

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band I.

Nr. 22.

2. Juni.

Apparate.

Rudolf Krulla, *Zwei neue Apparate zur Erzeugung von Emissionsspektren*, bei denen weder Glas, noch Kohle oder Platin oder das umgebende Gas das Spektrum der Metallsalzlsg. beeinflussen können. Der eine App. besteht aus einem Tropftrichter und einem doppelt gebogenen U-Rohr, beide mit eingeschmolzenem Pt-Draht. Das Trichterrohr reicht in den geraden Teil des U-Rohres hinein, die Fl. tropft aus dem Trichter in das U-Rohr, läuft aber, sobald sie einen gewissen Stand darin erreicht hat, aus dem umgebogenen Teil des U-Rohres wieder ab. Der Funke entsteht an der Ausflußöffnung des Trichters. Der andere App. besteht aus zwei mit Pt-Drahtzuleitung versehenen Trichtern, deren unteres Ende je in eine Spitze ausgezogen ist, welche mit dem Trichterrohr einen Winkel von ca. 105° einschließt. Die Trichter werden mit der Metallsalzlsg. beschickt, der Funke springt da über, wo die beiden ausfließenden Strahlen in einem Abstand von ca. 2 mm sich kreuzen. Knapp vor den sich kreuzenden Strahlen bringt man zum Schutz des Spektroskops gegen herumspritzende Fl. eine Glasplatte an. (Ztechr. f. physik. Ch. 66. 78—80. 23/3. [12/1.] Wien. Lab. f. anorg. Chemie an d. Techn. Hochschule.)

LEIMBACH.

Hermann Zipp, *Ein neuer Hochspannungsanzeiger*. Der App., dessen Konstruktion an Hand von Abbildungen erläutert wird, soll ermöglichen, im normalen Betriebe feststellen zu können, ob ein bestimmter Teil einer Anlage unter Spannung steht, oder ob gefährliche Ladeerscheinungen an solchen metallischen Teilen auftreten, die der Stromleitung benachbart sind. Zu beziehen von den Land- und Seekabelwerken A.-G. Köln-Nippes. (Chem.-Ztg. 33. 387. 8/4.)

RÜHLE.

H. Wüstenfeld, *Vorrichtung zur Vermeidung des Überlaufens offener, mit Wasser gespeister Behälter*. Ein U-förmig gebogenes Glasrohr von etwa 5 mm Durchmesser trägt an dem Verbindungsstück der beiden Schenkel ein nach oben gerichtetes kleines, offenes Ansatzröhrchen. Man verbindet das eine Ende des Glasrohres mit der Wasserleitung, das andere mit dem Ausguß, hängt den App. in das obere Wassergefäß des Behälters, z. B. Gasometers, hinein und läßt einen beständigen, mäßig starken Wasserstrom durch das System hindurchfließen. Das am Ansatzstück vorbeirieselnde W. nimmt fortwährend einen Strom von Luftblasen mit sich fort, u. die so im Ansatzrohr hervorgerufene Saugwrkg. genügt, etwa aus der Zufußleitung im Überschuß zufießendes W. von Zeit zu Zeit abzuhebern. (Chem.-Ztg. 33. 412. 15/4.)

BLOCH.

Fritz Hanfland, *Neuer Rührapparat*. Der Glasrührer von einer der üblichen Formen ist durch einen Gummischlauch, der über den Glasstab des Rührers geschoben ist, mit einer messingenen Buchse verbunden, deren Bohrung dem Durchmesser des Glasstabes entspricht. Die Buchse hat 2 Mitnehmerstifte, die in korrespondierende Schlitze greifen. Hebt man den Rührer hoch, so heben sich die Stifte

aus den Schlitzten heraus; die Kuppelung zwischen Rührer und Achse ist aufgehoben; der Rührer ist zum Stillstand gebracht, wengleich die Achse weiter rotiert. Bei gehobenem Rührer kann man das Gefäß unter der Vorrichtung fortnehmen u. eine neue Probe untersetzen, ohne den Betrieb zu unterbrechen. Diese Kuppelung kann an allen vorhandenen Modellen von Rührapp. angebracht u. besonders mit elektromotorisch angetriebenen Rührvorrichtungen kombiniert werden. — Zu beziehen von HERRM. HANFLAND, Berlin NO. (Chem.-Ztg. 33. 429. 20/4.)

BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Daniel J. Rankin, *Die potentielle Energie der Elemente*. Es wird eine auf Grund der neueren Atomgewichtsbest. korrigierte Tabelle der potentiellen Energie der Elemente zusammengestellt (vgl. Chem. News 97. 302; C. 1908. II. 372). Aus derselben sieht man, daß die Elemente in elf natürliche Gruppen zerfallen, deren jede aus einer oder mehreren Familien besteht. Die Familien unterscheiden sich durch die D. der wägbaren statischen Energie, welche für alle Glieder einer Familie konstant ist; die Glieder einer Familie unterscheiden sich durch Zunahme der M. der statischen Energie und entsprechende Abnahme des Potentials. (Chem. News 99. 195—96. 23/4.)

HENLE.

G. Oddo und E. Scandola, *Über den Zustand der Stoffe in absoluter Schwefelsäure*. Zweite Mitteilung. (I. vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 62. 243; Gaz. chim. ital. 38. I. 603; C. 1908. II. 278.) Erwiderung an A. HANTZSCH (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 62. 626; C. 1908. II. 373; vgl. auch S. 419). Auch die neuen Verss. bestätigen, daß absolute Schwefelsäure alle sauren Sulfate derjenigen organischen Basen, die sich darin lösen (es wurden geprüft *saures Pyridinsulfat*, $C_5H_5N \cdot HSO_4$, *saures Chinolinsulfat*, $C_9H_7N \cdot HSO_4$, *saures Tripropylaminsulfat*, $(C_3H_7)_3NH \cdot HSO_4$, *saures α -Picolinsulfat*, $CH_3 \cdot C_5H_4NH \cdot HSO_4$, *saures Piperidinsulfat*, $C_6H_{11}NH \cdot HSO_4$, *saures Anilinsulfat*, $C_6H_5NH_2 \cdot HSO_4$, *saures o-Toluidinsulfat*, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HSO_4$, *saures p-Nitroanilinsulfat*, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot HSO_4$, *saures Tribromanilinsulfat*, $C_6H_2Br_3 \cdot NH_2 \cdot HSO_4$, *saures Acridinsulfat*, $C_{13}H_9NH \cdot HSO_4$), und auch *saures Ammoniumsulfat*, NH_4HSO_4 , *saures Natriumsulfat*, $NaHSO_4$, u. *saures Kaliumsulfat*, $KHSO_4$, zur Hälfte dissoziiert. Auch die sauren Sulfate anderer N-haltiger organischer Substanzen, die bei Ggw. von W. keine Salze bilden, wie z. B. *Säureamide*, zeigen den gleichen Dissoziationsgrad ($\frac{1}{2}$), wie am Beispiel des *sauren Isobutyramidsulfats*, $C_4H_7CONH_2 \cdot HSO_4$, und des *sauren Benzamidsulfats*, $C_6H_5CONH_2 \cdot HSO_4$, nachgewiesen wurde. Bei Wasser dagegen erhält man bis zur Konzentration 4% ein Molargewicht, das ungefähr $\frac{1}{12}$ des theoretischen beträgt.

Das Trocknen der Basen haben die Vff. nicht „mit ein wenig Schwefelsäure“ vorgenommen, sondern mit ein wenig rauchender Schwefelsäure. Diese ist ein vorzügliches Trocknungsmittel für flüchtige Basen, die davon nicht angegriffen werden, und sie ist hier dem Ätzkali vorzuziehen. Aber auch die mit Ätzkali getrockneten Basen sind in absoluter Schwefelsäure zu $\frac{1}{2}$ dissoziiert. — Die von den Vff. erhaltene Molekularkonstante der Gefrierpunktserniedrigung ist genau. Die Ursache von HANTZSCHs Beobachtungen der $\frac{2}{5}$ -Dissoziation könnte auf einen geringen Gehalt der H_2SO_4 an SO_3 zurückzuführen sein. H_2SO_4 , welcher absichtlich etwas SO_3 zugesetzt wurde, gab sofort Werte, die noch größer waren als die von HANTZSCH. Läßt man die erste Konzentration in den Versuchsreihen von HANTZSCH weg und führt die Berechnung mit der Konstante der Vff. durch, so erhält man Zahlen, die sich nicht mehr dem Zweidrittelwert nähern, sondern gleich der Hälfte

des Molargewichts (oder doch ungefähr) sind. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 138—52. 30/3. 1909. [17/12. 1908.] Univ.-Lab. f. allgem. Chem. Pavia.) BLOCH.

P. Köthner und E. Tiede, *Atomgewichtsforschungen*. Bericht über die Veröffentlichungen von 1908 bis 1. Februar 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 1—7. 1/4.) BLOCH.

A. Leduc, *Berechnung der Molekulargewichte aus den Dampfdichten*. Toluol. Mit Hilfe seiner Formeln (S. 1377 u. 1378) zeigt Vf., daß die Best. des Mol.-Gew. des Toluols durch RAMSAY und STEELE (Ztschr. f. physik. Ch. 44. 348; C. 1903. II. 411) lediglich durch die angewandte Berechnungsmethode fehlerhaft wurde, nicht durch Beobachtungsfehler oder Unreinheit des Materials. Bei Reduktion auf korrespondierende Zustände resultiert der normale Wert: 92,074—92,094 für das Mol.-Gew. des Toluols. Daraus kann das At.-Gew. des Kohlenstoffs zu 12,003 berechnet werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 832—34. [29/3.*]) LÖB.

Edward W. Washburn, *Bestimmung der Ionenhydratation aus Überführungsversuchen in Gegenwart eines Nichtelektrolyten*. Nach einem zuerst von NERNST geäußerten Gedanken kann man die Ionenhydratation dadurch nachweisen, daß man die Konzentrationsänderung eines Nichtelektrolyten an der Anode u. Kathode beim Stromdurchgang mißt. Denn die Konzentration dieses Stoffes, der selbst vom Strom nicht transportiert wird, darf nur dann ungeändert bleiben, wenn Anionen und Kationen die gleiche W.-Menge mitführen. Frühere Verss. von NERNST, GARRARD und OPPELMANN, sowie von BUCHBÖCK waren zur quantitativen Entscheidung dieser Frage nicht genau genug (Nachr. K. Ges. Wiss. Göttingen 56. 86; C. 1900. II. 620; Ztschr. f. physik. Ch. 55. 563; C. 1906. II. 392). Der Vf. verwendet als Nichtelektrolyten, dessen Konzentrationsänderung sehr genau bestimmt werden muß und der durch die Elektrodenvorgänge in keiner Weise verändert werden darf, Rohrzucker, Raffinose u. arsenige S. Am genauesten fielen die Verss. mit Raffinose aus. Als Elektrolyt dienten die Chloride von Natrium, Kalium u. Lithium, sowie Salzsäure. Die Anode u. Kathode bestanden aus Silber, das mit Chlorsilber umgeben war. Dann bestand der Vorgang der Elektrolyse lediglich in der B. und Zers. von Silberchlorid.

Unter allen Umständen nahm die Konzentration des Nichtelektrolyten an der Anode zu und an der Kathode entsprechend ab. Da, wie besondere Verss. zeigten, der Nichtelektrolyt durch den Strom nicht transportiert wird, so hat ein Transport von W. während der Elektrolyse von der Anode zur Kathode stattgefunden.

Die nach der HITTORFSchen Methode gefundenen Überführungszahlen sind daher unrichtig, da sie unter der Voraussetzung berechnet werden, daß nur der gelöste Stoff u. nicht das W. vom Strome mitgeführt werden. Diese „scheinbaren“ Überführungszahlen T_H unterscheiden sich von den wahren T_w gemäß der Gleichung:

$$T_w - T_H = \Delta n_w \cdot \frac{n_s}{n_w}$$

Hier bedeutet Δn_w die Anzahl W.-Molekeln, die von der Einheit der Strommenge transportiert werden, n_s/n_w ist das Verhältnis der Molek. Salz zu W. in der ursprünglichen Lsg. Für verdünnte Lsgg. wird als die scheinbare Überführungszahl gleich der wahren. Die letztere kann auch nach der direkten Methode von DENISON und STEELE bestimmt werden (Ztschr. f. physik. Ch. 57. 110; C. 1906. II. 1803).

Aus den oben erwähnten Resultaten folgt, daß die Kationen stärker hydra-

tiert sind als die Anionen (Cl⁻). Setzt man die Hydratation der Cl⁻-Ionen gleich Null, so folgt für die einzelnen Kationen die Hydratation: für H⁺ 0,28, für K⁺ 1,3, für Na⁺ 2,0 u. für Li⁺ 4,7. Die Hydratation wächst also in der Alkaligruppe mit abnehmendem Atomgewicht. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 322—55. März. Research Lab. of Physical Chem. Mass. Institute of Technology.) SACKUR.

J. Livingston R. Morgan, *Die Berechnung der kritischen Temperatur einer associierten Flüssigkeit aus Messungen der Oberflächenspannung.* Nach RAMSAY u. SHIELDS kann man die Oberflächenspannung γ einer nicht associierten Fl. durch eine Gleichung: $\gamma(M/d)^{2/3} = A + Bt$ darstellen. Der Zahlenwert von B ist negativ; er ergibt sich aus der Tatsache, daß die Oberflächenspannung 6° unterhalb der kritischen Temp. Null wird. Für associierte Fl. gilt die Gleichung nicht, doch kann man aus den Resultaten von RAMSAY u. SHIELDS ableiten, daß eine Gleichung:

$$\gamma(M/d)^{2/3} = A + Bt + Ct^2 \text{ zutrifft. } \frac{d\gamma(M/d)^{2/3}}{dt} = k \text{ ist demnach nicht konstant}$$

= -2,12, sondern seinerseits eine lineare Funktion der Temp. Die Berechnung der kritischen Temp. kann aus der Gleichung: $t_c = \frac{k_0}{dk/dt} + 6$ erfolgen. Die Richtigkeit dieser Gleichung wird für Methylalkohol, Äthylalkohol, W. und Essigsäure nach den Messungen von RAMSAY und SHIELDS erwiesen. Für eine dritte Klasse von Fl., wie Aceton und Propionsäure ist k zwar auch konstant, aber wesentlich kleiner als 2,12. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 309—22. März 1909. [21/12. 1908.] HAVEMEYER Lab. of Columbia University.) SACKUR.

Gilbert N. Lewis und Ledyard W. Sargent, *Das Potential der Ferro-Ferricyanoelektrode.* Eine Elektrode aus Edelmetall gibt in einer Lsg. von Ferro- und Ferricyankalium ein ausgezeichnet konstantes Potential. Am besten bewährten sich Goldelektroden, an denen die Potentiale verd. Lsgg. von Ferro- und Ferricyankalium in Ggw. von überschüssigem Kaliumchlorid und -bromid gegen eine Kalomelektrode bestimmt wurden. Die Unsicherheit der Messungen betrug nicht mehr als $1/10$ Millivolt. Nach der Theorie darf in einer Mischung von zwei gleichionigen Salzen der Dissoziationsgrad jedes Salzes nur von der Konzentration des gemeinsamen Ions abhängen. Deshalb muß in einer gemeinsamen Lösung von Ferro- und Ferricyankalium bei Gegenwart von viel Kaliumchlorid der Dissoziationsgrad der komplexen Salze eindeutig durch die Konzentration der Kaliumionen bedingt sein, u. die EMK. der Elektrode ist bei konstantem KCl-Gehalt nach der NERNSTschen Formel nur von dem Verhältnis der Gesamtkonzentrationen Ferrocyanokalium/Ferricyanokalium abhängig. Dieses Resultat wurde mit großer Genauigkeit bestätigt; die vorliegenden Messungen bieten also einen vorzüglichen Beweis für die Gültigkeit der Lösungsgesetze.

Eine Vermehrung der KCl-Konzentrationen beeinflußt die EMK. nur wenig. Daraus kann geschlossen werden, daß der Dissoziationsgrad der komplexen Salze nur gering ist. Es läßt sich abschätzen, daß in verd. Ferrocyanokaliumlsgg. bei Ggw. von 0,8-n. KCl die Konzentration des vierwertigen Ferrocyanions nur 2—3% der Gesamtkonzentration beträgt. In Verb. mit den Leitfähigkeitswerten folgt weiter, daß bei der Ionenspaltung des Ferrocyanokaliums hauptsächlich intermediäre Anionen entstehen müssen.

Aus dem Temperaturkoeffizienten der EMK. der Ferrocyan/Ferricyanoelektrode folgt unter Berücksichtigung der calorimetrischen Daten, daß die Ionisationswärmen der komplexen Eisensalze sehr klein sind. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 355—63. März. Research Lab. of Physical Chem. Mass. Institute of Technology.) SACKUR.

Gilbert N. Lewis und Ledyard W. Sargent, *Flüssigkeitspotentiale*. Für die Potentialdifferenz zweier Lsgg. von Salzen mit einem gemeinsamen Ion u. gleicher Konzentration gilt nach PLANCK die Gleichung:

$$E = RT \ln \frac{u + v_1}{u + v_2} = RT \ln \frac{\lambda_1}{\lambda_2},$$

wenn λ das Äquivalentleitvermögen der Salze bedeutet, und beide Lsgg. gleichen Dissoziationsgrad besitzen. Zur Prüfung dieser Gleichung wurden Ketten aus Ferro-Ferricyankaliumelektroden benutzt, deren Elektrodenpotentiale nur von dem Gehalt an Kaliumsalz abhängen (vgl. vorst. Ref.), und deren EMK. bei gleichem Kaliumionengehalt daher gleich dem Potential der Flüssigkeitskette ist, z. B. Ketten von der Form Ferri-Ferrocyanium, 0,2-n. Kaliumchlorid/Ferri-Ferrocyanium, 0,2-n. Kaliumacetat. Für die Abweichungen im Dissoziationsgrade der verschiedenen K-Salze wurden Korrekturen angebracht u. die Leitfähigkeiten der verwendeten Salze sorgfältig neu bestimmt. Die Übereinstimmung der gefundenen mit den nach der PLANCKschen Gleichung berechneten Werten war vorzüglich. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 363—66. März. Research Lab. of Physical Chem. Mass. Institute of Technology.) SACKUR.

K. Krüse, *Der innere Widerstand eines galvanischen Elementes*. Um die Abhängigkeit des inneren Widerstandes eines galvanischen Elementes vom Abstand u. Querschnitt der Platten nachzuweisen, benutzt Vf. ein einfaches, mit gewöhnlichem Trinkwasser gefülltes VOLTAsches Element, dem event. wenige Tropfen angesäuerten W. zugesetzt sind, u. dessen innerer Widerstand auf diese Weise groß genug wird, um ihn mittels des Galvanometeraussschlages messen zu können. Man bringt die Platten einerseits in verschiedene Entfernung zueinander, verringert andererseits den Querschnitt dadurch, daß man mittels eines Hebers W. aus dem Element herausfließen läßt, und liest die betreffenden Stromstärken ab; solange die Oberflächenhaut des W. noch mit den Platten in Kontakt ist, ist immer noch ein ablesbarer Ausschlag vorhanden. — Die Größe des inneren Widerstandes kann man ermitteln, wenn man in den Stromkreis einen Rheostaten von ca. 1000 Ω einschaltet u. die beiden Stromstärken am Galvanometer abliest. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 22. 112. März. Bozen.) BUSCH.

Ch. Féry, *Über die Beurteilung der als Rezeptoren verwendeten schwarzen Körper*. Der Koeffizient $a = \frac{W}{T^4 - t^4}$ des STEFANSchen Gesetzes wurde mittels ebener, mit C- oder Pt-Schwarz bedeckter Platten bestimmt. Der Vf. untersucht, ob die absorbierenden Körper nicht selektive Eigenschaften zeigen, welche die erhaltenen Resultate beeinträchtigen. Zu diesem Zwecke wurde die Absorption einer Platte, die mit der zu untersuchenden Substanz bedeckt war, verglichen mit der eines hohlen, konischen Körpers von derselben Oberfläche. Die mit *Platin* erhaltenen Werte für das Reflexionsvermögen zeigen ein Maximum bei 6 μ . Bei 100° werden noch 18% der einfallenden Energie reflektiert. Die Resultate wurden mittels FÉRYscher pyrometrischer Teleskope nachgeprüft. Es erschien notwendig, mit einem „Integralrezeptor“ den Koeffizienten des STEFANSchen Gesetzes von neuem zu bestimmen. (Vgl. auch die folgenden Ref.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 777 bis 780. [22/3.*].) BUGGE.

Ch. Féry, *Bestimmung der Konstante des Stefanschen Gesetzes*. (Vgl. vorst. Ref.) Zu Strahlungsmessungen ist ein „Integralrezeptor“ unbedingt erforderlich. Der Vf. benutzt einen Kupferkonus, dessen Inneres mit Ruß geschwärzt ist. Die Strahlungs-

quelle war ein elektrischer Ofen mit einem durch W. gekühlten Metallschirm als Diaphragma. Versuchsanordnung u. Methode der Messung sind im Original nachzulesen. σ wurde zu $5,32 \times 10^{-12}$ Watt:qcm gefunden, mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 2\%$. Der Wert für $a \cdot 10^{-12}$ liegt also sehr nahe an 2×10^{-12} Watt:qcm (vgl. folg. Ref.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 915—18. 5/4. [29/3.*]) BUGGE.

Ch. Féry, *Einige Folgen des Gebrauches eines selektiven Rezeptors bei der Messung der strahlenden Energie* (vgl. vorst. Ref.). Der Fehler, den man bei der Messung von *strahlender Energie* mittels eines selektiv absorbierenden Rezeptors begeht, hängt in der Größe und im Zeichen von den besonderen Eigenschaften der verwendeten Substanz ab. Dies wird experimentell bewiesen. Besonders kompliziert liegen die Verhältnisse, wenn eine zusammengesetzte Strahlung, wie z. B. die von den Aktinometern empfangene, auf eine selektiv absorbierende Substanz trifft. In diesem Falle kommt es auch darauf an, in welcher Weise diese App. die empfangene Energie wieder abgeben (vgl. das folg. Ref.). (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1043—44. [19/4.*]) BUGGE.

G. Millochau, *Beitrag zum Studium der Strahlung*. Der durch eine indirekte Messungsmethode gefundene Wert für den Koeffizienten des STEFANSchen Gesetzes $\sigma = 9,5$ stimmt nicht mit den von KURLBAUM ($\sigma = 5,25$) u. SCHEINER ($\sigma = 4,78$) gefundenen Zahlen überein. Dies veranlaßt den Vf. zu einer eingehenden Besprechung der vorliegenden Resultate. Er kommt zu dem Schlusse, daß die gewöhnlichen Strahlungsmesser, deren Rezeptor aus einem mit Schwarz bedeckten Körper besteht, nur einen Teil der einfallenden *Strahlung* messen. Um absolute Werte zu erhalten, muß man das Aktinometer mit einem Rezeptor versehen, der wirklich vollständig absorbiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 780—82. [22/3.*]) BUGGE.

A. Wendler, *Ein Beitrag zur Messung des mechanischen Wärmeäquivalentes*. Vf. beschreibt eine Apparatur zu diesem Zweck, deren Einzelheiten aus dem Original zu ersehen sind. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 22. 89—91. März. München.) BUSCH.

G. Mahler, *Schulversuche aus der Elektronentheorie*. Es wird eine Reihe von Verss. beschrieben, die auf das Vorhandensein von Elektronen, bezw. Ionen und deren Eigenschaften hinweisen. Einzelheiten sind aus der Beschreibung und den Abbildungen des Originals zu ersehen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. 22. 98—104. Ulm a. D.) BUSCH.

Anorganische Chemie.

J. C. Thomlinson, *Die Vierwertigkeit des Sauerstoffs*. Die Beobachtung, daß Verb., in deren Molekül eine Anhäufung von O-Atomen statthat, häufig eine zu niedrige molekulare Verbrennungswärme besitzen (REDGROVE, S. 1325), beruht möglicherweise auf experimentellen Fehlern. (Chem. News 99. 185—86. 16/4.) HENLE.

P. Pascal, *Beitrag zur Kenntnis der komplexen Verbindungen*. (Chemische und magnetische Untersuchung.) (Kurze Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1908. I. 1254. 1369. 2082.) Nachzutragen ist folgendes: I. Unters. der Ferripyrophosphate. Durch doppelte Umsetzung des Natriumferripyrophosphats, $\text{Fe}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot \text{Na}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, mit Anilin- und Phenylhydrazinchlorhydrat entstehen die entsprechenden Anilin- und Phenylhydrazinsalze als amorphe, hellbraune, leicht zers. Ndd., wl. in W., noch weniger in A. — Die durch Erhitzen einer Acetonlg. von

Pyrophosphorsäure mit $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ am Rückflußkühler gewonnene, amorphe *Ferripyrophosphorsäure* besitzt die Formel $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$; sie ist in W. schwer und sehr langsam l. und verliert bei 250° nur etwa $\frac{3}{4}$ ihres Wassergehaltes, den Rest erst bei Rotglut. Bleibt diese amorphe S. längere Zeit mit der Acetonmutterlauge in Berührung, so geht sie langsam (in Monaten) in graurotsfarbene, hexagonale Prismen von gleicher Zus. über, die in W. und verd. Alkalien nahezu unl. sind und von konzentrierterer Alkalilauge, zum Teil unter Abscheidung von Ferrihydrat, zu einem komplexen Salz gel. werden. In unreiner, gelatinöser Form wird die Ferripyrophosphorsäure durch Fällungen einer Alkaliferripyrophosphatlg. mit Essigsäure erhalten; in feuchtem Zustande ist diese Modifikation in W., verd. Alkali- u. Alkalicarbonatlgg. ll. — Die wss. Lsg. des Natriumferripyrophosphats scheidet spontan Doppelsalze von Na- und Fe-Pyrophosphat ab, deren Natur von den Versuchsbedingungen abhängig ist. So fielen aus einer 20%ig. Lsg. des komplexen Salzes mkr. rechtwinklige, grüne Tafeln von der Zus. $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 2\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 27\text{H}_2\text{O}$, und nach diesen im Laufe von 3 Monaten farblose Krystallkörner von der Zus. $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 5\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 20\text{H}_2\text{O}$ aus. Ersetzt man die komplexe Salzlg. durch eine solche, welche 30% eines Gemisches von $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 4,5\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ enthält, und erhitzt diese auf 100° , so erhält man einen krystallinischen Nd. von der Zus. $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 4\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + 32\text{H}_2\text{O}$, welcher bei 100° die Hälfte seines W. verliert.

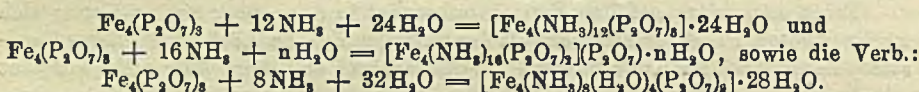
Trägt man frisch gefälltes Ferripyrophosphat in Ammoniak ein, so löst es sich zu einer roten Fl. unter ziemlicher Wärmeerw. auf. Die Löslichkeit dieses Ferrisalzes hängt von der Konzentration des Ammoniaks ab, steigt aber nicht konstant mit dieser, denn konz. NH_3 fällt aus einer solchen Lsg. chamoisfarbene Klümpchen. Trockenes Ferripyrophosphat verwandelt sich in Berührung mit 5%ig. NH_3 in einen an Ferrihydrat erinnernden Brei, nach 20 Stdn. in eine kolloidale Lsg. und erst in weiteren 10 Stdn. in die oben erwähnte rote, durch NH_3 fällbare Lösung. Die Löslichkeit des Ferripyrophosphats, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, in NH_3 von verschiedener Konzentration ist bei 0° folgende:

$\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	NH_3	$\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	NH_3	$\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	NH_3
5,606	0,884	13,92	5,93	7,40	10,55
9,75	1,59	14,61	7,91	2,52	15,96
14,85	3,71	14,71	5,92	0,445	18,83
15,94	4,72	13,89	8,26		

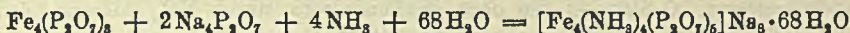
In den 4 ersten Fl. besteht der Bodenkörper aus Ferripyrophosphat, in den Fl. 5, 6 und 7 aus einer zähen, schwarzen M., welche durch einen Überschuß an NH_3 in die oben erwähnten, auch in den Fl. 8, 9, 10 u. 11 befindlichen, chamoisfarbenen Klümpchen verwandelt wird. Die Löslichkeitskurve zeigt, daß eine Lsg. mit 6,3 g-Mol. NH_3 nicht mehr als 1 g-Mol. Ferripyrophosphat lösen kann. — Die oben erwähnten chamoisfarbenen Klümpchen besitzen die Zus. $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 8\text{NH}_3 + 0,04\text{Fe}_2(\text{OH})_6 + 58\text{H}_2\text{O}$; der Körper ist in W. völlig l., in der roten Lsg. sind sämtliche Bestandteile maskiert. Läßt man eine gesättigte Lsg. von Ferripyrophosphat in verd. NH_3 verdunsten, so bildet sich ein aus einer oberen roten und einer unteren gelben Schicht bestehender Bodensatz. Die letztere besitzt, bei 50° in einer NH_3 -Atmosphäre getrocknet, die Zus. $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 8\text{NH}_3 + 32\text{H}_2\text{O}$; dieses Salz ist in W. zu einer gelben, nicht alkal. reagierenden Fl. l., in welcher das Fe und NH_3 maskiert sind. Behandelt man feuchtes Ferripyrophosphat, $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, mit NH_3 -Gas, so erhält man nach dem Trocknen im NH_3 -Strom ein braunes Pulver von der Zus. $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 12\text{NH}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$, welches in W. mit roter Farbe zu einer alkal. reagierenden Fl. l. ist, in der das Fe maskiert ist. In analoger Weise entsteht aus den mehrfach erwähnten chamoisfarbenen Klümp-

chen ein dunkelbraunes Pulver von der Zus. $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 0,04\text{Fe}_2\text{O}_3 + 16\text{NH}_3 + n\text{H}_2\text{O}$ u. den Eigenschaften des vorhergehenden Körpers. Die aliphatischen Amine, wie Methyl- und Äthylamin bilden analoge Prodd. Anilin erzeugt mit Ferripyrophosphat eine in überschüssigem Anilin l. rote Gallerte, Pyridin eine hellbraune Verb. Diese Verbb. werden durch W. zersetzt.

Überschichtet man eine etwa 15%ig. Natriumferripyrophosphatlsg. bei 10° mit NH_3 von 29°Bé. , so erhält man einen krystallinischen Nd., ziegelrote Klümpchen und lange, farblose Nadeln, gemischt mit gelben Klümpchen. Bildet sich der krystallinische Nd. in schwach ammoniakalischer Fl., so besteht er aus gelben, rechtwinkligen Plättchen, in denen das Verhältnis von $\text{Fe}:\text{NH}_3 = 1:1$ ist und die bei schwankendem Alkalipyrophosphatgehalt der Formel $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + n(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + 4\text{NH}_3 + p\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Gefunden wurden die Werte: $n = 39$, $p = 70$, $n_1 = 21$, $p_1 = 90$. Diese Salze lösen sich in W. mit gelber Farbe zu einer nicht alkal. Fl., in welcher das Fe u. NH_3 maskiert sind. Bildet sich der krystallinische Nd. in stark alkal. Fl., so resultieren kurze, dicke, orangegelbe Nadeln, in welchen das Verhältnis $\text{Fe}:\text{NH}_3 = 1:1,5$ ist, und welche der Formel $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + n(\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) + 6\text{NH}_3 + p\text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Gefunden wurden die Werte $n = 11$, $p = 0$, $n_1 = 8$, $p_1 = 0$, $n_2 = 39$, $p_2 = 20$. In diesen Salzen ist das Fe und NH_3 ebenfalls maskiert. — Zur Reihe $[\text{Fe}_4(\text{NH}_3)_{12-4p}(\text{P}_2\text{O}_7)_3]_p(\text{P}_2\text{O}_7)_{3-p}$ gehören die durch Einw. von NH_3 -Gas auf Ferripyrophosphat erhaltenen Verbb.:

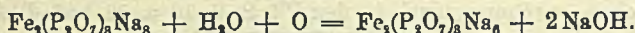


Der Reihe $[\text{Fe}_4(\text{NH}_3)_{12-4q}(\text{P}_2\text{O}_7)_3]_q\text{R}_{4q}$ gehören an die bei der Einw. von NH_3 auf die Natriumferripyrophosphatlsg. entstehenden roten Klümpchen:



und die Ferripyrophosphate selbst, z. B. $[\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3]_2\text{Na}_6$.

II. Unters. der Ferropyrophosphate. Die bei Luftabschluß bereitete Lsg. des Natriumferropyrophosphats ist farblos; sie gibt mit Schwefelammonium einen schwarzen Nd., mit NH_3 , Kalilauge u. Sodalsg. eine schmutzigrüne Färbung, mit überschüssiger Kalilauge einen ebensolchen Nd., mit Kaliumferricyanid keine Rk., mit Essigsäure einen weißen, gelatinösen Nd. Die Lsg. scheidet, vor allem in konz. Zustände und bei etwas erhöhter Temperatur, Doppelsalze, insbesondere das Salz $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + n\text{H}_2\text{O}$ ab und oxydiert sich an der Luft äußerst rasch unter Rotfärbung im Sinne der Gleichung:



Die durch Reduktion von Ag-Salzen mittels Natriumferropyrophosphat gewonnenen unreinen, kolloidalen Silberlsgg. sind schwarzviolett gefärbt. — Mit den Wolframaten geben die Ferropyrophosphate in schwach saurer Lsg. eine blaue, mit den Molybdaten anfangs eine grüne, weiterhin eine blaue Färbung. — Chinon wird durch die Ferropyrophosphate augenblicklich zu Hydrochinon, Indigo zu Indigweiß reduziert. Pikrinsäure wird in der Kälte durch Ferropyrophosphate zu Pikraminsäure, in gelinder Wärme (unterhalb 60°) durch einen Überschuß von Ferropyrophosphat zu Nitrodiaminophenol reduziert. Trinitroresorcin liefert unter den gleichen Bedingungen Dinitroaminoresorcin, F. 190° . Trinitrobenzoesäure geht unter dem Einfluß der Ferropyrophosphate, ohne CO_2 -Verlust, in Aminosäuren über. Nitrobenzol ist den Ferropyrophosphaten gegenüber nahezu völlig beständig, während p-Nitrophenol langsam, m-Nitrophenol rascher zu entsprechenden Amino-verb. reduziert werden, im letzteren Falle unter gleichzeitiger B. von Azoverbb. —

Pikrinsäure wird, wie bereits erwähnt, durch die Ferropyrophosphate rot, Kakothelin amethystblau gefärbt.

Die Ferropyrophosphate sind in bezug auf ihr Reduktionsvermögen den alkal. Lsgg. der Stannohydrate vergleichbar. Um das Reduktionsvermögen des Ferropyrophosphorsäurekomplexes zahlenmäßig zum Ausdruck bringen zu können, hat Vf. die Ferropyrophosphate mit verschiedenen Ferrosalzen verglichen, indem er einen raschen Luftstrom durch die angesäuerte Lsg. leitete und die Oxydationsgeschwindigkeit der Salze bestimmte. Ferrosulfat wurde in verd. Lsg. (1,94 g pro l) bei ca. 14° durch einen Luftstrom von 1,5 l pro Minute nur äußerst langsam oxydiert. (Ann. Chim. et Phys. [8] 16. 359—402. März.) DÜSTERBEHN.

Willy Schulte, *Über die Abscheidung des Antimons aus einer Sulfantimoniatlösung.* Die Ausarbeitung des BORCHERSschen Verf. zur Abscheidung von Antimon aus armen sulfidischen Erzen veranlaßte den Vf., die *Einw. von Magnesium und Aluminium auf Natriumsulfantimoniatlsgg.* (Schlippersches Salz) zu studieren. Erwärmt man eine konz. Lsg. von Natriumsulfid mit Al-Pulver, so tritt nach kurzer Zeit eine starke Entw. von H u. weniger H₂S ein, mit Mg ist die Gasentwicklung schwächer. Frisch gefälltes Antimonpentasulfid liefert, in W. suspendiert, mit Al und besonders mit Mg H₂S, metallisches Antimon und Al(OH)₃, bezw. Mg(OH)₂. Bei der Reduktion der Sulfantimoniatlsg. dürfte das Mg oder Al das W. der Lsg. unter Entw. von H zers. Dieser H dürfte im status nascendi aus der in Na₂S u. Sb₂S₅ hydrolytisch gespaltenen Lsg. das Sb aus Sb₂S₅ unter Freiwerden von H₂S reduzieren. Der Vf. berichtet über diese Reduktionsverss. ausführlich; sie wurden vorgenommen bei Zimmertemp., bei ca. 100°, mit u. ohne Rührung, mit Veränderung der Einwirkungsdauer, der Form und des Gewichtes des Al und des Mg (vgl. auch CZERWEK, Ztschr. f. anal. Ch. 45. 512; C. 1906. II. 911). Die reduzierende Wrkg. des Mg auf Natriumsulfantimoniatlsg. ist bedeutend größer als die des Al. Die Ggw. von KOH verzögert, resp. verhindert die Reduktion mittels Mg.

Für die quantitative *Abscheidung des Antimons im Gang der Analyse* könnte folgender Weg eingeschlagen werden: Man führt das Antimonsulfid, welches keine anderen Sulfide enthalten darf, durch Na₂S-Lsg. in gelöstes Natriumsulfantimoniat über, konz. auf dem Wasserbad u. versetzt nach dem Erkalten der Lsg. mit so viel Mg-Pulver, daß eine starke Erwärmung unter H₂S-Entw. stattfindet, und zwar so lange, bis ein weiterer Zusatz nach erfolgter Abkühlung keine Erwärmung und Gasentw. mehr hervorruft (zur Kontrolle auf Sb pipettiert man einen Tropfen ab und versetzt mit H₂SO₄). Nach vollendeter Ausfällung rührt man die Lsg. mehrmals gut um, läßt über Nacht stehen, rührt am folgenden Tage mit einem Spatel so lange um, bis sich keine H₂S-Entw. mehr nachweisen läßt, versetzt die Lsg. mit verd. H₂SO₄, bis keine Gasentw. mehr stattfindet, bringt den Nd. des Antimons auf ein gewogenes Filter, wäscht mit h. W., dem etwas H₂SO₄ zugefügt ist, bis eine Probe des Filtrats mit KOH keine Fällung von Mg(OH)₂ mehr anzeigt, wäscht die Schwefelsäure mit sd. W. vollständig aus, wäscht das hartnäckig W. zurückhaltende Sb auf dem Filter mit A. gut aus, trocknet bei 110° u. wägt. Man erhält mit der Elektroanalyse übereinstimmende Werte.

Bei den Verss. der Reduktion mit Al oder Mg in der Wärme bei langdauernder Rührung entwich ein geringer Teil des Sb als Antimonwasserstoff. Es ist das der erste Beweis, daß auch in *alkal. Lsg. die Bildung von Antimonwasserstoff* möglich ist.

Bezüglich der *Löslichkeit des Platins bei der Elektrolyse des Antimons* konnte der Vf. entgegen FISCHER eine Gewichtsabnahme der Platinanoden nicht konstatieren, dagegen eine solche der Platinkathoden bestätigen. Die Platinschalen nahmen durchschnittlich um 0,0005835 g pro Elektrolyse ab. Vielleicht legiert

sich ein geringer Teil des ausgeschiedenen Sb mit etwas Pt der Schale und letzteres wird beim Herauslösen des Nd. mit HNO_3 und Weinsäure ebenfalls gelöst.

Regeneration des Antimons in Platten aus dem Britanniametall. Diese Verss., angestellt an einem Blech mit 10,05% Sb, 89,9% Sn, 0,08% Fe u. 0,03% Cu als Anode, und ebenfalls ausgeführt in einer Natriumsulfantimoniatlg. (von 0,7826 g Sb in 10 ccm) als Elektrolyt, ergaben eine leicht zerbrechliche Antimonplatte von 99,66% Sb bei nur 25% Stromausbeute. — Die *Raffination von Britanniametall* erfolgte mit der Britanniametallanode und einer Eisenblechplatte als Kathode; als Elektrolyt diente eine Na_2S -Lsg. von D. 1,135 u. einer Temp. von 80—90°; Stromdichte 300 Amp. pro qm. Es wurden so silberweiße, abziehbare Platten erhalten von 11,3% Sb, 88,69% Sn u. 0,001% Fe. Das Cu u. der größte Teil des Fe waren in den Anodenschlamm übergegangen. Derselbe enthielt 10,9% Sb, 88,58% Sn, 0,15% Cu, 0,39% Fe. Die Stromausbeute betrug 90—95%. (Metallurgie 6. 214 bis 220. 8/4. Elektrochem. Lab. d. techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

A. Besson und L. Fournier, *Gewinnung neuer Siliciumchloride der Silicomethanreihe.* (Vgl. S. 1225.) Läßt man dunkle elektrische Entladungen auf ein Gemisch von trockenem H und Silicichloroformdämpfen einwirken, so erhält man eine ölige, gelbliche Fl., welche aus einem Gemisch von mehr oder weniger kondensierten Siliciumchloriden des Typus $\text{Si}_n\text{Cl}_{2n+2}$ besteht. Durch Fraktionierung dieses Gemisches in Ggw. eines indifferenten Gases, bezw. im Vakuum konnten folgende Verbb. isoliert werden. *Siliciumtetrachlorid*, SiCl_4 , *Siliciumsesequichlorid* oder *Perchlorsilicoäthan*, Si_2Cl_6 , *Perchlorsilicopropan*, Si_3Cl_8 , Kp. 215—218°, F. —67°. *Perchlorsilicopentan*, $\text{Si}_5\text{Cl}_{12}$, farbloses Öl, Kp.₁₅ ca. 150°, erstarrt bei —80° noch nicht, raucht an der Luft, wird durch W. rasch unter Abscheidung eines weißen, leicht verbrennlichen, sich beim Reiben häufig entzündenden Prod. zers.; die Best. der DD. im Hg-Dampf in einer N-Atmosphäre rief Zers. hervor. *Perchlorsilicohexan*, $\text{Si}_6\text{Cl}_{14}$, weiße, im Vakuum bei etwa 200° nicht ohne Zers. sublimierende M. Das Sublimat, anfangs deutlich ausgebildete Krystalle, weiterhin eine wachsartige M., schmilzt bei 170° unter geringer Zers., ist sehr unbeständig an feuchter Luft und wird durch W. sehr rasch unter Abscheidung einer weißen, brennbaren Substanz zersetzt.

Der Destillationsrückstand, eine rötlichgelbe, glasige M., ist in PAe. oder CCl_4 nahezu völlig l.; die gelbe Lsg. hinterläßt nach dem Entfernen des Lösungsmittels eine citronengelbe, glasige, an feuchter Luft sehr unbeständige M. von der Zus. Si_2Cl_6 , in welcher wahrscheinlich ein Gemisch von verschiedenen Chloriden vorliegt. Erhitzt man diese M. im Vakuum auf höhere Temp., so erhält man ein zähflüssiges Destillat und ein weißes Sublimat. Als Rückstand hinterbleibt bei der Temp. des erreichenden Glases eine poröse, braune bis lebhaft rotgefärbte, braunrot reflektierende M., unl. in den üblichen Lösungsmitteln, in der ein Gemisch stark kondensierter Chloride vorliegen dürfte. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 839—42. [29/3.*]) DÜSTERBEHN.

Adrien Jaquero, *Physikalisch-chemische Studie über die Elektrolyse der Alkalichloride. Bestimmung der Leitfähigkeiten, Dichten und spezifischen Wärmen von Lösungen des Kaliumchlorids und Kaliumhydroxyds.* Die Arbeit, welche die Ergebnisse früherer Unterss. (Journ. de Chim. physique 1. 121, 212; 2. 79; 3. 222; 4. 528, 547; 5. 398; Dissertation Genf 1902) in zahlreichen und umfangreichen Tabellen zusammenfaßt, entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe. (Journ. de Chim. physique 7. 129—51. 28/2. Genf. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) LÖB.

E. Henriot, *Über die Strahlung der Kaliumsalze.* Die Kaliumsalze zeigen im Gegensatz zu anderen aktiven Körpern mit langer Entaktivierungsperiode und

α -Strahlen als Hauptbestandteil der Strahlung, eine Strahlung, die anscheinend keine nachweisbaren α -Strahlen enthält. Verschiedene Autoren haben diese Strahlung für sehr heterogen erklärt. Der Vf. hat zur Nachprüfung dieser Angaben Messungen ausgeführt, aus denen hervorgeht, daß die Strahlung des K deutlich homogen ist. Die bei der Absorption durch Sn-Folie erhaltenen Resultate lassen in einigen Fällen auf eine schwache, sehr wenig durchdringungsfähige α -Strahlung schließen. Verschiedene Gründe sprachen aber dafür, daß es sich um eine geringe Verunreinigung handelt. Das K scheint also nur homogene β -Strahlen auszusenden. Das Verhältnis $\frac{\lambda}{\rho}$ (Absorptionskoeffizient: spezifische Masse des Sn) ist gleich 16,0. Es ist wenig wahrscheinlich, daß die Aktivität der K-Salze auf ein bekanntes radioaktives Element zurückzuführen ist; sie kommt entweder dem K selbst zu oder einem unbekanntem, stets mit K assoziierten Element. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 910—12. [5/4.*])

BUGGE.

Albert Colson, *Über die Unmöglichkeit, durch die Thermochemie die relative Beständigkeit der vergleichbaren Silber- und Kupferverbindungen vorauszusehen.* (Vgl. S. 1326.) Vf. zeigt, daß bei einander ähnlichen anorganischen Verb. die Beständigkeit in keiner Beziehung zur Bildungswärme steht. So beträgt die Bildungswärme des *Bleicarbonats* 166600, des *Silbercarbonats* 120800 Cal., diejenige des *Bleinitrats* 105400, des *Silbernitrats* 57400 Cal. Demnach müßten die Bleisalze beständiger sein als die Silbersalze, zumal auch die B. der Oxyde aus den Carbonaten und Nitraten eine Differenz von 2200, bezw. 4500 Cal. zugunsten des Pb ergibt. Diese Schlußfolgerung trifft aber nur bei den Carbonaten zu; PbCO_3 erreicht im Vakuum einen Dissoziationsdruck von 760 mm Hg bei 285° , Ag_2CO_3 bereits bei 220° . Dagegen zers. sich das $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ im 2-mm-Vakuum bei 283° , während das AgNO_3 bei 350° noch unverändert ist. — Bleinitrat löst sich in Silbernitrat unter Absorption von Wärme auf; die Bildungswärme des Bleinitrats in gel. Zustande ist also eine geringere, als in freiem Zustande. Wenn also die Beständigkeit in Beziehung zur Bildungswärme stände, müßte sich das im Silbernitrat gel. Bleinitrat leichter zers., als im freien Zustande. In Wirklichkeit zers. sich eine Lsg. von 25 g Bleinitrat in 100 g Silbernitrat im Vakuum erst bei 350° , unter gewöhnlichem Druck bei 380 — 385° . — 100 g Silbernitrat lösen bei 250° ca. 20 g, bei 350° ca. 80 g Bleinitrat. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 837—39. [28/3.*])

DÜSTERBEHN.

René Dubrisay, *Über die hydrolytische Dissoziation des Wismutchlorids.* Vf. studierte die chemischen Gleichgewichte, welche bei der Zers. des Wismutchlorids durch W. existieren können. Wenn die Gleichung:



richtig ist, muß das System bei konstantem Druck divariant sein. Nach THOMSON entwickelt diese Gleichung 7,830 Cal. Nach dem Gesetz der Verdrängung des Gleichgewichtes muß eine Erhöhung der Temp. hier einer Verringerung in dem Dissoziationsgrade entsprechen. Die Verss. bestätigten diese Schlußfolgerungen. Es liegt hier in der Tat ein divariantes System vor, und der Dissoziationsgrad nimmt in dem Maße, wie die Temp. steigt, ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 830—32. [29/3.*])

DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

Stanislas Loria, *Untersuchungen über die Dispersion des Lichtes in Gasen.* II. *Die Dispersion des Äthylens und Äthans.* (Forts. von S. 1085.) In Fortsetzung

der früheren Unters. hatte Vf. die Dispersionen des gasförmigen Äthylens u. Äthans bestimmt. Das hierzu benutzte Äthylen wurde aus A. u. konz. Schwefelsäure dargestellt und mittels fraktionierter Dest. bei der Temp. der fl. Luft gereinigt. Das Äthan wurde auf dem Wege der GRIGNARDschen Rk. durch Zers. des Magnesiumbromäthyls mit W. erhalten. Für Äthylen erhielt Vf. bei Zimmertemp. folgende Brechungsexponenten für sechs verschiedene Wellenlängen (λ):

$\lambda \cdot 10^{-8}$ cm =	6,677	6,185	5,896	5,790	5,461	5,230
$n_{0,760}$. . =	1,0006516	1,0006531	1,0006571	1,0006588	1,0006614	1,0006620

und hieraus die CAUCHYschen Konstanten:

$$a = 0,0006303 \text{ und } b = 1,477 \cdot 10^{-10}.$$

Die entsprechenden Werte für Äthan waren:

$\lambda \cdot 10^{-8}$ cm =	6,677	6,185	5,896	5,790	5,461	5,230
$n_{0,760}$. . =	1,0007478	1,0007509	1,0007528	1,0007542	1,0007566	1,0007568
	und $a = 0,0007365$, $b = 9,308 \cdot 10^{-11}$.					

Aus der NATANSONSchen Beziehung: $\Delta = \frac{3(n_2 - n_1) \lambda_1^2 \lambda_2^2}{2(n_1 - 1)(n_2 - 1)(\lambda_1^2 - \lambda_2^2)}$ folgt Δ für Äthylen 3,10 und für Äthan 2,03. Da der Wert von Δ in dem betrachteten Spektralgebiet für die genannten Gase konstant bleibt, so kann man dieselben, ebenso wie Methan und Acetylen, als monoelektronische Substanzen betrachten. Für derartige Substanzen soll aber nach NATANSON das Prod. $a \cdot \Delta$, worin a die Anzahl der Dispersionselektronen pro Molekel bedeutet, eine universelle Konstante darstellen. Nun nimmt NATANSON an, daß die Zahl dieser Dispersionselektronen gleich der Summe in der betreffenden Molekel tätigen Valenzen (v) zu setzen ist. Dagegen soll nach J. J. THOMSON die Valenz eines jeden Atoms von der Zahl der Elektronen abhängen, die er unter dem Einflusse anderer Elemente aufzunehmen vermag. Prüft man beide Voraussetzungen an den genannten vier Gasen, so ergibt sich folgendes:

	Methan	Äthan	Äthylen	Acetylen
$v =$	8	14	12	10
$v \cdot \Delta =$	35,84	28,42	37,20	40,50
$a =$	4	6	4	4
$a \Delta =$	17,92	12,18	12,40	16,20.

Die entsprechenden Prodd. schwanken um gewisse Mittelwerte herum, die ungefähr doppelt so groß sind, wie diejenigen für einfache Gase (16, bzw. 7,94 für H_2 und O_2). Hieraus schließt Vf., daß die bisherigen Verss., die Beziehungen zwischen den Dispersions- und Valenzelektronen zu erfassen, von den KW-stoffen nicht bestätigt werden. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 195—207. 12/4. [4/3.] Breslau. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

H. Pariselle, Über das Allylcarbinol. Übergang zur Furanreihe. Versetzt man ein Gemisch von 12 g Mg u. 15 g Trioxymethylen in Ggw. von Ä. tropfenweise mit einer äth. Lsg. von 120 g Allylbromid u. erbitzt das Ganze darauf 6 Stdn. am Rückflußkühler, so erhält man 16 g Diallyl, 14,5 g (20% der Theorie) Allylcarbinol, Kp. 112—114°, und etwas Allylcarbinolformal, $CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$, Kp. 175—177°. — Dibrom-1,2-butanol-4, $CH_2Br \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, aus Allylcarbinol und Brom in Ggw. von Chlf., Kp.₁₁ 112—114°. Wird dieses Dibromid in äth. Lsg. mit etwas mehr als 1 Mol. fein pulverisiertem KOH geschüttelt,

so geht es in *Monobromtetrahydrofuran*, $\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2$, Kp. 150—151°, über. Beim Erhitzen mit zerkleinertem KOH liefert das Bromtetrahydrofuran das

HENNINGERSche *Dihydrofuran*, $\text{OH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2$, Kp. 67—69°. Letzteres addiert 2 Atome Brom unter Bildung des *Hydrofuranbromids* von HENNINGER,

$\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2$, F. 10—11°, Kp.₁₄ 97—99°, welches seinerseits beim Erhitzen mit rauchender HBr nach GRIMAUX u. CLOEZ (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 3. 417; C. 90. I. 708) das *Tetrabromhydrin des Erythrits*, $\text{CH}_2\text{Br}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$, F. 111—114°, liefert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 849—51. [29/3.*])

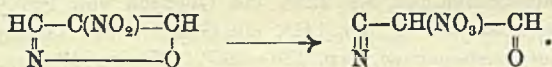
DÜSTERBEHN.

Paul Sabatier und A. Mailhe, *Neue allgemeine Methode zur Darstellung der Alkylamine*. Das Verf. von MERZ u. GASIOROWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 623), primäre aliphatische Alkohole mit ammoniakalischem Chlorzink 16 Stdn. im Rohr auf 280—280° zu erhitzen, beruht ohne Zweifel auf der Einw. von NH_3 auf die unter dem Einfluß des ZnCl_2 intermediär entstehenden Äthylen-KW-stoffe. Leitet man demnach Dämpfe von A. u. NH_3 bei 360° über Thorerde oder blaues Wolframoxyd (C. r. d. l'Acad. des sciences 147. 106; C. 1908. II. 675), so erhält man Äthylamin und nur noch minimale Mengen von Äthylen. Die B. des Amins beeinflusst unter diesen Bedingungen auch die Wrkg. der gemischten Katalysatoren, welche für gewöhnlich den A. sowohl in W. und Äthylen, als auch in H und Aldehyd zerlegen, zugunsten der Rk.: $\text{R}\cdot\text{CH}_2\text{OH} + \text{NH}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NH}_2$. Weiter reagiert das primäre Amin seinerseits in Ggw. des Katalysators auf den Alkohol unter B. des sekundären Amins und dieses wieder auf den Alkohol unter B. einer gewissen Menge von tertiärem Amin. So erhält man beim Überleiten von NH_3 u. Dämpfen von Isoamylalkohol über Thorerde bei 350—370° *Isoamylamin*, Kp. 95° u. *Diisoamylamin*, Kp. 186°. In analoger Weise bilden sich gemischte Amine, wenn man Dämpfe des Alkohols und primären Amins zusammen über den Katalysator leitet. So liefert ein äquimolekulares Gemisch von A. u. Isoamylamin in Ggw. von Thorerde *Äthylisoamylamin*, Kp. 126°, ein Gemisch von Propylamin und Isoamylalkohol *Propylisoamylamin*, Kp. 141°, ein Gemisch von Isoamylamin und Isobutylalkohol *Isobutylisoamylamin*, Kp. 158—160°. Kleine Mengen von tertiärem Amin begleiten in allen Fällen das sekundäre Amin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 898—901. [5/4.*])

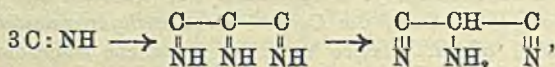
DÜSTERBEHN.

Heinrich Wieland und Hermann Hess, *Die Polymerisation der Knallsäure*. (III. Mitteilung über die Knallsäure; Fortsetzung von S. 1154.) Die LIEBIGSche *Fulminursäure*, $\text{NC}\cdot\text{CH}(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$, die beim längeren Kochen von Knallquecksilber mit KCl-Lsg. oder auch W. allein entsteht, stellt das Endglied einer Kette von Rkk. dar, über deren Zwischenstufen bisher ebensowenig sicheres bekannt war, wie über die einzelnen Phasen bei der Polymerisation der S. selbst. — Durch Einleiten von HCl-Gas in eine äth. *Knallsäure*lsg. u. Behandeln mit NH_3 hat EHRENBURG die sog. *Isofulminursäure* erhalten, wobei nach NEF das *Formylchloridoxim*, $\text{Cl}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$, als Zwischenprod. anzunehmen ist, während sich gleichzeitig ein neues Polymeres der Knallsäure, die *Cyanisonitrosoacetylhydroxamsäure*, $\text{NC}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{OH}$, bildet; letztere Verb. ist als solche isolierbar und stellt die Muttersubstanz der Isofulminursäure und einiger mit dieser verwandter Verbb. dar. — Durch Zerlegen von Knallnatrium mit H_2SO_4 u. Ausäthern gewann SCHOLVIEN eine Lsg. von *freier Knallsäure*, die sich jedoch rasch zur *Metafulminursäure* (*Iso-cyanursäure*) polymerisierte. — NEF, der die Existenzfähigkeit der freien Knallsäure leugnet, nimmt in dieser Lsg. das „*Formylsulfatoxim*“, $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$, an und hält die Metafulminursäure wegen ihres angeblich explosiven Charakters für

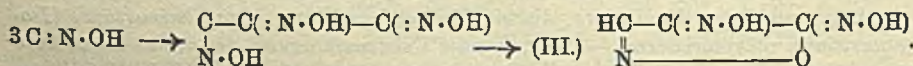
ein hexacyclisches Methylenderivat der Formel I. — Diese Annahme trifft jedoch nicht zu; Vf., die von der Auffassung ausgingen, daß die Knallsäure, $C^u:N\cdot OH$, als Strukturanalogon der relativ recht beständigen Blausäure, $C^u:NH$, wenigstens in Lsg. existenzfähig sein sollte, konnten zeigen, daß bei der SCHOLVIENSCHEN Rk. der Ä. keine H_2SO_4 und mithin auch kein Formylsulfatoxim enthält; ebenso wenig entstand beim Zerlegen des Knallnatriums mit Oxalsäure ein „Formyloxalatoxim“, $HOOC\cdot CO\cdot O\cdot CH:N\cdot OH$, denn der Ä. lieferte zwar mit $AgNO_3$ Knallsilber zurück, war aber frei von Oxalsäure. — Auch der vom NEFSCHEN Standpunkt aus mögliche Einwand, daß in der Ä.-Lsg. ein Knallsäurehydrat, $HO\cdot CH:N\cdot OH$, vorauszusetzen sei, ist nicht haltbar, da sich beim Verdampfen der stark gekühlten Ä.-Lsg. im Vakuum Knallsäure als solche verflüchtigt, wodurch gleichzeitig nachgewiesen ist, daß diese S. in freiem Zustand nicht nur in Lsg., sondern — bei genügend tiefer Temp. — auch als Gas existenzfähig ist. — Beim Stehen einer Lsg. der freien S. in Ä. erfolgt bald unter freiwilliger Erwärmung Umwandlung in die SCHOLVIENSCHEN Metafulminursäure, die mithin als eigentliches Prod. einer spontanen Polymerisation der Knallsäure aufzufassen ist. Die von NEF für diese S. aufgestellte Formel war nun schon deshalb wenig wahrscheinlich, weil eine Rückwärtsspaltung unter B. von Knallsäure nicht zu erzielen ist, und der gut krystallisierten und beständigen Verb. auch der im Sinne einer Formel mit drei 2-wertigen C-Atomen zu erwartende explosive Charakter fehlt. Auch die von PALAZZO und TAMBURELLO (Gaz. chim. ital. 37. I. 7; C. 1907. I. 26) zur Verteidigung der NEFSCHEN Formel vorgebrachten Gründe sind nicht stichhaltig; ebenso wenig trifft die von ihnen für die Metafulminursäure zur Diskussion gestellte Formel II. zu. Die S. ist vielmehr, da sie sich leicht in die NEFSCHEN Cyanisonitrosoacethydroxamsäure verwandelt, nichts anderes als das Isonitrosoisoxazoloxim (III.), welches sich, wie alle anderen in γ -Stellung nicht substituierten Isoxazole leicht unter Öffnung des Ringes isomerisiert, analog wie sich z. B. aus dem Isooxazol (IV.) selbst der Cyanacetaldehyd, $NC\cdot CH_2\cdot CHO$, aus dem α -Methylisoxazol (V) das Cyanaceton, $NC\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, und aus dem β -Nitroisoxazol schon durch k. W. der Cyannitroacetaldehyd bildet:



Benutzt man zur Aufspaltung der Metafulminursäure Alkalien, so entstehen zunächst citronengelbe Salze, die noch den intakten Ring enthalten, sich aber unter Farbaufhellung rasch in die Salze der NEFSCHEN S. verwandeln. Das zinnoberrote Ag-Salz von SCHOLVIEN besitzt ebenfalls noch den Isoxazolring, das nach dem Neutralisieren mit NH_3 ausfallende gelbe Ag-Salz gehört dagegen schon zur Cyanisonitrosoacethydroxamsäure. Letztere läßt sich übrigens auch aus Formylchloridoxim gewinnen, das mit 1 Mol. NH_3 zunächst die Metafulminursäure liefert — eine Rk., die beim Zufügen von Soda als HCl-bindendes Agens quantitativ verläuft. — Der Mechanismus der Knallsäurepolymerisation ist ganz analog den Vorgängen bei der Blausäure. Wie dieses Derivat des zweiwertigen Kohlenstoffs sich durch Spuren Alkali in Aminomalonitril verwandelt:



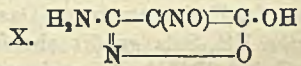
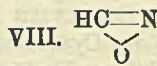
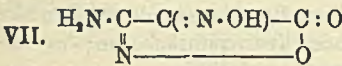
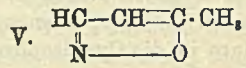
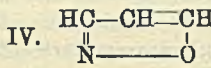
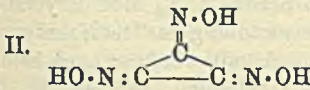
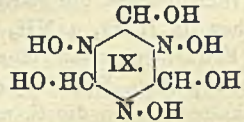
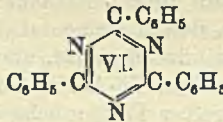
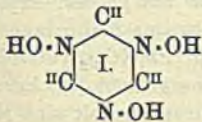
entsteht aus der Knallsäure die Metafulminursäure:



Die Isomeren und Homologen der Blausäure und der Knallsäure, die Nitrile

einerseits, die Cyansäure und das Formonitriloxyd (S. 1150) andererseits, welche nur vierwertige C-Atome aufweisen polymerisieren sich dagegen zu symm. Sechsringderivaten, z. B. Benzonnitril zu Kyaphenin (VI).

Die Umsetzung des Formylchloridoxims mit Hydroxylamin, die zur B. von Formoxyamidoxim, $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$, hätte führen können, ergab das Isonitrosomalonydroxamsäureamidoxim, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{OH}$, das mit großer Leichtigkeit 1 Mol. $\text{NH}_3\cdot\text{OH}$ verliert und in eine orangerote, explosive, ebenfalls mit der Knallsäure polymere Verb. übergeht, die als Aminoisonitrosoisozazon (VII) erkannt wurde. Sie liefert orangerote Salze, die durch überschüssiges Alkali leicht in die farblosen, unter Ringöffnung entstandenen Derivate des Isonitrosomalonsäureamidoxims, $\text{NH}_3\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{COOH}$, verwandelt werden. Letzteres verliert in Berührung mit Essigsäureanhydrid CO_2 und ergibt Cyanacetylformamidoxim, $\text{NH}_3\cdot\text{C}(:\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3)\cdot\text{CN}$. — Das Hydroxylamin wirkt also auf das Formylchloridoxim zunächst lediglich HCl -entziehend; die frei werdende Knallsäure polymerisiert sich dann zu Metafulminursäure, die durch den Überschuß an $\text{NH}_3\cdot\text{OH}$ zu Cyanisonitrosoacethydroxamsäure isomerisiert wird; letztere nimmt als Nitril dann 1 Mol. $\text{NH}_3\cdot\text{OH}$ auf unter B. von Isonitrosomalonydroxamsäureamidoxim. — Durch diese Folge von Bkk. ist gleichzeitig ein lückenloser Konstitutionsbeweis für die NERSCHE Cyanisonitrosoacethydroxamsäure erbracht.



I. Über die freie Knallsäure. Knallquecksilber wurde durch Schütteln mit 8%ig. Na-Amalgam in Knallnatrium verwandelt u. die etwa 10%ig. wss. Lsg. desselben unter Kühlung im Kältegemisch mit verd. H_2SO_4 ganz schwach angesäuert; beim Ausäthern ging dann die freie S., neben nur kleinen Mengen Metafulminursäure, in Lsg. Der Ä. gab mit schwach salpetersaurer Ag-Nitratlsg. sofort eine reichliche Krystallisation von Knallsilber. Die Ä.-Lsg. ist bei starker Kühlung einige Zeit haltbar; bei Zimmertemp. erwärmt sie sich dagegen bald von selbst, der intensive Geruch der Knallsäure verschwindet, u. es tritt vollständige Polymerisation zu Metafulminursäure ein. Läßt man die frisch bereitete Ä.-Lsg. unter starker Kühlung im Vakuum verdunsten, so verflüchtigt sich mit den Dämpfen freie Knallsäure.

II. Über die Metafulminursäure (Isonitrosoisozazonoxim, „Isocyanursäure“; III.). — Zur Darst. dieser S. tropft man in eine Lsg. von Formylchloridoxim in wenig eiskaltem W. die berechnete Menge kalt gesättigter Sodalsg. ein, wobei sie sich gelb färbt und den intensiven Geruch der Knallsäure entwickelt, schließlich aber zu einem farblosen Brei glänzender Nadeln von Metafulminursäure erstarrt. Die Geschwindigkeit der Polymerisation ist hierbei so groß, daß Formonitriloxyd (VIII.) oder dessen Umwandlungsprodd. nicht nachzuweisen sind. Die einige Stunden auf Ton getrocknete Metafulminursäure enthält noch W. (vgl. weiter unten) u. schm. bei 85–86°; sie verwittert im Vakuum rasch und verpufft dann bei 106°; gegen Schlag u. Reiben ist sie unempfindlich; ll. in A., b. W., ll. in Ä., unl. in Bzl., Lg.;

die kalt bereitete wss. Lsg. gibt mit FeCl_3 eine auf Zusatz von verd. HCl verschwindende braunrote Färbung (Unterschied von den Hydroxamsäuren); AgNO_3 ruft einen zinnoberroten, Pb -Acetat einen citronengelben, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ nach einiger Zeit einen orangegelben, Cu -Acetat einen braunen Niederschlag hervor. — Die SCHOLVIENSche Angabe, daß die *Metafulminursäure* ein Hydrat mit 3 Mol. H_2O bilde, wodurch PALAZZO u. TAMBURELLO zu der Vermutung geführt wurden, dieses Hydrat sei eine *polymerisierte Formhydroxamsäure* (IX.), trifft nicht zu; die vorsichtig aus h. W. umgel. S. enthält nur 1–2 Mol. H_2O , die sehr locker gebunden sind. Das gleiche Hydrat entsteht auch beim Umkrystallisieren der wasserfreien S. aus W. — Schüttelt man eine äther. Formylchloridoximlg. mit konz. NH_3 , so läßt sich zwar das intermediäre Auftreten der Metafulminursäure an der vorübergehenden intensiven Gelbfärbung der Lsg. erkennen, das Prod. besteht dann aber aus dem NH_4 -Salz der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure. Wendet man dagegen die berechnete Menge 4%ig. NH_3 an, so läßt sich die *Metafulminursäure* als solche isolieren. — Zur *Umlagerung* der letzteren in die *Cyanisonitrosoacethydroxamsäure*, $\text{NC}\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{OH}$, erwärmt man die heißgesättigte wss. Lsg. einige Minuten u. äthert mehrmals aus. Die bei 117–118° schm. S. ist in W. u. AA. sl., in Ä. ll., in Chlf. u. Eg. zl., in Bzl. u. Lg. unl. — Mit FeCl_3 färbt sie sich blutrot, bezw. bei Anwendung eines Überschusses blaurot; beim Zutropfen von HCl verschwindet die Färbung. Mit AgNO_3 entsteht langsam ein gelbes, krystallinisches, in HNO_3 u. NH_3 ll. Salz, dessen ammoniakal. Lsg. in der Kälte langsam, beim Erwärmen rasch einen roten, flockigen Nd. abscheidet; $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ruft einen hellcremefarbenen, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ einen gelben, Cu -Acetat einen spinatgrünen Nd. hervor; in Alkalien l. sich die S. mit hellgelber Farbe; beim Kochen entwickelt sich NH_3 . Die Angaben NEFS, daß die S. einen sauren Geruch besitze u. $\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser enthalte, können Vf. nicht bestätigen. — Die Umwandlung der Metafulminursäure in die Cyanisonitrosoacethydroxamsäure erfolgt mit Alkalien sofort; auch beim Übergießen mit gesättigter Barytlsg. entsteht bald das hellgelbe, in mehr W. l. Salz der Hydroxamsäure. Das von SCHOLVIEN in alkoh. Lsg. dargestellte sekundäre gelbe NH_4 -Salz gehört ebenfalls der Cyanisonitrosoacethydroxamsäure an; es verpufft bei 124°, bezw. nach vorsichtigem Umlösen aus A. bei 128°.

III. *Formylchloridoxim und Hydroxylamin*. — Tropft man eine methylalkoh. Lsg. von freiem NH_3 ·OH unter guter Kühlung in eine äther. Lsg. von Formylchloridoxim ein, so färbt sich die letztere intensiv gelb u. scheidet NH_3 ·OH, HCl ab; das im Vakuum bei 20–25° eingedampfte Filtrat hinterläßt das entstandene, noch mit etwas Hydroxylaminsalz verunreinigte *Isonitrosomalonyhydroxamsäureamidoxim*, $\text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{OH}$, als gelbliche, poröse M., die an der Luft sofort W. anzieht; sl. in W., Methylalkohol; ll. in A., Eg., Essigester, Pyridin, unl. in Ä., Bzl., Chlf., Lg. — Die Verb. läßt sich infolge großer Zers. nicht umkrystallisieren; auch ihr *Chlorhydrat*, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4\cdot\text{HCl}$, ist (besonders in Lsg.) leicht veränderlich; man stellt es am besten aus *Metafulminursäure und Hydroxylaminchlorhydrat* in gekühltem Methylalkohol her. Das schön krystallisierte Salz zers. sich bei 151–152°; sl. in W.; zll. in Methylalkohol, aus welchem es sich in großen Prismen abscheidet; wl. in Aceton, Essigester, k. Eg.; unl. in Ä., Chlf., Lg. Gibt mit FeCl_3 eine intensiv carmoisinrote, auf Zusatz von HCl nur langsam verschwindende Färbung; Ferrosulfat + Na-Acetat ruft einen dunkelvioletten, in verd. HCl mit schwarzroter Farbe l. Nd. hervor; mit Cu -Acetat entsteht eine rotbraune, in verd. HCl zwl., in NH_3 unl. Fällung, mit $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ + Na-Acetat ein in HNO_3 wl. gelbes Salz; das krystallisierte, farblose Ag-Salz ist in NH_3 l.; beim Erwärmen reduziert sich diese Lsg. unter B. eines Ag-Spiegels. — Ba-Salz, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_4\text{Ba} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Gelblicher, in W. wl. Nd. — Beim Übergießen dieses Salzes mit Acetanhydrid entsteht das *Tetraacetylderivat*, $\text{NH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3)\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3)\cdot$

$C(N \cdot O \cdot COCH_3)_2 \cdot O \cdot COCH_3$, das nach dem Umkrystallisieren aus Eg. bei 177° unter Zers. schm., wl. ist u. eine $FeCl_3$ -Rk. erst nach kurzem Erwärmen mit Alkalien zeigt. — Die typischste Rk. des Amidoxims ist der unter Abspaltung von Hydroxylamin erfolgende Übergang in *Aminoisonitrosoisoxazol* (VII.), der schon beim Erwärmen der wss. Lsg. eintritt. — Zur Darst. der Verb. kocht man am besten das Amidoximchlorhydrat mit Eg., bis alles mit dunkelorange-roter Farbe in Lsg. gegangen ist. Den beim Erkalten ausfallenden Krystallen entzieht man beigemischtes Hydroxylaminsalz mit wenig W. u. l. den orangegelben Rückstand dann aus h. W. um; zugespitzte Nadeln, die sich bei 159° unter B. einer braunen Rauchwolke zers.; verpufft beim Erhitzen auf dem Spatel; ll. in sd. W., h. Eg.; wl. in k. W., AA., Ä., Essigester; fast unl. in Lg.; färbt sich mit $FeCl_3$ schwach olivbraun; reduziert weder FEHLINGSche Fl., noch ammoniakal. Ag-Lsg.; macht aus KJ_3 langsam Jod frei (wohl infolge Übergangs in die desmoptrope Nitrosoenolform X.). — Ag-Salz, $C_3H_2O_3N_3Ag$. Scharlachroter, explosiver Nd.; ll. in NH_3 , wl. in verd. HNO_3 , mit welcher es beim Erwärmen Cyansilber bildet. — Gegen SS. ist das Isoxazol recht beständig; nur beim Kochen mit verd. HNO_3 spaltet es *Blausäure* ab. — In Soda u. NH_3 l. es sich mit orangeroter Farbe; bei Anwendung von Ätzkali oder Baryt werden die zunächst entstehenden gefärbten Salze bald in die farblosen Derivate des *Isonitrosomalonsäureamidoxims*, $NH_2 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C(N \cdot OH) \cdot COOH$, umgewandelt. Zur Gewinnung des letzteren l. man das Ba-Salz in 50%ig. Essigsäure, fällt das Ba mit H_2SO_4 aus, dampft im Vakuum ein u. krystallisiert aus wenig h. W. um. Sternförmig gruppierte Nadelchen vom Zers.-Punkt 166° ; sll. in h. W., Pyridin, swl. in AA., Ä., Eg.; färbt sich mit $FeCl_3$ rotbraun; $FeCl_3 + Na$ -Acetat geben eine sehr intensive, auch beim Kochen nicht verschwindende purpurrote Färbung; Eisenfeile färbt die wss. Lsg. allmählich violettrot; Cu-Acetat fällt ein blaugrünes, Pb-Acetat ein gelbes Salz. $AgNO_3$ liefert bei Gegenwart von wenig NH_3 ein farbloses, krystallisiertes Salz, das sich mit mehr NH_3 in ein gelbes, wahrscheinlich sekundäres Salz verwandelt und in überschüssigem NH_3 l. ist; die Lsg. scheidet beim Stehen langsam, beim Erwärmen sofort metallisches Silber ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1346—63. 24/4. [29/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.)

STELZNER.

M. H. Palomaa, *Über die Darstellung der Ätherester*. Die Nachprüfung der älteren, untereinander wenig übereinstimmenden Angaben über die *Alkyloxyfettsäureester* hat ergeben, daß zur Gewinnung dieser Verb., falls es sich um Ätherester mit ungleichen Alkylen handelt, die *Umsetzung der halogenierten Fettsäureester mit Natriumalkylaten* ganz unbrauchbar ist, und daß dieses Verf. auch bei Ätherestern mit identischen Alkylen weit weniger geeignet ist, als die *Rk. zwischen Alkyljodiden und den Ag-Salzen der Alkyloxyfettsäuren*. — Das *Ag-Salz der Methoxyessigsäure*, $CH_3O \cdot CH_2 \cdot COOH$, ist in W. zll. und wird deshalb am besten durch Eintragen von feuchtem Ag_2O in etwas überschüssige S., Erwärmen und Auswaschen mit A. u. Ä. bereitet. Die graugefärbte, mikrokrystallinische M. liefert die *Ester der Methoxyessigsäure*, wenn man die Alkyljodide langsam zutropfen läßt, dann im Wasserbade erwärmt und abdest. — *Methylester*, $CH_3O \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Flüssig; Kp._{763,1} 131,06 bis 131,12°; D.¹⁵ 1,0579. — *Äthylester*, $C_2H_5O \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. Flüssig; Kp._{747,5} 143,90—143,95°; D.¹⁵ 1,0118. — *Normalpropylester*, $C_3H_7O \cdot CH_2 \cdot COOCH_3$. In W. zll. Flüssig; Kp._{759,5} 165,2 bis 165,4°. — Durch *Einw. von Alkylmagnesiumsalzen* lassen sich diese Ätherester in *Alkyloxyderivate tertiärer Alkohole* vom Typus $CH_3O \cdot CH_2 \cdot C(Alk)_2 \cdot OH$ verwandeln, über die später berichtet werden soll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1299—1302. 24/4. [9/3.] Helsingfors. Chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

Ad. Grün und M. Woldenberg, *Untersuchung des Hauptkonstituenten des Türkischrotöls und der Derivate desselben*. Die vorliegende Abhandlung betrifft

Verss. zur Reindarst. u. genaueren Charakterisierung des *Ricinolschwefelsäureesters*, des Hauptbestandteils des *Türkischrotöls*. Sie zerfällt in die folgenden Teile: 1. Einw. von Schwefelsäure auf Ricinolsäure u. deren Methylester. — 2. Einw. von Chlorsulfosäure auf Ricinolsäure u. deren Methylester. — 3. Darst. von Ricinostearolsäure und deren Schwefelsäureester. — 4. Synthese des Schwefelsäureesters des Ricinolsäuretribromids. — 5. Direkte Umwandlung des Ricinolsäuremethylesters in 12-Oxystearinsäure. — 6. Darst. von 12-Oxystearinsäure u. Umwandlung in deren Schwefelsäureester. — 7. Darst. von Polyricinolsäuren.

Schwefelsäure wirkt bei Zimmertemp. heftig auf *Ricinolsäure*, $C_{17}H_{33}(OH)CO_2H$, unter Verkohlung und SO_2 -Entw. ein. Versetzt man dagegen Ricinolsäure unter Kühlung mit einer Kältemischung allmählich mit der äquimol. Menge konz. H_2SO_4 , so entsteht eine vollkommen homogene, klare Fl., in welcher weder freie Ricinolsäure, noch freie H_2SO_4 direkt nachweisbar sind. Bestst. von SZ. und HÜBLscher Zahl zeigen, daß nur geringe Mengen von *Ricinolschwefelsäureester* gebildet werden, u. daß auch innerhalb der ersten Stunden keine Addition an die doppelte Bindung unter B. von Dioxystearinsäuremonoschwefelsäureester erfolgt. Wiederholt gemachte Beobachtungen deuten darauf hin, daß primär, entsprechend wie bei der Veresterung von Methylalkohol (HANTZSCH, Ztschr. f. physik. Ch. 61. 267; C. 1908. I. 1240), ein unbeständiges Salz, $C_{17}H_{33}(OH \cdot H_2SO_4)(CO_2H)$, entsteht, das sich beim Titrieren zers. Der B. dieses unbeständigen Salzes folgt, wie beim Methylalkohol, hauptsächlich Wasserabspaltung und Esterbildung. Die Addition an die doppelte Bindung verläuft weit langsamer, tritt aber nach Beendigung der Veresterung in merkbarem Grade ein. Aus der Abnahme der HÜBLschen Zahl wurde berechnet, daß nach 115 Stdn. im Reaktionsgemisch ca. 18% einer gesättigten S., der *9,12-Dioxystearinsäure* (vgl. GRÜN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 4400; C. 1907. I. 537), enthalten sind. Neben diesen beiden Rkk. verläuft noch eine dritte Rk., die zur B. von Anhydriden der Ricinolsäure führt. Infolge des komplizierten Reaktionsverlaufs ist diese Methode zur Darst. des Ricinolsäureschwefelsäureesters nicht geeignet. Noch komplizierter verläuft die Rk. beim *Ricinolsäuremethylester*, weil bei diesem neben der Veresterung der OH-Gruppe auch eine Verseifung der Methoxylgruppe eintritt. Die ständig fortschreitende Verringerung von SZ. u. HÜBLscher Zahl läßt erkennen, daß auch hier gleichzeitig Substitutions- u. Additionsrkk. eintreten.

Reiner *Ricinolschwefelsäureester*, $CH_3(CH_2)_6CH(OSO_3H)CH_2 \cdot CH : CH(CH_2)_7CO_2H$, konnte durch Einw. von Chlorsulfosäure auf Ricinolsäure erhalten werden. In ein auf -5° abgekühltes Gemisch aus Ricinolsäure und ca. dem dreifachen Volumen absol. Ä. läßt man ungefähr innerhalb $1\frac{1}{2}$ Stdn. die berechnete Menge Chlorsulfosäure eintropfen und entfernt Ä. u. HCl in einem mit konz. H_2SO_4 und angefeuchteten KOH-Stücken beschickten Exsiccator. Der Ester bildet eine dicke, braune, schwach fluoreszierende Fl., l. in Ä., A., Chlf., W. Die gesättigte wss. Lsg. ist ca. 10%ig. Ba-Salz, $Ba \cdot C_{17}H_{33}O_6S$, gelblichweiße, amorphe, in Ä., A., W. unl. M. Ag-Salz, weißer, käsiger, dem AgCl ähnlicher Nd. Gegen Alkali ist der Ester sehr beständig, er bleibt bei 48-stdg. Stehen mit überschüssigem KOH unverändert. Bei 6-stdg. Erhitzen mit Pyridin auf $100-110^\circ$ wird eine beträchtliche Menge H_2SO_4 abgespalten, der Ester aber nicht quantitativ zers. Beim Erhitzen mit W. wird der Ester nicht nur in seine Komponenten gespalten, sondern es wird auch, was früher übersehen worden ist, das Anhydrid $(C_{17}H_{33}O_2)_2$ (*Ricinolsäurericinolester*) gebildet. Bei genügend langem Erhitzen verläuft die intramol. Esterifizierung quantitativ.

Bei der Einw. von Chlorsulfosäure auf Ricinolsäuremethylester findet zunächst eine Verseifung der Estergruppe statt, und es wird neben Ricinolschwefelsäureester ein Anhydrid gebildet. Ricinolschwefelsäuremethylester konnte auf keine Weise direkt erhalten werden.

Ricinstearolschwefelsäureester, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{OSO}_3\text{H})\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$, wurde entsprechend dem Ricinolschwefelsäureester aus *Ricinstearolsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$ (dargestellt nach ULRICH, Ztschr. f. Chemie 3. 545, aus Ricinolsäuredibromid durch 20-stdg. Kochen mit alkoh. KOH, gelblichweiße Nadeln, aus Ä. durch Lg. gefällt, F. 52°), und Chlorsulfosäure erhalten. Der Ester bildet ein gelbbraunes, in W. ll. Öl, das sich nach mehrtägigem Stehen an der Luft unter Abscheidung von Krystallen zers., im verschlossenen Rohr aber sehr beständig ist. Ba-Salz, Ba· $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_6\text{S}$, hellgelbes Pulver, unl. in W., A., ll. in Chlf. — *Dibromricinolschwefelsäureester*, $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{Br}_2$ ($\text{OSO}_3\text{H})\text{CO}_2\text{H}$, aus Ricinolsäuredibromid u. Chlorsulfosäure, braune Fl., die sich bei längerem Stehen zers., l. in W., A., Ä. — Bei Einw. von Chlorsulfosäure auf Dibromricinolsäuremethylester tritt gleichfalls teilweise Verseifung ein, und es entsteht ein Gemisch der Schwefelsäureester des Methylesters u. der freien S.

12-Oxystearinsäuremethylester, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CHOH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{CH}_3$, wurde aus Ricinolsäuremethylester durch Reduktion mit H bei Ggw. von Platinschwarz in äth. Lsg. (vgl. FOKIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 607; C. 1907. II. 1324) erhalten. Seidenglänzende Platten (aus Ä.), F. 58°, ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln und w. W. — *12-Oxystearinsäure*, $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_3$, kann nicht aus freier Ricinolsäure durch direkte Reduktion erhalten werden. Sie wurde aus dem Methylester durch Verseifen mit alkoh. KOH dargestellt. Kleine, weiße Krystalle (aus A. durch W. gefällt), F. 78°, l. in A., Ä., Chlf., unl. in Lg. Bei der Einw. von Chlorsulfosäure geht sie in *12-Oxystearinschwefelsäureester*, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}(\text{OSO}_3\text{H})(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$, über. Klümpchen, F. 71—73°, ll. in A., Eg., w. W., unl. in Lg. Ist sehr beständig.

Einw. von P_2O_5 auf Ricinolsäure. Verreibt man 30 g Ricinolsäure mit 25 g P_2O_5 im Mörser, so entsteht eine gelatinöse Lsg., und aus dieser bildet sich beim Erwärmen auf 100° und dreitägigem Stehen im Exsiccator ein sehr viscoser Sirup. Behandelt man diesen Sirup zur Entfernung der Phosphorsäure mit W., das etwas Mineralsäure enthält, so hinterbleibt als Rückstand ein Reaktionsprod., das ca. zur Hälfte aus einem Öl und einer krümlichen, festen Substanz besteht. Beide Prodd. können durch Extraktion mit Ä. getrennt werden, in dem das Öl, aber nicht die feste M., l. ist. Aus der äth. Lsg. wird das Öl durch A. gefällt. Da es auch nach wiederholtem Fällen noch sauer reagiert, wird es in äth.-alkoh. Emulsion mit alkoh. KOH neutralisiert, wobei ricinolsaures K in Lsg. geht, während eine neutrale Substanz als Öl ungelöst zurückbleibt. Das durch mehrmaliges Umfällen aus Ä. durch A. von S. u. K-Salz vollkommen befreite Öl geht beim Stehen im Exsiccator über P_2O_5 in eine gelbe, elastische, guttaperchaartige M. über, deren Zus. der Formel einer *Polyricinolsäure*, $(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2)_n$, entspricht. Das feste, in Ä. u. allen gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln unl. Prod. ist gleichfalls ein Polymerisationsprod. der Ricinolsäure u. allem Anschein nach ein bedeutend höheres Polymeres. Nach der Extraktion mit verschiedenen organ. Lösungsmitteln entspricht seine Zus. der Formel $(\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2)_x$. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 490—506. April. Zürich. Chem. Univ.-Lab.)

ALEXANDER.

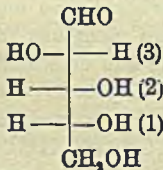
L. Tschugajew, *Über komplexe Verbindungen. II. Verbindungen, welche die Biuretreaktion hervorrufen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 166—84. 18/3. — C. 1907. II. 37.)

FRÖHLICH.

Julius Meyer, *Über die Geschwindigkeit der Abgabe und Aufnahme von Kohlendioxyd durch Wasser.* Die Reaktionsgeschwindigkeit im System flüssig-gasförmig läßt sich nach ähnlichen Grundsätzen berechnen wie im System fest-flüssig. Für das Einströmen von z. B. Kohlendioxyd in eine in der wss. Lsg. schwebende Luftblase gelten die bekannten Diffusionsgesetze; daher folgt die Geschwindigkeit der

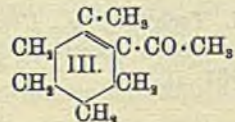
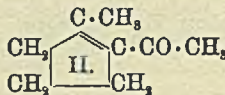
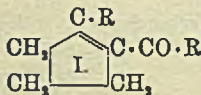
Abgabe von Kohlendioxyd einem monomolekularen Gesetz. Die experimentelle Bestätigung hierfür findet sich in Verss. von KNOX (Ann. der Physik [3] 54. 44. 1889). Es läßt sich berechnen, daß die die Luftblase umhüllende stabile Flüssigkeitsschicht eine Dicke von 0,009 mm besitzt. Die Verss. von KNOX über die Geschwindigkeit, mit der CO₂ von W. beim Durchleiten von CO₂-Blasen aufgenommen wird, folgt keinem so einfachen Gesetz, da die nach der ersten Ordnung berechnete Geschwindigkeitskonstante einen Gang zeigt. Auch die Ergebnisse von BOHR (Ann. der Physik [4] 1. 244; C. 1900. I. 578) über den Invasions- und Evasionskoeffizienten von Gasen lassen sich durch Diffusionsvorgänge deuten. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 249—52. 15/4. [12/3.] Berlin.) SACKUR.

T. S. Patterson, *Eine einfache Bezeichnungsart für die Angabe der Konfiguration von Zuckern und verwandten Substanzen.* Schreibt man die Formeln der Zuckerarten in der von E. FISCHER angegebenen Weise, z. B. die d-Arabinose in der nebenstehenden Form, so kommt man zu einer rationalen Bezeichnungsart der Konfiguration der Zucker nach folgendem Prinzip: Die Formel wird stets so niedergeschrieben, daß das am höchsten oxydierte Ende der Kette oben steht. Die asymm. C-Atome werden von unten nach oben mit 1, 2, 3 etc. numeriert. Berücksichtigt werden in dem Symbol nur die Stellung der OH-Gruppen, und zwar wird die Nummer der C-Atome, welche im obigen Formelbild die



OH-Gruppe auf der rechten Seite tragen, in Klammer hinter den üblichen Namen des Zuckers gesetzt, also: d-Arabinose (1,2). Bei Substanzen, welche an beiden Enden die gleiche Gruppe haben, sind zwei verschiedene Symbole möglich, z. B. bei der d-Zuckersäure; diese sollen in folgender Weise bezeichnet werden: d-Zuckersäure (1,2,4)₍₂₎, so daß also beide mögliche Numerierungen angegeben sind. Steht überhaupt keine OH-Gruppe auf der rechten Seite, so soll dies durch eine hinter den Namen gesetzte (0) ausgedrückt werden, z. B. l-Ribose (0). (Chem. News 99. 124—26. 13/3. Glasgow. Univ.) MEISENHEIMER.

E. E. Blaise und A. Koehler, *Über die Ringschließung der acyclischen Diketone.* Die ε-Diketone gehen unter dem Einfluß sd. alkoh. Alkalilauge in ein Alkyl-1-acidyl-2-cyclopenten-1 (I.) über, und zwar ist das Reaktionsprod. entgegen den Beobachtungen von PERKIN und MARSHALL sofort nahezu rein. Die Konstitution dieser Alkylacylcyclopentene ergibt sich aus ihren Oxydationsprodd. So liefert das *Methyl-1-äthanoyl-2-cyclopenten-1* (*Methyldihydropentenmethyliketon* von PERKIN) (II.) bei der Oxydation mittels KMnO₄ Essigsäure u. γ-Acetylbuttersäure, CH₃·CO·CH₂·CH₂·CH₂·COOH. Das Gewicht der mit den Carbonylgruppen der Diketone R·CO·CH₂·CH₂·CH₂·CO·R in Verb. stehenden Alkylreste beeinflußt die Ringschließung nicht. So liefert Decandion-3,8 das *Äthyl-1-propanoyl-2-cyclopenten-1*,

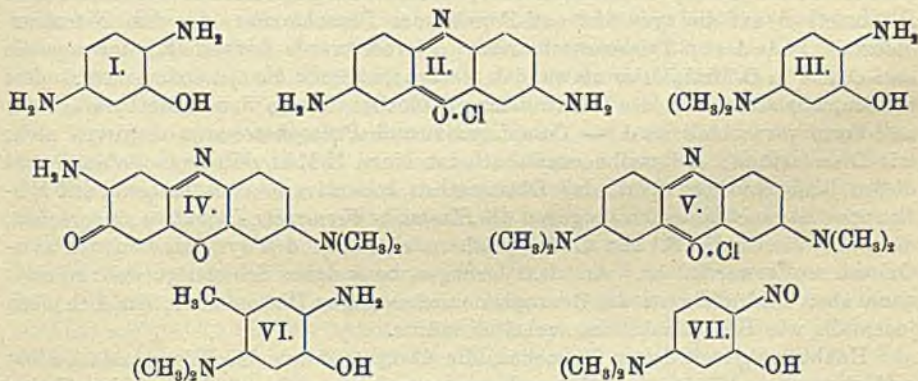


farblose Fl. von campherartigem Geruch, Kp.₁₄ 94—95°; Semicarbazon, F. 188°; Oxim, Kp., 127°. Bei der Oxydation entsteht Propionsäure und γ-Propionylbuttersäure.

Von den ζ-Diketonen liefert Nonandion-2,8 unter dem Einfluß von konz. k.

H_2SO_4 , *Methyl-1-äthanol-2-cyclohexen-1* (III.); durch Einw. von Alkalien ließ sich dieser Körper dagegen, entgegen den Angaben von PERKIN und KIPPING, nicht darstellen. Bei dem Undecandion-3,9 trat dagegen durch k. konz. H_2SO_4 eine Ringschließung nicht ein; bei Wasserbadtemp. entstanden lediglich verharzte Prodd. Die Ringschließung ist also bei den ζ -Diketonen von dem Gewicht der Alkyrradikale abhängig. — Die η -Diketone, z. B. Decandion-2,9, bilden keine cyclischen Prodd. mehr. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 852—54. [29/3.*]) DÜSTERBEHN.

F. Kehrmann und W. Poplawski, *Über das Verhalten des Oxy-p-phenyldiamins und seiner unsymmetrischen Dialkylderivate bei der Oxydation mit Luft in essigsaurer Lösung*. Sängt man durch eine erwärmte, mit Na-Acetat versetzte, wss. Lsg. von *Oxy-p-phenyldiamin* (I.) (KEHRMANN, BETSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 2098; C. 97. II. 845) Luft, so färbt sich die Fl. bald violettrot, nimmt eine starke braunrote Fluorescenz an und scheidet reichliche Mengen eines schwarzen Pulvers ab; aus dem Filtrat fällt NaCl sehr kleine Quantitäten metallgrüner Nadelchen, die sich identisch erwiesen mit dem *3,6-Diaminophenazoxoniumchlorid* (II.), das KEHRMANN u. SAAGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 477; C. 1903. I. 650) durch Nitrieren und Reduzieren des Acetylphenoxazins erhalten haben. — Bei der *Oxydation des unsymm. Dimethoxy-p-phenyldiamins* (III.) in alkalischer Lsg. gewann MOEHLAU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 1055; C. 92. I. 746) einen Oxazin-farbstoff der Formel IV.; als Vff. dagegen die Rk. in schwach essigsaurer Fl. mit Luftsauerstoff ausföhrte, entstand zu mehr als 50% der Theorie der dem Methylenblau entsprechende Farbstoff (V.) der Oxazinreihe. — Aus dem *asymm. Dimethoxy-p-toluyldiamin* (VI.) bildet sich unter den gleichen Bedingungen — jedoch in nur minimaler Menge — ein dem Capriblau ähnlicher Farbstoff.



Wird *Nitroso-m-dimethylaminophenol* (VII.) in eine geköhlte Lsg. von $SnCl_2$ in konz. HCl eingetragen, so krystallisiert nach einiger Zeit das Zinndoppelsalz des Diamins III. aus, das man mit H_2S entzint und dann nach dem Zugeben von Na-Acetat im Luftstrom oxydiert. Aus der blauen Fl. läßt sich das *3,6-Tetramethyl-diaminophenazoxoniumnitrat* (V.) mittels $NaNO_2$ aussalzen. Metallgrüne Nadeln aus A.; schon in k. W. mit grünblauer Farbe zll.; die Lsgg. schmecken bitter und scheinen nicht zu fluorescieren; wie beim Methylenblau, sind die verd. Lsgg. viel grünstichiger als die konz.; tannierte Baumwolle färben sie blau, doch ein wenig grüner als Methylenblau, an; k. verd. Lsgg. werden durch NH_3 , Alkalicarbonate oder -hydroxyde nicht gefällt. Wie dies bei Nitraten stark basischer Farbstoffe häufig vorkommt, enthält auch das Salz V. 1 Mol. Krystallwasser, das bei 100° nicht entweicht. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{18}N_2OCl)_2PtCl_4$. Schwarzblauer, in W. unl, mikro-

krystallinischer Nd. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1275—78. 24/4. [14/3.] Mülhausen i. E. Städt. Chemieschule.)

STELZNER.

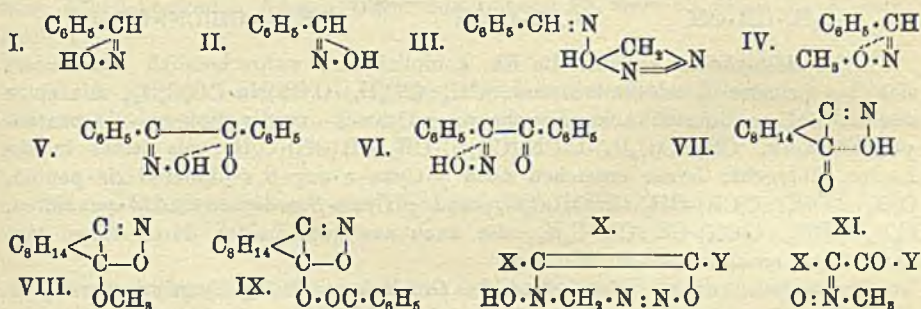
Léo Vignon, *Über die färbenden und Farbstoffeigenschaften der Pikrinsäure*. Bei 20° lösen 100 g W. 0,60, 100 g absol. A. 6,23, 100 g Ä. 2,06, 100 g Bzl. 5,27 g Pikrinsäure, während in der Siedehitze von 100 g W. 3,8, von 100 g absol. A. 66,22, von 100 g Bzl. 123,4 g dieser S. gelöst werden. Die Intensität der Färbung der 1/100 ig. Pikrinsäurelsg. ist in W. = 1000, in absol. A. = 256, in Ä. = 2,4, in Bzl. = 2,1. Die Farbe der Pikrinsäurelsgg. in den verschiedenen Lösungsmitteln schwankt in dem gleichen Sinne, wie die elektrische Leitfähigkeit dieser Lsgg. Die wss. Pikrinsäurelsgg. färben Wolle unter Abgabe von Farbstoff, wenn ihre elektrische Leitfähigkeit einen gewissen Wert erreicht. Diese Bedingung kann durch Vermehrung des Gehaltes an gel. Pikrinsäure oder durch Zusatz einer S., HCl z. B., zum Bad erfüllt werden. In alkoh. Lsg. ist die Fixierung von Farbstoff in Ggw. von 1/10000 HCl trotz einer ziemlich beträchtlichen Leitfähigkeit sehr gering. Die Fixierung der Pikrinsäure durch die Wolle scheint auf einer chemischen Rk. der Faser mit dem in Ggw. von W. stark ionisierten Farbstoff zu beruhen. Diese chemische Rk. dürfte jedoch keine Salzbildung sein, da eine Färbung der Wolle durch Pikrinsäure in Ggw. von Bzl. nicht stattfindet, obgleich Pikrinsäure sich in Benzollsg. mit organischen Basen zu Salzen vereinigt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 844—46. [29/3.*].)

DÜSTERBEHN.

Martin Onslow Forster und Frederick Percy Dunn, *Eine Interpretation der Hantzsch-Wernerschen Hypothese*. Das verschiedenartige Verhalten der beiden Formen des Isonitrocamphers gegen Diazomethan (FORSTER, HOLMES, Journ. Chem. Soc. London 93. 242; C. 1908. I. 1270) veranlaßte eine Unters. der Einw. von Diazomethan auf die syn- und anti-Formen des Benzaldoxims, der drei Nitrobenzaldoxime und des *p*-Triazobenzaldoxims. Hierbei wurde festgestellt, daß nur die *anti*-Oxime in *O*-Methyläther verwandelt werden, während die *syn*-Oxime unverändert bleiben, mit Ausnahme des *m*-Nitrobenzsynaldoxims, das in den *O*-Methyläther der *anti*-Form verwandelt wird. — *Campheroxim* und *Benzophenonoxim* reagieren nicht mit Diazomethan; α -Benzilmonoxim scheint einen *N*-Methyläther zu liefern. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß Diazomethan kein zuverlässiges Reagens auf HO-Gruppen ist; auch scheinen sie gegen die *Hantzsch-Wernersche Hypothese* zu sprechen, da nach dieser die B. von *O*-Methyläthern eher von den *syn*- als von den *anti*-Oximen zu erwarten ist. An das Vorliegen besonderer Schwierigkeiten erinnert dann aber die Indifferenz des Benzophenonoxims gegen Diazomethan, das sich doch jedenfalls wie Benzalaldoxim verhalten müßte.

Unabhängig von diesen Tatsachen, die übrigens durch das Folgende auch nicht erklärt werden können, scheint es bemerkenswert zu sein, daß unter den Verbb. mit doppelt gebundenem N, wie den Aldoximen, Ketoximen, Hydrazonen, Semicarbazonen, SCHIFFSchen Basen u. Azokörpern, nur die ersten vier in stereoisomeren Formen erhalten werden konnten, u. zwar sind dies diejenigen, in denen die dritte Valenz des in Frage stehenden N durch ein mit Restaffinität begabtes Atom besetzt ist. Nimmt man nun an, daß diese Restaffinität sich mit der Partialvalenz des doppelt gebundenen C in genügend fester Weise absättigt, um dem ganzen System die für eine Isomerie erforderliche Stabilität zu geben, so könnte man für die nach der HANTZSCH-WERNERSchen Hypothese physikalisch kaum zu erklärende Existenz zweier selbständiger Formen des Benzaldoxims, die Formeln I. u. II. aufstellen. Die B. von *O*-Methyläthern (IV.) verläuft dann so, daß unter Sprengung dieser Bindung und Anlagerung von Diazomethan das Zwischenprod. III. entsteht, aus dem N₂ abgespalten wird; das Ausbleiben der Rk. bei den Synoximen kann

hiermit natürlich nicht erklärt werden. Isonitrosoketone lassen eine solche Festlegung der HO-Gruppe in doppelter Weise zu, indem entweder, wie bei den Oximen selbst, die Partialvalenz des C der Oximgruppe oder die des C der CO-Gruppe in Wrkg. tritt, worauf vielleicht der Unterschied zwischen α - (V.) und β -Benzilmonoxim (VI.) beruht: die Formel VII. des Isonitrosocamphers macht die früher beschriebene B. von VIII. u. IX. verständlich (vgl. Journ. Chem. Soc. London 87. 232; C. 1905. I. 1322); bei der Anlagerung von Diazomethan an Isonitrosoketone könnte X. als Zwischenprod. entstehen, das beim Zerfall einen N-Methyläther (XI.) liefert. Die Annahme einer Bindung zwischen HO· u. C einer Oximgruppe läßt auch den Verlauf der BECKMANNschen Umlagerung verständlicher erscheinen.

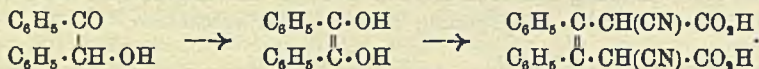


Experimentelles. Zur Umwandlung der Nitrobenzantialdoxime in die syn-Isomeren leitet man HCl in die Lsgg. in Chlf. bei 40–50° und zers. die gefällten Chlorhydrate mit Na_2CO_3 . — *o*-Nitrobenzsynaldoxim, Prismen aus Bzl., F. 154°; um diesen hohen F. zu erhalten, löst man bei 30° in Bzl., kühlt die Lsg. sofort ab und isoliert die Krystalle sehr schnell. — *m*-Nitrobenzsynaldoxim, Krystalle aus w. Essigester durch PAe. gefällt, F. 123°; die syn-Form schm. also höher als die anti-Form. — *p*-Nitrobenzsynaldoxim, Krystalle aus k. Aceton durch W. gefällt, F. 182–184°. — α -Benzilmonoxim, Krystalle aus 30%ig. A., F. 137°, erhält man bequem, wenn man 7 g Hydroxylaminchlorhydrat mit 5 g NaOH unter 50 ccm Pyridin verreibt, zur filtrierten Lsg. 20 g Benzil in 50 ccm Pyridin u. 1 Tropfen 50%ig. KOH setzt, die Mischung nach 24-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temp. stark mit W. verd. u. nahezu mit verd. Essigsäure neutralisiert; die Lsg. in 10%ig. KOH ist tief orange. — β -Benzilmonoxim löst sich mit kanariengelber Farbe in 10%ig. KOH; geht unter dem Einfluß von Licht und Luftsauerstoff in Benzonitril und Benzoesäure über. — 0,5 g *p*-Nitrobenzantialdoxim in Ä. wird zweimal mit einer äth. Lsg. von Diazomethan aus je 2,5 ccm Methylnitrosourethan behandelt; die filtrierte Lsg. wird mittels trockner Luft eingedampft, der Rückstand in wenig Ä. gel., die äth. Lsg. mehrfach mit 5%ig. KOH geschüttelt, bis letztere farblos bleibt, u. die nun noch in Ä. gel. Substanz mit Dampf destilliert; der so erhaltene *o*-*p*-Nitrobenzantialdoxim-methyläther bildet Krystalle aus W., F. 105°. — Die übrigen Benzaldoxime wurden in gleicher Weise behandelt. — Das Methylderivat des α -Benzilmonoxims, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{ON}$, wurde aus der mit KOH geschüttelten äth. Lsg. als goldgelbes, zähes Öl erhalten; es ist wahrscheinlich ein N-Methyläther, da die mit Ä. ausgeschüttelte salzsaure Lsg. der Substanz nach dem Neutralisieren FEHLINGSche Lsg. in der Kälte reduziert. (Journ. Chem. Soc. London 95. 425–33. März. London, S.W. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

Walter Norman Haworth, *Die Kondensation von Ketonen und Aldehyden mit der Natriumverbindung des Cyanessigsäureäthylesters*. Wie Cyclohexanon (S. 286) lassen sich auch andere enolisierbare Carbonylverbindungen mit Natriumcyanessigester

kondensieren. So erhält man aus *Phenylacetaldehyd* α -Cyan- α -styrylessigester, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2C_2H_5$, der ein durch Na ersetzbares H enthält u. bei der Hydrolyse mit KOH α -Cyan- γ -oxy- γ -phenylbuttersäurelacton, $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO \cdot O$, liefert; als Nebenprod. der Kondensation entsteht α, α' -Dicyan- β -benzylglutarsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH[CH(CN) \cdot CO_2H]_2$. Benzalacetone kondensiert sich zu α -Cyan- β -styryl- β -methylacrylsäure, $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):C(CN) \cdot CO_2H$, die sich zu β -Styryl- β -methylacrylsäure abbauen läßt. Aus Benzoin u. Natriumcyanessigester entsteht α, δ -Dicyan- β, γ -diphenyl- $\Delta\beta$ -buten- α, δ -dicarbonsäure nach:



Beim *Acetophenon* verläuft die Rk. komplizierter; wahrscheinlich kondensiert sich das primäre Kondensationsprod., $CH_2:C(C_6H_5) \cdot C(CN)Na \cdot CO_2C_2H_5$, mit einer zweiten Mol. enolisierten Acetophenons zu γ -Cyan- ε -oxy- β, ε -diphenyl- $\Delta\alpha$ -penten- γ -carbonsäure, $CH_2:C(C_6H_5) \cdot C(CN)(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot C_6H_5$, die leicht in ihr Lacton übergeht; ferner entstehen noch γ -Cyan- ε -oxy- β, ε -diphenyl- $\Delta\beta$ -penten, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CN) \cdot CH_2 \cdot CH(OH)C_6H_5$, und γ -Cyan- β, ε -diphenyl- $\Delta\beta, \delta$ -pentadien, $C_6H_5 \cdot C(CH_3):C(CN) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, die auch aus dem Lacton durch Einw. von konz. KOH erhalten werden konnten.

Experimentelles. Man erhitzt das Gemisch von 11,5 g Cyanessigsäureäthylester, einer Leg. von 2,3 g Na in 28 g A. und 12 g Phenylacetaldehyd 1 Stunde auf dem Wasserbade, fügt nach dem Erkalten W. hinzu, macht salzsauer u. zieht mit Ä. aus; die mit wss. Na_2CO_3 (s. unten) geschüttelte äth. Leg. enthält α -Cyan- α -styrylessigsäureäthylester, $C_{12}H_{13}O_2N$, gelbes, zähes Öl, Kp.₁₀ 195—197°. — Beim Erwärmen des Esters mit Methylalkoh. KOH, Verd. mit W. und Ansäuern entsteht α -Cyan- γ -oxy- γ -phenylbuttersäurelacton, $C_{11}H_9O_2N$, Prismen aus verd. Methylalkohol, F. ca. 90°, ll. in Methylalkohol, A., Bzl., wl. in PAe.; die Lsg. in H_2SO_4 ist rot. — α -Cyan- β -benzoyl- α -styrylpropionsäureäthylester, $C_{21}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CN)(CO_2C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus molekularen Mengen α -Cyan- α -styrylessigester, Natriumäthylat u. ω -Bromacetophenon bei kurzem Erwärmen in A., farblose Tafeln aus Methylalkohol, F. 110°; die Lsg. in H_2SO_4 ist rot. — Aus der wss. Sodalsg. (s. oben) fällt eine Mineralsäure α, α' -Dicyan- β -benzylglutarsäure, $C_{14}H_{11}O_4N_2$, sandiges Pulver aus Essigester und PAe., F. 173°, wl. in Chlf., Bzl., fast unl. in PAe., ll. in Aceton, Essigester, A., Ä.; Silbersalz, $Ag_2 \cdot C_{14}H_{10}O_4N_2$. — α -Cyan- β -styryl- β -methylacrylsäure, $C_{12}H_{11}O_2N$, farblose Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 188°, entsteht bei 1-stünd. Erhitzen einer alkoh. Suspension von Natriumcyanessigester (aus 28 g Cyanessigester) mit 36 g Benzalacetone; man fügt zum Prod. W., macht salzsauer, zieht mit Ä. aus, schüttelt die äth. Lsg. mit wss. Na_2CO_3 u. säuert die Sodalsg. an. — Kocht man die vorstehende S. einige Minuten mit 40%ig. wss. KOH, so erstarrt die M.; nach Zusatz von W. und Eis erhält man beim Ansäuern α -Carboxyamino- β -styryl- β -methylacrylsäure, $C_{12}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):C(CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$, farblose Tafeln aus Bzl., F. 166°. — Bei 1-stünd. Digerieren mit verd. HCl liefert das Amid β -Styryl- β -methylacrylsäure, $C_{12}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$, farblose Tafeln aus W., F. 190°, l. in organischen Mitteln; entfärbt Permanganat; liefert ein ungesättigtes Dibromid.

α, δ -Dicyan- β, γ -diphenyl- $\Delta\beta$ -buten- α, δ -dicarbonsäure, $C_{20}H_{14}O_4N_2$, farblose Nadeln aus Bzl., F. 136° (Zers.), aus 5,7 g Na, in A. gel., 28 g Cyanessigester und 26,5 g Benzoin, in h. A. gel. bei $\frac{1}{2}$ -stünd. Erhitzen auf dem Wasserbade; nach dem Abkühlen fügt man W. und verd. HCl hinzu, äthert aus, schüttelt die äth. Lsg. mit wss. Na_2CO_3 u. säuert die alkal. Lsg. an. K- u. Na-Salz sind swl. in k. W. — γ -Cyan- ε -oxy- β, ε -diphenyl- $\Delta\alpha$ -penten- γ -carbonsäurelacton, $C_{18}H_{15}O_3N$, grünliche Pris-

men aus Methylalkohol, F. 157°, aus 24 g Acetophenon u. Natriumcyanessigester (aus 4,6 g Na in A. und 22,6 g Cyanessigester); man erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbade, fügt W. und verd. HCl hinzu, zieht mit Ä. aus, schüttelt die äth. Lsg. (s. unten) mit wss. Na₂CO₃ und säuert die alkal. Lsg. an. Verwendet man hierzu Essigsäure, so erhält man die wenig beständige *Oxysäure*, F. ca. 120°, die schnell in das Lacton übergeht. — Die eben erwähnte, von dem sauren Prod. befreite äth. Lsg. enthält ein neutrales Öl, das in zwei Fraktionen zerlegt werden kann: γ -Cyan- β,ϵ -diphenyl- $\Delta\beta,\beta$ -pentadien, C₁₈H₁₆N, Kp.₁₃ 210°, und γ -Cyan- ϵ -oxy- β,ϵ -diphenyl- $\Delta\beta$ -penten, C₁₈H₁₇ON, Kp.₁₃ 225°; ein gleiches Gemisch erhält man auch bei 8-stünd. Digerieren des Lactons mit konz. KOH oder Ba(OH)₂; beide Nitrile sind gegen konz. Alkali beständig. (Journ. Chem. Soc. London 95. 480—89. März. Manchester. Univ.) FRANZ.

M. A. Rosanoff und W. L. Prager, *Studien über Esterifizierung. I. Viktor Meyers Esterifizierungsgesetz.* (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 275—91. — C. 1909. I. 648.) BLOCH.

W. L. Prager, *Studien über Esterifizierung. II.* (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 292—99. — C. 1909. I. 649.) BLOCH.

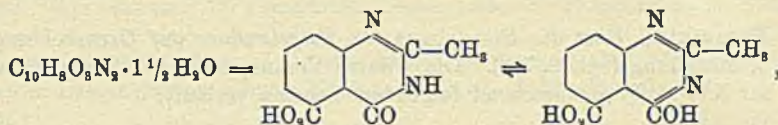
Marston Taylor Bogert und Farel Louis Jouard, *3-Amino-o-phthalsäure und einige Derivate derselben.* Nach den Angaben verschiedener Autoren entsteht *3-Aminophthalsäure*, ³NH₂C₆H₃(CO₂H)₂, bei der Reduktion der 3-Nitrosäure. Sie wurde aber bisher nicht rein erhalten, weil sie sich in wss. Lsg. spontan zers. Den Vf. gelang dies auf folgende Weise. Feingepulverte 3-Nitrophthalsäure wird bei gewöhnlicher Temp. mit SnCl₄ und HCl reduziert. Sobald die Nitrosäure sich gel. hat, und Nadeln des Hydrochlorids der Aminosäure sich auszuscheiden beginnen, wird gut gekühlt und das ausgeschiedene Hydrochlorid durch ein Tuch abfiltriert. Dann wird es durch 1—2-mal wiederholtes Lösen in W. und Fällen mit trockenem HCl oder durch Krystallisation aus konz. HCl gereinigt. Die Krystalle trocknet man im Vakuum über konz. H₂SO₄ und NaOH und führt sie dadurch in die freie S. über, daß man sie in gepulvertem Zustande vorsichtig in W. einträgt. Sobald die Lsg. so konz. geworden ist, daß die freie S. wieder auszukrystallisieren beginnt, wird schnell filtriert und das Filtrat gut gekühlt. Die Ausbeute an freier S. beträgt ca. 25% des angewandten Hydrochlorids, doch kann der Rest des Hydrochlorids aus dem Filtrat durch Einleiten von HCl wieder gefällt werden. Die freie S. bildet eine farblose Krystallmasse, die beim Stehen langsam gelb wird. Sie schm. bei schnellem Erhitzen bei 177° (korr.) unter Aufbrausen, erstarrt dann wieder u. schm. von neuem unscharf bei 185—186°. Bei langsamem Erhitzen beginnt sie bei 177° zu erweichen, zers. sich dann langsam und schm. vollkommen bei 191° (korr.). Unl. in Bzl., Chlf., Lg., wl. in Ä., A., k. W. Beim Kochen mit W. entsteht ein orangegelber, krystallinischer Nd., der sich bei langsamem Erhitzen bei 240° (korr.) zers. Weder die freie S., noch deren Derivate geben beim Schmelzen mit Alkali Isonitrilrk. Das Hydrochlorid krystallisiert in kleinen, farblosen Nadeln, die sich bei schnellem Erhitzen bei 227° (korr.) zers. Es ist gegen konz. HCl beständig, wird aber bei kurzem Kochen mit verd. HCl (D. 1,1), unter B. von m-Aminobenzoesäure zers. Das saure K-Salz der 3-Aminophthalsäure fällt als käsiger Nd., wenn man die S. in 10%ig. KOH löst u. die Lsg. langsam mit der äquivalenten Menge 10%ig. HCl neutralisiert. Zersetzt sich bei ca. 300°, ohne zu schm., zl. in W. oder überschüssiger HCl. Auf entsprechende Weise erhält man das saure NH₄-Salz (farblose, mkr. Nadeln, F. 116—118° unter Dampfentw., erstarren wieder, schm. bei ca. 179° von neuem unter Aufbrausen, erstarren nochmals, werden dann rot und

zers. sich schließlich bei ca. 320°. Dieses Salz ist schon von ONNERZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3745; C. 1902. I. 39) erhalten, aber irrtümlicherweise für die freie S. angesehen worden. Ag-Salz, perlmutterglänzende Säulen, die sich bei ca. 200° zersetzen.

Ester. Das *Hydrochlorid des 3-Aminophthalsäure-1-methylesters*, ${}^3\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)$, kann in entsprechender Weise, wie die freie S. durch Reduktion des Nitrophthalsäure-1-methylesters erhalten werden. Perlmutterglänzende Säulen (aus konz. HCl), F. 153° unter Gasentw., ll. in W. oder A., doch kann der freie Ester aus diesen Lsgg. nicht erhalten werden. Gibt, wie die freie S., beim Kochen mit W. orangefarbige Krystalle, F. 240°. *3-Aminophthalsäuredimethylester*, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, entsteht in ölig, nicht vollkommen reiner Form, wenn man 3-Nitrophthalsäuredimethylester in der von BOGERT und RENSCHAW (Journ. Americ. Chem. Soc. 28. 618; C. 1906. II. 116) beim 4-Nitroester beschriebenen Weise in alkoh. Lsg. mit Zn und HCl reduziert. 3-Nitrophthalsäuredimethylester wird in quantitativer Ausbeute bei Einw. von Dimethylsulfat auf nitrophthalsaures Na gebildet. Das Hydrochlorid des Aminophthalsäuredimethylesters entsteht beim Einleiten von trockenem HCl in eine Lsg. des öligen Esters in trockenem Bzl. Farblose mkr. Nadeln, F. 172—174° unter Zers., ist hygroskopisch und wird durch W. zers. Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf den Ester entsteht *3-Acetaminophthalsäuredimethylester*, $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, große, bräunliche, durchscheinende Platten oder Prismen oder farblose, perlmutterglänzende Säulen (aus verd. Essigsäure, F. 92—93° (korr.)), zeigt auch unter W. eine auffallend starke Triboluminescenz. Die Lsgg. in W., A., Chlf., Eg. fluorescieren schwach. Br wirkt bei gewöhnlicher Temp. in Chlf. oder Eg. nicht ein.

Andere Derivate. *3-Aminophthalsäureanhydrid*, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{O}$, entsteht, wenn man das Imid in 10%ig. KOH löst und mit 10%ig. HCl genau neutralisiert. Hellgelbe Nadeln (aus absol. A.), F. 193—194°, l. in A., Aceton, Chlf. mit starker Fluorescenz. Gibt, wie die freie S. und der 1-Methylester, beim Kochen mit W. orangegelbe, bei 240° schm. Krystalle. Bei Einw. h., konz. HCl entsteht das Hydrochlorid der S. *3-Acetaminophthalsäureanhydrid*, $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{O}$, entsteht bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf die freie S., das Hydrochlorid oder das Anhydrid. Farblose Nadeln (aus A.), F. 185—186° (korr.). *3-Aminophthalimid*, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NH}$ (vgl. KAUFFMANN, BEISSWENGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2494; C. 1903. II. 567), entsteht quantitativ aus dem Nitroimid bei der Reduktion mit SnCl_2 u. HCl. Goldgelbe Nadeln (aus A.), F. 266—267° (korr.) (KAUFFMANN, BEISSWENGER geben F. 256—257° an). Hydrochlorid, farblose, körnige M., F. 268° unter Zers. bei schnellem Erhitzen. Ist gegen konz. HCl beständig, wird aber durch W. dissoziiert. Das K-Derivat, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NK}$, entsteht aus dem Imid und wasserfreier, alkoh. KOH, cremefarbiger Nd., der durch W. dissoziiert wird. Bei Einw. von Essigsäureanhydrid geht es in *3-Acetaminophthalimid*, $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NH}$, über. Farblose Körner (aus A. oder Essigeste), Nadeln (aus W.), F. 242° (korr.). Kocht man das Imid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, so entsteht *3-Diacetaminophthalimid*, $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NH}$. Farblose Prismen (aus absol. A.), F. 152—154° (korr.). Wird durch W. teilweise in das Monoacetylderivat übergeführt. *3-Phenyluraminophthalimid*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCONHC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NH}$, aus dem Imid u. Phenylisocyanat, perlmutterglänzende Säulen (aus 30—40%ig. A.), sintern bei ca. 260° u. schm. unter Dunkelfärbung bei ca. 335°. *3-Aminophthalanil*, $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NC}_6\text{H}_5$, wurde aus der freien S., dem Anhydrid oder dem Imid durch Erhitzen mit Anilin dargestellt. Hellgelbe Nadeln (aus A.), F. 186—188° (korr.). *3-Acetaminophthalanil*, $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NC}_6\text{H}_5$, aus 3-Acetaminophthalsäuredimethylester beim Erhitzen mit Anilin, blaßgelbe Nadeln (aus A.), F. 195,5° (KAUFFMANN, BEISSWENGER, l. c. F. 191°). *3-Acetaminophthal-o-tolyl*, $\text{CH}_3\text{CONHC}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, aus dem Di-

methylester und o-Toluidin, grobe, strohgelbe Prismen (aus Methylalkohol), F. 214 bis 215° (korr.). 3-Aminophthalphenylhydrazid, $H_2NC_6H_3(CO)_2NNHC_6H_5$, aus dem Imid beim Erhitzen mit Phenylhydrazin, gelbe Säulen (aus 60%ig. A.), F. 284—285° unter Zers. — 3-Azophthalsäuretetramethylester, $(CH_3CO)_2C_6H_3N:NC_6H_3(CO_2CH_3)_2$, wurde aus dem 3-Nitrophthalsäuredimethylester durch Einw. von Aluminiumamalgam in alkoh. Lsg. erhalten. Hellachsfarbige Nadeln (aus A.), F. 224—225° (korr.). — 2-Methyl-4-chinazolone-5-carbonsäure (2-Methyl-4-oxychinazolin-5-carbonsäure),



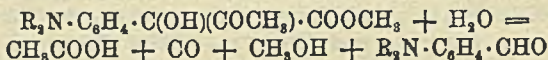
entsteht aus 3-Acetaminophthalsäuredimethylester beim Erhitzen mit überschüssigem NH_3 auf 150°. Nach Beendigung der Rk. vertreibt man das überschüssige NH_3 durch Kochen mit KOH u. neutralisiert sorgfältig mit verd. HCl. Leichter erhält man die Verb. aus Acetaminophthalimid durch Kochen mit wenig überschüssiger 5%ig. KOH und schwaches Ansäuern mit HCl. Farblose Nadeln (aus W. + Tierkohle), F. 342° unter Zers., l. in Alkalien und wieder fällbar beim Ansäuern. Der Methylester dieser S., $C_{11}H_{10}O_3N_2$, entsteht bei Einw. von Dimethylsulfat auf das Na- oder K-Salz. Seidenglänzende, eine sehr voluminöse m. bildende Nadeln (aus A.), F. 273—274° (korr.). (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 483—90. April. HAYMEYER Lab. of Columbia Univ.)

ALEXANDER.

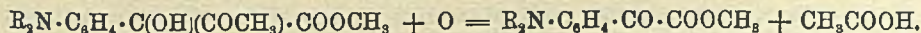
Adolf Oswald, *Einiges über 3,5-Dijodtyrosin und seine Darstellung*. Vf. gibt einige Notizen zur Jodierung von Tyrosin nach der Methode von WHEELER und JAMIESON (Amer. Chem. Journ. 33. 365; C. 1905. I. 1388). Er hält Innbehaltung einer niedrigen Temp. (0°) für vorteilhaft. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 320—24. 13/4. [23/3.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. des Polytechnikums.)

GUGGENHEIM.

A. Guyot und V. Badonnel, *Kondensation des Diketobuttersäuremethylesters mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen und Aminen*. (Vgl. GUYOT u. MICHEL, S. 920 und GUYOT und ESTÉVA, S. 1234.) In analoger Weise wie die Mesoxalsäureester kondensiert sich auch der Diketobuttersäuremethylester mit aromatischen Aminen und KW-stoffen. — Erhitzt man äquimolekulare Mengen von Diketobuttersäuremethylester u. Dimethylanilin in Eg.-Lsg. einige Minuten auf 100°, so erhält man in quantitativer Ausbeute *p*-Dimethylaminophenylacetylglukolsäuremethylester, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(COCH_3) \cdot COOCH_3$, farblose Blättchen aus CS_2 , F. 81°, l. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *p*-Diäthylaminophenylacetylglukolsäuremethylester, Prismen, F. 56°. Die korrespondierenden Phenylhydrazone schm. bei 106°, bezw. 153°. Durch wss. Kalilauge werden die beiden Ester quantitativ in Essigsäure und Dialkylaminophenylglukolsäure, $R_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO \cdot COOH$, verseift, durch konz. 90° h. H_2SO_4 im Sinne der Gleichung:



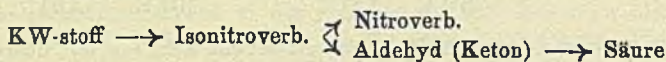
unter B. von Dialkylaminobenzaldehyd zerlegt. Kupferacetat oxydiert die beiden Ester in verd.-alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. zu Dialkylaminophenylglyoxyssäuremethylester, in der Hitze zu dialkylaminophenylglyoxylsaurem Cu:



Die Kondensation der Diketobuttersäureester mit aromatischen KW-stoffen ver-

läuft wie diejenige der Mesoxalsäureester unter B. eines Gemisches von Phenylacetylglykolsäure- u. Diphenylacetyllessigsäureester. So erhält man mit Toluol den *p*-Tolylacetylglykolsäuremethylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{COCH}_3) \cdot \text{COOCH}_3$, farbloses Öl, Kp_{15} 190°, u. den *Ditolylacetyllessigsäuremethylester*, $(\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{C}(\text{COCH}_3) \cdot \text{COOCH}_3$, farblose Prismen, F. 119°, Kp_{15} 235°, reagiert nicht mit Phenylhydrazin, spaltet sich unter dem Einfluß von alkoh. Kalilauge in Essigsäure u. *Ditolyllessigsäure*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 847—49. [29/3.*]) DÜSTERBEHN.

S. Nametkin, *Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Grenskohlenwasserstoffe*. 3. Mitteilung (vgl. S. 748). Die frühere Voraussetzung, daß die Einw. von HNO_3 auf KW-stoffe entsprechend folgendem Schema verläuft:



konnte Vf. durch neue Verss. bestätigen, indem er nachwies, daß ein Teil der Isonitroverb. unter Abspaltung von N_2O zerfällt, u. der Rest sich über Aldehyd oder Keton zu einer S. oxydiert: $2\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{O}(\text{OH}) = 2\text{R} \cdot \text{COH} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2$ oder $2\text{R}_2\text{CN} : \text{O}(\text{OH}) = 2\text{R}_2\text{CO} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. Die Menge des ausgeschiedenen N_2O entspricht der Menge S., z. B. N_2O und Adipinsäure im Falle der Nitrierung von Hexamethylen. Neben dieser S. konnten noch Glutar- und Bernsteinsäure nachgewiesen werden, die wohl auf B. isomerer Dinitroverb. zurückzuführen sind. — Eine Nitrierung von Keto-hexamethylen zeigte ähnliche Erscheinungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 145—57. 18/3. [1/1.]; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1372 bis 1377. 24/4. Moskau. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

A. Gandurin, *Über die Struktur des Guajols*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 288—98. 18/3. — C. 1909. I. 291.) FRÖHLICH.

A. Gandurin, *Über die Struktur des Guajols (Berichtigung)*. Die vom Vf. (S. 291) zitierte Äußerung SEMMLERS über die *Konstitution des Guajols* lautet im Original weit weniger bestimmt, als sie Vf. in seiner Abhandlung wiedergegeben hat; SEMMLER erwähnt nur, daß Verhalten und Eigenschaften der Verb. mehr für einen sekundären als für einen tertiären Alkohol sprechen, daß aber die bisher vorliegenden dürrigen Angaben keinen tieferen Einblick in die Konstitution des Guajols zulassen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1423. 24/4. [12/2.] Moskau. Chem. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

A. Shukow und F. Kassatkin, *Über Verbindungen von Ketonen und Aldehyden mit Säuren*. Beim Eintragen von 1 Mol. Campher in 1 Mol. wasserfreie HNO_3 unter Kühlung entsteht eine farblose, dickfl. M., *Verb.* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{HNO}_3$, die beim Abkühlen zu langen Nadeln erstarrt; F. 24°; ll. in A, Ä., Bzn., Aceton und anderen; an der Luft zerfließlich. Aus Lsgg. von HNO_3 und Campher in PAe. in verschiedenen Verhältnissen konnte eine zweite *Verb.*, $(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})_2 \cdot \text{HNO}_3$, F. 2,2°, erhalten werden, die schon a priori festgestellt wurde aus der Schmelzpunktkurve eines Gemisches von Campher und HNO_3 . — Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen Campher und Phosphorsäure entsteht die *Verb.* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, eine klare Fl., die zu großen Krystallen erstarrt, F. 29°. — Beim Einleiten von gasförmiger HJ in eine Lsg. von Campher in PAe. fällt die schwerlösliche *Verb.* $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O} \cdot \text{HJ}$ aus; rotbraune Krystalle, F. 29—30°. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 6. 936; C. 73. 583.) — Beim Einleiten von gasförmiger HCl in gepulverten Campher entsteht eine farblose, bewegliche Fl., *Verb.* von Campher und Salzsäure; F. 4,2°, an der Luft zersetzlich. — Analog entsteht mit N_2O_3 eine fl. *Verb.*, die auch bei —35°

nicht erstarrt. — Aus Benzophenon und HNO_3 entsteht eine leicht erstarrende Fl., die aus Ä. umkrystallisiert werden kann; *Verb.* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HNO}_3$, F. 39° (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 1298; C. 98. I. 202). — Benzaldehyd mischt sich mit HNO_3 in allen Verhältnissen zu einer klaren Fl., die beim Abkühlen schwer zu reinigende Krystalle gibt. Aus einer Schmelzpunktskurve ergibt sich, daß eine *Verb.* $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{COH} \cdot \text{HNO}_3$, F. $5,4^\circ$, existiert. — Mit *Önanthol* und *Methylnonylketon* wurden gleichfalls krystallinische *Verbb.* erhalten. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 157—66. 18/3. [Januar.] St. Petersburg. Chem. Lab. der Fabriken A. M. SHUKOV.)

FRÖHLICH.

Marcel Guerbet, *Einwirkung von Ätskali auf Borneol, Campher und Isoborneol; racemische Campholsäure.* (Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 321—24. 1/4. — C. 1909. I. 1562.)

DÜSTERBEHN.

S. A. Shorter, *Über Oberflächenabscheidung aus Lösungen von Saponin, Pepton und Albumin.* Die Konzentration der Oberflächenschicht von Lsgg. ist stets von der Konzentration innerhalb der Lsg. verschieden. In manchen Lsgg. tritt sogar eine Abscheidung der festen Phase an der Oberfläche ein, die durch die gewöhnliche Oberflächentheorie nicht erklärt werden kann. Zur Aufklärung dieser Frage wurden die Elastizität von Oberflächen von *Saponin*lsgg. nach einer früher beschriebenen Methode bestimmt (Philos. Magazine [6] 11. 317; C. 1906. I. 851). Es ergaben sich auffälliger Weise für verschieden konz. Lsgg. Werte, die alle ganzzahlige Vielfache einer Konstanten sind. Daraus folgt, daß die Anzahl der Molekeln in der Oberfläche ganzzahlige Vielfache einer Minimalzahl von Molekeln ist. Das gleiche Ergebnis wurde für *Pepton*- und *Albumin*lsgg. gefunden. Es erscheint nicht möglich, die Ausscheidung fester Stoffe mit Hilfe der alten „capillarosmotischen“ Theorie der Konzentrationsänderung in der Oberfläche zu erklären. Möglicherweise tritt eine chemische Veränderung des gelösten Stoffes an der Oberfläche ein. (Philos. Magazine [6] 17. 560—72. April 1909. [21/12. 1908.] The Univ. Leeds.)

SACKUR.

W. Plotnikow, *Über die Verbindungen von Dimethylpyron mit Tribromessigsäure.* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1154—58. 24/4. — C. 1908. I. 2042; 1909. I. 492.)

FRÖHLICH.

Frederick George Trobridge, *Die im Teer aus Otto-Hilgenstock-Koksöfen enthaltenen Basen.* Zur Abscheidung der Basen wurde der Teer mit 10%ig. H_2SO_4 gewaschen, die h. Fl. zur Entfernung nichtbasischer Körper mit Wasserdampf behandelt, dann mit NaOH stark alkal. gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand, eine dicke, teerige M., enthält noch nichtflüchtige Basen, zum Teil l. in Ä. etc. mit starker Fluorescenz. Die entsprechenden salzsauren Salze sind unl. in Ä. , ll. in W. mit tieferer Farbe; mit PtCl_4 , HgCl_2 , SnCl_4 , ZnCl_2 und Pikrinsäure entstehen mikrokrySTALLINISCHE, beim Erwärmen ölig werdende Ndd. — Von dem Wasserdampfdestillat gehen nur 24% unter 170° über, während die Basen aus Gasteer zu 70% unterhalb 140° destillieren. Aus dem durch die Diazork. von Anilin befreiten Basengemisch wurden bis jetzt Pyridin, 2-Methylpyridin, 4-Methylpyridin und 2,4-Dimethylpyridin isoliert.

Die Platin- und Goldchloriddoppelsalze der Basen wurden sorgfältig untersucht, da die Literaturangaben, besonders über die FF., auseinandergehen. Stellt man *Pyridinplatinchlorid*, $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N} \cdot \text{HCl})_2 \cdot \text{PtCl}_4$, durch Eingießen einer PtCl_4 -Lsg. in eine angesäuerte Lsg. des Hydrochlorids und Eindampfen dar, so schm. die wl. roten Krystalle bei 241 — 242° , während man aus Lsgg. der Komponenten in absol. A. beim Eindunsten ohne Erhitzen goldene Blättchen vom F. 228° erhält. Ähnlich verhalten sich, mit Ausnahme von γ -Picolin, die Chloroplatinate der Homologen;

die durch Eindunsten der alkoh. Lsgg. erhaltenen Verbb. sind heller gefärbt und schm. tiefer als die in wss. Lsg. dargestellten und erhitzten Körper. Beide Modifikationen sind durch Umkrystallisieren ineinander überführbar. Anscheinend handelt es sich um Dimorphismus, bei dem die beiden Modifikationen demselben Krystallsystem angehören. Dieselbe Erscheinung zeigt sich beim Goldchloriddoppelsalz des Pyridins, weniger deutlich bei den Goldchloridsalzen der anderen Basen.

(C₅H₅N·HCl)·AuCl₃, aus A. goldgelbe Krystalle, F. 323°, zers. sich bei 324°, wl. in k., ll. in h. A.; aus W. feine, heller (citronengelb) gefärbte Krystalle, F. 329°, zers. sich bei etwas höherer Temp., wl. in k., ll. in h. W. Pyridinpicrat, kanariengelbe Nadeln, F. 163°, ll. in W. und A. — *Pyridin*: D.¹⁴ 0,9893, n_D¹⁴ = 1,5154, spez. Brechung 0,3038, Mol.-Refr. 24,0. — *2-Methylpyridin* (*α-Picolin*), aus der Fraktion 125—135°, farblos, ll. in W.; D.¹⁴ 0,9530, n_D¹⁴ = 1,4966, spez. Brechung 0,3070, Mol.-Refr. 28,55. (C₆H₇N·HCl)·2HgCl₂, Blättchen oder Prismen, F. 151°. (C₆H₇N·HCl)₂·PtCl₄, aus A. wl. gelbe Blättchen, F. 178° unter Zers., aus h. W. ll. orangerote Prismen, F. 194° unter Zers. (C₆H₇N·HCl)·AuCl₃, gelbe, sl. Krystalle aus W. oder A., F. 175°. Pikrat, blaßcitronengelbe Nadelchen, F. 161°, ll. in W. und A. — *4-Methylpyridin* (*γ-Picolin*), aus der Fraktion 145—150°, hat D.^{12,5} 0,9603, n_D^{12,5} = 1,5065, spez. Brechung 0,3097, Mol.-Refr. 28,80; farbloses Öl, l. in W., riecht dem Pyridin ähnlich, aber weniger intensiv. HgCl₂-Salz, feine Nadeln, F. 121°. (C₆H₇N·HCl)₂·PtCl₄, rhombische, goldglänzende Blättchen (aus A.) oder rote Krystalle (aus h. W.), F. 208°, wl. in A. Aurichlorat, ll. gelbe Nadeln, F. 203° (aus A.) und 205° (aus W.). — *2,4-Dimethylpyridin* (*α,γ-Lutidin*), aus der Fraktion 155—160°. Farblose, ziemlich angenehm riechende Fl., in k. W. mehr l. als in h.; D.¹⁴ 0,9378, n_D¹⁴ = 1,5033, spez. Brechung 0,3154, Mol.-Refr. 33,75. (C₇H₉N·HCl)·2HgCl₂, weiße, haarförmige Nadeln. (C₇H₉N·HCl)₂·PtCl₄, monoklin, aus A. kleine Prismen, F. 209° unter Zers., aus W. orangerote Krystalle, F. 216° unter Zers. (C₇H₉N·HCl)·AuCl₃, F. 77°, aus A. oder W., ll. in A., zll. in W. Pikrat, blaßgelbe Krystalle, F. 178°, ll. in W. oder A. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 230—32. 15/3. [11/2.*])

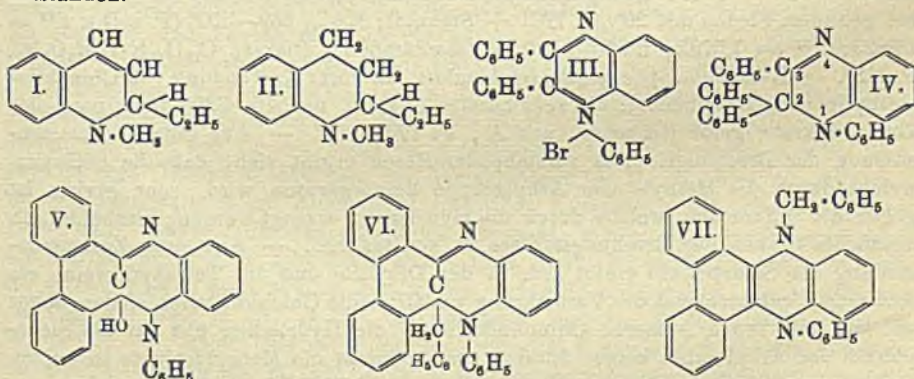
HÖHN.

H. Limbosch, *Studium der kritischen Lösungserscheinungen und der Sättigungskurven des Systems Wasser-Pyridin-Natriumcarbonat*. Es wurde die Aussalzung wss. Pyridinlsgg. durch Na₂CO₃ in der Weise untersucht, daß man abgewogene Mengen H₂O, Na₂CO₃ und Pyridin in Glasröhren von 7—8 cm Länge einbrachte, eine Stahlnadel einführte, die mit Hilfe eines Magneten in Bewegung gesetzt wurde u. zum Durchschütteln des Gemisches diente, die Röhren zuschmolz u. die Sättigungstemp. beobachtete, wobei man von der homogenen Mischung ausging und die B. von Schichten abwartete. Ferner wurde stets die Ausdehnung der kritischen Opalescenz, das Volumen der Schichten bei verschiedenen Temp. und die Form des Meniscus beobachtet. Die tabellarisch zusammengestellten u. durch Kurven veranschaulichten Resultate stehen durchaus im Einklang mit der von TIMMERMANS (S. 1300) über die Aussalzung aufgestellten Hypothese. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 179—200. April.)

HENLE.

Martin Freund und Ludwig Richard, *Über die Einwirkung von Grignardschen Lösungen auf Halogenammoniumverbindungen*. In vorliegender Arbeit erbringen Vff. weitere Beweise für die Richtigkeit des früher von FREUND (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4666; C. 1905. I. 382) aufgestellten Satzes, das diejenigen Halogenammoniumverbb., die bei der Einw. von Alkalien in Pseudobasen übergehen, leicht mit GRIGNARDSchen Lsgg. reagieren unter B. von Verbb., die an Stelle der OH-Gruppe einen KW-stoffrest enthalten. — Zunächst konnten Vff. feststellen, daß bei der Einw. von magnesiummetallorganischen Verbb. auf Chinoliniumsalze das eintretende

KW-stoffmol. sich stets an das dem N benachbarte (α) Kohlenstoffatom begibt. Dadurch ist eine allgemeine Methode zur Darst. α -substituierter *N*-1,2-Dihydrochinoline (vgl. I.) gegeben, die durch Reduktion in die entsprechenden Tetrahydrochinoline (vgl. II.) verwandelt werden können; die Rk. geht auch dann von statten, wenn das am α -Kohlenstoffatom befindliche H-Atom durch ein Radikal, wie beim Chinaldin, substituiert ist. — In analoger Weise konnten bereits früher (bisher nicht publiziert) FREUND und E. Speyer aus dem früher von KEHRMANN erhaltenen Azoniumbromid III. durch Einwirkung von GRIGNARDScher Lösung die Äthylverbindung IV. darstellen. — Weiter haben Verfasser das Verhalten von *Flavindulin* gegen magnesiummetallorganische Verbindungen geprüft. Nach HANTZSCH und GARFUNKEL (LIEBIGS Ann. 292. 269; C. 96. II. 919, vgl. auch SACHS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31. 3073; 38. 1742; C. 99. I. 267; 1905. I. 1656) liefert dasselbe eine Pseudobase, die sich in der Weise bilden soll, daß das Ammoniumhydroxyl zunächst an den Azinstickstoff tritt u. von da in den Benzolkern in p-Stellung weiterwandert. Aus vorliegenden Unterss. scheint aber hervorzugehen, daß der Pseudobase eher die Formel V. zuzuschreiben ist. Bei der Einw. von Benzylmagnesiumbromid auf *Flavindulin* nämlich entsteht zunächst ein gelber Körper, der schwach basisch ist u. rotgefärbte Salze liefert, sich aber beim Erhitzen in eine weiße, isomere Verb. umlagert, die der Salzbildung nicht mehr fähig ist. Vf. schreiben diesen beiden Verb. deshalb die Formeln VI. u. VII. zu, womit sie zu den beiden möglichen Dihydrophenazinen (vgl. HINSBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 2800; C. 1905. II. 1265) in Analogie treten würden. Beide Isomeren wurden jedoch nur in der Benzylreihe erhalten; mit Methyl- u. Äthylhalogenmagnesium wurden nur die der Formel VI. entsprechenden Verb., — Phenylmagnesiumbromid nur die der Formel VII. entsprechenden Körper erhalten. — Schließlich wurden auch beim Brillantgrün die von FREUND u. BECK (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 4679; C. 1905. I. 384) bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Krystallviolett erhaltenen Resultate bestätigt, indem hier das Tetraäthyl-diaminotriphenylbenzylmethan und mit Äthyl- und Propylmagnesiumjodid die entsprechenden Basen entstanden.



Experimenteller Teil. I. Einw. von GRIGNARDSchen Lsgg. auf Chinoliniumverb. *N*-Methyl- α -äthyl-dihydrochinolin (1-Methyl-2-äthyl-1,2-dihydrochinolin), $C_{12}H_{15}N$ (I.), B. aus Chinolinjodmethylat beim Eintragen in viel überschüssige GRIGNARDSche Lsg. von Äthylbromid + Mg in absol. Ä.; Kp.₇₆₇ 265° (F. i. D.); Kp.₂₁ 141–142°; $n^{19} = 1,5888$; die ölige Base bräunt sich an der Luft; l. in SS. meist mit roter Farbe; $(C_{12}H_{15}N)_2 \cdot H_2PtCl_6$, kristallisiert, F. 176°, zers. sich leicht beim Umkristallisieren. — Bei der Reduktion der Base durch Erhitzen zum schwachen Sieden, einige Stunden lang, in 20%ig. HCl + Stanniol verschwindet

die rote Färbung der Lsg. unter B. von *N-Methyl- α -äthyltetrahydrochinolin*, $C_{12}H_{17}N$ (II); Kp.₇₆₁ 265—267° (F. i. D.); $n^{18} = 1,5602$; mit Wasserdämpfen flüchtig; $C_{12}H_{17}N \cdot HCl$, feine, schneeweiße Nadelchen und Büschel, durch Einleiten von gasförmiger HCl in eine wasserfreie, äth. Lsg. der Base, F. 207°; l. in Spuren W. u. sehr wenig A.; wird bei 80° getrocknet, da es durch höhere Temp. gebräunt und zers. wird. — $C_{12}H_{17}N \cdot HJ$, weiße Kryställchen von würfeligem Habitus, aus wenig h. absol. A. + wasserfreiem Ä., sintert bei 186°, schm. bei 193°; wird am Licht schnell gelb. — Das HBr-Salz bildet weiße Säulen, die langsam rosa werden, F. 196°. — *N- α -Dimethyldihydrochinolin*, B. analog der Vorschrift von FREUND (l. c.), nur unter Anwendung eines Überschusses von GRIGNARDScher Lsg.; Kp. 255 bis 260° (F. i. D.), $n^{19} = 1,5883$; l. gelbrot in SS.; Platinsalz, $(C_{11}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$, mkr., braune Nadelchen, F. 178°; zers. sich leicht beim Lösen in h. A. — *N- α -Dimethyltetrahydrochinolin*, $C_{11}H_{15}N$, B. bei der Reduktion der Dihydroverb. in 20%ig. HCl + Stanniol; flüchtig mit Wasserdämpfen; klares, gelbes Öl, Kp.₇₄₆ 245—248° bei langem Thermometer, Kp.₇₅₆ 253° (F. i. D.), $n^{19} = 1,5678$; ist identisch mit dem von DOEBNER und MILLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2467 [1883]) beschriebenen Methyltetrahydrochinaldin. — *Jodmethylat*, weiße Nadeln, aus h. A., F. 205°. — Pikrat, $C_{11}H_{15}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 150°; bei einer längere Zeit aufbewahrten Präparat gelang es nicht mehr, das Pikrat zu erhalten. — *Chinaldinjodmethylat*, B. auf dem Wasserbade, aus h. A., F. 192—193°, gibt mit der GRIGNARDSchen Lsg. (s. o.) das *N-Methyl- α -äthylidihydrochinaldin*, $C_{12}H_{17}N$; Kp.₇₆₈ 279—284° (F. i. D.), $n^{18} = 1,5821$, l. in HCl mit roter Farbe, wie alle diese Basen. — *Jodmethylat*, $C_{12}H_{17}N \cdot CH_3J$, gelbgraue Nadelchen, F. 260—261°. — *N-Methyl- α -äthyltetrahydrochinaldin*, $C_{13}H_{19}N$, B. bei der Reduktion der Dihydrobase, Kp.₇₆₈ 278—284°. $C_{13}H_{19}N \cdot HCl$, aus der wasserfreien, äth. Lsg. + gasförmiger HCl, weiße Nadelchen, F. 208° (bei 80° getrocknet); $n^{26} = 1,5565$; sl. in A. und W. Pikrat, $C_{13}H_{19}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, gelbe Schuppen, F. 138°. — *N- α -Dimethyldihydrochinaldin*, $C_{12}H_{15}N$, B. aus Chinaldinjodmethylat u. einer GRIGNARDSchen Lsg. aus Jodmethyl und Mg in absol. Ä.; gelbes Öl, Kp.₇₅₀ 273—275°, $n^{19} 1,5918$; $n^{27} 1,5879$; Pikrat: gelbe Blättchen, F. 138°. — *N- α -Dimethyltetrahydrochinaldin*, $C_{12}H_{17}N$, B. aus der Dihydrobase bei gelindem Sieden mit 20%ig. HCl + Stanniol; Kp.₇₄₆ 269—270° (F. i. D.); $n^{19} = 1,5823$; $n^{27} = 1,5783$; flüchtig mit Wasserdämpfen; Pikrat, $C_{12}H_{17}N \cdot C_6H_5O_7N_3$, F. 178°. — *N-Methyl- α -phenyldihydrochinaldin*, B. unter Anwendung von Chinaldinmethyljodid u. Brombenzol; die sehr harzige Base sd. bei 310—330° unter partieller Zers.; Pikrat: gelbe Blättchen, aus A., F. 170—172°. — Aus einer Zusammenstellung der Brechungsindices vorstehender Basen ergibt sich, daß die Differenz, welche durch die Methyl- oder Äthylgruppe hervorgerufen wird, sehr gering ist gegen die Differenzen, welche durch die Hydrierung erzeugt werden; hierbei ist ein deutliches Sinken der Brechungsindices zu konstatieren. — Aus einer Zusammenstellung der Siedepunkte ergibt sich in der Dihydro- und der Tetrahydroreihe ein Aufsteigen entsprechend der Vermehrung um CH_2 ; die Chinaldinbasen sieden höher wie die mit ihnen isomeren Chinolinderivate; die Hydrierung übt auf die Siedepunkte der Äthylverb. keinen Einfluß aus, während die Methyl-derivate in beiden Reihen durch Aufnahme von 2 H-Atomen um 4—5° im Kp. gedrückt werden.

II. Einw. von GRIGNARDSchen Lsgg. auf Azoniumverb. *2-Äthyl-1,2,3-triphenyl-1,2-dihydrochinoxalin*, $C_{25}H_{21}N_2$ (IV.), B. aus 1 Mol. des Bromhydrats III. beim Eintragen in 2 Mol. einer äth. Äthylmagnesiumjodidlsg.; gelbe, rhombische Tafeln, aus der fluoreszierenden, äth. Lsg., F. 198—199°; wl. in A., gibt mit konz. HCl ein rotes, leicht dissoziierendes Chlorhydrat. — *N-Phenyl- α -äthylidihydrophenanthrophenazin*, $C_{25}H_{21}N_2$ (analog Formel VI.), B. beim Eintragen von 1 Mol. staubtrocknem Flavinulinbromid in ca. 5 Mol. Äthylmagnesiumbromidlsg.; gelbe durchscheinende, kantige Stäbchen, aus absol. A. oder Lg., F. 172°. Chlorhydrat, rote

Krystalle, F. 196°; dissoziiert beim Erwärmen mit W. oder A. unter Rückbildung der Base. Bromhydrat: rot, F. 190°. — Bei der Reduktion der gelben Äthylverb. durch Eintragen von Na in seine alkoh. Lsg. oder mit Sn u. HCl. tritt Entfärbung ein; das Reduktionsprod., das nicht krystallisiert erhalten werden konnte, wird beim Erwärmen mit wenig FeCl₃ wieder intensiv braunrot. — *N*-Phenyl- α -methyl-dihydrophenanthrophenazin, C₂₇H₂₀N₂ (analog Formel VI.), B. ebenso unter Anwendung einer Methylmagnesiumjodidlsg.; das in W. gegossene, nach Zusatz von etwas Essigsäure ausgeätherte Reaktionsprod. Geht beim Kochen mit A. zum größten Teil in Lsg.; ungel. blieb ein Körper, der sich aus Aceton, Chlf. u. Eg. krystallisieren ließ, aber nicht mit konstantem F. (205—230°) erhalten werden konnte. Aus der alkoh. Lsg. schied sich die genannte Methylbase aus, gelbe, vierseitige Blättchen, F. 176°; etwas weniger in A. l. als die analoge Äthylverb., der sie sonst sehr ähnlich ist; mit HCl u. HBr gibt es rote, krystallisierte Salze, die beim Erwärmen mit W. oder A. dissoziiert werden. Mit Jodmethyl vereinigt es sich nicht. — *N,N'*-Diphenyl-dihydrophenanthrophenazin, C₃₃H₂₄N₂ (analog Formel VII.), B. aus Flavindulinbromid und einer Lsg. von Brombenzol + Mg in absol. Ä. auf dem Wasserbade; als Nebenprod. bildet sich Diphenyl, das mit A. entfernt wird; fast farblose, durchscheinende Stäbchen, etwa quadratische Prismen mit schrägen Endflächen, aus Chlf. (darin ll.) + A., F. 243°; wird durch HCl nicht verändert, hat keine basischen Eigenschaften. — Bei der Einw. von Benzylmagnesiumchlorid auf Flavindulinbromid auf dem Wasserbade entsteht ein Gemisch von gelbem *N*-Phenyl- α -benzyl-dihydrophenanthrophenazin, C₃₅H₂₄N₂ (VI.), und reinem *N*-Phenyl-*N'*-benzyl-dihydrophenanthrophenazin (VII.); das gelbe Prod. ist in Nitrobenzol leichter l. als das weiße; zur Trennung wird das Gemisch zunächst durch Lösen im Chlf. und Ausspritzen mit A. gereinigt und dann mit A., dem etwas alkoh. HCl zugesetzt ist, verrieben; dabei bleiben die weißen Krystalle ungel., während die gelben als Chlorhydrat in Lsg. gehen; das Ungelöste wird nochmals mit alkoh. HCl behandelt und liefert dann, aus Chlf. + A., weiße Krystalle, F. 185°. Aus dem roten, salzsauren Filtrat scheidet sich auf Zusatz von Ammoniak der gelbe Körper amorph aus; der aus Chlf. + A. gelbe Krystalle, F. 175—179°, liefert. Die weiße Modifikation ist die Stabilere und konnte nicht in die gelbe übergeführt werden, während umgekehrt diese bei 4-stdg. Erhitzen auf 120—130° in die weiße überging.

III. Einw. von GRIGNARDSchen Lsgg. auf Brillantgrün. *Tetraäthyl-diaminotriphenylbenzylmethan*, C₂₄H₄₀N₂ = [(C₂H₅)₂N · C₆H₄]₃C(C₆H₅)CH₂ · C₆H₅, B. durch Eintragen von reinem, staubfein gemahlenem, bei 80° getrocknetem Brillantgrün in eine GRIGNARDSche Lsg. von Benzylechlorid + Mg in absol. Ä.; Zers. mit W. und Übersättigen mit Ammoniak; grünweiße Krystalle, aus h. absol. Ä., deren Farbe beim Umkrystallisieren allmählich abnimmt; mit wachsender Reinheit wird der Körper wl. in A. u. gibt dann, aus h. Chlf. (darin ll.) weiße Krystalle, F. 151°, die beim Auflösen stets wieder eine leichte, grüne Färbung geben. Jodhydrat: aus der Lsg. der Base in HCl + KJ, absolut weiß, aus A., F. 260°. Sulfat: sl. in W. und A. — Beim längeren Digerieren mit CH₃J am Rückflußkühler bildet es ein weißes *Jodmethylat*, F. 148°, ll. in A. — *Tetraäthyl-diaminotriphenyläthylmethan*, C₂₉H₃₈N₂ = [(C₂H₅)₂N · C₆H₄]₃C(C₆H₅)C₂H₅; bei der analogen Rk. mit einer Äthylmagnesiumbromidlsg. wurde ein brauner Sirup erhalten, aus dem verd. H₂SO₄ das saure Sulfat, C₂₉H₃₈N₂ · 2H₂SO₄, in weißen Kryställchen ausschied; ganz rein wurde es erhalten durch Eintropfen der sehr konz., wss. Lsg. in reines Aceton, F. 205°; durch Ammoniak oder Soda liefert es die Base als zähe, halbfeste M.; beim Kochen mit A. gibt es eine grüne Lsg., die noch intensiver ist, wenn man die abgeschiedene Base in Eg. löst und mit wenig PbO₂ erhitzt. Die Vermutung, daß das Sulfat nicht einheitlich sei und vielleicht Sulfat der Leukobase des Brillantgrüns beigemischt enthalte, wird deshalb sehr unwahrscheinlich, weil einerseits das Sulfat einen

sehr scharfen F. hat, andererseits beim Verreiben der freien Leukobase des Brillantgrüns mit H_2SO_4 eine Abscheidung eines Salzes nicht eintrat. Es scheint demnach, daß die Äthylgruppe unter Rückbildung von Brillantgrünbase abspaltbar ist. Durch W. wird das Sulfat dissoziiert. Jodhydrat der Base, aus der Lsg. derselben in S. + KJ, weiße Krystalle, nach dem Waschen mit Aceton, F. 220—223°, l. in W. u. A. mit grüner Farbe. — Auch mit Methylmagnesiumjodid reagierte Brillantgrün, ohne daß aber eine krystallisierte Base, bezw. Salze erhalten werden konnten. — *Tetraäthyldiaminotriphenylpropylmethan*, $C_{80}H_{40}N_2 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_3C(C_6H_5)C_3H_7$, B. in analoger Weise unter Anwendung einer Propylmagnesiumjodidlsg.; saures Sulfat, $C_{30}H_{40}N_2 \cdot 2H_2SO_4$, mittels Acetons gereinigt, F. 230°; die durch Ammoniak oder Soda daraus abgeschiedene Base ist wieder eine halb feste M. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1101—21. 24/4. [6/3.] Frankfurt a. M. Chem. Inst. des Physikal. Vereins u. der Akad.)

BUSCH.

Thomas B. Osborne und D. Breese Jones, *Die Hydrolyse des Hühnereivittellins*. Zur Darst. des *Vitellins* wurde das Eigelb durch ein Koliertuch gepreßt, mit gleichen Teilen einer gesättigten Kochsalzlg. vermischt und die Mischung mit Ä. versetzt, der A. in geringen Mengen enthielt. Die wss. Lsg. wurde filtriert, u. die klare Lsg. dialysiert, bis das Globulin ausfiel. Durch Lösen in 10% ig. NaCl-Lsg. und weiteres Dialysieren wurde das Vitellin gereinigt. Durch Digestion mit gleichen Teilen Ä. und absol. A. wurde das W. entfernt. Das Prod. stellte, über H_2SO_4 getrocknet, ein farbloses Pulver dar. Bei der Totalhydrolyse wurden nachstehende Zahlen erhalten:

Glykokoll	0,00%	Tyrosin	3,37%
Alanin	0,75 „	Cystin	nicht bestimmt
Valin	1,87 „	Histidin	1,90%
Leucin	9,87 „	Arginin	7,46 „
Prolin	4,18 „	Lysin	4,81 „
Phenylalanin	2,54 „	Ammoniak	1,25 „
Asparaginsäure	2,13 „	Tryptophan	vorhanden
Glutaminsäure	12,95 „	Phosphor	0,94%
Serin	?		
		Total:	54,02%

Im Gegensatz zu den Unterss. von ABDERHALDEN und HUNTER (Ztschr. f. physiol. Ch. 48. 505; C. 1906. II. 1273) fanden Vff. kein Glykokoll. Die Differenz in den Asparaginsäurewerten erklären Vff. durch die unzureichende Asparaginsäurebestimmungsmethode. (Amer. Journ. Physiol. 24. 153—60. 1/4. Lab. d. Connecticut Agricultural Experiment Station.)

BRAHM.

Physiologische Chemie.

Adrian J. Brown, *Die selektive Permeabilität der Samenhüllen von *Hordeum vulgare**. An Gerstenkörnern studierte Vf. die selektiven Eigenschaften der semipermeablen Hüllen für verschiedene SS. und Salzlsgg. Vf. läßt die Frage offen, ob Verschiedenheiten in der Oberflächenspannung der diffusibeln und nichtdiffusibeln Körper mit dem verschiedenen Verhalten derselben gegenüber der semipermeablen Hüllen zusammenhängt. Vielleicht dürfte das verschiedenartige Verhalten, mit dem die Moleküle der beiden Klassen von gelösten Stoffen sich im W. verteilen, mit den selektiven Eigenschaften der Samenhüllen zusammenhängen. Denn II. Substanzen treten in Verb. mit viel W. durch die Membran. A. ist in reinem Zustande

indiffusibel, während er in verd. Zustände die Hüllen passiert. (Proc. Royal. Soc. London Serie B. 81. 82—93. 5/4. [28/1.] Birmingham. Univ.) BRAHM.

Henry E. Armstrong, *Der Ursprung der osmotischen Vorgänge. II. Differenzierende Scheidewände.* Unter Zugrundelegung seiner früheren Anschauungen (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 78. 264; 79. 564; C. 1907. I. 3; II. 1471) besonders seiner *Hydrionentheorie* (S. 1071) bespricht Vf. den selektiven Prozeß u. die BROWN-schen Verss. (vgl. vorstehendes Ref.). Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 81. 94—96. 5/4. [23/1.]) BRAHM.

Hugh C. Ross, *Die Bestimmung eines Koeffizienten, mit Hilfe dessen das Verhältnis der Diffusion von Farben und anderen Substanzen in lebenden Zellen gemessen werden kann, wodurch Bakterien und andere Zellen differenziert werden können.* Die Best. des Diffusionskoeffizienten geschieht dadurch, daß man lebende Zellen auf eine farbstoffhaltige Gelatineschicht bringt. Verschiedene Faktoren nun, die möglichenfalls der Gelatine anhaften, beschleunigen oder verlangsamen die Diffusion des Farbstoffes in die Zelle. Der Diffusionskoeffizient ist die Summe der verschiedenen Faktoren, welche eine bestimmte Färbung der Zellen, die man der Farbstoffg. ausgesetzt hat, bedingen. Hitze, längere Einwirkungsdauer, Alkalien beschleunigen die Färbung, verlangsamen SS. und Neutralsalze. Das Verhältnis der Diffusion hängt aber auch von der Konzentration der Farbstoffg. ab. Auch die Diffusion anderer Substanzen scheint nicht allein von der Konzentration abhängig zu sein, sondern auch von dem Diffusionskoeffizient der betreffenden Zelle. Weitere Verss. werden in Aussicht gestellt. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 81. 97—108. 5/4. 1909. [9/12. 1908.] Liverpool. Royal Southern Hospital.) BRAHM.

Emil Abderhalden und Lotte Behrend, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Aufbau verschiedener Seidenarten. 2. Mitteilung. Die Monoaminosäuren aus Cantonseide.* 480 g der Seide gaben 100 g Seidenleim. In 100 g der degommierten Seide wurde das Tyrosin nach Hydrolyse mit 25%ig. H₂SO₄ bestimmt. Die Best. der übrigen Aminosäuren erfolgte durch Hydrolyse von 300 g Seidenfibroin mit konz. HCl und Trennung der Aminosäureester nach der Estermethode. Auf 100 g aschefreies, getrocknetes Fibroin wurde gefunden: Glykokoll 37,5 g, Alanin 23,5 g, Serin 1,5 g, Leucin 1,5 g, Asparaginsäure 0,75 g, Phenylalanin 1,6 g, Tyrosin 9,8 g, Prolin 1,0 g. Glutaminsäure = 0. Es ergibt sich eine auffallende Übereinstimmung mit den von FISCHER und SKITA (Ztschr. f. physiol. Ch. 33. 177; C. 1901. II. 694) für das Seidenfibroin aus italienischer Seide gewonnenen Werten. Im Gespinnst der Prozessionsraupe (*Cnetocampa pityocampa*) ließ sich qualitativ Glykokoll, Alanin und Tyrosin nachweisen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 236—38. 13/4. [15/3.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und Hans Pringsheim, *Studien über die Spezifität der peptolytischen Fermente bei verschiedenen Pilzen. 1. Mitteilung.* Die verschiedenen Pilze enthalten verschiedenartige peptolytische Fermente. Die Preßsäfte aus *Allenheria Gayonii*, *Rhizopus tonkinensis* und *Aspergillus Wentii* spalteten *l-Leucyl-d-leucin*, Preßsaft aus *Mucor mucedo* griff dieses Dipeptid nicht an. Die Preßsäfte von *Aspergillus* und *Allenheria* vermögen auch racemische Polypeptide, *Glycyl-d,l-alanin*, *d,l-Alanylglycin*, *d,l-Leucylglycin*, *Diglycylglycin*, zu spalten. Die Spaltung erfolgt nicht asymmetrisch. *Glycyl-l-tyrosin* wird nicht merklich angegriffen. Es wurde ferner festgestellt, daß einige Pilze und Hefearten nicht bloß *d-Alanin*, sondern auch das in der Natur bis jetzt nicht nachgewiesene *l-Alanin* abbauen

können. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 249—55. 17/3. [13/4.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Henry Edgar Watt, *Die Alkaloide von Senecio latifolius*. Die in Südafrika wachsende, giftige Composite, *Senecio latifolius*, enthält zwei Alkaloide, Senecifolin und Senecifolidin, von denen die Pflanze vor der Blüte 1,2%, in der Reifezeit 0,49% enthält. Senecifolin zerfällt bei der alkal. Hydrolyse in eine Base, Senecifolinin u. Senecifolsäure. — Die grob zerkleinerte Pflanze wird durch Perkolation mit 95%ig. A. erschöpfend ausgezogen, die alkoh. Lsg. unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand mit 2%ig. HCl behandelt, die saure Lsg. filtriert, mit Ä. geschüttelt, ammoniakalisch gemacht und mit Chlf. ausgezogen; nun zieht man das Chlf. mit 2%ig. HCl aus, macht wieder ammoniakalisch und zieht mit Chlf. aus; die mit W. gewaschene Lsg. in Chlf. wird eingedampft, der Rückstand mit 1%ig. HNO₃ neutralisiert, die Lsg. filtriert und im Vakuum eingedunstet; aus der alkoh. Lsg. der Nitrate krystallisiert das Salz des Senecifolins, während das des Senecifolidins gel. bleibt.

Senecifolin, C₁₈H₂₇O₈N, aus dem Nitrat durch NH₃ frei gemacht und mittels Ä. isoliert, bildet rhombische Tafeln aus Chlf. und PAe., F. 194—195° (nach geringem Dunkelwerden bei 190°), l. in Chlf., Ä., A., unl. in PAe., W., [α]_D²⁰ = +28°8' (c = 3,85 in A.); enthält kein Methoxyl; die Lsg. des Nitrats wird durch Kaliumferricyanid in Ggw. von FeCl₃ grünlichblau gefärbt; enthält kein Phenolhydroxyl. Nitrat, rhombische Prismen aus A., F. 240°, ll. in W., swl. in k. A., unl. in Ä., Chlf., PAe., [α]_D²⁰ = -15°48' (c = 3,165 in W.). Chlorhydrat, Nadeln aus A. u. Ä., F. 260° (Zers.), ll. in A., W., unl. in Ä., Chlf., PAe., [α]_D²⁰ = -20° (c = 1,08 in W.). Jodhydrat, Tafeln aus A., F. 248° (Zers.), wl. in A., W. Chloraurat, C₁₈H₂₇O₈N·HAuCl₄, goldene Krystalle aus A. mit 1C₂H₆O, schm. bei 105°, getrocknet, bei 220° (Zers.). — Das Alkaloid ist beim 6stdg. Erhitzen des neutralen Sulfats in wss. Lsg. auf 125—130° beständig, wird aber beim Stehen in alkoh., alkal. Lsg. hydrolysiert; neutralisiert man die alkal. Lsg. nach 24 Stdn. mit HCl, so erhält man nach dem Verjagen des A. beim Ansäuern der wss. Lsg. des Rückstandes mit HCl und Ausziehen der sauren Lsg. mit Ä. *Senecifolsäure*, C₁₀H₁₆O₆, farblose, 6seitige rhombische Tafeln aus Ä., F. 198—199°, l. in Chlf., Ä., A. wl. in W., unl. in PAe., [α]_D²⁰ = +28°22' (c = 1,468 in A.). Ag₂·C₁₀H₁₆O₆, Nadeln aus h. W. — Die ausgeätherte, salzsaure Lsg. wird unter vermindertem Druck eingedampft, der Rückstand mit absol. A. ausgezogen; aus dieser Lsg. erhält man beim Einengen *Senecifolinchlorhydrat*, C₈H₁₁O₄N·HCl, farblose, rhombische Prismen aus A., F. 168°, ll. in W., A., unl. in Chlf., Ä., PAe., [α]_D²⁰ = -12°36' (c = 1,455 in W.); aus der alkal. gemachten Lsg. des Chlorhydrats in W. läßt sich die Base nicht durch Chlf. ausziehen. Das Nitrat ist äußerst zerfließlich. Chloraurat, C₈H₁₁O₄N·HAuCl₄, rhombische Prismen aus A. und PAe., F. 150°, ll. in A., W., unl. in PAe.

Senecifolidin, C₁₈H₂₅O₇N, farblose rhombische Tafeln aus A., F. 212° (nach dem Dunkelwerden bei 200°), l. in Chlf., Ä., A., unl. in PAe., [α]_D²⁰ = -13°56' (c = 2,87 in A.). Nitrat, C₁₈H₂₅O₇N·HNO₃, rhombische Prismen aus A. mit 1/2 C₂H₆O, F. 145°, sl. in W., A., unl. in Ä., Chlf., [α]_D²⁰ = -24°21' (c = 2,532 in W.). Das Chlorhydrat ist sehr zerfließlich. Chloraurat, C₁₈H₂₅O₇N·HAuCl₄, gelbe Krystalle aus A. (Journ. Chem. Soc. London 95. 466—77. März. Imperial Inst. Scientific and Technical Department.) FRANZ.

Emil Abderhalden und Slavu, *Vergleichende Untersuchung über den Gehalt der Serumweißkörper verschiedener Blutarten an Tyrosin, Glutaminsäure und an Glykokoll. 1. Mitteilung*. Das Serumglobulin und Serumalbumin von Gänseblut

wurden nach üblicher Methode im amorphen Zustand gewonnen, koaguliert, getrocknet und mit 25%ig. H_2SO_4 hydrolysiert. Im Hydrolysat des *Serumalbumins* waren enthalten: 1,95% Tyrosin, 8,1 g Glutaminsäure u. 0 g Glykokoll. Im *Serumglobulin* ließen sich nachweisen: 2,45% Tyrosin, 9,1% Glutaminsäure und 3,5 g Glykokoll. Für das Serumglobulin und -albumin aus Pferdeblut (ABDERHALDEN, Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 495; C. 1903. I. 1271) waren analoge Werte gefunden worden. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 247—48. 13/4. [17/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

Maurice Arthus, Die Serumanaphylaxie des Hundes. Bei Hunden, die in 7 aufeinanderfolgenden Tagen 8-mal je 10 ccm Pferdeserum eingespritzt erhielten, zeigte sich bei subcutaner Applikation keine Überempfindlichkeitserscheinungen. Intravenöse Injektion jedoch bewirkt in der Regel Erniedrigung des Blutdruckes u. Inkoagulabilität des Blutes. Dieselben anaphylaktischen Erscheinungen zeigen sich nach intravenöser Injektion von Peptonen. Vf. betrachtet die *Überempfindlichkeit* nach Peptoninjektion mit der Serumanaphylaxie als dieselbe Folgeerscheinung einer Vergiftung mit Eiweißsubstanzen. Die Vergiftungssymptome sind ihrem Charakter nach unabhängig von der Natur des injizierten Eiweiß. Diese hat nur auf die Intensität der Rk. einen bestimmten Einfluß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 999—1002. [13/4.*])

GUGGENHEIM.

Maurice Arthus, Die Serumanaphylaxie des Kaninchens. Wiederholte subcutane Injektion von Serum verursacht beim Kaninchen lokale oder allgemeine Überempfindlichkeitserscheinungen (Infiltrationen, Degenerationen, Gangränе). Intravenöse Injektion bewirkt Zirkulations- und Respirationstörungen. Dieselben Erscheinungen werden durch andere Eiweißkörper (Eiweißlsgg., entfettete Milch, Gelatine und Proteoselsg.) hervorgerufen. Die durch verschiedene Proteine hervorgerufene Anaphylaxie ist nicht spezifisch. Die Überempfindlichkeit verursachenden Substanzen sind Proteine, welche durch Hitze nicht zerstört werden. Die Stoffe, welche die Überempfindlichkeitserscheinungen an anaphylaktischen Tieren auslösen, sind auch Proteine, werden jedoch bei 85° zerstört. Die anaphylaktisierenden und die toxischen Substanzen sind demnach verschieden. *Glykokoll* vermag Anaphylaxie zu verursachen, wirkt aber nicht toxisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1002 bis 1004. [13/4.*])

GUGGENHEIM.

Ulrich Friedemann, Über die hämotoxischen Stoffe der Organe. Magen- und Darmschleimhaut enthalten in frischem Zustande in Ä. l. Hämoly sine, wahrscheinlich Verbb. der Ölsäure; die Milz enthält im frischen Zustande keine Hämoly sine, diese entstehen erst bei der Autolyse und sind größtenteils in Ä. l. Die Hämoly sine von Pankreas, Leber und Niere entstehen ebenfalls erst während der *Autolyse*, sind aber in Ä. unl. Die wirksame Substanz, wie die Serumambozeptoren, kann von den Blutkörperchen gebunden werden; die komplettierende Substanz geht quantitativ in A. u. Ä. über. Es scheint, als ob durch die Einw. des Pankreasextraktes auf Serum keine Neubildung des hämolytischen Stoffes stattfindet. Dieser ist offenbar bereits im Serum vorhanden und in seiner Wrkg. nur durch antagonistisch wirkende Substanzen verdeckt. Entfernt man diese durch verschiedene Lösungsmittel, oder zerstört man sie durch den Pankreasextrakt, so kommt die hämolytische Wrkg. zum Vorschein. Vf. nimmt an, daß auch die den Pankreasextrakt aktivierende Substanz des Serums zu den Seifen gehört.

Vf. suchte auf biologischem Wege Aufschluß über die chemische Konstitution der Lecithide. Die Verss. machen es sehr wahrscheinlich, daß die Lipolyse eine notwendige Vorbedingung der Lecithidbildung ist, da sich sonst die erwiesene

parallele Abnahme von lipolytischer und hämolytischer Kraft durch Kochen eines der verwendeten Gifte kaum erklären ließe. Hier liegt die erste Beobachtung vor, daß man ein Ferment kochen kann, ohne seine Wirksamkeit zu zerstören. — Die Lipase stellt einen notwendigen Faktor für die Lecithinbildung dar, dagegen ist es noch nicht festgestellt, ob daneben etwa noch ein toxinartiges „*Prolecithid*“ vorhanden ist, welches erst mit den Spaltprodukten des Lecithins das Hämolysin bildet.

Die Gründe, welche den Vf. veranlassen, die von ihm dargestellten Hämolysine als Lecithide anzusprechen, sind 1. die Möglichkeit ihrer synthetischen B. aus Pankreassaft und Lecithin; 2. die hämolytische Wrkg. in kleinsten Mengen ohne Inkubationszeit; 3. die Löslichkeit in verd. A. und Fällbarkeit durch \ddot{A} . und schließlich der Phosphorgehalt. An diese Verss. schließt Vf. einige chemische Betrachtungen mit Berücksichtigung der in der Literatur über die Lecithide vorliegenden Unterss. u. über die Bedeutung der Organhämolyse für die menschliche Pathologie. (Arch. für Hyg. 69. 105—90. Berlin. Hygien. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Lafayette B. Mendel und H. Gideon Wells, *Experimentelle Untersuchungen über die Physiologie der Mollusken*. Vierte Mitteilung. Im Anschluß an frühere Unterss. (Amer. Journ. Physiol. 13. 17; 14. 313; 17. 167; C. 1905. I. 828; II. 1367; 1907. I. 413) teilen Vf. Verss. über die in der Leber von *Sycotypus canaliculatus* vorkommenden Purine u. den Purinstoffwechsel dieser Muschel mit. Bei der Säurehydrolyse wurden dieselben Purine wie in denselben Organen der höheren Tiere gefunden, u. zwar *Adenin*, *Guanin*, *Hypoxanthin* u. *Xanthin*. Im Hinblick auf das Verhalten der Aminopurine scheint die Annahme berechtigt, daß in den Nucleoprotein-komplexen der Mollusken dieselben Purine vorhanden sind wie bei den Vertebraten. In der Leber wurde ferner die Anwesenheit von *Nuclease*, *Adenase* und *Guanase* bestätigt, dagegen konnten Xanthooxydase und ein uricolytisches Ferment nicht nachgewiesen werden. In den Geweben fand sich Harnsäure. (Amer. Journ. Physiol. 24. 170—77. 1/4. Yale Univ. SHEFFIELD Lab. of Physiol. Chem.) BRAHM.

Edward B. Meigs, *Hitzekoagulation in glatten Muskeln. Vergleichende Untersuchungen über die Wirkung von Wärme auf glatte und gestreifte Muskeln*. Auf Grund seiner Unterss. schließt Vf., daß die Annahme unrichtig ist, daß bei glatten Muskeln eine Beziehung zwischen der Koagulation und der Verkürzung bestehe. Denn bei 56° ist ein großer Teil des Muskeleiweißes koaguliert, obgleich sich der Muskel noch dehnt. Auch bei gestreiften Muskeln besteht diese Beziehung nicht. Vf. hält es nicht für ausgeschlossen, daß die beim Erhitzen der Muskeln entstehende Milchsäure einen Einfluß auf die Kürzung oder Verlängerung hat. (Amer. Journ. Physiol. 24. 1—13. 1/4. HARVARD Medical School. Physiol. Lab.) BRAHM.

Thomas B. Osborne und D. Breese Jones, *Die Hydrolyse der Muskeln der Jakobsmuschel. (Pecten Irradians.)* Die von den umgebenden Geweben befreiten Muskeln blieben über Nacht in toluolhaltigem W. stehen zum Quellen, wurden dann 15 Min. in sd. W. gebracht, durch ein Tuch gegossen und abgepreßt. Nach dem Auswaschen und nach starkem Abpressen wurden die Preßkuchen 48 Stdn. mit 95%ig. A. digeriert, abgepreßt und nochmals mit 95%ig. A. stehen gelassen, dann wurde der Rückstand mit absol. A. und schließlich mit \ddot{A} . extrahiert. Der Rückstand enthielt 0,66% Asche u. 17,05% N. Bei der Hydrolyse wurden nachstehende Werte erhalten:

Glykokoll	0,00%	Serin	
Alanin		Tyrosin	1,95%
Valin		Arginin	7,38 „
Leucin	8,78%	Histidin	2,02 „
Prolin	2,28 „	Lysin	5,77 „
Phenylalanin	4,90 „	Ammoniak	1,08 „
Asparaginsäure	3,47 „	Tryptophan	vorhanden
Glutaminsäure	14,88 „		
		Total:	52,51%.

Es ist überraschend, daß in den Muskeln kein Glykokoll bei der Hydrolyse aufgefunden wurde, obgleich in dem lebenden Muskel ziemlich viel freies Glykokoll vorhanden ist. (Amer. Journ. Physiol. 24. 161—69. 1/4. Lab. d. Connecticut Agricultural Experiment Station.)

BRAHM.

Edward B. Meigs, *Über die angeblichen Beziehungen zwischen der Eiweißkoagulation und der durch Hitze bedingten Verkürzung von tierischen Geweben.* Es gelang Vf. nachzuweisen, daß die bei 50° bedingte Verkürzung von gestreiften Muskeln unabhängig von einer Koagulation des Myogens ist. Die Verss. machen es wahrscheinlich, daß die durch Hitze bedingte Verkürzung der meisten tierischen Gewebe nicht durch eine Anreicherung von koagulierten Eiweißpartikelchen bewirkt wird. (Amer. Journ. Physiol. 24. 178—86. 1/4. HARVARD Medical School. Physiol. Lab.)

BRAHM.

Otto Krummacher, *Über die Quellungswärme des Muskelfleisches.* Die Unterss. des Vfs. über die Quellungswärme des Fleisches führten zu folgendem Resultat: Ausgewaschenes Fleisch mit 8,8% Wassergehalt hat eine Quellungswärme pro g Trockensubstanz 13,1 cal., unverändertes Fleisch mit 6,7% Wassergehalt eine solche von 8,3 cal. pro g Trockensubstanz. Stimmt der Wassergehalt nicht mit diesen überein, so ist der Calorienwert beider untersuchten Stoffe um 0,85 für je 1% Wasserzuwachs zu vermindern. Bezüglich der Methodik vgl. Original. (Ztschr. f. Biologie 52. 251—63. 3/4. München. Physiolog. Inst. der Tierärztl. Hochschule.)

RONA.

Cany, *Eintritt zerstäubter Flüssigkeiten in die Respirationswege.* Vf. schließt auf Grund eigener und fremder Unterss., daß fein zerstäubte Fll. stets in die Respirationswege eintreten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 795—97. [22/3.*])

GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, G. Caemmerer und L. Pincussohn, *Zur Kenntnis des Verlaufes der fermentativen Polypeptidspaltung. VII. Mitteilung.* (6. Mitteilung, ABDERHALDEN, BRAHM, Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 342; C. 1908. II. 1883.) Mittels der optischen Methode wurde der Einfluß von Salzen, von Aminosäuren und der Einfluß der Temperatur auf den Gang der Hydrolyse optisch-aktiver u. optisch-inaktiver Polypeptide festgestellt. Die Wrkg. des Cyankaliums zeigt sich abhängig von der angewandten Konzentration. 1 ccm einer Lsg. von 1:100 bewirkte ausnahmslos starke Hemmung bis vollständige Aufhebung des Spaltungsvermögens. Lösungen von 1:500, 1:1000 und noch mehr solche von 1:5000 und 1:10000 bewirkte eine deutliche Beschleunigung der Hydrolyse, bei ersteren namentlich beim Beginn des Vers. Fluornatrium übt eine deutliche Hemmung der Spaltung des dl-Leucylglycins aus. Bei Anwendung von Glycyl-l-tyrosin tritt im Beginn des Vers., besonders bei der geringeren Konzentration, eine deutlich beschleunigende Wrkg. auf. Physiologische Kochsalzlg. zeigt in den gewählten Grenzen keinen Einfluß. Magnesiumsulfat und Magnesiumchlorid bewirken erst in größerer Konzentration eine Hemmung. Calciumchlorid hat eine deutlich beschleunigende Wrkg.

auf die Raschheit des Abbaues der verwendeten Dipeptide. SrCl_2 erwies sich als indifferent.

Der hemmende Einfluß der Aminosäuren (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 251; C. 1907. II. 1858) wurde bestätigt. Er ist am deutlichsten für d-Alanin und macht sich auch bei höheren Tempp. geltend. — Hefepreßsaft zeigt das Optimum seiner Wrkg. bei 55°, Pankreassaft zwischen 45 und 50°. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 293—319. 13/4. [19/3.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

P. A. Levene und L. Kristeller, *Die Faktoren, welche die Kreatininausscheidung beim Menschen regeln*. Vff. beschreiben ihre eingehenden Verss. über den Einfluß des Muskelsystems auf die *Kreatininausscheidung*, die an 24 Patienten, welche mit Muskelatrophie, Tremor oder spastischen Kontraktionen behaftet waren, ausgeführt worden waren. Als Nahrung wurde einmal eine solche gereicht, die einen niedrigen Eiweißgehalt hatte, 6 g N pro Tag und insgesamt 3000 Calorien. Dann eine aus Milch und Eiern bestehende mit 10,0 g N und ca. demselben Calorienwert, und eine Fleischdiät mit 20,0 g N pro Tag. An Gesunden wurde festgestellt, daß durch diese Diät die Kreatininausscheidung nur ganz unwesentlich beeinflußt wurde. Der Gesamt-N wurde nach KJELDAHL-GUNNING, NH_3 nach FOLIN-SCHAFFER, Harnstoff und Kreatinin nach FOLIN und Kreatin mit Hilfe der BENEDIKTschen Modifikation der FOLINSchen Methode bestimmt. Vff. konnten feststellen, daß bei allen pathologischen Verhältnissen, welche das Muskelsystem betreffen, ein Teil des *Kreatins* in Form von *Kreatinin* ausgeschieden wird. In Fällen mit gesteigerter Muskelaktivität nimmt der Zerfall des endogenen *Kreatins* gewöhnlich einen normalen Verlauf. Bei verringerter Muskeltätigkeit und bei Auflösung des Muskelgewebes konnte beobachtet werden, daß sowohl das endogene, als auch das exogene Kreatin anormal ausgeschieden wird. Es zeigte sich eine niedrige Kreatinin-, dagegen hohe Kreatininausscheidung. Durch einen hohen Eiweißgehalt der Nahrung wurde manchmal sowohl die Kreatin-, als auch die Kreatininausscheidung erhöht. Alle diese Beobachtungen lassen sich nicht durch die bisherigen Ansichten über die Kreatininausscheidung erklären. Vff. nehmen an, daß zum mindesten 2 Faktoren dieselbe regulieren. Erstens die B. der Substanz, wahrscheinlich aus dem Eiweiß, und zweitens die weitere Oxydation derselben. Eine Störung eines dieser Faktoren führt zu einer anormalen Kreatininausscheidung. Ob beide Funktionen in einem oder in mehreren Organen vor sich gehen, steht noch aus, doch steht fest, daß das Muskelgewebe einen lebhaften Anteil daran nimmt. Die B. des *Kreatins* und *Kreatinins* bilden 2 Phasen im Zerfall ein und derselben Substanz, da in den meisten Fällen ein Sinken der Kreatininausscheidung von einer gesteigerten Kreatininausscheidung begleitet war, auch starke Eiweißkost bei einigen Fällen eine Steigerung in der Ausscheidung beider Stoffe bedingte. Die konstanten Kreatininausscheidungswerte beim gesunden Menschen werden durch die rasche Verbrennung des *Kreatins* im Organismus erklärt. Dieses *Kreatinin* bildet daher nur einen kleinen Teil des im Organismus gebildeten *Kreatins*. Die normale Kreatininausscheidung bei erhöhter Muskeltätigkeit kann durch die Annahme einer erhöhten Fähigkeit des Organismus, das *Kreatin* zu oxydieren, erklärt werden, obgleich unter diesen Bedingungen die *Kreatin*bildung die Norm überschreitet. Einzelheiten und ausführliche Tabellen sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 24. 45—65. 1/4. New-York, N.-Y. Montefiore Home for Chronic Invalids. Chem. Lab.)

BRAHM.

E. B. Hart, E. V. Mc Collum und G. C. Humphrey, *Die Bedeutung der Aschenbestandteile der Weizenkleie im Stoffwechsel der Herbivoren*. Vff. suchten den Einfluß der früher (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 564; C. 1904. II. 46) nach-

gewiesenen Bestandteile auf den *Stoffwechsel der Milchkühe* aufzuklären. Es zeigte sich, daß hohe Kaligaben gleichzeitig mit hohen P-Gaben einen hohen K-Gehalt der Faeces bedingten, obgleich sehr erhebliche K-Mengen durch den Harn eliminiert wurden. Hohe Kaligaben zusammen mit niedrigen P-Gaben bewirkten einen geringen K-Gehalt der Faeces und eine hohe Kaliausscheidung durch den Harn. Hohe Kalieingabe, geringe P- und hohe Mg-Eingabe bewirken eine erhöhte Kaliausscheidung durch den Urin. Magnesium, als Chlorid oder als Salz der Phytinsäure verfüttert, wurde größtenteils durch den Darm entleert. Auch P und Ca werden hauptsächlich durch den Darm ausgeschieden. Niedrige P-Gaben bewirkten im Harn eine hohe Ca-Ausscheidung. Eine unzulängliche Ca-Eingabe war nie von einer bemerkenswerten Ausscheidung durch den Darm begleitet, dasselbe trifft auch für P zu. Bei Ca- oder P-Mangel in der Nahrung trat das Knochengewebe als Reservequelle ein, und zwar betrug die mittlere Ausscheidung an CaO und P_2O_5 während einer solchen Periode 50—60 g pro Tag. Der Ersatz an K und Mg hielt in allen Perioden der Ausscheidung das Gleichgewicht. Schwankungen innerhalb weiter Grenzen in bezug auf Form und Menge des K-, Mg- und P-Ersatzes zeigten keinerlei Einfluß auf den Prozentgehalt der Milch an diesen Salzen. Auch konnten keinerlei Schwankungen der organischen Bestandteile in der Milch festgestellt werden, die durch den Phytinersatz bedingt würden. Die Menge des gereichten *Phytins* bedingte eine deutliche Diurese. Ähnliche Wrkgg. riefen hohe K- und Mg-Eingaben in Gestalt von Chlorid oder Sulfat hervor. Diese Erscheinung wird durch die hohe K-Gabe bei Kleiefütterung bedingt. Plötzlicher Phytinmangel bewirkt Konstipation. Die laxierende Wrkg. findet ihre Erklärung darin, daß die P-, Ca- und Mg-Ausscheidung, zum Teil auch die K-Ausscheidung, die in Gestalt von Kleie gereicht werden, durch den Darm erfolgt. Einzelheiten sind im Original nachzulesen. (Amer. Journ. Physiol. 24. 86—103. 1/4. Wisconsin. Univ. Agricult. Chem. and Animal Husbandry Departm.)

BRAHM.

Ernst J. Lesser, *Chemische Prozesse bei Regenwürmern. II. Anoxybiotische Prozesse.* (Vgl. Ztschr. f. Biologie 50. 421; C. 1908. I. 1304.) Vf. faßt die Ergebnisse der Unters. in folgenden Sätzen zusammen. Bei der Anoxybiose des Regenwurms ist ein Hauptprod. flüchtige Fettsäure, wahrscheinlich eine Valeriansäure. Die Anoxybiose des Regenwurms beruht nicht auf einer alkoh. Gärung des Zuckers. Die Muttersubstanz der Fettsäure ist wahrscheinlich Kohlenhydrat (Glykogen). In den ersten 8 Hungertagen wird während 6-stg. Anoxybiose auf 3 Mol. CO_2 , 1 Mol. Fettsäure gebildet. (Ztschr. f. Biologie 52. 282—97. 3/4. Halle a. S. Physiolog. Inst.)

RONA.

Emil Abderhalden, *Studien über den Eiweißstoffwechsel.* Nach der Annahme von VOIT soll das Nahrungsprotein als zirkulierendes, resp. retiniertes Protein prinzipiell verschieden sein von Organeiprotein. Es soll im Hungerstoffwechsel viel rascher ausgeschieden werden als das Zelleiprotein. Die vorliegenden Verss. lehren einerseits, daß eine solche auffallend hohe N-Ausscheidung im Hunger nicht regelmäßig stattfindet, und daß der N-Stoffwechsel nicht identisch zu sein braucht mit dem Eiweißstoffwechsel. Die nach reichlicher Eiweißfütterung manchmal beobachtete vermehrte N-Ausscheidung bei Hungertieren kann auch von einfacheren, für den Organismus nicht mehr verwertbaren Bruchstücken des Nahrungsprotein herrühren. (Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 177—93. 3/4. [8/3.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)

GUGGENHEIM.

Charles Dorée und J. A. Gardner, *Der Ursprung und das Schicksal des Cholesterins im tierischen Organismus.* III. Teil. *Die Absorption des Cholesterins aus der Nahrung und das Auftreten desselben im Blute.* Im Anschluß an frühere

Unterss. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 80. 212—26. 227—39; C. 1908. II. 1277. 1278) teilen Vff. die Resultate neuer Verss. mit. Vff. gingen von der Voraussetzung aus, daß Cholesterin ein konstanter Bestandteil aller Zellen ist, der beim Zerfall derselben zum Aufbau neuer Zellen verwendet wird. Eine Funktion der Leber ist es, tote Zellen aufzuspalten, z. B. Erythrocyten und deren Cholesterin in die Galle überzuführen. Nach Austritt der Galle in die Därme wird im Verlauf des Verdauungsprozesses das Cholesterin in Form von Estern zusammen mit den Gallensalzen resorbiert und durch das Blut an die verschiedenen Zentren gebracht, wo es zum Aufbau neuer Zellen benötigt wird. Die Verss. wurden mit Kaninchen und Hunden angestellt, doch halten sie die von ihnen angewandte Cholesterinbestimmungsmethode noch für zu ungenau, um bindende Schlüsse aus den Verss. ziehen zu können. Der nach tagelanger Ä.-Extraktion erhaltene Rückstand wurde mit Na-Äthylat verseift und das Cholesterin als Benzoylverb. bestimmt. Weitere Unterss. werden in Aussicht gestellt. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 81. 109—28. 5/4. 1909. [18/12. 1908.] London. Univ. Physiol. Lab.) BRAHM.

G. W. Ellis und J. A. Gardner, *Der Ursprung und das Schicksal des Cholesterins im tierischen Organismus*. IV. Teil. *Der Cholesteringehalt der Eier und Hühnchen*. Auf Grund ihrer Unterss. mit Eiern und frisch erbrüteten Küken konnten Vff. nachweisen, daß Cholesterin im Organismus nicht synthetisiert wird. Der Cholesteringehalt in den Eiern und dem jugendlichen Organismus ist nahezu der gleiche. (Proc. Royal Soc. London. Serie B. 81. 129—32. 5/4. [15/1.] London. Univ. South Kensington. Physiol. Lab.) BRAHM.

O. Krummacher und E. Weinland, *Kritik der chemischen Befunde über die Zuckerbildung in den Puppen auf Grund calorimetrischer Bestimmungen*. Die Verss. bestätigen die von E. WEINLAND aufgestellte Auffassung (Ztschr. f. Biologie 49. 421 und 466), daß im Brei der Calliphorapuppen (wie in den intakten Puppen) Zucker aus dem in Zers. gehenden Eiweiß gebildet wird und nicht aus dem häufig gleichzeitig zerfallendem Fett. (Ztschr. f. Biologie 52. 273—79. 3/4. München. Physiolog. Inst. d. Univ. u. der Tierärztl. Hochschule.) RONA.

A. Chistoni und F. Lapresa, *Pharmakologische Untersuchungen über Aspirin*. Die Ergebnisse seiner Untersuchungen (an Hunden und Kaninchen) faßt Vf. folgendermaßen zusammen: Obwohl sich Aspirin schon im Magen spaltet und viel giftiger ist wie Natriumsalicylat, ist es ein Präparat, das gut vertragen wird und eine vollständige Salicylsäurewrkg. entfaltet, sobald es in den Darm gelangt. Übertriebene Dosen greifen die Nieren an. (Arch. d. Farmacol. experim. 8. 63—80. Febr. Neapel. Inst. f. exper. Pharmakologie d. K. Univ.) HEIDUSCHKA.

A. Brissemoret und J. Chevalier, *Beitrag zum Studium der Hypnoanästhesie*. Das 2,2-Dichlorpropan, $\text{CH}_3\text{-C}(\text{Cl}_2)\text{CH}_3$, ist als flüchtiges Anästheticum nicht besser verwertbar als die salzsauren Äther der bis jetzt studierten Aldehydole. Der Orthoäther des Acetons, $\text{CH}_3\text{-C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{-CH}_3$, besitzt eine den Acetalen gleichwertige pharmakodynamische Wrkg. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 731—33. [15/3.]) GUGGENHEIM.

R. S. Lillie, *Über den Zusammenhang zwischen Änderungen der Permeabilität und Reizung und über Änderungerscheinungen der Permeabilität gegenüber Kohlensäure*. Im Verfolg seiner eingehenden Unterss. mit den Larven von *Arenicola cristata* konnte Vf. nachweisen, daß isotonische Lagg. von NaCl, KCl, NH_4Cl , LiCl, SrCl₂, BaCl₂ die Larven sehr kräftig reizen und eine Kontraktion auf die Hälfte der ursprünglichen Größe bewirken. Gleichzeitig wird ein in den Zellen

enthaltene gelbes Pigment frei und in die Lsg. abgestoßen, die sich dadurch färbt. Der Pigmentverlust tritt nicht ein, sobald eine Lsg. vorhanden ist, die nicht die heftige Initialkontraktion bewirkt. In isotonischen Lsgg. von CaCl_2 u. MgCl_2 verlieren die Muskeln ihre Kontraktionsfähigkeit und werden fest und bewegungslos. Aktiv beweglich bleiben nur die Cilien, die nicht beeinflußt werden. Ein Zusatz einer geringen Menge CaCl_2 -Lsg. zu der isotonischen NaCl -Lsg. hebt die Initialkontraktion u. verhindert das Austreten des Pigments. MgCl_2 u. ähnlich wirkende Salze scheinen die Permeabilität der Gewebe zu verringern u. dadurch den Ionenaustausch, der die Reizung bedingt, zu verhindern. Anästhetica scheinen hauptsächlich eine Permeabilitätsverminderung herbeizuführen, Reizmittel haben die gegenteilige Wrkg. Starke Lsgg. von Fettlösungsmitteln, wie Chlf. , Ä., Bzl., bewirken eine starke Muskelkontraktion nebst Pigmentausscheidung trotz des Zusatzes von MgCl_2 -Lsg. Diese Erscheinung erklärt sich durch eine Veränderung der Lipoidsubstanzen in der Plasmahaut. Ist die Veränderung geringer Natur, so nimmt die Permeabilität ab, ist dieselbe stärker, so wird die umgekehrte Wrkg. erzielt. Die chemische Wrkg. dieser Permeabilitätsänderung hängt besonders von der Beeinflussung der durch die Zellen ausgeschiedenen Kohlensäuremenge ab. Die Geschwindigkeit der oxydierende Energie erzeugenden Prozesse, deren Endprod. die CO_2 ist, regelt sich durch das Verschwinden der letzteren. Diese Geschwindigkeit wächst durch die auf Reizwrkg. hin gesteigerte Permeabilität u. nimmt ab während der Anästhesie. Diese Ansicht wird gestützt durch die Annahme der positiven oder negativen Änderungen der elektrischen Ladungen. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 24. 14—44. 1/4. Woods Hole. Marine Biological Lab. u. Pennsylvania. Univ. Zoologic. Dep. Physiolog. Lab.) БРАММ.

O. P. Terry, *Die Bildung rhythmischer Kontraktionen in der Hülle von Gonionemus durch Wasserstoffperoxyd.* Auf Grund seiner Unterss. an der Medusa Gonionemus konnte Vf. nachweisen, daß H_2O_2 die Pulsationen in dem glockenförmigen Körper in normalem Seewasser durch Steigerung der oxydativen Prozesse auslöst. In einem alkal. Medium treten die Oxydationen viel leichter ein als in neutraler oder s. Lsg., weshalb auch durch reinen O in alkal. Lsg. Pulsationen hervorgerufen werden und nicht in frischem Seewasser. Die Reizwrkg. von H_2O_2 und die Unwirksamkeit von O in normalem Seewasser sind dadurch zu erklären, daß aus dem H_2O_2 der O in statu nascens frei wird. Die Reizwrkg. von O in alkal. Lsg. wird durch die erhöhte Oxydationsfähigkeit bedingt. (Amer. Journ. Physiol. 24. 117 bis 123. 1/4. Pardue Univ. Physiol. Lab. and Woods Hall. Marine Biological Lab.) БРАММ.

Agrikulturechemie.

Oswald Schreiner und M. X. Sullivan, *Über Bodenmüdigkeit, die durch organische Substanzen bedingt wird.* Vf. suchten die Frage aufzuklären, warum ein Boden, auf dem längere Zeit hintereinander dieselbe Pflanzengattung gezogen wird, immer kleinere Ernten ergibt, eine Erscheinung, die man mit *Bodenmüdigkeit* bezeichnet. Zur Unters. wurde ein sandiger Lehmboden herangezogen, auf dem immer Kuhbohnen gewachsen waren, bis das Wachstum der Pflanzen kaum mehr vorwärts kam. Ein Mangel an Nährstoffen kam nicht in Frage, da andere Pflanzen, z. B. Weizen oder Kartoffel, in demselben Boden sehr gut gediehen. Ebensovienig war ein gesteigerter Säuregehalt die Ursache. Die durch Extraktion des Bodens mit großen Mengen W. erhaltene Extraktlsg. wurde zur Kultur der Keimpflanzen der Kuhbohne benutzt. Durch Dest. im Wasserdampfstrom ließ sich aus dem Destillat durch Ä. eine krystallisierte Substanz gewinnen vom F. 60° . Eine

w. Leg. des Körpers erwies sich den Keimpflanzen gegenüber als giftig, die Entw. der Wurzeln und Blätter wurde stark behindert. Der nach der Dest. zurückbleibende Boden zeigte wieder normale Eigenschaften als Kulturmedium für Keimpflanzen von Kuhbohnen. Vf. nehmen an, daß sich diese giftige, organische Substanz durch die häufigen Kulturen im Boden angereichert habe. (Journ. of Biol. Chem. 6. 39—50. März. [14/1.] Washington. D. C. U. S. Dep. of Agricult. Bureau of Soils Lab.)

BRAHM.

Rinaldo Binaghi, *Beitrag zum Studium der sardinischen Guanos nebst einer Bestimmung des Ammoniakstickstoffs*. Vf. konnte auf Grund seiner Unterss. bestätigen, daß der Fledermausguano einen geringeren Düngewert hat als der Guano von Seevögeln. Die sardinischen Guanoarten gehören zur Gruppe der Ammoniakguanos. Dieselben sind nicht minderwertiger als amerikanische oder afrikanische Guanoarten. Als Apparatur benutzt Vf. einen Rundkolben mit doppelt durchbohrtem Gummistopfen, der einen Tropftrichter und eine Kugelhöhre trägt, die rechtwinklig gebogen in einen LIEBIGSchen Kühler mündet, der in einen zweiten Rundkolben eingesetzt ist. An den Kühler schließt sich eine Pipette an, die in die vorgelegte S. eintaucht. Der zweite Kolben trägt außerdem noch ein Sicherheitsrohr, das ebenfalls mit titrierter S. beschickt ist. In Anwendung kommen 5,0 Guano, 100 ccm W., 3,0 MgO in 50,0 W. angeschlämmt. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 195—230. [Okt. 1908.] Cagliari)

BRAHM.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Cornu, *Über die Verbreitung von Hydrogelen im Mineralreiche, ihre systematische Stellung und ihre Bedeutung für die chemische Geologie und die Lagerstättenlehre*. Vf. hat die Ergebnisse der Kolloidchemie auf die mineralogisch-geologischen Disziplinen angewendet und ist im wesentlichen zu folgenden Resultaten gelangt: 1. Den Gelen (porodine Körper BREITHAUPT's partim) muß von nun an eine ganz andere Stelle im Mineralreiche eingeräumt werden, als ihnen bisher zugestanden wurde. Gele sind neben leicht oder ziemlich ll. Krystalloiden (CaCO_3 , CaSO_4 , FeSO_4 etc.) die typischen Prodd. aller normalen Verwitterungsprozesse, mögen sich dieselben an Silicatgesteinen (Sediment- und Eruptivgesteinen) oder in den eisernen Hüten der Erzlagerstätten abspielen. Ob bei dem Verwitterungsprozeß bloß die Atmosphärlilien oder, wie in den Oxydationszonen der Erzlagerstätten, starke Elektrolyte eingewirkt haben, ist gleichgültig. Die Gelbildung, d. h. die Art der entstehenden Gele, hängt ab von den klimatischen Verhältnissen, eine wohl dem Pedologen, nicht aber dem Geologen allgemein bekannte Tatsache (Lateritbildung in den Tropen, Tonbildung in unseren Breiten). Die verbreitetsten Gele sind: Tonerdekieselsäuregele, Eisenhydroxydgele (d. h. alle technisch wichtigen Brauneisenerze), Aluminiumhydroxydgele (Bauxit- und Lateritpartim) und Phosphatgele (Eisenoxydphosphat- und Aluminiumphosphatgele, vielleicht auch Kalkphosphatgele). Die Gelnatur des Opals war bereits bekannt. Daß die ungeheure Verbreitung der Gele solange verborgen blieb, wurde bedingt a) durch die mangelhafte Übung im Erkennen der Minerale im allgemeinen und gerade der gelartigen im besonderen; b) durch die Einbettungsmethode in Kanadabalsam, wobei W. entweicht, und die Stoffe trübe und undurchsichtig werden; c) durch die Tatsache, daß fast jedem einfachen Gel in der Natur (Stilpnosiderit, Gel-Fischerit, As_2S_3 im Opal von Knittelfeld, Tone) ein analog zusammengesetzter krystalloider Körper entspricht (brauner Glaskopf, Fischerit vom Ural, Auriopigment, Kaolinit). Dieser Umstand war die Ursache zahlloser Verwechslungen. Die sich hier offenbarende Gesetzmäßigkeit

nennt Vf. „*Gesetz der Homoisochemite*“. d) Durch die Spannungsdoppelbrechung gewisser Gele, welche mit echter Doppelbrechung verwechselt worden ist. — 2. In der Natur finden sich: a) einfach zusammengesetzte Gele (Opal); b) gemengte Gele (Bauxit, d. h. Aluminiumhydroxydgel mit Eisenhydroxydgel gemengt); c) Adsorptionsverb. im Sinne von VAN BEMMELEN (Psilomelan, d. h. Manganhydroxydgel, das Alkalien oder BaO adsorbiert enthält), die hierher gehörigen Stoffe wurden seither vielfach als verunreinigt angesehen (z. B. P_2O_5 -Gehalt der Brauneisenerze). — 3. Die kolloidalen Körper verteilen sich auf diejenigen Gruppen des Mineralreiches, welche Verwitterungsprodd. enthalten. Vf. schlägt deshalb vor, aus diesen Gruppen zwei Hauptabteilungen, eine der Krystalloide und eine der Kolloide, zu bilden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 143—44. Leoben.) ETZOLD.

F. Cornu, *Die Bedeutung gelartiger Körper in der Oxydationszone der Erzlagerstätten*. Die Abhandlung bietet die Anwendung der im vorstehenden Referat angeführten Allgemeinergebnisse auf die Erzlagerstätten. Es werden die in der Oxydationszone vergesellschaftet auftretenden Krystalloide und Gele aufgezählt bei den Gold-, Silber-, Blei-, Zink-, Kupfer-, Mangan-, Eisen-, Molybdän-, Wolfram-, Uran-, Wismut-, Arsen-, Nickel-, Kobalt-, Antimon-, Quecksilber- und Aluminiumerzen. Bezüglich dieser Mineralgesellschaften muß auf das Original verwiesen werden. Zu den allgemeinen Resultaten sei folgendes nachgetragen: Gele kommen stets mit Gelen vergesellschaftet vor, wie dies der gemeinsamen Entstehungsweise entspricht (Gele der Ackererde, der Gesteins- und Erzverwitterung). Zwischen Gelen der gleichen chemischen oder auch verschiedener Gruppen kommen kontinuierliche Übergänge vor. Dies erklärt sich daraus, daß entweder Gelgemenge vorliegen, oder daß die Kolloide krystalloide Körper adsorbieren. Viele krystalloide Mineralkörper besitzen Geldoppelgänger genau oder annähernd der gleichen Zus. Beispiele: 1. Der krystalloide Kaolinit, als Thermalabsatz oder als primäre B. von Erzgängen bekannt, hat seinen Gelvertreter in dem isotropen Kaolinton (Karnat und Myelin von Rochlitz), unter welchem es Varietäten gibt, die genau der Formel $H_4Al_2Si_2O_8$ entsprechen. Diese letzteren Substanzen finden sich als Prodd. sowohl der durch Atmosphärrilien, als auch der durch Humussäuren bedingten Verwitterung. Demnach haben in der Frage der *Kaolinbildung* alle Autoren recht, und WEINSCHEK hat das Verdienst, darauf hingewiesen zu haben, daß sich bei der Verwitterung kein Kaolin im Sinne der Mineralogen, also kein Krystalloid bildet. — 2. Die Eisenhydroxyde. Unbegreiflicherwise sind die verschiedenen Brauneisenerze der Zus. $2Fe_2O_3 + 3H_2O$ als Varietäten einer Gattung betrachtet worden. Der braune Glaskopf ist ein krystalloider Körper (nach PELIKAN rhombisch), alle übrigen Varietäten der ungefähr gleichen Zus. sind kolloidales Eisenhydroxyd, für das Vf. den alten ULLMANNschen Namen *Stilpnosiderit* vorschlägt. Dem Goethit entspricht ein analog zusammengesetztes kolloidales Eisenhydroxyd, das den Mineralogen in Gestalt der Pseudomorphosen von Brauneisenerz nach Pyrit wohl bekannt ist. KOBELL identifizierte dieselben mit Goethit, jetzt ist ein neuer Name zu geben, als welchen Vf. *Ehrenwerthit* vorschlägt. — Was die Erzlagerstätten anlangt, so scheinen sich kolloidale Körper nur in der Oxydationszone zu finden, bilden dort die Hauptbestandteile und werden nur durch ll. Krystalloide ergänzt. Vf. vermutet, daß die untere Grenze der Kolloidbildung mit der der organischen Kolloide, also des organischen Lebens zusammenfällt. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 81—87. März. Leoben.) ETZOLD.

K. A. Redlich, *Der Magnesit bei St. Martin am Fuße des Grimming (Ennstal, Steiermark)*. Krystallinischer Magnesit (Pinolitmagnesitbreunerit) mit geringem Eisen- (3—4%) und Calciumcarbonatgehalt (2—3%), so allmählich in Dolomit über-

gehend, daß erst die Analyse oder das Brennprod. Aufschluß über die Reinheit gibt. Das metamorphe, dem Carbon angehörige Lager ist demnach technisch wertlos. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 102—3. März. Leoben.) ETZOLD.

N. Umow, *Über eine Methode zur Erforschung der Körper des Planetensystems, besonders auf Anwesenheit des Chlorophylls*. Aus der Analyse des Polarisationsgrades des vom Körper zerstreuten Lichtes kann man auf die Beschaffenheit des Körpers schließen. Das Chlorophyll zeigt dabei so ausgeprägte Erscheinungen, daß man seine Anwesenheit auf den Planeten durch die Analyse des von diesen ausgehenden reflektierten Lichtes wird nachweisen können. Die Einzelheiten der vorgeschlagenen Meßanordnung müssen im Original eingesehen werden. (Physikal. Ztschr. 10. 259—60. 15/4. [März.] Moskau. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

J.-A. Le Bel, *Über die Ursache der Wärme der Gesteine der Erde*. *Granit, Sand* etc. zeigen, wenn sie mit einer isolierenden Asbesthülle umgeben sind, eine Temp., die um 0,02—0,03° höher ist als die der Hülle. Die Verss. des Vf. beweisen, daß die Natur der umgebenden Hülle von Einfluß ist. Die Wärme der Gesteine ist also nicht auf Radioaktivität zurückzuführen, sondern wahrscheinlich auf eine Strahlung, die von außen kommt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 960—62. [5/4*.]) BUGGE.

Max Priehäuser, *Die Nickelmagnetkieslagerstätten von Varallo-Sesia, Provinz Novara*. Die seit längerer Zeit nicht mehr abgebauten Lagerstätten sind an höchst basische Spaltungsprod. von Hornblendegabbros gebunden, und zwar an Gesteine vom Charakter der Pikrite. Oft treten die Erzmassen geradezu gangartig auf, doch läßt sich nicht entscheiden, ob mehr Momente für die Spaltungs- oder für die Infiltrationstheorie sprechen. Einige Erzanalysen sind beigegeben. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 104—16. März. München.) ETZOLD.

O. Stutzer, *Die kontaktmetamorphen Kupfererzlagerstätten von White Horse in Yukon (Canada)*. Die am Kontakt zwischen einem Quarzdiorit und einem devonischen Kalkstein gelegenen Lagerstätten führen als Haupterze Magnetit und Bornit, seltener Kupferkies, Eisenglanz, Molybdänglanz, Malachit u. Kupferlasur; als Gangart Diopsid, Granat, Wollastonit (zeigt starke Phosphorescenz beim Kratzen im Dunkeln), grüne Hornblende, Chlorit, Quarz u. Calcit. Die Erze enthalten Ag und Au. Der Metallgehalt entstammt dem Magma und hat sich gleichzeitig mit dessen Intrusion niedergeschlagen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 116—21. März. Freiberg.) ETZOLD.

Hans Merensky, *Die Diamantvorkommen in Lüderitzland*. Vf. hat im Auftrage von Johannesburger Bergwerksgesellschaften die bis Mitte Januar dieses Jahres bekannt gewordenen Vorkommen besucht, beschreibt das aus krystallinischen Schiefen und Kalken mit zahlreichen Granitintrusionen bestehende Grundgebirge u. die darauf lagernden grüngelben Tone und meist stark geröteten mürben Sandsteine, welche der Kreide (Umtamvunaschichten) zugerechnet werden. Die Hauptverbreitung dieser Kreideschichten soll im atlantischen Ozean zu suchen sein, der Quarz der Sandsteine soll von den Mandeln eines Mandeldiabetes herrühren, bereits zur Kreidezeit soll eine starke Denudation begonnen haben, welche der fast das ganze Jahr herrschende Südwestwind fortsetzt, das feine Material zu mächtigen Dünen aufhäuft und infolgedessen mit dem groben Material in langen flachen Talrinnen auch die Diamanten anreichert. Letztere stammen demnach aus der Kreide, ihre über den Durchschnitt hinausgehende Güte wird anerkannt, doch wird geschätzt, daß die meist nicht über 10 cm dicke ergiebige Schicht insgesamt kaum mehr als 1500000 Karat enthält. Hierdurch würde die Weltproduktion von jähr-

lich etwas über 4000000 Karat, zu der die Premiermine bei Johannesburg die Hälfte beiträgt, kaum erheblich gefährdet werden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 122—29. März. Johannesburg.)
ETZOLD.

O. Stutzer, *Über Pegmatite und Erzinjektionen nebst einigen Bemerkungen über die Kieslagerstätten Sulitelma-Röros*. Vf. geht davon aus, daß ein allmählicher Übergang von magmatisch entstandenem Gestein zu rein hydratogenen Gebilden als logisch denkbar zu gelten hat, z. B. spricht für einen solchen Übergang der Granit, die in ihm enthaltenen Pegmatitlinsen und in Drusen der letzteren offensichtlich unter Mitwirkung des W. entstandene Drusenminerale (Desmin!). Konzentrieren sich Erze in Magmen und scheiden sich mit deren Silicaten gleichzeitig aus, so entstehen die sogenannten magmatischen Ausscheidungen, bleiben die Erzlösungen aber länger bestehen, so gelangen wir zu den diamagmatischen Ausscheidungen, die einerseits Übergänge zu den magmatischen aufweisen, andererseits zu Injektionsgängen werden, wenn sie ins Nebengestein wandern. Dieser Zusammenhang zwischen diamagmatischen Ausscheidungen und Injektionsgängen scheint sich besonders deutlich bei den Kieslagerstätten zu zeigen, und von ihm ausgehend werden für Vf. die Mineralkombination, die Struktur der Erze, die Ätzfiguren an Pyritwürfeln, die „Pyritgerölle“ erklärlich. Festzuhalten ist, daß man nicht an feurig-flüssiges Magma zu denken braucht, sondern nur an sehr gesättigte Lsgg., die sich von gewöhnlichen wss. Erzlgg. durch Konzentrationsgrad, Druck und Temperatur unterscheiden. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 130—35. März. Freiberg.)
ETZOLD.

J. Thoulet, *Analyse von arktischen Meeresböden*. Die aus einer Tiefe von 90—140 m stammenden Böden zeigten das typische Bild des Meeresbodens des Eismeres. Der Gehalt an sehr feinem Sand überstieg selten 10%; der Boden war auffällig arm an CaCO₃ u. Ton. Die vorhandenen Mineralien zeigten die Zus. des Basalts. Reste von Lebewesen fanden sich nur sehr selten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 884—85. [29/3.*])
DÜSTERBEHN.

L. Sudry, *Lithologische Untersuchung des Bodens des Weilers von Thau*. Mit zunehmender Bewegung des W., d. h. mit abnehmender Tiefe des Seebeckens, konstatierte Vf. eine Zunahme an Kies u. Sand u. eine Abnahme an Ton. Gleichzeitig stieg in den feinsten Anteilen der Mineralien die Menge an schweren Bestandteilen (D. über 2,8), häufig auch der Kalkgehalt. Außerdem fand eine Oxydation des unter Mitwirkung der organischen Substanzen aus den Sulfaten des Meerwassers und dem Fe der Ablagerungen gebildeten Schwefeleisens statt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 885—87. [29/3.*])
DÜSTERBEHN.

M. Rakusin, *Über den Paraffingehalt der Erdöle als Kriterium zur Beurteilung des relativen geologischen Alters derselben*. (Vorläufige Mitteilung.) Der Paraffingehalt scheint bei korrespondierenden Erdölen im Zusammenhang mit dem geologischen Alter zu stehen. — Der Vf. teilt die Erdöle nach ihrem Verhalten gegen den polarisierten Lichtstrahl ein 1. in polarimetrisch leere (aktiv oder inaktiv), das sind diejenigen Rohöle und Lsgg. überhaupt, die den polarisierten Lichtstrahl bei $l = 200$ mm an und für sich durchlassen, 2. in polarimetrisch halbdurchsichtige (aktiv oder inaktiv) und 3. in polarimetrisch undurchsichtige (deren Aktivität oder Inaktivität sich nur im stark verd. Zustand beurteilen läßt); es sind solche Erdöle, die den polarisierten Lichtstrahl bei $l = 200$ mm erst bei Verdünnungen in Bzl. Bzn. etc. unter 1% durchlassen. In die zweite Kategorie gehören solche Rohöle, für die der polarimetrische Undurchsichtigkeitskoeffizient $K > 1 < 100$ ist. In der Natur kommen am meisten die Erdöle der dritten Kategorie

vor, Beispiele der ersten Kategorie sind die fast wasserhellen Öle aus Surachany am Kaukasus oder aus Velleija und Montebino in Italien; als polarimetrisch halbdurchlässige Rohöle (2. Kategorie) kannte der Vf. bisher nur diejenigen aus Anapa, Pennsylvaniaien und aus Tegernsee. Er hatte aber vorausgesagt (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 566; C. 1907. II. 1352), daß diese Zwischenklasse zwischen den polarimetrisch leeren und undurchsichtigen Rohölen in der Natur regelmäßig vertreten sein muß. Diese Voraussagung hat sich sehr bald bestätigt. Denn der Vf. erhielt Anfang 1908 28 verschiedene polarimetrisch halbdurchsichtige Erdöle. Besonders wichtig dabei ist, daß laut der Voraussagung unterhalb der Sphäre des polarimetrisch leeren Erdöles in Surachany ein „dunkles“ Rohöl gefunden wurde. Dieses ist durchscheinend braun, und der Undurchsichtigkeitskoeffizient oder die Carbonisationskonstante K betrug in Benzollsg. $9\frac{3}{8}\%$, das bisher beobachtete Maximum von K . Das Öl ist auffallend paraffinhaltig, es ergab ca. 5% Paraffindestillat, während die meisten Rohöle der Bakuer Erdölfelder kaum $0,02-0,75\%$ Paraffin enthalten; nur ein ungarisches Rohöl zeigte ein ähnliches K ($= 4\frac{1}{2}\%$ in Benzollsg.) und einen Gehalt von sogar $9,67\%$ erstarrenden Paraffindestillaten. Bei der Unters. erwiesen sich auch die Erdöle aus Anapa, Pennsylvaniaien und Tegernsee als charakteristische Paraffinöle, und es zeigt sich nun, daß an jeder beliebigen Fundstätte unter korrespondierenden Rohölen der Paraffingehalt der geologisch jüngeren größer ist als der der unten befindlichen, undurchsichtigen, geologisch älteren Rohöle. Diese auf optisch-chemischem Wege gefundene Gesetzmäßigkeit wird durch chemisch-geologische Unters. von BERLINERBLAU (Das Erdwachs, Braunschweig 1897, S. 63), durch Bestst. an einem Erdöl aus dem Kalisalzbergwerk Desdemona bei Alfeld a. d. Leine (Kali 1908. 468; Petrol. 4. 568), sowie durch Verss. von GILPIN und CRAM und DAY (S. 229) über Filtration des Petroleums durch Fullererde bestätigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1211—15. 24/4. [4/3.])

BLOCH.

F. Cornu, *Über den Nachweis unterirdischer Wasserläufe in Kohlengruben und bei der Höhlenforschung*. Mitunter färben sehr empfindliche Anilinfarbstoffe unterirdische Wasserläufe nicht. Als Grund ergibt sich, daß in Kohlengruben basische Anilinfarbstoffe (z. B. Uranin O) von dem verwitternden Schwefeleisen zersetzt werden, während die gleichen Farbstoffe bei der Höhlenforschung durch den s. reagierenden Höhlenlehm absorbiert werden. Für die praktische Geologie ergibt sich hieraus die Notwendigkeit, stets saure Farbstoffe zu benutzen. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 144. März. Leoben.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

H. Vincent, *Die bakteriologische Untersuchung des Wassers auf Bacterium coli*. Das Verf. zum Nachweis von Colibakterien im W., das auf der Reduktion von Neutralrot beruht, ist deshalb nicht einwandfrei, weil es Colistämme mit geschwächter Reduktionskraft gibt, und auch eine Reihe anderer Wasserbakterien diese Reduktion und Erzeugung der Fluorescenz hervorrufen können. Das EJK-MANsche Verf. (Gärung in dem mit Traubenzuckerpeptonlsg. versetzten W. bei 46°) leidet an dem Fehler, daß es viele thermophile Bakterien gibt, die Traubenzucker unter CO_2 -Bildung zers., und daß selbst gewisse Colistämme die Vergärung des Zuckers herbeizuführen vermögen. Aus diesem Grunde hat Vf. ein neues Verf. ausgearbeitet, indem er bis 200 ccm steigende Mengen des zu untersuchenden W. mit einer Peptonlsg. versetzt, die einen Tropfen 5% ige Carbonsäurelsg. auf 2 ccm Fl. enthält; dieser Zusatz soll das Wachstum der gewöhnlichen Wasserbakterien

verhindern. Man stellt die Mischung bei 41,5° auf. Als „Colititer des W.“ bezeichnet Vf. die geringste Menge des untersuchten W., die ein positives Resultat liefert. W., welches nach 12—24stündigem Bebrüten bei 41,5° durch Bakterienwachstum trübe geworden ist, soll als verdächtig gelten. Die zur Entw. gelangten Bakterien werden auf ihre Identität mit Colibakterien geprüft.

Das *Bact. coli* ist nicht, wie vielfach angenommen wird, ubiquitär verbreitet, sondern findet sich nur dann im W., wenn in dasselbe tierische oder menschliche Dejekte hineingelangt sind. Die Colikeime bleiben höchstens 18 Tage im Wasser lebend. (L'Hyg. génér. et appliqués 4. 74—84. 2/2. Val-de-Grâce.) PROSKAUER.

Paul Frion, *Über das Mitreißen löslicher Körper durch gewisse Niederschläge*. Ausführliche theoretische Darlegung und experimentelle Begründung der bereits früher (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 925; C. 1908. II. 98) mitgeteilten Resultate über die Mitfällung von Mg- und La-Salzen durch BaSO₄. (Journ. de Chim. physique 7. 101—16. 28/2. Paris. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) LÖB.

Norman P. Booth, Cecil H. Cribb und P. A. Ellis Richards, *Zusammensetzung und Analyse von Schokolade*. Schokolade kann in verschiedener Weise gefälscht werden, durch Zusatz 1. von Schalen, 2. von Ersatzmitteln für Kakaobutter, 3. von Stärke und 4. von fremden Farbsubstanzen. Bei der Unters. gibt zunächst die *mikroskopische Prüfung* Auskunft über Zusätze von fremder Stärke u. von übermäßig viel Schalen. Die *chemische Unters.* muß berücksichtigen: Feuchtigkeit, Mineralsubstanzen, l. Asche, Kieselsäure, Best. und Prüfung des Fettes, Rohfaser, Wasserextrakt, N, Best. der fremden Stärke und des zugesetzten Zuckers. Zur Unters. werden dünne Scheiben verwendet, welche mit einer scharfen Zange abgezwickelt sind. Die *Feuchtigkeit* wird durch Trocknen von 5 g im Wassertrockenschrank bis zur Gewichtskonstanz bestimmt. Die *Asche* läßt Zusätze von Ocker erkennen. Die Menge der in W. l. *Asche* weist darauf hin, wenn dieselbe mehr als die Hälfte der Gesamtasche beträgt, daß Zusätze von Schalen oder Behandlung des Kakaos mit Alkalien stattgefunden haben. Die *Best.* der *Kieselsäure* (durch Eindampfen der Asche mit Salzsäure) kann Hinweise auf Zusätze von Schalen geben, deren SiO₂-Gehalt größer als der der Kerne ist. Sehr wichtig ist die Ermittlung und Prüfung des *Fettes*; seine Best. erfolgt durch mehrfache und längere Extraktion der in einem w. Mörser gepulverten Schokolade mit Methyläther (D. 0,72) oder PAe.; hierzu sind 5—15 g zu verwenden. Die Refraktometerzahl von reiner Kakaobutter beträgt 49 bei 35°. Verdächtige Fette sind weiter auf ihren Gehalt an l. und unl. flüchtigen SS., auf VZ. und Jodzahl zu untersuchen. Wichtig ist auch die Best. der *Rohfaser*. Zur Best. des *Wasserextraktes* werden 2 g mit 50—60 ccm W. in einem 100 ccm-Kölbchen geschüttelt, mit W. aufgefüllt u. nach Stehen über Nacht u. Umschütteln filtriert; vom Filtrat werden 25 ccm verdampft; der Wasserextrakt gibt den Gehalt an Zucker plus dem Wasserextrakt des reinen Kakaos (gewöhnlich 24%) plus dem Wasserextrakt der fremden Stärke. *Stickstoff* wird nach KJELDAHL ermittelt. Die Menge *fremder Stärke* kann an Vergleichspräparaten oder durch die Diastasemethode bestimmt werden. *Zugesetzter Zucker* wird durch Polarisation einer 20%ig. mit Bleiacetat geklärten Lsg. ermittelt; Wasseranszüge reinen Kakaos haben nur einen sehr geringen Einfluß auf die Polarisation, welcher vollkommen vernachlässigt werden kann.

Die *Analysen* von *Kakaobohnen* bekannten Ursprunges gaben folgende Zahlen: Asche 2,52—3,88%, l. Asche 0,95—1,66%, SiO₂-haltige Substanz 0,03—0,13%, Alkalinität der Asche als K₂O 0,38—0,74%, k. Wasserextrakt 9,5—12,6%, N 1,84 bis 2,46%, Fett 50,2—55,7%, Rohfaser 2,36—3,02%. Bei *Schokolade* wurden folgende Werte erhalten: Fett 22,0—33,6, im Mittel von 24 Proben 27,4%, Zucker

46,0—61,4, im Mittel 53,4%, N 0,75—1,18, im Mittel 0,93%, Asche 1,05—1,5, im Mittel 1,32%, Wassereextrakt 50,0—58,9, im Mittel 56,8%. In *Milchschokoladen* macht der Zusatz der Milch ziemliche Schwierigkeiten. (The Analyst 34. 134—48. April. [3/3.*])

DITTRICH.

Scala Alberto, *Nachweis von Rinderfett im Schweineschmalz*. Auf Grund seiner Unterss. hält es Vf. für möglich, eine *Verfälschung* von *Schweineschmalz* mit *Rinderfett* dadurch zu erkennen, daß man die durch Ä. erhaltenen Krystalle mkr. untersucht und den F. feststellt. 2,0 geschmolzenes und filtriertes Fett werden in ein Reagensglas eingewogen und so lange abgekühlt, bis Trübung erfolgt. Dann gibt man 5 ccm Ä. hinzu, mischt gut u. läßt, mit einem Gummistopfen verschlossen, 12 Stdn. bei 15° stehen. Dann wird der Ä. abgegossen, die Krystalle mit 1 ccm Ä. nachgewaschen u. auf Filtrierpapier vom Ä. befreit. Zur mkr. Unters. eignet sich am besten eine Vergrößerung von 150—200. Eine Verfälschung liegt vor, sobald die Krystalle lanzettförmige Aggregate oder Nadeln bilden an Stelle von schiefen Tafeln, und sobald der F. derselben unter 60° liegt. (Staz. sperim. agrar. ital. 42. 179—94. Rom. Univ. Hygien. Inst.)

BRAHM.

Ferruccio Siouriani, *Eine neue Methode zum quantitativen Nachweis der Harnsäure im Harn*. Ausgehend von der Methode von **WORNER-HOPKIN** gibt Vf. folgendes Verf. an: 150 ccm Harn werden nach dem Erwärmen mit 5 g NH_4Cl versetzt, $1\frac{1}{2}$ Stde. stehen gelassen, der entstandene Nd. abfiltriert u. mit 96% ig. A. ausgewaschen. Zu dem Nd. auf dem Filter bringt man 50 ccm sd. $\frac{1}{10}$ -n. KOH, wäscht mit h. W. nach, erhitzt die so erhaltene Lsg. so lange, bis die entweichenden Dämpfe rotes Lackmuspapier nicht mehr bläuen. Nach dem Abkühlen wird mit $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 (Phenolphthalein als Indicator) zurücktitriert. Die Anzahl der verbrauchten ccm $\frac{1}{10}$ -n. KOH mit 0,056 multipliziert, geben die in 1 l Harn enthaltene Menge Harnsäure an. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 55—62. Februar. Siena. Inst. f. spez. medicin. Pathol. und medicin. propädeut. Klinik der K. Univ.)

HEIDUSCHKA.

Patente.

Kl. 4g. Nr. 209824 vom 18/2. 1903. [10/5. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 151592 vom 18/1. 1902.)

Caspar Berninghaus, Duisburg a. Rh., *Verfahren zur Erhöhung der Leuchtkraft von Gasglühlicht*. Nach dem Hauptpatent wird zu dem genannten Zweck industrieller Sauerstoff in den Raum zwischen dem von Innen mit einem brennbaren Gase gespeisten Glühkörper und einem als Schutz dienenden Glühkörper geführt. Dieses Verf. wird nun dahin abgeändert, daß in das Innere des inneren Glühkörpers Sauerstoff oder sauerstoffreiche Luft unter Druck geleitet wird, während an die äußere Fläche ein brennbares Gas oder Gasgemisch geführt wird, so daß die beiden Gase sich an der Stelle der höchsten Temp. treffen, wodurch die Lichtstärke noch mehr verstärkt wird, als nach dem Verf. des Hauptpatents.

Kl. 12d. Nr. 209859 vom 27/7. 1907. [10/5. 1909].

Usine Genevoise de Dégrossissage d'Or, Genf, *Einrichtung zum Entfernen von Niederschlägen aus einem Flüssigkeitsbehälter ohne Betriebsstörung und ohne Änderung der Flüssigkeitshöhe*. Diese Vorrichtung ist insbesondere für elektrolytische Zellen, in denen Metalle gewonnen werden, bestimmt, und erlaubt deren

Entfernung ohne Änderung der Flüssigkeitshöhe, d. h. ohne die elektrolytischen Bedingungen zu ändern. Dabei werden die Ndd. in einer an die untere Mündung der elektrolytischen Zelle angeschlossenen Kammer gesammelt, die mit einer verschließbaren Abflußöffnung und mit einer Einfüllöffnung für Fl. ausgestattet ist. Soll das in der Sammelkammer befindliche Metall od. dgl. abgelassen werden, so wird diese Kammer gegen die elektrolytische Zelle durch ein Verschlußorgan (Ventil) abgeschlossen und der Inhalt der Sammelkammer in ein darunter befindliches Gefäß entleert. Dann wird die Sammelkammer durch die genannte Einfüllöffnung bis an das in einer kleinen besonderen Kammer angeordnete Abschlußorgan mit Fl. gefüllt, worauf die Verb. mit der elektrolytischen Zelle (durch Öffnen des Ventils) wieder hergestellt wird, ohne daß in letzterer eine Bewegung der Fl. durch Niveauänderung etc. verursacht wird.

Kl. 12h. Nr. 209959 vom 18/10. 1907. [13/5. 1909].

Ignacy Moscicki, Freiburg, Schweiz, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung von Stickoxyden und zur Durchführung von Gasreaktionen*. Dieses Verf. zur Erzeugung von Stickoxyden u. dgl. unter Anwendung der rotierenden Flamme benutzt den bekannten App., bei welchem dem Ende einer Zentralelektrode ein Metallkörper, der die Gegenelektrode bildet, oder der mit dieser metallisch verbunden ist, auf Kurzschlußnähe gegenübersteht, und bei welchem an der Rk. nicht teilnehmende Gase (z. B. Wasserdampf oder mit Stickoxyden bereits bereicherte und genügend gekühlte Gase, oder aber solche, die den Reaktionsgasen bei deren Weiterverarbeitung doch zugesetzt werden müssen) unmittelbar hinter die Stelle höchster Erhitzung zugeleitet werden. Um nun die Durchbruchfestigkeit des Raumes zwischen dem unteren Ende der zentralen Elektrode und dem gegenüberstehenden Metallkörper zu erhöhen, werden die genannten Gase durch die zentrale Elektrode selbst zugeführt. Um diese Gase kegelförmig auszubreiten, trägt der der zentralen Elektrode gegenüberstehende Metallkörper eine kegelförmige Erhöhung.

Kl. 12i. Nr. 209960 vom 9/4. 1907. [13/5. 1909].

Gustav Henrik Hellsing, Råbäck, Schweden, *Verfahren zur vollständigen Gewinnung von Schwefel aus Schwefelwasserstoff und schwefelwasserstoffhaltigen Gasen*. Bei der Zers. von Schwefelwasserstoff mittels schwefeliger S. in Ggw. von W. wird ein Teil des Schwefels in kolloidaler Form in Lsg. erhalten; um denselben niederzuschlagen, wird der zur Zers. des Schwefelwasserstoffs dienenden wss. Lsg. von schwefeliger S. Schwefelsäure zugesetzt und stets im Überschuß erhalten.

Kl. 12i. Nr. 209961 vom 14/11. 1907. [14/5. 1909].

Georg Kettler, Osternburg b. Oldenburg i. Gr., *Einrichtung zur Erzeugung von Salpetersäure durch Verbrennung von Stickstoff*. Bei dieser Einrichtung zur Erzeugung von Salpetersäure wird das bis auf ca. 2000° vorerhitzte Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff in einem weiten, schräg gelagerten Rohr noch auf 2400° weiter erhitzt und dadurch verbrannt. Dieses Rohr befindet sich in einem Gefäß, das mit einer wss. Lsg. von Soda, Pottasche, Kalk oder irgend einer anderen Base gefüllt ist, so daß das Rohr völlig von der Lsg. umgeben ist. Dieses Verbrennungsrohr besitzt oben rostartige Öffnungen, welche durch ein geeignetes Mittel sämtlich verschlossen werden können. Durch diese Öffnungen fällt ein Regen der alkal. Lsg. auf das äußere Ende der im Rohr gebildeten Sauerstoff-Stickstoffflamme, wodurch deren Temp. plötzlich erniedrigt wird, u. die entstandenen Stickoxyde in salpetersaure Salze übergeführt u. in der Lauge gel. werden. Die erhaltene Lsg. fließt infolge der schrägen Lagerung des Verbrennungsrohres nach unten ab und wird event. zur wiederholten Benutzung in das Verbrennungsrohr zurückgepumpt.

Kl. 12k. Nr. 209847 vom 11/1. 1906. [11/5. 1909].

August Fillunger, Mähr.-Ostrau, *Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus den Destillationsgasen der Kohle, bei welchem die Gase mit dem aus dem Destillationsapparat kommenden Abwasser gewaschen werden.* Dieses Destillationsverf. für Gaswasser besteht darin, daß das aus dem Destillationsapparat kommende Abwasser in beständigem Kreislauf zwischen Destillationsapparat und Skrubber fließt, ohne daß ihm fixe Ammoniumsalze durch eine außerhalb des Kreislaufes liegende Sonderbehandlung (z. B. durch Zusatz von Kalk) entzogen werden. Das Verf. beruht auf der Beobachtung, daß beim Zurückführen der aus diesen Destillierapparat kommenden Abwasser in dem Strubber der Gehalt an fixem Ammoniumsalz, entgegen der bisherigen Ansicht, nicht zunimmt, was darauf beruht, daß die Ammoniumsalze durch die im Gaswasser ebenfalls vorhandenen organischen Basen, vornehmlich *Pyridine*, zersetzt werden, so daß der Gehalt an Ammoniumsalzen in der abgetriebenen Fl. trotz ihres beständigen Umlaufes eine bestimmte Grenze niemals übersteigt, und die abgetriebene Fl. nach Abkühlung zur Beschickung der Wascher oder Skrubber geeignet ist.

Kl. 12i. Nr. 209909 vom 14/5. 1907. [13/5. 1909].

Chemische Fabrik Buckau, Magdeburg, *Verfahren zur Herstellung von Natriumsulfat aus Braunkohlenasche.* Zur Anreicherung der Braunkohlenasche an *Natriumsulfat* dient der *Schwefelgehalt* der Braunkohle, indem man letztere vor der Veraschung dem *Schmelzprozeß* unterwirft. Die durch Auslaugen der danach erhaltenen Asche gewonnene Sulfatlauge wird wiederholt benutzt, wodurch sie sich immer mehr mit *Natriumsulfat* anreichert. Das Lösewasser wirkt einerseits, indem es die Sulfide, Sulfite, Thionate, Chloride etc. löst, andererseits aber die vorhandenen Oxyde teilweise in Hydrate überführt, welche auf die Sulfatlauge reinigend einwirken könne. Das vorhandene Calciumsulfat findet sich in den Aschenauslaugerückständen als Bodensatz vor. Der ausgelaugte lufttrockene Aschenrückstand bildet ein grünliches, leicht streubares Material, das vorteilhaft als Düngekalk etc. verwendet werden kann.

Kl. 12o. Nr. 208711 vom 23/11. 1907. [17/4. 1909].

Carl Sorger, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Eisensalzen der Arsenweinsäure und der Arsencitronensäure.* Das Verf. zur Darst. von Eisensalzen der *Arsenweinsäure* und der *Arsencitronensäure* besteht darin, daß man entweder die Alkalisalze der Arsenweinsäure, bezw. Arsencitronensäure mit Eisensalzen umsetzt, oder die *Eisentartrate*, bezw. *Eisencitrate* mit Arsensäure behandelt, oder schließlich *Weinsäure*, bezw. *Citronensäure* auf *Eisenarsenate* einwirken läßt. Bei 50–60° gehen diese Rkk. rascher vor sich als bei gewöhnlicher Temp., und die Ndd. werden dichter und leichter filtrierbar. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von saurem *Ferroarsentartrat* (grauweißes Pulver, Lsg. in k. verd. Natronlauge grün, Lsg. in Ammoniak gelbgrün), saurem *Ferroarsencitrat* (grünes Pulver), von saurem *Ferriarsentartrat* (gelb, krystallinisch; Lsg. in Alkalien gelbrot), saurem *Ferriarsencitrat* (gelbgrün, krystallinisch), sowie des neutralen *Natriumferriarsentartrats* (tiefgelbe Krystalle, in A. unl.). Die Prodd. sollen therapeutisch verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 208833 vom 28/7. 1908. [17/4. 1909].

Otto Boerner, Friedenau, *Verfahren zur Herstellung eines wasserlöslichen Präparats aus Perubalsam und Formaldehyd.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Perubalsam* in alkal.-alkoh. Lsg. mit gasförmigem *Formaldehyd* behandelt.

Kl. 12o. Nr. 208834 vom 28/9. 1907. [8/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171900 vom 27/5. 1905; C. 1906. II. 571.)

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Trichloräthylen aus symmetrischem Tetrachloräthan*. Es hat sich gezeigt, daß die B. von Trichloräthylen aus Tetrachloräthan außer mit wss. Emulsionen oder Lsgg. von Kalk oder anderen alkalisch wirkenden Stoffen auch mit technisch brauchbarer Geschwindigkeit vor sich geht, wenn man trockenes Kalkhydrat zur Anwendung bringt. Man gewinnt auf letztere Weise die Vorteile, daß das so gewonnene, feste Chlorcalcium für viele Zwecke verwendbarer ist als die wss. Lsg., daß das Chlorcalcium leicht zu transportieren ist, daß kleinere App. angewendet werden können und daß das abdestillierte Trichloräthylen fast frei von W. ist. Ein Teil des Kalkhydrats kann durch gebrannten Kalk ersetzt werden, welcher sich während der Rk. durch das dabei entstehende W. löst.

Kl. 12o. Nr. 208999 vom 4/6. 1907. [19/4. 1909].

Alexander Naumann u. Ludwig Moeser, Gießen, und Ernst Lindenbaum, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Oxalsäure durch Oxydation von Kohlenhydraten mit Salpetersäure*. Bei dem durch Pat. 183 022 geschützten Verf. zur Darst. von Oxalsäure läßt sich der Zucker ersetzen durch andere Kohlenhydrate, insbesondere durch Stärke, Dextrin, Gummi oder mit Schwefelsäure behandelte Cellulose.

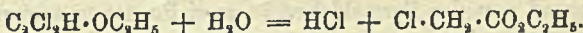
Kl. 12o. Nr. 209068 vom 11/3. 1908. [19/4. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 194812 vom 15/1. 1907; vgl. C. 1908. I. 1346.)

Victor Joseph Garin, Annemasse und Fernand David, Cette, Frankr., *Verfahren zum Unlöslichmachen der Farbstoffe in weinsteinhaltigen Rohstoffen*. Kocht man die gemäß dem Hauptpat. mit Formaldehyd behandelten u. dann getrockneten weinsteinhaltigen Rohstoffe nach dem üblichen Lösverf. kurze Zeit mit W., so erzielt man beim ersten Guß weiße Krystalle. Es wurde nun gefunden, daß man von dem Trocknen Abstand nehmen und durch die Einw. des Formaldehyds Entfärbung erzielen kann, wenn man das Kochen verlängert.

Kl. 12o. Nr. 209268 vom 4/11. 1906. [27/4. 1909].

Georges Imbert und Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Erzeugung von Monohalogenessigester aus Dihalogenvinyläther*. Das Verf. zur Erzeugung von Monohalogenessigester aus Dihalogenvinyläther ist dadurch gekennzeichnet, daß man letzteren mit der theoretisch erforderlichen Wassermenge behandelt. So gibt Dichlorvinyläthyläther unter Entw. von Chlorwasserstoff den Monochloressigsäureäthylester:



Die Rk. wird in der Weise durchgeführt, daß man in den erwärmten Dihalogenvinyläther die theoretisch erforderliche Wassermenge einfließen läßt.

Kl. 12o. Nr. 209382 vom 22/9. 1907. [29/4. 1909].

Heine & Co., Leipzig, *Verfahren zur Gewinnung von Nerol aus dem Öle von Helichrysum angustifolium*. Der prozentuale Gehalt der bis jetzt bekannten nerolhaltigen äth. Öle an Nerol ist sehr gering, so daß dessen Gewinnung auch aus den billigeren Ölen, wie Petitgrains- u. Linaloeöl, noch recht kostspielig ist. Es wurde die Beobachtung gemacht, daß das äth. Öl von Helichrysum angustifolium relativ reichliche Mengen Nerol, hauptsächlich in esterartiger Form, enthält, u. eine vorteilhafte Quelle für diesen in der Parfümerie außerordentlich wertvollen Alkohol ist. Das Öl von Helichrysum angustifolium ist rotgelb, von eigentümlichem, nicht

rosenartigem Geruch; es hat das spezifische Gewicht 0,903—0,920 bei 15°, einen Estergehalt (auf Nerolacetat berechnet) von 40—65%, schwache Säurezahl und ist in 90% ig. A. l. (zuweilen Paraffinabscheidung). Die Isolierung des Nerols aus dem Helichrysumöl ist im allgemeinen dieselbe wie aus dem Petitgrainsöl nach dem Verf. des Pat. 150495 (C. 1904. II. 69). Man verseift zuvor das Öl in üblicher Weise mit alkoh. Kali und fraktioniert das sorgfältig gewaschene Öl mit Wasserdampf oder im Vakuum, wobei schon ein Prod. gewonnen wird, welches bereits in diesem Zustande parfümistische Verwendung finden kann. Zwecks Darst. eines namentlich für die Darst. des künstlichen Rosenöles geeigneten reineren Nerols benutzt man am besten das Isolierungsverf. primärer Alkohole aus äth. Ölen durch Überführung der Alkohole in ihre sauren Phthalsäureester oder Ester anderer zweibasischer SS. und Reinigen der in verd. Sodalsg. aufgelösten Ester durch Ausschütteln mit Ä., Petroläther oder ähnlich wirkenden Lösungsmitteln. Auch kann man die sauren Ester durch Dest. mit Wasserdampf, womit sie schwerflüchtig sind, von den leichter flüchtigen Verunreinigungen befreien oder zu diesem Zweck sich der neutralen Ester zweibasischer SS. und der Ester einbasischer SS., z. B. der Benzoesäure, bedienen. An Stelle der Wasserdampfdest. kann man auch namentlich bei B. der neutralen Ester die fraktionierte Dest. im Vakuum benutzen.

Kl. 12o. Nr. 209417 vom 3/3. 1904. [24/4. 1909].

Rudolph Koepp & Co., Oestrich, Rheingau, *Verfahren zur Darstellung von Formiaten aus Kohlenoxyd und Alkalilösungen*. Das Verf. zur Darst. von Formiaten aus Kohlenoxyd und Alkalilsgg. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die in Rk. tretenden Stoffe in möglichst feiner Verteilung bei einer Temp. oberhalb des Kp. der verwendeten Lsg. aufeinander einwirken läßt. Das Verf. gestattet, die Lauge und das Gas gemischt mit Dampf durch einen Absorptionsraum zu pumpen, um bei quantitativen Ausbeuten in kontinuierlichem Strom eine Formiatlauge zu erhalten, aus welcher nach entsprechender Konzentration das krystallwasserfreie fertige Salz ausgesoggt werden kann.

Kl. 12a. Nr. 209911 vom 1/12. 1906. [13/5. 1909].

Nathan Weiss und Arthur Horowitz, Berlin, *Verfahren zur Darstellung eines Kondensationsproduktes aus Jod, Resorcin und Formaldehyd*. Zur Darst. dieses Kondensationsprod. aus Jod, Resorcin u. Formaldehyd, welches sich durch Geruchlosigkeit und Ungiftigkeit auszeichnet und infolgedessen als *Trockenantisepticum* therapeutische Verwendung finden soll, läßt man Jod auf Resorcin bei etwa 50° einwirken und erwärmt das Jodreaktionsprod. so lange, bis die anfänglich braune Fl. eine beständige gelbe Farbe angenommen hat. Erst jetzt wird die Temp. auf etwa 70° erhöht und nun der Formaldehyd in zwei Portionen zugegeben. Zur Erzielung eines haltbaren Prod. sind die vorgenannten Bedingungen genau einzuhalten; man erhält dann eine krystallinische M. von ziegelroter Färbung, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (W., A., Ä. und SS.) unl. ist und kein freies, sondern 3,87% organisch gebundenes Jod enthält. Die Schmelze mit Kalihydrat ergibt, im W. gel., eine dunkelcarmosinrote Fl.; säuert man diese mit Salzsäure an und übersättigt mit Ammoniak, so erhält man auf Zusatz von Silbernitrat einen schwarzen Nd., bei vorsichtigem Erhitzen einen Silberspiegel. Mit verd. Schwefelsäure ausgezogen, ergibt die Schmelze nach Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure eine violette Chloroformausschüttlung.

Kl. 17g. Nr. 209848 vom 11/2. 1906. [10/5. 1909].

Budolf Mewes, Berlin, *Sauerstoff- und Stickstoffgewinnungsverfahren aus flüssiger Luft durch mehrfache Destillation (Rektifikation, Dephlegmation)*. Das Verf.

des Pat. 179782 (vgl. C. 1907. I. 1470) wird dahin weiter ausgebildet, daß fl. Luft, die in irgendeinem Arbeitsprozeß gewonnen worden ist, mittels fraktionierter Dest., wie sie in der Spiritusindustrie üblich ist, in einem auf mechanischem Wege künstlich erhaltenen Vakuum zerlegt wird; hierbei wird das Mischungsverhältnis, in welchem Stickstoff und Sauerstoff abdampfen, für die Abtrennung des Stickstoffs immer günstiger, wodurch eine Verminderung der Fraktionierstufenzahl möglich wird.

Kl. 18b. Nr. 209914 vom 26/2. 1908. [12/5. 1909].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung einer zum Desoxydieren von Eisen- oder Stahlguß dienenden, aus Magnesium und Eisen oder aus einer magnesiumhaltigen Legierung und Eisen bestehenden Legierung.* Bei der Zuführung von Magnesium zu geschmolzenem Eisen oder Stahl ist die Rk. so heftig, daß das gesamte geschmolzene Metall aus dem Behälter geschleudert wird. Zur Vermeidung dieses Übelstandes wird die *Einführung des Magnesiums* in die Eisen- oder Stahlschmelze vorgenommen, wenn die Schmelze aus dem völlig starren in den fl. Zustand übergeht und eine dicke, breiartige M. bildet, wobei die Aufnahme von Magnesium glatt vonstatten geht. Da es nun nicht zugänglich ist, bei der Herst. von *Eisen- oder Stahlguß* die gesamte Schmelze so weit erkalten zu lassen, daß eine gefahrlose Einführung des Magnesiums erfolgen kann, so wird auf dem beschriebenen Wege eine *Vorlegierung* hergestellt, die, entweder noch breiig oder wieder fl. gemacht, dem zu desoxydierenden Eisen- oder Stahlbad zugesetzt wird oder in Massen vergossen werden kann u. in gleicher Weise wie alle sonstigen Zuschläge, z. B. Aluminium, Ferrosilicium oder Ferromangan, dem Gusse zugesetzt wird. Dieser Vorlegierung können auch die sonstigen Zuschläge, wie Nickel, Aluminium, gleich zugeführt werden.

Kl. 21f. Nr. 210325 vom 12/9. 1905. [15/5. 1909].

Johann Lux, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Fäden für elektrische Glühlampen aus Wolfram- oder aus Molybdänmetall.* Dieses Verf. gestattet die Herst. von Fäden für elektrische Glühlampen aus Wolfram- oder aus Molybdänmetall ohne Anwendung kohlenstoffhaltiger Bindemittel dadurch, daß man die *Trioxyde dieser Metalle* mit überschüssiger *Ammoniakflüssigkeit* bis zur B. einer zähen M. verreibt und diese dann in bekannter Weise zu Glühfäden verarbeitet. Es beruht auf der Beobachtung, daß, wenn man die Trioxyde des Wolframs oder Molybdäns längere Zeit mit Ammoniakflüssigkeit reibt, eine kompakte zähe M. entsteht. Es liegt dann jedenfalls eine komplizierte Verb. vor, in der normale Para- und auch Metasalze des Wolframs oder Molybdäns vertreten sind. Diese M. läßt sich vortrefflich durch Düsen zu Fäden pressen, welche rasch an der Luft erstarren. Solche Fäden sind nicht stromleitend. Werden sie aber unter Luftabschluß geglüht, so verlieren sie die ursprüngliche lichte Farbe, dies deshalb, weil dabei die Ammoniumverb. zerstört werden. Der Faden besteht nun aus Metall oder niederen Oxyden. Sein Leitungswiderstand hat beträchtlich abgenommen. Man kann solche Fäden unter Luftabschluß mittels des elektrischen Stromes leicht zum Glühen bringen, wobei auch die Sinterung und die eventuelle Elektrolyse vor sich geht.

Bibliographie.

Arndt, K., Elektrochemie. Leipzig 1909. 8. 83 SS. mit 38 Figuren. Leinenband. Mark 1,25.

- Bender, O., Laboratoriumstechnik. Hannover 1909. 12. 149 SS. mit 90 Figuren. Leinenband. Mark 3.
- Calcar, R. P. Van, Dialyse, Eiweißchemie u. Immunität. Leiden u. Leipzig 1908. 8. 81 SS. Mark 3.
- Dost, K., und Hilgermann, R., Taschenbuch für die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser. Jena 1908. 8. 110 SS. mit 17 Figuren mit Schreibpapier durchschossen. Leinenband. Mark 2.
- Festschrift für den 1. internationalen Kongreß für Kalkindustrie, Paris 5.—10. Dez. 1908, redigiert von A. Schwarz. Berlin 1908. 4. 118 SS. mit Tafeln und Figuren. Mark 6.
- Fischer, E., Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente (1884—1906). Berlin 1908. gr. 8. VIII und 912 SS. Mark 22.
- Gattermann, L., Die Praxis des organischen Chemikers. 9. Auflage. Leipzig 1909. gr. 8. 364 SS. mit 91 Figuren. Leinenband. Mark 8.
- Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. LIEBIG und H. KOPP, herausgegeben von W. Kerp und J. Troeger. Für 1902. Heft 4. Braunschweig 1908. gr. 8. SS. 721—912 und 1—42. Mark 12.
- Just, G., Physikalisch-chemische Studien an Eisensalzen. Karlsruhe 1908. 8. 104 SS. mit 4 Figuren. Mark 3.
- Kedesty, E., Die Sprengstoffe. Darstellung u. Untersuchung der Sprengstoffe u. Schießpulver. Hannover 1909. 12. 283 SS. mit 81 Figuren. Leinenband. Mark 4,60.
- Knövenagel, E., Praktikum des anorganischen Chemikers. Einführung in die anorganische Chemie auf experimenteller Grundlage. 2., vollständig veränderte Auflage, unter Mitarbeit von E. Ebler. Leipzig 1909. gr. 8. 412 SS. mit 9 Tafeln und Figuren. Leinenband. Mark 10.
- Krupp, A., Die Legierungen. Darstellung sämtlicher Legierungen, Amalgame und Lote. 3., erweiterte Auflage. Wien 1908. 8. 456 SS. mit 30 Figuren. Mark 5.
- Landenberger, D., Die besonderen Bestimmungen der verschiedenen Patentgesetze über die Patentierung chemischer Erfindungen. Berlin 1908. 8. 52 SS.
- Melick, C. W., Dairy Laboratory Guide. London 1908. 8. with 52 figures. cloth. Mark 5,20.
- Meyer, H., Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen. 2., vermehrte u. umgearbeitete Auflage. Berlin 1909. gr. 8. XXXII u. 1003 SS. mit 235 Figuren. Mark 38.
- Möhlau, R., und Bucherer, H. T., Farbenchemisches Praktikum, zugleich Einführung in die Farbenchemie u. Färbereitechnik. Leipzig 1908. gr. 8. X u. 371 SS. mit Mustertafeln. Leinenband. Mark 12.
- Pring, J. N., Some Electrochemical Centres. London 1908. 8. 138 pg. cloth. Mark 1,70.
- Smith, A., Einführung in die Allgemeine und Anorganische Chemie auf elementarer Grundlage, übersetzt und bearbeitet von E. Stern. Karlsruhe 1909. 8. XVI und 677 SS. mit 106 Figuren. Leinenband. Mark 9.
- Werner, A., Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der Anorganischen Chemie. 2., vermehrte Auflage. Braunschweig 1909. 8. XV und 292 SS. Mark 9.
- Zoellner, A., Zur Frage der chemischen und physikalischen Natur des Porzellans. Berlin 1908. 8. 71 SS. mit 14 Figuren.