Resultate und lieferte auch bei der Unters. von Bronze gute Ergebnisse. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 137—43. 20/2. 1909. [Juli 1908.] Mailand. Chem.-Techn. Lab. K. Höheres Techn. Inst.) ROTH-Cöthen.

L. Moser, *Zum Nachweis von Wismut mit Brucin*. Die von REICHARD (Chem.-Ztg. **28**. 1024; C. 1904. II. 1555) angegebene Rk. konnte nicht erhalten werden. (Chem.-Ztg. **33**. 309. 20/3. [3/3.] Wien. Analyt. Lab. der K. K. Techn. Hochschule.) RÜHLE.

Le Roy W. Mo Cay, *Über die Trennung von Zinn und Antimon*. Nach dem Vf. gelingt es entgegen der Angabe von A. A. NOYES (Chem. News **93**. 179. 189. 205. 216. 226. 239. 250. 262; C. 1906. II. 627; vgl. auch NOYES, BRAY, Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 137; C. 1907. I. 1350), *Zinn u. Antimon in fluorwasserstoff-saurer Lsg. mit H_2S zu trennen*, wenn ersteres vollkommen in Stanniform, letzteres in der dreiwertigen Form vorhanden ist. Leitet man H_2S in eine mäßig verd. Lsg. von Antimontrifluorid, die freie HF enthält, oder in eine mäßig verd. Lsg. von dreiwertigem Sb, die mit NaOH alkal. und dann mit HF stark sauer gemacht worden ist, so wird durch H_2S Sb fast vollständig gefällt als Antimontrisulfid, besonders bei Ggw. großer Mengen von Na-Acetat. Dagegen entsteht aus Antimonpentafluoridlsgg. mit H_2S in Ggw. von viel Na-Acetat kein Nd. — Leitet man H_2S in eine mäßig verd. Lsg. von Stannofluorid in Ggw. von freier HF oder in eine mäßig verd. Stannolsg., die mit NaOH alkal. gemacht und dann mit HF stark angesäuert worden ist, so wird Stannosulfid auch in Ggw. von viel Na-Acetat gefällt, vielleicht nur teilweise. Dagegen ruft H_2S in einer Stannifluoridlsg. mit freier HF in Ggw. von viel Na-Acetat keinen Nd. hervor. — Lsgg. von drei- und fünfwertigem Arsen in HF verhalten sich gegenüber H_2S im allgemeinen wie die Sb-Verbb., nur entstehen bei fünfwertigem As Sulfoxyverbb. und schließlich gelbe Ndd., die wahrscheinlich Gemische von Arsentrisulfid, Arsenpentasulfid und S sind. Diese Rkk. können zum Nachweis von Antimontri- u. Antimonpenta-, Arsentri- u. Arsenpenta-, Stanno- u. Stauniverbb. benutzt werden, wenn sie zusammen vorkommen, aber auch zur quantitativen Trennung von Sb und Sn.

Reiner Brechweinstein wurde in einer bestimmten Menge einer analysierten Stannichloridlsg. gelöst, die Lsg. verd. und in einer Platinschale von 500 ccm mit einem Tropfen Methylorange, mit NaOH bis zur deutlichen alkal. Rk. u. dann mit 5 ccm (oder mehr entsprechend der Menge Sb und Sn) 48%ig. HF versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. wurden 10 g Na-Acetat in der Fl. gelöst, die Lsg. auf 300 ccm verd. und 1 Stde. lang mit einem raschen Strom H_2S behandelt, so daß das paraffinierte Einleitungsrohr gesenkt oder gehoben werden konnte, bis es etwa 1 cm über dem Boden der Schale stand. Das Sb_2S_3 wurde sogleich durch paraffinierte Trichter in Becher (aus alten paraffinierten Flaschen für HF) abfiltriert u. mit W. gewaschen, das etwas Essigsäure und Ammoniumacetat enthielt und mit H_2S gesättigt war. Das Filtrat wurde in einer großen Platinschale mit 20 ccm konz. H_2SO_4 auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft unter fortwährendem guten Rühren des dicken, sirupösen Rückstandes mit einem Platinspatel, bis die gesamte freie HF entwichen war (nicht erhitzt bis zum Entweichen von SO_2 -Dämpfen!), der Schalenrückstand in W. gelöst, in einem großen Becherglas auf 500 ccm verd., dann wurde Sn mit H_2S als Stannisulfid gefällt, dieses durch Rösten in Stannioxyd übergeführt und dieses nach Glühen in Ggw. von Ammoniumcarbonat zur Entfernung von anhaftendem Na_2SO_4 mehrmals mit kochendem W. ausgezogen.

Die beiden Elemente lassen sich in dieser HF-Lsg. wahrscheinlich auch bei Abwesenheit von Na-Acetat trennen. — Lsgg. von Sn und Sb, die HF enthalten, können unbegrenzt verd. werden, ohne daß sich basische Verbb. abscheiden. — Die Methode läßt sich auch für Sn- und Sb-baltige Legierungen u. metallurgische Prodd.

verwenden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 373—81. März 1909. [26/12. 1908.] Princeton N.-J.) BLOCH.

L. E. Warren und H. C. Fuller, *Der Einfluß von Glycerin, Acetanilid und gewisser anderer Stoffe auf die Bestimmung von Alkohol*. Vf. haben Unters. mit folgenden Gemischen angestellt: A., W. u. Glycerin, bezw. Acetanilid, bezw. Antipyrin, ferner A., Glycerin, Acetanilid, Antipyrin, Kaffein, NaBr, KBr und endlich eine der letzteren gleiche Mischung unter Zusatz von Zucker. Die dabei erhaltenen Resultate zeigen, daß keine der zugefügten Stoffe einen wesentlichen Einfluß auf die Best. von A. haben. (Amer. Journ. Pharm. 81. 66—72. Februar.) HEIDUSCHKA.

Luigi Mascarelli, *Über die Bestimmung von Phenol*. Bei den Unters. von Vf. und PESTALOZZA (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 17 I. 601; C. 1908. II. 794) über Gleichgew. im System Phenol-Cyclohexanol handelte es sich um die Best. von Phenol bei Ggw. des Cyclohexanols. Da die bisher bekannten Methoden, die Vf. samt ihren Modifikationen bespricht, versagten, bezw. nicht anwendbar schienen, griff Vf. auf das gewichtsanalytische Verf. von LANDOLT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 4. 770) zurück. Statt des unbequemen Bromwassers benutzte Vf. ein Gemisch nach KÜSTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 328), d. h. 100 g NaOH wurden, in etwa 300 ccm W. gel., mit etwa 200 g Brom behandelt, zu einem l. verd., über Asbest filtriert und dann noch so verd., daß 100 ccm zu einem l. aufgefüllt wurden. Aus reinem Phenol, Kp. 182°, in wss. Lsg. mittels der alkal. Bromlsg. gefälltes *Tribromphenolbrom*, F. 119°, entsprach der Zus. C₆H₃Br₃O (Differenz zwischen gef. u. ber. Werte 0,9%). Bestst. mit reinen Phenollsgg., die mit überschüssiger alkal. Bromlsg. versetzt, dann mit verd. HCl angesäuert wurden und 4 Stunden oder noch länger der Einw. von überschüssigem Brom, das unter Umständen erneuert wurde, ausgesetzt wurden, ergaben auf Tetrabromphenol stimmende Zahlen (Differenz 0,8—0,9%). Auch bei Ggw. von Cyclohexanol wurde auf diese Weise das Phenol mit denselben Fehlergrenzen (Differenz 0,9—1,0%) bestimmt, so daß die LANDOLTSche Methode für alle Fälle zu empfehlen ist, in denen die KOPPESCHAARSche (Ztschr. f. anal. Ch. 15. 233) und andere Methoden versagen. (Gaz. chim. ital. 39. I. 180—89. 20/2. 1909. [Juli 1908.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Charles H. La Wall, *Die Unterscheidung der Enzyme der Milch durch Wasserstoffperoxyd und seine Erkennungsproben*. Auf Grund von Verss. kommt Vf. zu folgenden Resultaten: 1. H₂O₂ kann, wenn es in kleinen Mengen der Milch zugefügt worden ist, nur innerhalb einiger Stunden nach dem Zufügen nachgewiesen werden. Eine solche Milch bleibt bei gewöhnlicher Temp. mehrere Tage lang frisch. 2. H₂O₂ verhindert die Wrkg. des die WILKINSON-PETERSsche Rk. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 16. 172. 515; C. 1908. II. 987. 2043) gebenden Enzyms viel schneller, als desjenigen, welches mit p-Phenylendiamin (DEPOUY, Journ. Pharm. et Chim. [6] 5. 397; C. 97. I. 1255) reagiert. 3. Unter Umständen zerstört das H₂O₂ die Wrkg. beider Enzyme und ist dann die Ursache, daß die Milch wie gekochte oder sterilisierte reagiert. (Amer. Journ. Pharm. 81. 57—59. Februar.) HEIDUSCHKA.

K. Bürker, *Über den Nachweis des Hämoglobins und seiner Derivate durch Hämochromogenkristalle und den im violetten oder ultravioletten Teile des Spektrums dieser Farbstoffe gelegenen Absorptionsstreifen*. Vf. bespricht die verschiedenen Verf. zur Herst. von Häminkristallen. Die B. von Hämochromogenkristallen erfolgt dadurch am besten, daß man zu einem auf einem Objektträger befindlichen Blut-

tropfen, oder in W. gel., möglichst konz. blut- oder hämoglobinverdächtig Substanz einen Tropfen Pyridin und frisches Ammoniumsulfid zufügt und die Fl. möglichst luftblasenfrei mit einem Deckglase zudeckt. Mkr. beobachtet man dann die roten, teils geradegestreckten, teils gebogenen und an den Enden gespaltenen Hämochromokryrstalle einzeln oder sternförmig gruppiert; nach kurzer Zeit ist das Bluttröpfchen in einen Krystallbrei verwandelt. Zutritt von Sauerstoff wird durch Umgeben des Deckglases mit Kanadabalsam verhütet. Aus saurem Hämatin lassen sich in beschriebener Weise die Krystalle nicht herstellen.

Die Unters. im violetten u. ultravioletten Teile der Spektren geschieht mittels der Spektrophotometrie (Best. des Extinktionskoeffizienten, d. h. des negativen Logarithmus der übrigbleibenden Lichtstärke in der Region des nach Grün zu gelegenen Absorptionsstreifens). (Münch. med. Wchschr. 56. 126—29. 19/1. 1909. [23/11.* 1908.] Tübingen.)
PROSKAUER.

Th. Messerschmidt, *Zum klinischen Nachweis von Blut in den Faeces.* Es gibt Stühle, bei denen die allgemein übliche Guajacprobe trotz reichlichen Blutgehaltes negativ ausfällt, insbesondere bei alten Patienten. Sie ist daher in praxi als nicht ganz zuverlässig zu betrachten und bei Faecesunters. überhaupt nur bei positivem Ausfall zu verwenden. Bei negativem Ausfall der Guajacprobe muß die Benzidinrk. angestellt werden, die Vf. abgeändert hat. Man verwendet eine konz. Benzidinlg. in Eg., zu der (10—12 Tropfen) man $2\frac{1}{2}$ bis 3 ccm $3\frac{1}{2}\%$ ig. H_2O_2 u. ein bis 3 Tropfen von der Auskochung des zu untersuchenden Stuhles hinzusetzt. Es entsteht dann bei Ggw. von Blut die grüne, blaugrüne oder blaue Färbung. (Münch. med. Wchschr. 56. 388—89. 23/2. 1909. [1/9. 1908.] Straßburg i/E. Bürgerhospital.)
PROSKAUER.

O. Schumm, *Zum klinischen Nachweis von Blut in den Faeces.* (Vgl. S. 793.) Vf. hält die von MESSERSCHMIDT empfohlene Modifikation des Benzidinverf. (vgl. vorstehendes Ref.) insofern für nicht praktisch, als sie die durch die Vorschrift von SCHLESINGER u. HOLST (Dtsch. med. Wochenschr. 32. 1444; Ztschr. f. physiol. Ch. 41. 59; 46. 510; C. 1904. I. 972; 1906. I. 507) gewährleistete Kontrolle über die Brauchbarkeit des Reagensgemisches aufgibt (vgl. auch SCHUMM, Über den Nachweis von Blut und Blutfarbstoff in Sekreten und Exkreten, Berlin 1908). Vf. und BOAS haben schon früher auf die Mängel der alten WEBERSchen Guajacprobe aufmerksam gemacht. (Münch. med. Wchschr. 56. 612. 23/3. Hamburg-Eppendorf. Chem. Lab. d. allgem. Krankenhauses.)
PROSKAUER.

Johannes Gehrman, *Zum klinischen Nachweis von Blut in den Faeces.* Bei zahlreichen Blutunters. von Faeces, Mageninhalt etc., bei denen die Guajac- und Benzidinrk. zur gegenseitigen Kontrolle angestellt wurde, ist Vf., entgegen der Behauptung von MESSERSCHMIDT (vgl. vorstehende Referate), stets zum Ziele gekommen, wenn er sich an die SCHRÖDERSche Vorschrift (Berl. klin. Wchschr. 44. Nr. 43) hielt, die darin besteht, daß bei großen Blutmengen starke Guajac- und bei geringen schwache Lsgg. Vf. verwendet 3 Guajac-: 1. 1 ccm absol. A. und 1 Messerspitze Guajacharz, 2. 1 ccm absol. A. u. einige Tropfen der Lsg. 1., 3. 1 ccm absol. A. u. einige Tropfen der Lsg. 2. — Zu jeder dieser Lsgg. fügt man gleiche Teile Terpentinöl, schüttelt und setzt dann 1 ccm des äth. Extrakts der mit Eg. verriebenen Faecesmenge hinzu. Zweckmäßig ist es auch, ein Stück Filtrierpapier mit H_2O_2 (oder Terpentinöl) anzufeuchten und das Guajacäthergemisch darüber zu gießen. Bei Einhaltung dieser Kautelen ist die Guajack. zuverlässig. (Münch. med. Wchschr. 56. 612—13. 23/3. Berlin. II. Inn. Abtlg. RUDOLF VIRCHOW-Krankenh.)
PROSKAUER.

Oluf Thomsen, *Über die Spezifität der Serumanaphylaxie und die Möglichkeit ihrer Anwendung in der medicoforensischen Praxis zur Differenzierung von Menschen- und Tierblut*. Es besteht eine scharf ausgeprägte quantitative Spezifität der Serumanaphylaxie, so daß das mit dem sensibilisierenden Serum homologe Serum schwere Anaphylaxiesymptome hervorruft; dem homologen verwandte Sera rufen etwas weniger schwere Symptome und fernerstehende heterologe Sera leichte oder keine Symptome hervor. Kaninchenserum bewirkt nur sehr geringe Überempfindlichkeit bei Meerschweinchen. Man kann, wie zuerst DÖRR und RAUBITSCHKE mit Aalserum nachwiesen, durch Erwärmen die unmittelbare Giftwrkg. des Serums von der Überempfindlichkeit auslösenden Wrkg. trennen, indem Erwärmung von kurzer Dauer auf 56° erstere Eigenschaft zerstört, letztere dagegen nicht wahrnehmbar dadurch beeinträchtigt.

Die *Erscheinung der Anaphylaxie ist als Prinzip einer forensischen Methode zur Unterscheidung von Blutarten* verwendbar, indem man mittels wss. Extraktes aus dem gegebenen Blutfleck Meerschweinchen hochgradig anaphylaktisch für das homologe Serum machen kann. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 1. 741—70. 25/3. [15/2.] Kopenhagen. Dän. Seruminst.) PROSKAUER.

P. Uhlenhuth, *Bemerkung zu vorstehender Arbeit von O. Thomsen*. Gegenüber der einfachen und viel exakter arbeitenden *Präcipitationsmethode* ist die im vorstehenden Referat erwähnte Methode für die forensische Praxis zu umständlich. Bei der Anaphylaxie spielt die Individualität der Tiere eine zu große Rolle; es werden nicht alle Tiere überempfindlich. Einspritzung verwandter Blutarten (Pferd, Esel — Mensch, Affe) macht gegeneinander anaphylaktisch. In Fällen, in denen die Präcipitink. versagt, z. B. bei gekochtem Eiweißmaterial, wie gekochtem Fleisch, kann das *anaphylaktische Verfahren zum Nachweis von Pferdefleisch* von Wert sein. Es gelang, bei 50 Min. lang gekochtem, zerkleinertem Pferdefleisch (Wurst), das keine sichtbare Präcipitink. mehr zeigte, durch die Anaphylaxie bei Meerschweinchen die Herkunft des Fleisches nachzuweisen, indem die Tiere mit nativem Pferdeserum nachgeimpft wurden. Für die Fleischschau käme die Anaphylaxie auch für den *Nachweis von gekochtem Fischfleisch* in Frage. Was die forensische Beurteilung anlangt, so ist zu großer Vorsicht zu mahnen, da der Ausfall der Anaphylaxieverss. nicht immer eindeutig ist. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 1. 770—71. 25/3. Berlin.) PROSKAUER.

M. Monhaupt, *Die Bestimmung von Butterfett neben Cocosfett*. Das Verf. von KIRSCHNER (Ztschr. f. Unters. Nahrge.- u. Genußmittel 9. 65; C. 1905. I. 696) leistet gute Dienste, wenn kleine Mengen Butterfett neben viel Cocosfett zu bestimmen sind. Die „KIRSCHNERSche Zahl“ steigt mit der REICHERT-MEISLSchen und der POLENSKESchen Zahl. Auch wenn nach DONS die h. wss. Ausschüttlung der Fettsäuren dargestellt und das klare Filtrat nach Art der Best. der REICHERT-MEISLSchen Zahl destilliert wurde, wurde ein gleicher Parallelismus zwischen den nach Art der REICHERT-MEISLSchen und der KIRSCHNERSchen Zahl gefundenen Werten (der „Neuen REICHERT-MEISLSchen“ und der „Neuen KIRSCHNERSchen Zahl“) festgestellt. Unter Umständen kann es vorteilhaft sein, mehr als 5 g Fett zu verarbeiten. (Chem.-Ztg. 33. 305—6. 20/3.) RÜHLE.

Otto Nachtigall, *Bemerkung zur Arbeit von G. Fendler und L. Frank: „Über die Bestimmung des Fettsäuregehaltes von Seifen“*. (Vgl. S. 794.) Die Verwendung des Seifenanalysators nach STIEPEL ist durchaus zu empfehlen; FENDLER und FRANK halten das STIEPELSche Verf., allgemein das Wachskuchenverf., nicht für

zuverlässig. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 540—41. 19/3. [29/1.] Celle. GEORG H. A. LAUENSTEIN, Seifenfabrik.) RÜHLE.

W. Mestrezat, *Kryoskopie des Weines (Verhältnis der kryoskopischen Punkte zum Alkoholgehalt)*. Die Kryoskopie des Weines ist für die Ermittlung eines Wasser- oder Spritsusatzes ohne großen Wert, dagegen besteht zwischen den kryoskopischen Punkten Δ und dem Alkoholgehalt d eine konstante Beziehung, die von dem Extraktgehalt und der Natur des Extraktes unabhängig ist. Es läßt sich daher der Alkoholgehalt eines Weines auf kryoskopischem Wege bestimmen, indem man den kryoskopischen Punkt eines Weines durch 0,43 dividiert. Man bringt 25 ccm Wein in einen dem WINTERSchen analogen App. (Rev. intern. des falsific. 16. 151; C. 1904. I. 1458), kühlt in einem Eis-Kochsalzgemisch auf -6 bis -7° ab und rührt. Das Thermometer fällt unter den E. des Weines, steigt dann plötzlich wieder und bleibt auf dem gesuchten kryoskopischen Punkt stehen. Die so erhaltenen kryoskopischen Punkte sind bei den einzelnen Weinen ganz verschieden, zeigen aber zum Alkoholgehalt desselben Weines eine konstante Beziehung Δ/d , welche zwischen 0,42 und 0,45 schwankt und im Mittel 0,433 beträgt. Die von RAOULT 1880 ermittelten kryoskopischen Punkte zeigen das Verhältnis Δ/d 0,43—0,45, im Mittel 0,436. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 250—54. 5/3.) DÜSTERBEHN.

A. Jägerschmid, *Nachweis von Caramel in Wein, Kognak und Bier*. (Vgl. S. 1044.) 100 ccm Fl. werden mit Eiweißlg. (gleiche Teile Hühnereiweiß u. W.) gekocht und das Filtrat zur Sirupkonsistenz eingedampft; ein Teil davon wird mit Äther, ein anderer mit Aceton digeriert. Der Rückstand der äth. Lsg. wird mit Resorcinlg. (1 : 100 HCl) befeuchtet, der Acetonauszug mit gleichen Teilen konz. HCl übergossen. Bei Ggw. von Caramel tritt im ersten Falle kirschrote, im zweiten karmoisinrote Färbung ein. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 17. 269. 1/3. [9/2.] Straßburg i. E. Chem. Lab. d. Polytechn. Inst. Direktor: Dr. HAENLE.) RÜHLE.

L. F. Kebler, *Drogenverfälschung*. Vf. zeigt an einer Reihe von Beispielen, daß zur Unters. von Drogen die chemische Unters. zur Beurteilung allein nicht ausreicht. Von den angegebenen Verfälschungen seien folgende angeführt: Belladonnablätter waren mit Phytolacca- und Scopolablättern verfälscht, Belladonnawurzeln mit Wurzeln von Phytolacca decandra. Als dog grass wurde Bermudagrass eingeführt. Ein Muster von Kamala bestand hauptsächlich aus gefärbtem Sand. Löwenzahnwurzel hatte einen Aschegehalt von 34%. Schwarze Cochenille enthielt schwarzen Sand, Scammoniumharz 50% Kolophonium. Wurmkrautwurzel (pink root) war durch Ruellia ersetzt worden. (Amer. Journ. Pharm. 81. 73—76. Februar 1909. [14/12.* 1908.] Washington.) HEIDUSCHKA.

C. Tollens, *Über den Glucuronsäurenachweis durch die B. Tollenssche Reaktion mit Naphthoresorcin und Salzsäure*. Die bisherige Methode des Glucuronsäurenachweises durch Polarisation vor und nach dem Kochen, sowie mittels der Orcinprobe birgt gewisse Unsicherheiten in sich. Die Mängel werden durch die B. TOLLENSsche Rk. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 58. 629; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1788; C. 1908. II. 448) behoben. Diese Rk. ist besonders nach Einnahme von Medikamenten sehr scharf. Sie fällt in den stark dunkel gefärbten Urinen, von mit Lysol oder mit Kreosot Vergifteten besonders intensiv aus. Mittels derselben läßt sich die pathologische Vermehrung der gepaarten Glucuronsäuren des Urins, also das Auftreten einer sehr intensiven Rk. feststellen. Die Ggw. von Traubenzucker scheint die Empfindlichkeit der Probe herabzusetzen. Hier kann man sich der von P. MAYER u. NEUBERG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 2395; 33. 3322; C. 1900. I.

1000) bereits angewandten Fällbarkeit der Glucuronsäure durch Bleisalze bedienen. (Münch. med. Wchr. 56. 652—54. 30/3. 1909. [14/12.* 1908.] Kiel. Städt. Krankenanstalt.) PROSKAUER.

K. Lendrich und E. Nottbohm, Verfahren zur Bestimmung des Kaffeins im Kaffee. Die Erfahrungen von LENDRICH und MURDFIELD (S. 319) über das Adsorptionsvermögen poröser Körper gegenüber Kaffein werden bestätigt. Die Ausbeute an Kaffein bei Extraktion mit Chlf., Bzl. oder CCl_4 ist bei sonst gleichen Bedingungen direkt abhängig vom Wassergehalte des betreffenden Kaffees. Verss. mit CCl_4 ergaben, daß 1. aus getrocknetem Rohkaffee innerhalb 3 Stdn. nur 9,76% des vorhandenen Kaffeins extrahiert werden, und daß bei weiterer 9-stdg. Extraktion bestimmbar Mengen davon nicht mehr gewonnen werden; 2. daß aus Rohkaffee mit natürlichem Wassergehalte (8,4%) in 3 Stdn. 73,98% und in weiteren 9 Stdn. noch 12,20% des Kaffeins ausgezogen werden; 3. daß aus mit 50% W. durchfeuchtem Rohkaffee nach 3-stdg. Extraktion das gesamte Kaffein gewonnen wurde; 4. daß aus dem nach 1. unvollkommen erschöpften Rohkaffee nach Durchfeuchten mit 50% W. in 3 Stdn. das zurückgebliebene Kaffein völlig ausgezogen wurde.

Zur *Best. des Kaffeins* wird wie folgt verfahren: 20 g fein gemahlener Kaffee (1 mm Korngröße) werden mit 10 cem W. versetzt u. damit 1 (gerösteter Kaffee) oder 2 Stdn. (Rohkaffee) stehen gelassen; dann wird das Pulver 3 Stdn. mit CCl_4 extrahiert; dieser ist geeigneter als Chlf. oder Bzl., da er weniger kaffeinfreie Stoffe löst als die beiden anderen Stoffe. Dem Auszug wird 1 g festes Paraffin zugesetzt, der CCl_4 verdunstet u. der Rückstand mit sd. W. ausgezogen. Die abgekühlten Auszüge werden filtriert u. mit sd. W. nachgewaschen. Dann wird das abgekühlte Filtrat (etwa 200 cem) mit 10 (Rohkaffee) oder 30 (gerösteter Kaffee) cem 1%ig. Lsg. von KMnO_4 versetzt, nach $\frac{1}{4}$ -stgd. Einw. das Mn durch 3%ig. mit Essigsäure versetztes (100:1) H_2O_2 als Superoxyd gefällt und von diesem nach Kochen abfiltriert. Das Filtrat wird zur Trockne verdampft, kurz bei 100° getrocknet u. mit w. Chlf. erschöpft. Der Chlf.-Auszug wird verdunstet und das Kaffein bei 100° $\frac{1}{2}$ Stde. getrocknet und gewogen. Die mit KMnO_4 gereinigte Lsg. kann auch direkt mit Chlf. ausgeschüttelt werden. In dem erhaltenen Kaffein kann zur Kontrolle der Reinheit noch nach KJELDAHL der Gehalt an N bestimmt und daraus die diesem entsprechende Menge Kaffein berechnet werden. Das KMnO_4 führt unter den angegebenen Bedingungen einen Verlust an Kaffein oder sonstige Veränderungen desselben nicht herbei, wohl aber hat es eine bedeutende Wrkg. auf die anderen Extraktivstoffe, wie der geringe Unterschied zwischen dem gewonnenen und dem aus dem N-Gehalte berechneten Kaffein dartut.

Das aus dem Chlf.-Auszug erhaltene Kaffein ist bei Rohkaffee rein weiß, bei geröstetem Kaffee hat es einen ganz geringen Stich ins Gelbliche. Die Unterschiede zwischen den Werten des gewonnenen und des aus dem N-Gehalte berechneten Kaffeins sind für Rohkaffee und für gerösteten Kaffee unerheblich, in der Regel liegen erstere etwas höher als letztere. Es gab z. B.:

	Kaffein gewogen	Kaffein aus N berechnet
Kaffee aus Rio, roh	1,04 %	1,04 %
„ „ „ geröstet	1,24 „	1,20 „
„ „ Guatemala, roh	1,16 „	1,16 „
„ „ „ geröstet	1,39 „	1,35 „
Kaffeinfreier Kaffee	0,29 „	0,18 „
„ „	0,10 „	0,08 „
„ „	0,15 „	0,12 „

Geschieht die Darst. des Kaffains in der angegebenen Art und Weise, u. wird nur die Reinigung mittels KMnO_4 unterlassen, so ergibt die Berechnung der Menge des Kaffains aus dem N-Gehalte bei Rohkaffee keinen Unterschied mit dem aus dem mit KMnO_4 gereinigten Kaffain erhaltenen Werte dafür; bei geröstetem Kaffee dagegen beträgt die Erhöhung des ersten Wertes im Mittel etwa 0,04% gegenüber dem zweiten. Es begleiten demnach das nach dem angegebenen Verf. gewonnene Kaffain nur unbedeutende Mengen anderer N-haltiger Körper. Bei einer anderen Versuchsreihe wurden bei direktem Verbrennen des Gesamtextraktes u. Berechnen des erhaltenen N auf Kaffain mit Chlf. 0,21%, mit CCl_4 0,10% mehr erhalten, als dem wahren Kaffeingehalte entsprach.

Auf Grund ihrer weiteren Verss. erscheint den Vff. die Annahme der Bindung des Kaffains an chlorogensaures Kalium (GORTER, LIEBIG: Ann. 358. 327; C. 1908. I. 1470) nicht unbedingt erforderlich. — Das angegebene Verf. läßt sich mit geringen Änderungen auch auf wss. Kaffeeauszüge u. auf kaffein- und theobrominhaltige Drogen ausdehnen. Die einschlägige Literatur wurde, soweit wie erforderlich, eingehend besprochen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 17. 241—65. 1/3. [20/1.] Hamburg. Staatl. Hyg. Inst.) RÜHLE.

E. Rupp, Zur Wertbestimmung einiger Arzneibuchpräparate. Mitbearbeitet von W. Calliess: *Chinin. tannicum und Chinin. ferro-citricum.* Vff. bringen folgende Prüfungsmethoden in Vorschlag: 1,2 g Chinin. ferro-citric. werden mit 5 g W. durch kurzes Erhitzen im Wasserbade gel. Nach dem Erkalten gibt man 5 g offizielle NaOH und 31 g Ä. zu und schüttelt einige Min. durch, fügt 0,5 g Traganth zu, schüttelt nochmals 1 Min. und gießt nach 5 Min. Stehens 25,1 g der klaren Ä.-Lsg. in ein tariertes Gefäß ab. Nach dem Eindunsten und Trocknen im Wasserbade soll der 1 g Substanz entsprechende Rückstand von Chinin nicht weniger als 0,09 g betragen. — 1,2 g Chinin. tannic. werden mit 10 g Liq. Kal. carbon. zu einem Brei angeschüttelt, 30 g Ä. zugegeben, einige Min. durchgeschüttelt. Dann fügt man 0,5 g Traganth zu und schüttelt nochmals 1 Min. durch. Nach 5 Min. werden von der Ä.-Lsg. 25,3 g abgossen, auf dem Wasserbade eingedunstet und getrocknet. Der 1 g Substanz entsprechende Rückstand betrage mindestens 0,3 g. — Vff. beschreiben noch eine *Vorrichtung zum Abhebern* von Ä.-Chlf.-Auszügen ohne Verdunstungsverluste: Ein 200 g-Arzneiglas wird mit einem durch den Flaschenkork gehenden Heber (2—3 mm weit) versehen. Am Ende des ca. 2 cm längeren Außenschenkels befindet sich ein durchbohrter Kork, auf den ein kleiner, einen Wattebausch enthaltender Vorstoß (ca. 1,5 cm weit) paßt. Endlich befindet sich in einem Durchstich des Flaschenkorkes ein Draht oder Nagel, der dicht anschließend sich auf und ab bewegen läßt. Das Ende des freien Heberschenkels reicht ca. $\frac{1}{2}$ cm über die Grenzschicht von W. u. Ä.-Chlf. Man erwärmt nun die Flasche mit der warmen Handfläche, die Fl. wird so in den Heber gedrückt. Hat die Fl. den Wattebausch erreicht, zieht man den Draht oder Nagel aus dem Durchstich, worauf der Chlf.-Ä. binnen $\frac{1}{2}$ —1 Min. abhebert und filtriert.

Mitbearbeitet von M. Kürbitz: *Semen Sinapis pulv. gross.* Die analytischen Daten einer Handelsprobe (I) und einer von den Vff. selbst gepulverten Ware (II) waren folgende: Äth. Senföl I. 0,61, II. 0,84%, Fett I. 14,2, II. 32,4%, Asche I. 10,9, II. 4,7%. Die Handelsprobe enthielt Curcumafarbstoff, der als solcher im Acetonauszug nach MERL (Ztschr. f. Unters. Nahrgrs.- u. Genußmittel 15. 526; C. 1908. I. 2210) identifiziert wurde, außerdem weißen Senf u. viel Weizenmehl. Die Fettbest. kann folgendermaßen ausgeführt werden: 5 g Senfmehl übergießt man mit 50 g Ä. und läßt 24 Std., öfters schüttelnd, wohlverkorkt stehen. Dann werden 25 g Lsg. = 2,5 g Senfmehl auf einmal auf ein Filter gegeben und letzteres sofort bedeckt. Das Filtrat wird auf dem Wasserbade eingedunstet und der Ölrückstand

gewogen. Die Resultate ihrer Unterss. fassen Vf. wie folgt zusammen: 1. Die Senfmehle des Handels sind vielfach vollkommen minderwertig, obschon sie den Minimalseñfögehalt des Arzneibuches aufweisen. 2. Verfälschungen lassen sich durch eine angemessene Erhöhung des Señfölgrenzwertes erschweren. 3. Die chemische Prüfung ist zu ergänzen durch Festlegen eines Aschemaximalwertes oder durch eine Fettbest.

Mitbearbeitet von W. Schirmer: *Sirup. Ferri jodati*. Das argentometrische Prüfungsverf. von Jodeisensirup hat nur geringen Wert, da hierbei nicht allein das vorhandene J, sondern auch die anderen Halogene mitbestimmt werden. Die *Best.* von *Jodion mit Ferrisalzen* erforderte bislang eine Trennung des J von überschüssigem Ferriion durch Dest. Vf. fanden nun, daß letzteres durch Umsetzung zu Acetat, Oxalat, Phosphat und vermutlich auch noch manch anderes Salz in dem Sinne unschädlich gemacht werden kann, daß es Jodide nicht mehr zers., also in dem mit Thioulfat zu titrierenden Reaktionsgemisch verbleiben kann. Daraus ergibt sich folgende einfache Arbeitsweise: 5 g Jodeisensirup werden mit 4 g Liq. Ferri sesquichlor. durch gelindes Umschwenken gemischt, 1—1½ Stdn. beiseite gestellt. Nun verd. man mit 100—120 ccm W., versetzt mit 10 ccm H₂PO₄, schwenkt um, bringt mit 0,5—1 g KJ das ausgeschiedene J in Lsg. und titriert mit 1/10-n. Thioulfat 1 g. 5 g des 5%ig. Sirups erfordern 16,1 ccm 1/10-n. Thioulfat 1 g., eine Menge, die für die Praxis auf 15,7—16,2 ccm festzulegen wäre. (Apoth.-Ztg. 24. 159—61. 3/3.) HEIDUSCHKA.

Ernst Richter, *Kresolseife*. Folge des *Untersuchungsverf.* wurde bei einer selbst hergestellten Kresolseife angewendet: 100 ccm wurden so lange der Dest. unterworfen, bis kein Kresol mehr übergang, und die Entw. von weißen Dämpfen im Destillationskolben den Anfang der Zers. der Seife anzeigte. Es wurden dabei erhalten: 1. Zwischen 100—180° 21 ccm eines milchigtrüben Destillates. 2. Zwischen 180—195° 1 ccm eines klaren Destillates. 3. Zwischen 195—204° 38 ccm. Durch Zusatz von 4 g NaCl zum 1. Destillat schieden sich 5 ccm Kresol ab, so daß im ganzen 44 ccm Kresol zurückgewonnen wurden. Eine zum Vergleich ausgeführte Dest. von Liq. cresoli saponat. D. A.-B. IV. ergab: 1. 31 ccm = 5 ccm Kresol, 2. 31,5 ccm, 3. 11,5 ccm. Hierbei machte sich also der Gehalt an o-Kresol deutlich durch die 36,5 ccm Destillat, welche bei 196° übergangen, bemerkbar. — Kresolseife läßt sich auf folgende Weise herstellen: 147 g Sapo kalinus werden auf dem Wasserbade bis auf 108 g eingedampft und die warme M. mit 100 g Kresol allmählich angerieben, bis Lsg. erfolgt. (Apoth.-Ztg. 24. 170—71. 6/3. Frankfurt a. M.) HEIDUSCHKA.

R. Geipert, *Über Kohlenuntersuchungen*. Beschreibung und Besprechung ders. für die Bewertung von Kohle wichtigen chemisch-technischen Untersuchungsmethoden unter besonderer Berücksichtigung der Vergasungsvorgänge. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 253—60. 2/3.) HENLE.

Julius Tóth, *Beiträge zur Bestimmung der relativen Mengen der in den Tabaken vorkommenden organischen Säuren vor und nach der Fermentation*. Nach eingehender Prüfung seiner Arbeit (Chem.-Ztg. 32. 242; C. 1908. I. 1337) muß Vf. die Kritik KISSLINGs (Chem.-Ztg. 32. 717; C. 1908. II. 1055), nach der die Trennung der flüchtigen organischen von den flüchtigen anorganischen SS. ungenügend zu sein scheint, als nicht zutreffend ablehnen. (Chem.-Ztg. 33. 338—39. 27/3.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Karl Aschoff, *Der Einfluß unreiner Grundwässer auf die Bleiröhren der Wasserleitungen*. Die fraglichen Bleiröhren waren in Boden, der mit verwesenden organischen Substanzen durchtränkt war, verlegt worden. Es hatte sich allmählich salpetersaures und salpetrigsaures Pb, PbCl₂ und Pb-Carbonat gebildet; die Salze waren, ihrer Löslichkeit in W. entsprechend, mit fortgeführt, und die Röhre an den weniger widerstandsfähigen Stellen innerhalb 15 Jahren völlig durchlöchert worden. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 93—94. 15/3. [24/2.] Bad Kreuznach.) RÜHLE.

A. Müntz und E. Lainé, *Die Rolle der septischen Gruben bei der biologischen Reinigung der Abwässer*. Wie Vf. durch eine Reihe von Verss. festgestellt haben, wird eine Auflösung und Vergasung der organischen Stoffe der Abwässer in den septischen Gruben nur in sehr geringem Grade erzielt. Durch das längere Verweilen der Abwässer in diesen Gruben wird lediglich ein Absetzen der suspendierten Stoffe und eine Umwandlung von $\frac{2}{3}$ des organischen N in ammoniakalischen N bewirkt. Diese Umwandlung des organischen N ist ohne Einfluß auf die spätere Oxydation der Abwässer in den Torflagern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 597—601. [8/3.*].) DÜSTERBEHN.

Plenske, *Über die Nutzbarmachung der Gesteine für die Herstellung von Flaschenglas*. Der Vf. bespricht die Verwendung von komplexen Rohstoffen, wie Gesteinen, Schlacken u. dgl. für ordinäre Glassorten und gleichzeitig die auch praktisch erprobte Berechnung des Gemengesatzes in diesen Fällen. Von Gesteinen kommen in Betracht (außer Sand und Kalkstein) Eruptivgesteine wegen ihres oft beträchtlichen Alkaligehalts, Mergel als Ersatz für Kalkstein. Sie führen Al₂O₃ u. MgO ins Glas ein. Der Vf. gibt die Zus. verschieden gefärbter Flaschengläser an. Für solche mit hohem Al₂O₃- und sehr geringem MgO-Gehalt dienen Al₂O₃-reiche Gesteine (vornehmlich Eruptivgesteine), für die andere Gruppe mit mittlerem Al₂O₃- und mittlerem MgO-Gehalt dienen Mergel oder mergel- und Al₂O₃-reiche Gesteine. — Der Vf. gibt nun die Gemenge für aus Leucitophyr, Sand, Kalkstein u. Glaubersalz, sowie aus Mergel, Sand, Kalkstein, Glaubersalz und Braunstein erschmolzene Gläser, sowie die Berechnung der Zus. des Glases an und zeigt, wie letztere tatsächlich mit der Zus. des erhaltenen Glases übereinstimmt. Wegen der Methode und der Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Sprechsaal 42. 74—76. 11/2. 88—90. 18/2.) BLOCH.

Delachanal, *Versuche mit einem Fensterglas älterer Herstellung, welches unter dem Einfluß der Sonnenstrahlen violett geworden war*. (Vgl. S. 1225.) Aus 100 g violett gewordenen, alten Fensterglases ließen sich durch Erhitzen im Vakuum 74,80 ccm Gas, bestehend aus 71,06 ccm CO₂, 2,88 ccm O und 0,86 ccm N, entziehen. Gleichzeitig bildete sich im Hals der Retorte ein Sublimat aus 1,1300 g NaCl, 0,0128 g Na₂SO₄, 0,0919 g K₂SO₄ und 0,0446 g arsenige Säure. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 639—40. [8/3.*].) DÜSTERBEHN.

O. Knandt, *Betrachtungen über das Kupolofenschmelzen mit trockenem und nassem Koks*. Die Veröffentlichung von GEIGER (S. 799) ist nicht einwandfrei, da derselbe in den analysierten Gasgemischen den N nicht als solchen bestimmt, sondern lediglich aus der Differenz berechnet hat. (Stahl u. Eisen 29. 327. 3/3. Essen.) HENLE.

C. Geiger, *Kupolofenschmelzen mit trockenem und nassem Koks*. Der Einwand von KNAUDT (s. vorst. Ref.) ist nicht berechtigt, da es im vorliegenden Falle nur darauf ankam, die wirtschaftliche Ausnutzung des Brennstoffes vergleichsweise zu beurteilen. Bei der untergeordneten Rolle, welche die geringen Mengen SO_2 u. H in den Kupolofengichtgasen für den Schmelzprozeß spielen, kann man unbedenklich das nach Abzug von CO_2 , CO u. O noch übrigbleibende Gas als N ansprechen. (Stahl u. Eisen 29. 327—28. 3/3.) HENLE.

Chauvin, *Alkoholische Fruchtauszüge*. Fortsetzung von Moniteur scient. [4] 22. II. 449; C. 1908. II. 735. Die Unters. von alkoh. Auszügen der Schalen und des Fruchtfleisches von *Citronen* ergab folgendes: Die Schalen liefern um ungefähr 10% mehr Extrakt als das Fruchtfleisch. Der destillierte Extrakt des Fruchtfleisches enthält mehr Ester als der der Schale; die Acidität des Fruchtfleischextrakts übertrifft die des Schalenextrakts um das 10-fache. Der Aschengehalt des letzteren ist um $\frac{1}{10}$ größer; die Alkalität und der Phosphorsäuregehalt sind bei beiden Extrakten ungefähr gleich. Die optische Drehung ist immer negativ. Aus der Jodzahl des Schalenextraktes ergibt sich, daß das Citronenöl in der Schale lokalisiert ist, und daß sich im Fruchtfleisch nur Spuren davon finden. (Moniteur scient. [4] 23. I. 90. Februar. Städtisches Lab. Paris.) HÖHN.

W. Spring, *Beobachtungen über die reinigende Wirkung der Seifenlösungen*. Erste Mitteilung. Vf. verwirft die bisherigen Ansichten, die er einzeln bespricht, und kommt auf Grund seiner Verss. über die Wrkg. der Seife auf *Kienruß* zu folgenden Anschauungen. Der Kienruß beschleunigt die Zers. einer frischen wss. Seifenlag. Er ruft hervor oder erleichtert die B. eines sauren Salzes, mit dem er agglutiniert unter Erzeugung einer Absorptionsverb., die dem Einfluß des W. widersteht. Diese Verb. ist vergleichbar der des kolloidalen Ag mit AgCl. Die Kohlenstoff-Seifenverb. entsteht, weil die beiden Komponenten eine verschiedene elektrische Polarität im W. besitzen. Die Kataphorese treibt die saure Seife zur Anode, die Kohlentelchen zur Kathode. Auch mit festen Körpern geht Kienruß trocken oder in W. suspendiert eine mehr oder weniger feste Absorptionsverbindung ein. Die Suspension des Kienrußes in Seifenlg. geht durch ein Filter, ohne C zu verlieren, während ohne Seife der Ruß durch die Cellulose des Papiers in Absorptionsbindung vollständig zurückgehalten wird. Vf. vergleicht den Reinigungsvorgang durch Seife einer chemischen Substitution, die eintritt, wenn die Affinität der Seife zum Schmutz größer ist, als die zum festen Körper, der den Schmutz trägt. In A. zersetzt sich Seife nicht in einen basischen und sauren Teil; die Bedingungen zur B. der Absorptionsverb. mit dem Kienruß fehlen, und die Wrkg. bleibt aus. Vf. beschreibt im einzelnen die Verss., die ihn zu seinen Ansichten geführt haben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 120—35; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 229—47. 15/3. [Januar.] Lüttich. Inst. f. allgemeine Chemie.) LÖB.

Hugo Dubovitz, *Vorbereitung der Fettsäuren zum Pressen*. Die Verss. des Vf. bezweckten, das von den Kaltpressen ablaufende Olein unmittelbar mit einem möglichst niedrigen E. zu erhalten, um so die Kosten der Abkühlung u. Filtration des Oleins zu ersparen und andererseits die Stearinausbeute zu vergrößern, da weniger davon in das Olein übergeht. Die erstarrte Fettsäuremasse ist als ein mechanisches Gemisch einer bei der sie umgebenden Temp. gesättigten Lsg. von Stearinsäure in Ölsäure mit Stearinkristallen anzusehen, welche letztere kraft ihrer Capillarität die gesättigte Lsg. der Stearinsäure in der Ölsäure aufgesaugt enthalten. Beim Abpressen einer derartigen Krystallmasse kommt der E. der abfließenden, mit Stearin gesättigten Ölsäure um so höher zu liegen, je höher die Temp. der

Kuchen und daher auch des Öles war. Kühlt man die Fettsäurekuchen ab, so wird die darin enthaltene Ölsäure weniger Stearin lösen, das abfließende Öl daher einen niedrigeren Titer besitzen. Die durchgeführten Verss. bestätigten die Voraussetzungen des Vfs., doch muß bezüglich dieser rein technischen Seite der Abhandlung auf das Original verwiesen werden. (Seifensieder-Ztg. 36. 315—17. 17/3. Budapest.)
ROTH-Cöthen.

G. Stein, *Die Verwendung von Reaktionen zwischen Faserstoffen und Gasen in der Textilindustrie.* Vf. weist im Anschluß an ERBAN (S. 956) auf die Verwendung von Ammoniakpassagen bei Erzeugung von Dampfalizarinrotrosa mittels Rhodanaluminium, Baumwolldruck mit Gallocyanin und der Fluorchrombeize, sowie auf die Luftyxidation von Catechudruck- und Eisenchamoisartikeln hin. Ferner wird Verwendung von Formaldehyd- u. β -Naphtholdämpfen erwähnt. (Chem.-Ztg. 33. 233. 2/3. [21/2.] Cassel-Wilhelmshöhe.)
HÖHN.

E. Grandmougin, *Zur elektrolytischen Wollentschweifung.* Das von ERBAN (S. 956) als Rk. zwischen Faserstoff u. Gas erwähnte Wollentschweißverfahren von BAUDOT (DRP. 193258) beruht wahrscheinlich darauf, daß durch Elektrolyse der Wollschweißsalze KOH gebildet wird, das in Verb. mit diesen Wollschweißsalzen das Enfetten teilweise bewirkt. (Chem.-Ztg. 33. 246. 4/3. [22/2.] Malmerspach i. E.)
HÖHN.

A. Eibner, *Über indigoide Farbstoffe in der Verwendung als Ölfarben.* Vf. fand abweichend von TÄUBER (Chem.-Ztg. 32. 1032; C. 1908. II. 1750), daß Indigo in Mischung mit Weiß als Ölfarbe dem *s. Thioindigo* gegenüber beständig ist. Unter den indigoideen Farbstoffen zeigen anscheinend ausschließlich die *s. Thioindigo*farbstoffe Unbeständigkeit gegen fette und äth. Öle. — *Thioindigorot B* und *BA* (KALLE) und *Küpenrot* (B. A. S. F.) blässen mit oder ohne Weißpigment in Leinöl beim Belichten rasch, im Dunkeln langsam aus, während *Thioindigoscharlach R* und synthetischer Indigo unter denselben Bedingungen beständig sind. Augenscheinlich liegt dem Ausbleichen weder die typische Sauerstoffaufnahme der trocknenden Öle zugrunde, sondern im Reduktionsvorgang. Verss. mit einer Reihe von trocknenden und nichttrocknenden Ölen und *Thioindigorot BA* zeigten, daß ein Zusammenhang zwischen dem Grad der sogenannten „Ranzidität“ der fetten Öle und dem Ausbleichen besteht; wahrscheinlich wird die Erscheinung durch die beim Ranzigwerden der Öle und Fette auftretenden hydrolytischen Spaltungsprod. von Aldehydcharakter hervorgerufen. Der Farbstoff wird in Mischung mit Zinkweiß auch durch Formaldehyd in 40% ig. wss. Lsg., durch äth. Öle, wie frisches oder gealtertes Terpentinöl, sowie Copalvaöle rasch gebleicht. — *Thioindigo BA* wird beim Erhitzen mit den verschiedensten aliphatischen Substanzen, wie Fettsäuren, Vaselineöl, Paraffin, nach kurzer Zeit in ein Braun verwandelt, aus dem er durch Oxydationsmittel nicht wieder regeneriert werden kann. *Thioindigoscharlach R* in Indigo verhalten sich in dieser Hinsicht nur graduell verschieden, indem sie längere Zeit standhalten. Ohne Einw. sind Benzaldehyd, Benzoesäure, Salicylsäure, Bzl., Anilin, Naphthalin, während ungesättigte Benzolderivate den Farbstoff beim Kochen zerstören.

Zur Verwendung als *Anstrichfarbstoffe* etc. scheinen sich von den indigoideen Farbstoffen außer dem Indigo selbst vor allem die *a. oder Thionaphthenindiofarbstoffe* vom Typus des *Thioindigoscharlach R* zu eignen, u. zwar auch deshalb, weil ihre Unlöslichkeit in fetten und äth. Ölen weit größer ist als die der untersuchten *s. Thioindigo*farbstoffe. Das *s. Thioindigorot* scheint sich als Indicatorfarbstoff für Feststellung der Unterschiede im Grad der Ranzidität von in der Malerei zu ver-

wendenden fetten Ölen etc. gut zu eignen. (Chem.-Ztg. 33. 229—30. 2, 3. 243—44. 4/3. 254. 6/3. München, Versuchsanstalt für Maltechnik.) HÖHN.

V. Meurer, *Über die Koksausbeute von Steinkohlen*. Zur Best. der Koksausbeute von Steinkohlen verwendet Vf. ROESche Porzellantiegel mit dazu passenden, mit einem Loch versehenen Platindeckeln; in diese Tiegel werden 1—2 g Kohle eingewogen u. sodann in der rotglühenden, nach dem Einsetzen wieder verschlossenen Muffel 3—5 Min. lang verkocht. Zur Kontrolle bestimmt Vf. alsdann den Aschengehalt des gewonnenen Koks und der verwandten Kohle; ist ersterer $c\%$, letzterer $a\%$, so muß der Koksgehalt der Kohle $\frac{100 a}{c}\%$ betragen. (Stahl u. Eisen 29. 292—94. 24/2. Burbacher Hütte.) HENLE.

S. Taczak, *Über die Koksausbeute von Steinkohlen*. (Vgl. vorst. Ref.) Die Anwendung eines durchlochten Deckels bei Ausführung der Koksbest. ist unzumäßig. Daß das „Kontrollverf.“ von MEURER stets die vorher gefundenen Zahlen bestätigt, ist selbstverständlich und beweist in keiner Weise die Richtigkeit der Methode. (Stahl u. Eisen 29. 294. 24/2. Groß-Lichterfelde.) HENLE.

J. Keilpflug, *Über die Anwendung des o-Dichlorbenzols für die Extraktion von Schwefel aus Gasmasse*. (Vgl. Chem. Fabr. Griesheim-Elektion, S. 1123.) Nach den Erfahrungen des Vfs. sind Toluol u. Perchloräthylen für die Extraktion von Schwefel ganz hervorragend geeignet. Es ist irrig, dasjenige Lösungsmittel als das beste zu bezeichnen, welches sich mit S in jedem Verhältnis mischt. Auch Tetrachloräthan hat diese Eigenschaft, ist aber nicht als Lösungsmittel zu empfehlen. Es spielt die Verdampfungswärme eine Rolle und die Möglichkeit, das Lösungsmittel ohne erhebliche Verluste und ohne Zerr. mit niedrig gespanntem Wasserdampf direkt abtreiben zu können. Auch soll der Kp. unter oder nicht zu hoch über 100° liegen. (Chem.-Ztg. 33. 301. 18/3. [9/3.] Magdeburg-Sudenburg.) BLOCH.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 208518 vom 25/1. 1908. [30/3. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 204514 vom 13/2. 1907; vgl. C. 1909. I. 111.)

Arthur G. Green, Leeds, Engl., *Verfahren zur Erzeugung von Anilinschwarz auf Baumwolle oder Seide*. Es hat sich ergeben, daß bei den Verf. des Hauptpat. außer Paraphenyldiamin, bezw. Paraaminophenol oder deren Homologen auch eine Reihe anderer Paradiamine und Paraaminophenole gebraucht werden können. Unter diesen sind die nachstehenden Verbb. am besten geeignet: *p*-Phenylendiaminsulfosäure, $C_6H_5(NH_2)_2(SO_3H)$ (1 : 4 : 2); *p*-Phenylendiamincarbonsäure, $C_6H_5(NH_2)_2(COOH)$ (1 : 4 : 2); *p*-Aminophenolcarbonsäure, $C_6H_5(NH_2)(OH)(COOH)$ (1 : 4 : 3); *p*-Aminophenolsulfosäure, $C_6H_5(NH_2)(OH)(SO_3H)$ (1 : 4 : 2) u. (1 : 4 : 3); *p*-Amino-*p*'-oxydiphenylamin; Dimethyl-*p*-phenyldiamin, $C_6H_4(NH_2)_2 \cdot N \cdot (CH_3)_2$ (1 : 4); Diäthyl-*p*-phenyldiamin, (1 : 4); Phenyl-*p*-phenyldiamin, $C_6H_4(NH_2)(NHC_6H_5)$ (1 : 4); Di-*p*-aminodiphenylamin; Benzidin; Tolidin; Diaminodiphenylcarbinol, $CH(OH) \cdot [C_6H_4 \cdot NH_2]_2$; Diaminoditolylcarbinol, $CH(OH) \cdot [C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2]_2$; Dianisidin, $[C_6H_3(OCH_3) \cdot NH_2]_2$; Diaminodiphenylmethan, $CH_2 \cdot [C_6H_4 \cdot NH_2]_2$; Diaminoditolylmethan, $CH_2 \cdot [C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2]_2$. Außer diesen Verbb. kommen gleichwertig mit diesen ihre höheren Homologen, Alkylderivate, Sulfo-

säuren, Chlorderivate, Alkoxyderivate etc. in Betracht. Aber auch solche Stoffe, welche unter den hier gegebenen Verhältnissen Indamine, bezw. Indophenole wie die vorgenannten Körper zu bilden imstande sind, können an Stelle von fertig gebildeten Paradiaminen oder Paraaminophenolen in der Klotzlg. oder Druckfarbe treten. Als solche Stoffe sind beispielsweise zu erwähnen: *Chinonmonimid*; *Chinondiimid*; *Chinonmono- oder -dichlorimid*; *Paranitrosophenol*; *Paranitrosokresol*, $C_6H_5(CH_3)(NO)(OH)$ (1:2:5) und (1:3:6); *Paranitrososalicylsäure*, $C_6H_5(NO)(OH)(COOH)$ (1:4:3); *Paranitrosodimethylanilin*, $C_6H_4(NO) \cdot N(CH_3)_2$ (1:4); *Paranitrosodiäthylanilin*, $C_6H_4(NO) \cdot N(C_2H_5)_2$ (1:4); *Paranitrosoäthyl-o-toluidin*, $C_6H_3(CH_3)(NO)(NHC_2H_5)$ (1:3:6); *Paraaminophenylchinonmonimid*, $C_6H_4 \ll N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$; *Paraaminophenylchinondiimid*, $C_6H_4 \ll N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, und ihre Analogen, Homologen und Derivate.

Schließlich können auch an Stelle von Salzsäure andere Mineralsäuren, z. B. Schwefelsäure, und an Stelle von Ameisensäure andere organische SS., z. B. Essigsäure oder deren Gemische, mit Vorteil bei dem vorliegenden Verf. verwendet werden.

Kl. 8m. Nr. 208698 vom 4/4. 1906. [5/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 192872 vom 24/11. 1904; vgl. C. 1908. I. 183.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Herstellung von für die Gärungsküpe geeigneten Thioindigorolleukopräparaten. Das Verf. des Hauptpat. läßt sich mit gleich gutem Erfolge nun auch auf die Leukoverbindungen des von FRIEDLAENDER erhaltenen Thioindigorots anwenden, und zwar sowohl auf das *3-Oxy(1)thionaphthen*, bezw. die *3-Oxy(1)thionaphthen-2-carbonsäure*, als auch besonders auf die durch Reduktion mittels der üblichen Methoden (Hydrosulfit, Zinkstaub etc.) aus Thioindigorot erhaltene Leukoverb. Die vorgenannten Leukoverbb. des Thioindigorots sind ebenso wie Indoxyl und Indigweiß außerordentlich oxydabel; ihr Transport an die Verbrauchsstelle in trockener Form oder in Form von wss. Paste ist ebenso wie beim Indigweiß gänzlich ungeeignet. Durch Mischung mit *Melasse* und ähnlichen Körpern werden dagegen vollkommen haltbare, nicht oxydable und nicht eintrocknende Präparate erhalten, welche vor dem Thioindigorot selbst noch den Vorteil einer viel leichteren Behandlung in der Gärungsküpe haben; die Gärung mittels der zuvor gekennzeichneten Präparate ist viel leichter u. bequemer zu führen.

Kl. 12i. Nr. 208486 vom 28/2. 1907. [2/4. 1909].

Jan Steynis, New-York, und Henri Chaumat, Paris, Verfahren zur Gewinnung von gepreßter ozonisierter Luft (Sauerstoff). Anstatt wie bisher die ozonisierte Luft zu komprimieren, was Ozonverluste bewirkt, wird nach vorl. Verf. *gekühlte Preßluft* (Sauerstoff) *ozonisiert*, u. zwar in der Art, daß man durch *adiabatische Expansion von Preßluft* (Sauerstoff) in einer *Preßluftkraftmaschine* erhaltene gekühlte Luft (Sauerstoff) unter Gegendruck, der am Ausströmende des Ozonisators ausgeübt wird, in diesen einströmen läßt. Durch die Regelung dieses Gegendruckes kann man die Pressung der ozonisierten Luft (Sauerstoff) nach Wunsch regeln, während man die Regelung der Abkühlung durch Regelung der Pressung, unter welcher die Speisung der Kraftmaschine vorgenommen wird, erzielen kann.

Kl. 12i. Nr. 208633 vom 16/5. 1908. [2/4. 1909].

Destrée & Cie, Haren, Belg., Verfahren zur Herstellung von Alkalithiosulfaten. Nach vorl. Verf. werden äußerst reine Alkalithiosulfate in ziemlich konz. Form in glatter Weise durch Einw. von Bisulfiten auf *Bisulfide* erhalten.

Kl. 12i. Nr. 208740 vom 24/9. 1907. [6/4. 1909.]

Frederick Gardner Cottrell, Berkeley, V. St. A., *Verfahren zur Darstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren*. Dieses Verf. sieht von der Absorption der den Kontaktraum verlassenden, Schwefeltrioxyd enthaltenden Gase durch Schwefelsäure u. damit von der B. von rauchender Schwefelsäure ab und erzeugt direkt konz. Schwefelsäure dadurch, daß die Temp. u. der Feuchtigkeitsgehalt der die Kontaktkammer verlassenden Gase derart verändert werden, daß in diesen Gasen die tunlichst gesamte Menge des Schwefeltrioxyds in Schwefelsäure übergeführt wird u. letztere in Gestalt eines aus feinen Tröpfchen bestehenden Nebels in den Gasen auftritt, worauf die Tröpfchen ohne Zuhilfenahme einer Absorptionsmethode, z. B. durch Zentrifugieren oder durch elektrische Entladungen von den gasförmig gebliebenen Bestandteilen getrennt werden.

Kl. 12_u. Nr. 208434 vom 29/8. 1907. [2/4. 1909].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Verfahren zur Trennung von p-Aminophenol und N-Methyl-p-aminophenol*. Bei der Darst. des N-Methyl-p-aminophenols, dessen Sulfat unter dem Namen „Metol“ als photographischer Entwickler im Gebrauch ist, wird stets ein Prod. erhalten, das noch Salze des Ausgangsprod., des p-Aminophenols, als Verunreinigung enthält. Da die Salze des N-Methyl-p-aminophenols in ihrer Löslichkeit nicht sehr verschieden von denen des p-Aminophenols sind, so ist eine völlige Reinigung durch Krystallisation technisch nicht gut durchführbar. Es enthalten daher die käuflichen Metole stets Salze des p-Aminophenols als Verunreinigung. Es wurde nun gefunden, daß man das p-Aminophenol quantitativ vom N-Methyl-p-aminophenol trennen kann, wenn man die wss. Lsg. des Salzgemisches mit einem aromatischen Aldehyd verrührt. Am zweckmäßigsten arbeitet man in schwach saurer, z. B. essigsaurer Lsg. Dabei reagiert das p-Aminophenol mit dem aromatischen Aldehyd. Wendet man z. B. Benzaldehyd an, so scheidet sich das p-Aminophenol als Benzylidenaminophenol (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2755) aus, während das N-Methyl-p-aminophenol keine wl. Verb. mit dem Benzaldehyd eingeht. An Stelle von Benzaldehyd können auch andere aromatische Aldehyde Verwendung finden. Benutzt man Anisaldehyd, so erhält man das Anisyliden-p-aminophenol und eine von p-Aminophenol freie Lsg. eines N-Methyl-p-aminophenolsalzes.

Kl. 12_q. Nr. 208640 vom 12/12. 1907. [2/4. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Mercaptanen der Anthrachinonreihe*. Die als Ausgangsmaterialien für die Darst. von Farbstoffen dienenden Mercaptane der Anthrachinonreihe werden nach diesem Verf. erhalten, wenn man die Rhodanide der Anthrachinonreihe mit Alkalien behandelt.

α -Anthrachinonmercaptan, aus α -Rhodananthrachinon (erhältlich durch Behandlung von α -Diazanthrachinon mit Rhodanalkalien nach Pat. 206054, vgl. S. 703), im Rohzustande hellgelb gefärbte Flocken, wl. in Bzl., Toluol und A.; aus Eg. gelbe Nadeln, F. 187°. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist rot gefärbt und geht beim Erwärmen in rotstichiges Gelb über. — β -Anthrachinonmercaptan, aus β -Rhodananthrachinon (erhältlich aus β -Diazanthrachinon und Rhodanalkalien, s. oben), ohne scharfen F., dem vorigen sehr ähnlich.

Kl. 21b. Nr. 208596 vom 6/12. 1907. [27/3. 1909].

Stephan Benkö, Budapest, *Verfahren und Einrichtung zum Betrieb galvanischer Elemente mittels Luftdepolarisation und Hindurchsaugung des Elektrolyten durch die Depolarisationselektrode*. Dieses Verf. zum Betrieb galvanischer Elemente mittels

Luftdepolarisation u. Hindurchsaugung des Elektrolyten durch die Depolarisations-
elektrode ist dadurch gekennzeichnet, daß auf einer Seite der porösen positiven
Polelektrode eines luftdicht abgeschlossenen Element; Unterdruck erzeugt wird, so
daß durch den dadurch auf der anderen Seite entstehenden Überdruck die dort
befindliche elektrolytische Fl. mit der Luft oder dem depolarisierenden Gas gemischt
durch die Poren der positiven Polelektrode geführt und gleichzeitig das Gas, die
Luft, durch eine mit ihm in Berührung stehende poröse Stelle der Leitung des
Elektrolyten in die elektrolytische Fl. eingesaugt und mit dieser innig gemischt
wird. Das Element wird durch einen als positive Polelektrode dienenden Kohlen-
körper, mit zwei Höhlungssystemen gebildet, in die die Zinkelektroden eingesetzt
sind, so daß infolge der Saugwirkung auf der einen Seite die mit Luft gemischte
elektrolytische Fl. von der anderen Seite durch den Kohlenkörper hindurch in die
Höhlungen übertritt. Dabei kann die Außenseite des Kohlenkörpers unter Frei-
lassung jener Stellen, welche den Schmalseiten der unteren Höhlungen zunächst
liegen, luftdicht überzogen sein, so daß die Außenluft nur an jenen Stellen in fein
verteilterm Zustande in das untere System, bezw. in die in dieses eingesaugte elektro-
lytische Fl. eindringen kann.

Kl. 21b Nr. 208799 vom 10/6. 1908. [27/3. 1909].

Akkumulatorenfabrik Akt-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung negativer
Plantéplatten, deren wirksame Masse Kohlenstoff in feiner Verteilung enthält.* Zur
Herst. negativer Plantéplatten, deren wirksame M., um das Sintern zu vermeiden,
Kohlenstoff in feiner Verteilung enthält, werden die Plantéplatten nach ihrer For-
mation u. Trocknung in solche Fl. getaucht, welche leicht entzündlich u. brennbar
sind und bei der Verbrennung Kohlenstoff ausscheiden, worauf die an den Platten
haftende Fl. abgebrannt wird.

Kl. 21r. Nr. 208558 vom 31/10. 1908. [25/3. 1909].

Gebr. Siemens & Co., Lichtenberg, *Bogenlichtelektrode, bestehend aus einem von
einem Kohlenmantel umgebenen Körper aus mit Metallsalzen versetzter Kohle.* Bei dieser
Elektrode besitzt der mit Leuchtsätzen versetzte innere Körper eine event. mit der
äußeren Luft in Verb. stehende Längsbohrung parallel zur Elektrodenachse, wo-
durch ein gleichmäßiges Brennen bewirkt wird. Vorteilhaft wird die Elektrode so
gebildet, daß sie ein Rohr darstellt, dessen gesamte Wandstärke annähernd gleich
der lichten Weite der inneren Bohrung ist, u. dessen Wand aus zwei übereinander
gelagerten Schichten von annähernd gleicher Stärke besteht, deren äußere Schicht
aus reiner Kohle besteht, während die innere die Leuchtsätze enthält.

Kl. 22a. Nr. 208498 vom 4/3. 1908. [27/3. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Dar-
stellung von o-Oxyazofarbstoffen.* Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß man
analog dem Pat. 165327 (vgl. C. 1906. I. 109) durch Kuppeln solcher o-Oxydiaz-
verbindungen (Diazoverbb. von solchen o-Aminophenol-, bezw. o-Aminokresolderivaten),
die weder Sulfo-, noch Carboxylgruppen enthalten, mit 1,3-Dioxychinolin
Farbstoffe erhält, welche Wolle in einem Bade unter Zusatz von Chrombeizen
in sehr echten roten Tönen anfärben. Man kann diese Farbstoffe auch in der
bisher üblichen Weise auf Chromvor- oder Chromnachbeize färben, jedoch werden
die Färbungen hierbei stumpf, und der Farbstoff ist viel weniger ausgiebig. Die
volle Nuance erzielt man mit diesen Farbstoffen überraschenderweise nur, wenn
man mit Chrombeize in einem Bade färbt. Auch swl. Farbstoffe ergeben auf
diese Weise vollkommen egale Färbungen. Zur Ausführung des Verf. setzt man
dem Färbebade zugleich mit dem Farbstoff die Chrombeize, wie z. B. Bichromat

zu, geht mit der Wolle ein, kocht einige Zeit, setzt Essigsäure zu u. kocht weiter. So färbt der Farbstoff aus diazotierter *Pikraminsäure* Wolle in klaren, gelbstichig roten Tönen, der Farbstoff aus *Dichlor-o-aminophenol* färbt wesentlich blautichiger. Durch Anwendung der anderen oben gekennzeichneten o-Aminophenolderivate, wie *4-Chlor-2-aminophenol*, *4,6-Dichlor-2-aminophenol*, *4-Nitro-2-aminophenol*, *5-Nitro-2-aminophenol*, *4,6-Dinitro-2-aminophenol*, *5-Nitro-4-chlor-2-aminophenol*, *6-Nitro-4-chlor-2-aminophenol*, *6-Chlor-4 nitro-2-aminophenol*, *5-Nitro-3-amino-2-kresol* erhält man Nuancen von gelbstichigem Rot bis dunklem Bordeaux.

Kl. 22b. Nr. 208559 vom 3/5. 1908. [2/4. 1909].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe*. Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe werden nach diesem Verf. erhalten, wenn man *2-Methylaminoanthrachinone* mit Ätzalkalien in Ggw. von oxydierend wirkenden Substanzen auf höhere Temperatur erhitzt. Der so unter Anwendung von Bleioxyd erhaltene Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe u. liefert mit Natronlauge u. Hydrosulfit eine braune Küpe, aus welcher Baumwolle in echten rötlich braunen Tönen angefärbt wird. Ersetzt man das Bleioxyd durch Bleisuperoxyd, Mennige, Kupferoxyd, Kaliumchlorat, so entstehen ebenfalls braune Farbstoffe von bald gelblicherer, bald rotstichigerer Nuance. Im allgemeinen bewirkt eine Vermehrung des Oxydationsmittels eine Verschiebung der Nuance nach Gelbbraun. Unterwirft man an Stelle von 1-Amino-2-methylantrachinon das durch Dinitrierung von 2-Methylantrachinon u. nachfolgende Reduktion erhältliche *Diamino-2-methylantrachinon* der Oxydationsschmelze, so erhält man einen Farbstoff, welcher Baumwolle in violettbraunen Tönen färbt.

Kl. 22a. Nr. 208560 vom 1/4. 1908. [31/3. 1909].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen*. Ungebeizte Baumwolle aus schwefelalkal. Bade in gelboliven bis oliven Tönen anfärbende Schwefelfarbstoffe werden nach diesem Verf. erhalten, wenn man *o-m- oder p-Toluidin* oder deren Acetyl-, bzw. Formylverbindungen oder auch die Einwirkungsprodd. von Schwefel auf die Toluidine zusammen mit *p-Phenylendiamin* u. Schwefel auf höhere Temp. erhitzt. Durch Variierung der Mengenverhältnisse zwischen Toluidin u. p-Phenylendiamin können die Nuancen beeinflusst werden, was auch durch die Dauer des Erhitzens in gewissem Grade bewirkt wird.

Kl. 22a. Nr. 208805 vom 29/2. 1908. [6/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 201834 vom 23/4. 1907; vgl. frühere Zus.-Patt. 201835 u. 201836, C. 1908. II. 1142.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung gelb, gelbbraun bis orange färbender Schwefelfarbstoffe*. Die Verf. des Hauptpat. und seiner früheren Zusätze werden dahin abgeändert, daß man sie unter Zusatz von *Benzidin* oder seiner Derivate ausführt, wodurch Farbstoffe erhalten werden, welche sich durch einen größeren Gelbstich der Nuancen auszeichnen.

Kl. 22e. Nr. 208471 vom 11/5. 1907. [29/3. 1909].

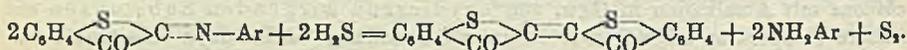
(Zus.-Pat. zu Nr. 193438 vom 27/1. 1907; vgl. frühere Zus.-Patt. 195085, 195291 u. 198816; C. 1908. II. 215.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Tri- und Tetrabromderivaten des Indigos*. Es wurde gefunden, daß man an Stelle von aromatischen Nitrokohlenwasserstoffen auch andere indifferente

Lösungs-, bezw. Verdünnungsmittel, wie z. B. *Eg.*, *Dichlorbenzol*, *Trichlorbenzol*, anwenden kann, wobei es jedoch erforderlich ist, die Bromierung mit einem Überschuß an Brom, eventuell unter gleichzeitigem Zusatz eines *Halogenüberträgers* vorzunehmen.

Kl. 22e. Nr. 208499 vom 30/6. 1907. [27/3. 1909].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Thioindigo*. Dieses Verf. beruht auf der Beobachtung, daß sich *3-Keto-2-arylidodihydro-(1)thionaphthene*, die z. B. durch Einw. aromatischer primärer Basen auf 2-Dibromoxythionaphthen entstehen, bei der Einw. von *Schwefelwasserstoff* in *Thioindigo* überführen lassen. Seine B. erfolgt unter gleichzeitiger Abseheidung von Schwefel, der in bekannter Weise von dem wl. Farbstoff getrennt werden kann, nach der Gleichung:



Die Abscheidung wird beschleunigt, wenn man der alkoh. Lsg. vor oder nach dem Einleiten von H_2S etwas *Ammoniak* zusetzt. Bei Anwesenheit von überschüssigem Ammoniak, bezw. Schwefelammonium entsteht ein l. Reduktionsprod., welches erst in Berührung oder beim Durchleiten von Luft Thioindigo abscheidet.

Kl. 22r. Nr. 208600 vom 24/5. 1908. [31/3. 1909].

Rütgerswerke, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Verbesserung der Rußausbeute aus Steinkohlenteer, Steinkohlenteerpech und ähnlichen Stoffen*. Zur Verbesserung der Rußausbeute aus Steinkohlenteer, Steinkohlenteerpech u. ähnlichen Stoffen scheidet man nach diesem Verf. aus diesen Stoffen den darin enthaltenen freien, zur Koksbildung Veranlassung gebenden Kohlenstoff durch Extraktion der l. Bestandteile mit geeigneten Lösungsmittel ab und verarbeitet nach mechanischer Trennung vom Kohlenstoff die ausgezogenen l. Bestandteile entweder zusammen mit dem Lösungsmittel oder nach Abtreiben des Lösungsmittels in bekannter Weise auf Flammruß. Dabei können z. B. Teer oder Pech mit *Naphthalin* behandelt, und die gewonnene Lsg. nach Trennung von dem ungel. Kohlenstoffe auf Flammruß verarbeitet werden.

Kl. 23a. Nr. 208443 vom 29/9. 1907. [26/3. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 197725 vom 16/9. 1906; vgl. C. 1908. I. 1817.)

Eugen Berliner, Moskau, *Verfahren zur Extraktion von Knochenfett*. Gemäß vorliegendem Verf. wird an Stelle von Knochenfett *Talg* zur Entwässerung der Knochen vor ihrer Extraktion benutzt. An den entwässerten Knochen bleibt ein Teil des Talges haften und gelangt so in das extrahierte Knochenfett, dessen F., bezw. E. durch den höher schm. Talg erhöht wird. Für die Seifenfabrikation z. B. bietet das Gemisch von Knochenfett und Talg bei der Entwässerung der Knochen durch Talg besondere Vorteile, weil der Talg, wie der Seifensieder sich ausdrückt, ausgiebiger ist als Knochenfett. Weiterhin wird ermöglicht, aus den Knochen, deren Talgdrüsen noch nicht zerstört sind, also aus den frischen und noch nicht ausgekochten, bei der Entwässerung der Knochen den Talg als solchen zu gewinnen.

Kl. 29b. Nr. 208472 vom 23/4. 1907. [30/3. 1909].

Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A.-G., Elberfeld, *Verfahren zur Herstellung kupferarmer, nach dem Waschen in bekannter Weise unmittelbar trockenbarer Kupfercelluloseverbindungen in Form von feinen oder gröbereren Fäden oder Films*. Das Verf. beruht auf der überraschenden Beobachtung, daß wesentlich kupferärmere,

auf 1 Mol. Cellulose nur $\frac{2}{3}$, oder gar nur $\frac{1}{2}$ Atm. Kupfer enthaltende Gebilde mit neuen wertvollen Eigenschaften hergestellt werden können, wenn der als Koagulationsflüssigkeit dienenden konz. Natronlauge gewisse Stoffe, wie *Glucose*, *Saccharose*, *Lactose*, *Glycerin*, zugesetzt werden. Diese *kupferarmen Fäden* sind malachitgrün, schön durchsichtig glänzend. Sie können ohne Nachteil auch bei Temp. von etwa 100° unmittelbar und schnell getrocknet werden. Aus den trockenen Fäden kann der Rest des Kupfers jederzeit mit Leichtigkeit, z. B. mit S., entfernt werden, ohne daß dadurch den guten Eigenschaften der Fäden Abbruch getan würde. Es ergibt sich hierdurch gegenüber der früheren Arbeitsmethode eine recht wesentliche Zeitersparnis.

Kl. 30i. Nr. 208565 vom 6/6. 1908. [1/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 168717 vom 3/3. 1904; vgl. C. 1906. I. 1210 und Nr. 176506; C. 1907. I. 141.)

Max Bamberger, Friedrich Böck und Friedrich Wanz, Wien, *Vorrichtung zum Wiederatembarmachen von Atmungsluft mittels Alkalisuperoxyden*. Nach vorliegender Erfindung ist die Einrichtung so getroffen, daß die ausgeatmete Luft zunächst durch die Alkalisuperoxydschicht streicht u. in den Atmungssack gelangt, von dort aber unmittelbar, d. h. ohne nochmals, wie bei den früheren Patt., durch die Superoxydschicht zu streichen, wieder eingeatmet wird. Dies wird durch Anordnung geeigneter Ventile erreicht. Bezweckt wird dabei, die Temp. in der atembar gemachten Luft niedriger zu halten, als es bei zweimaligem Filtrieren durch das Alkalisuperoxyd möglich ist. Die Ventile können dabei derart eingerichtet sein, daß sie ausgeschaltet werden können, so daß die ausgeatmete Luft vor dem Wiedereinatmen zweimal durch Alkalisuperoxyd filtriert wird, wie dies nach dem Hauptpatent und dem I. Zusatzpatent der Fall ist. Im Zusammenhang mit dieser Ventilatmung ist eine Einrichtung getroffen, die das sichere Auswechseln erschöpfter Alkalisuperoxydpatronen in dem mit nicht atembaren Gasen erfüllten Raum gestattet.

Kl. 57b. Nr. 207750 vom 29/10. 1907. [10/3. 1909].

Société anonyme des plaques & papiers photographiques A. Lumière & ses Fils, Lyon-Monplaisir, *Verfahren zur Herstellung von aus kleinen Flächenelementen der verschiedenen Grundfarben zusammengesetzten Mehrfarbenfiltern*. Zur Herst. solcher aus kleinen Flächenelementen der verschiedenen Grundfarben zusammengesetzten Mehrfarbenfilter, deren einzelne Elemente, ohne einander zu überdecken und dadurch Mischfarben zu bilden, lückenlos nebeneinander liegen und in der Fläche ganz gleichmäßig verteilt sind, werden nach vorst. Verf. jene Stellen einer zur Aufnahme des Filters bestimmten und in einer der Grundfarben gefärbten Unterlage, welche die Elementarfilter dieser Farbe bilden sollen, gegen den Angriff eines die übrigen Stellen entfärbenden Mittels durch einen Überzug geschützt, der nach der Entfärbung der durch ihn nicht geschützten Stellen entfernt wird. Der erwähnte Schutzüberzug wird zweckmäßig durch Aufdrucken eines Liniatursystems o. dgl. in einer Fettfarbe aufgetragen.

Kl. 57c. Nr. 207499 vom 28/7. 1907. [1/3. 1909].

John Henry Smith, Paris und **Waldemar Merckens**, Mülhausen, Els., *Photographischer Kopierapparat für Farbrasterphotographien*. Um beim Kopieren von *Farbrasterplatten* (z. B. den neuen *Autochromplatten* von LUMIÈRE) sowohl mit direkten senkrecht auffallenden, als auch mit schräg auffallenden Strahlen arbeiten zu können, ist um den Kopierrahmen herum ein nach dem Rahmen hin sich verengender, konischer Aufbau von Spiegeln angebracht, und der Kopierrahmen so gestellt, daß das Sonnenlicht lotrecht auf den Rahmen fällt. Auf diese Weise soll

die Kopierzeit wesentlich abgekürzt werden, da bei Benutzung des neuen Kopierrahmens auch die Weißen genügend rasch ausbleichen vermögen. — Beim Kopieren von *Mehrfarbenlinienrasterbildern* kommen die quer zu den Rasterlinien stehenden Spiegel, da sie die beabsichtigte Wrkg. nicht ausüben können, in Fortfall.

Kl. 78a. Nr. 207741 vom 6/8. 1907. [9/3. 1909].

Robert Kaiser, Genf, Schweiz, *Verfahren zur Verhütung oder Einschränkung von Explosionen*. Zur Verhütung bezw. Einschränkung von Explosionen soll nach vorl. Verf. an Stelle der hierzu bereits benutzten fl, feste *Kohlensäure*, mit der die explodierbaren Stoffe umgeben werden, benutzt werden. Hierdurch wird eine intensive örtliche *Temperaturerniedrigung*, verbunden mit vorangehender oder gleichzeitiger Entw. von stark gekühlter gasförmiger *Kohlensäure*, bezweckt. Es ist deshalb z. B. vorteilhaft, schon vor dem Besatz des Borloches auf den Grund desselben oder über oder neben den Sprengstoffen feste *Kohlensäure* einzuführen.

Kl. 80b. Nr. 208181 vom 23/7. 1908. [20/3. 1909].

G. Schroeder, Hemkenrode b. Braunschweig, *Verfahren zur Herstellung von staubförmig gelöschtem Kalkhydrat in ununterbrochenem Betriebe*. Nach diesem Verf. wird *staubförmig gelöschtes Kalkhydrat* in ununterbrochenem Betriebe dadurch gewonnen, daß der den Brennofen verlassende Kalk in Fördergefäßen vorgelöschet und darauf in *Löschschächte* abgekippt wird, welche aus Mauerwerk hergestellt sind und deren Höhe und Breite so bemessen ist, daß dem Kalk während des Passierens dieser Schächte von oben nach unten genügend Zeit bleibt, abzulöschen, um dann durch die im unteren Teile der Löschschächte angelegten Abzugsöffnungen zum Verbrauch nach außen zu gelangen.

Kl. 80b. Nr. 208370 vom 24/6. 1908. [23/3. 1909].

Julius Gresly, Liesberg, Schweiz, *Verfahren zur Regelung der Erhärtung und des Abbindens von Zement*. Nach diesem Verf. wird die Erhärtung und das Abbinden des Zements dadurch geregelt, daß dem Zement beim *Vermahlen* oder bei der *Mörtelbereitung* im Anmachwasser gelöst kleine Mengen eines oder mehrerer *Kohlenhydrate* (*Monosaccharide*, *Polysaccharide* und *Gummiarten*, namentlich aber *Aldosen* u. *Ketosen*, *Biosen*, *Dextrine* und die *Monosen* und *Gemische von Monosen*, die durch Erwärmen von Polysacchariden oder Gummiarten mit verd. S. entstehen) beigemischt werden, und zwar mit oder ohne Zusatz anderer, eine ähnliche Wirkung herbeiführender bekannter Mittel, wie Gips oder dergleichen.

Kl. 80b. Nr. 208478 vom 14/1. 1908. [29/3. 1909].

Henschke & Niemer, Sommerfeld, Bez. Frankfurt a. O., *Verfahren zur Verhinderung des Ausblühens von Tonwaren durch Zusatz von Chlorbarium zur Tonmasse*. Um das Mischen der Tonmasse mit dem das Ausblühen verhindernden Chlorbarium zu erleichtern, wird der Ton vorteilhaft gleich in dem zum Transport dienenden Wagen mit *Chlorbariumlsg.* übergossen und in diesem Behälter, nachdem er dampfdicht verschlossen ist, mit Wasserdampf behandelt. Hierdurch wird der Übelstand beseitigt, daß einzelne Teile des Tons, wie es bei dem Sumpfen unvermeidlich war, mehr Chlorbarium, andere wenig oder gar kein Chlorbarium erhielten, so daß ein Ausblühen oder Auswittern der mit einem solchen Ton hergestellten Tonwaren nur teilweise verhindert werden konnte.

Schluß der Redaktion: den 5. April 1909.