Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 2. 12. Januar.

Apparate.

Ernst Richter, *Trichter mit Binderand.* Vf. empfiehlt zum schnellen Abhebern des Waschwassers von Ndd. die Verwendung eines mit einer vierfachen Schicht Gaze überbundenen Trichters mit Binderand, dessen langes Rohr heberartig umgebogen ist. Das längere Heberende trägt einen Gummischlauch mit Quetschhahn, um den Heber nur einmal ansaugen zu müssen. (Apoth.-Ztg. **24**. 871. 17/11. 1909. Frankfurt a/M.) ALEFELD.

von Heygendorff, *Zum Filtrieren durch Watte.* Vf. empfiehlt zum Filtrieren durch Watte in den Trichter erst eine kleine Filterscheibe zu legen, wie sie bei den GOOCHschen Tiegeln vorhanden ist, darauf Watte zu schichten und über diese eine größere u. schwerere Filterscheibe zu legen, die das Aufbauschen der Watte verhindert. (Chem.-Ztg. **33**. 1187. 9/11. 1909.) ALEFELD.

H. Stoltzenberg, *Schmelzpunktsbestimmungsapparat (auch zu benutzen zur Löslichkeitsbestimmung kleiner Substanzmengen).* Der App. ist im Prinzip eine kleine Mammutpumpe. Während des Erhitzens wird die Heizflüssigkeit durch Einleiten von CO_2 in kreisende Bewegung versetzt. Hierdurch gestattet der App., bei sehr genauer Beobachtung in kürzester Zeit hohe Tempp. zu erreichen. Wegen der Einrichtung des App. sei auf das Original verwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4322 bis 4324. 20/11. [30/10.] 1909.) ALEFELD.

Fr. Dudy, *Ein Destillationskolbenaufsatz für Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl, Böttcher, Devarda u. a.* Durch Verwendung des Aufsatzes (Fig. 1) soll das Hinüberreißen von Lauge in die Vorlage vermieden werden. Er besteht aus dem zylindrischen Gefäße *A*, das bei *B* den gewöhnlichen Kugelaufsatz besitzt, und bei *a* eine Öffnung von 1 mm, bei *b* je eine solche von 5 mm Weite hat. Außerdem ist in den Zylinder das Rohr *c* von etwa 5 mm Weite eingeschmolzen. Der Durchmesser von *A* richtet sich nach der Halsweite des Kolbens, die Verbindung geschieht mittels weiten, nicht zu dünnen Gummischlauchs. Der Aufsatz wird aus Jenaer Glas hergestellt. (Chem.-Ztg. **33**. 1158. 2/11. 1909. Bremen. Chem. Lab. d. Moorvers.-Stat.) RÜHLE.

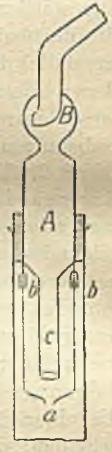


Fig. 1.

Bertram D. Steele und **Kerr Grant**, *Empfindliche Mikrowagen und eine neue Methode des Wägens kleinster Mengen.* Vff. haben zwei Mikrowagen konstruiert, die eine bestimmt für Messungen kleiner Gewichtsänderungen einer Substanz und empfindlich auf 4×10^{-9} g, die andere für Best. absol. Gewichte von Massen, die nicht über 1 Dezigramm hinausgingen, mit einer Genauigkeit von 1×10^{-7} g. Um die Nachteile der NERNSTschen Mikrowage, die Inkonstanz des Nullpunktes

und die große Änderung der Empfindlichkeit mit der Belastung zu vermeiden, wurde das Prinzip der gewöhnlichen zweiarmigen Wage beibehalten und nur der Wagebalken unter Verwendung von Quarzglas zu seiner Herst. möglichst leicht gemacht. Einzelheiten der Wagen und ihrer Verwendung sind im Original ausführlich mitgeteilt. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. **82**. 580—94. 18/9. [10/6.] 1909.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

P. von Weimarn, *Zur Lehre von den Zuständen der Materie.* (Forts. von Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. 199. 230. 275. 301. 326; Supplementheft II. 52; C. **1908**. II. 126; vgl. auch Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **3**. 26. 89. 166. 304; **4**. 59. **5**. 44; C. **1908**. II. 841. 1564. 1910; **1909**. I. 487; II. 694 u. 671; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. [Phys. Teil] 51; **40**. 1124; **40**. [Phys. Teil] 329; **40**. 1323. 1434; **41**. 28; **41**. [Phys. Teil] 91; C. **1908**. II. 130. 1983; **1909**. I. 331. 487. 898. 1919.) Zweiter Teil: Die Grundlagen der „Krystallisationstheorie" der Kolloide. Enthält im wesentlichen mikro- und ultramikroskopische Unterss. über die Entstehungsbedingungen eines beliebigen Körpers in irreversiblen, kolloidamorphen Bildungen und bespricht Stoffe, welche durch entsprechende Wahl des Lösungsmittels praktisch unl. (bei 0—100° und gewöhnlichem Druck) gemacht worden sind. Die Angaben über die Struktur der Ndd. sind durch zahlreiche Mikrophotographien belegt. Bezüglich der Einzelheiten, besonders soweit sie theoretische Diskussionen betreffen, muß auf das Original verwiesen werden.

§ 1. Das „Gesetz der übereinstimmenden Zustände" der Krystallisationsprozesse. Vf. spricht zunächst folgendes allgemein gültiges Gesetz aus: Die mittlere Größe [resp. das mittlere Gewicht, die Bildungsform der Krystalle, die die festen Phasen bilden (vollflächige Formen, sternskelettartige Formen, Sphärokrystalle) die mittlere Zahl der individuellen, vektorialen Massen (Moleküle), aus denen die einzelnen Krystalle bestehen] ist bei übereinstimmenden (nicht zu verwechseln mit identischen) Zuständen der Krystallisationsprozesse für alle möglichen Substanzen gleich.

§ 2. Der „grundlegende Satz" über den Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen auf den Krystallisationsprozeß. Die Konzentration der reagierenden Lsgg. beeinflußt die Struktur der bei einer Rk. sich bildenden, swl. Ndd., und zwar kann man, beginnend mit der Konzentration der reagierenden Lsgg., die der Sättigungskonzentration des Nd. entspricht, beim Übergang zu größeren Konzentrationen folgende 5 charakteristische, allmählich ineinander übergehende Gebiete unterscheiden: I. Gebiet der Lsgg., die praktisch im Verlauf der Zeit keinen Nd. ausscheiden (d. h. die feste Phase zeigt sich erst nach Jahren; es bilden sich allmählich große, vollflächige Krystalle); II. Gebiet der Lsgg., die einen Nd. in Form vollflächiger Krystalle in verhältnismäßig kurzer Zeit ausscheiden; III. Gebiet der Lsgg., die einen Nd. in Form krystallinischer Wachstumsfiguren (Skelette, Nadeln) ausscheiden; IV. Gebiet der Lsgg., die einen Nd. ausscheiden in Form plastischer Massen (sog. amorphe, klumpenartige, gallertartige Ndd., Gallerten), die aus so kleinen Körnchen bestehen, daß sie, wegen der Begrenztheit unserer Mikroskope u. Ultramikroskope, der Form nach fast kugelähnlich erscheinen; V. Gebiet der Lsgg., die einen Nd. ausscheiden, der mit den gegenwärtigen optischen Instrumenten nicht in einzelne Körner differenzierbar ist (undifferenzierbare Gallerten und die ersten Prodd. ihres Zerfalles).

§§ 3—7. Vf. erläutert den Grundhauptsatz von der *Wirkung der Konzentration*

auf die Struktur der Niederschläge an *Bariumsulfat*, erhalten durch doppelte Umsetzung nach der Gleichung: $MnSO_4 + Ba(CNS)_2 = BaSO_4 + M(CNS)_2$ näher und führt verschiedene (direkte u. indirekte) Beweise für die krystallinische Natur der „amorphen" $BaSO_4$-Ndd. an. Bei der Fällung von $BaSO_4$ waren die reagierenden Lsgg. im ersten Gebiet $^1/_{20000}$ (Sättigung an $BaSO_4$) bis ca. $^1/_{7000}$-n., im zweiten $^1/_{7000}$ bis ca. $^1/_{600}$-n., im dritten $^1/_{600}$ bis ca. 0,75-n., im vierten (ballenartige, quarkartige, flockige und gallertartige Ndd., die u. Mk. sich in kugelförmige Körner auflösen) 0,75 bis ca. 3-n., im fünften [amorphe Ndd. (Gallerten), die in der ersten Zeit ihrer Existenz auch unter dem Ultramikroskop nicht differenziert werden können, nach etwa 24 Stdn. aber spontan in feine Flocken zerfallen] 3 bis ca. 7-n.

§§ 8—13. *Darstellung von Solen.* Aus den allgemeinen Methoden der Darstst. swl. Körper in Form „kolloidamorpher" Bildungen ergeben sich für die Darst. von Solen eines beliebigen Körpers folgende Bedingungen: 1. Die hauptsächlichste und unbedingt notwendige Bedingung ist die äußerst geringe lösende Fähigkeit des Mediums, in welchem die Darst. des Körpers erfolgt, dessen Suspension man zu erhalten wünscht. — 2. Die Bildungsgeschwindigkeit des Reaktionsprod. muß genügend groß sein. — 3. Die Konzentration der reagierenden Lsgg. muß genau innerhalb bestimmter Grenzen liegen.

Die bei der gewöhnlichen Umsetzung in wss. Lsg. erhaltenen *Sole und Suspensionen von $BaSO_4$* sind wenig beständig. Die beständigste Suspension entsteht aus etwa $^1/_{3000}$-n. Lsg. und setzt den größten Teil des $BaSO_4$ schon nach 24 Stunden ab. Durch Zusatz von A. zu den reagierenden Lsgg. (Vf. verwendete $CoSO_4$ und $Ba(CNS)_2$ bei der Umsetzung) läßt sich die Löslichkeit von $BaSO_4$ bedeutend herabsetzen und damit die Stabilität der Sole von $BaSO_4$ vergrößern. Die mit gleichen Teilen A. und W. hergestellten, sehr haltbaren, im durchgehenden Licht klaren und im reflektierten opalescierenden Sole ($^1/_{10}$—$^1/_{500}$-n.) enthalten nach ultramikrosk. Unterss. äußerst kleine bewegliche Teilchen und koagulieren auch beim Kochen nur langsam. Bei gleichem $BaSO_4$-Gehalt der Sole nimmt die Feinheit der Teilchen mit dem Gehalt an A. progressiv zu. — Ähnlich lassen sich durch geeignete Wahl der Solvenzien oder Zusatz gleichioniger Salze auch von anderen Stoffen (z. B. NaCl, KCl, $BaCl_2$, $CaCO_3$) beständige Sole darstellen.

Bei zu geringer Bildungsgeschwindigkeit des zu untersuchenden Stoffes wird die Entstehung von Solen größerer Konzentration (falls die Löslichkeit gering genug ist) begünstigt 1. durch die Zähigkeit des Reaktionsmediums (Zusatz von Gelatine, Zucker, viscosen Salzlsgg.), 2. durch die Kompliziertheit oder Assoziation der Moleküle der Reaktionskomponenten (Doppelsalze, basische Salze, Umsetzung von Solen). Der Krystallisationsprozeß wird dadurch in dem Sinne beeinflußt, daß die Zahl der Krystallisationszentren sich vermehrt.

§§ 14 u. 15. *Darstellung „typischer Kolloide" in Form vollflächiger Krystalle. Peptisationserscheinungen.* Man kann jeden beliebigen swl. Körper in Form vollflächiger Krystalle erhalten: I. durch langsame Vereinigung von außerordentlich verd. reagierenden Lsgg.; II. durch künstliche Löslichkeitserhöhung (vgl. im Original die tabellarische Zusammenstellung der [meist von Mineralogen] krystallisiert dargestellten, swl. Stoffe). — Zur Peptisation sind folgende Bedingungen notwendig, aber auch zureichend: I. Die zu peptisierende Substanz muß aus Kryställchen von so kleinen Dimensionen bestehen, daß die physikalischen und chemischen Eigenschaften Funktionen der Größe des krystallinischen Korns sind. — II. Die peptisierende Substanz (Peptisator) muß die Fähigkeit besitzen, bei genügend großer Konzentration in der Lsg. eine beständige, l. chemische Verb. mit der Substanz, welche sich peptisiert, zu ergeben, während bei hinreichend kleiner Konzentration des Peptisators die betreffende Verb. nicht entsteht. — II. Das Medium, in dem der Peptisationsprozeß stattfindet, darf bei Abwesenheit des Peptisators

die zu peptisierende Substanz praktisch nicht lösen. — Die teilweise Nichteinhaltung einer dieser Bedingungen hat die B. unbeständiger Sole zur Folge.

Verhalten von Aluminiumhydroxyd. Einfluß der Konzentration der reagierenden Lösungen (Umsetzung von $AlCl_3$ u. NH_3 in h. wss. Lsg.): Bis $^1/_{500}$-n. scheiden sich die Ndd. infolge der B. von Solen nicht sofort ab. Grobzellige Gallerten, welche bald in kleine Stückchen zerfallen, erhält man bei höherer Konzentration als n. Von $^1/_3$-n. Lsgg. ab bemerkt man bei seitlicher Belichtung und starken Vergrößerungen körnige Struktur. Das Gebiet der pulverförmigen $Al(OH)_3$-Ndd. endet bei $^1/_{1000}$-n. Lsgg. Aus h. $^1/_{2500}$-n. Lsgg. wurden deutlich krystallinische Ndd. (spießförmige Nädelchen) erhalten.

Verhalten von Aluminiumhydroxyd gegen einen NH_3-Überschuß: Neben dem gallertartigen Nd. ist stets ein Sol, sowie eine wahre Lsg. von $Al(OH)_3$ vorhanden. Die Solbildung wird durch Diffusionsströme und dynamische Prozesse, die auf der Oberfläche der beweglichen im Lösungsmittel suspendierten feinsten Teilchen vor sich gehen, bedingt. Sie nimmt, beginnend bei einer „oberen kritischen Konzentration der Peptisation", mit der NH_3-Konzentration zunächst zu bis zu einem Maximum („Konzentration der maximalen Peptisation"), bei welchem auch die B. eines Nd. aufhört, um dann abzunehmen bis zu einer „unteren kritischen Konzentration der Peptisation". Die Löslichkeit u. damit die Umkrystallisierungsgeschwindigkeit ist dann bereits so weit gesteigert, daß ein Sol nicht mehr bestehen kann. Die mit steigendem NH_3-Gehalt zunehmende Löslichkeit von $Al(OH)_3$ erklärt sich nach Vf. durch Komplexbildung.

Beim Verdampfen der Lsgg. von $Al(OH)_3$ in konz. NH_3 tritt zunächst ein Sol (Opalescenz) auf, welches, wenn man das Eindampfen rechtzeitig einstellt, sich mehrere Tage hält. Bei raschem Eindampfen entsteht aus diesem Sol ein flockiger Nd., während bei sehr langsamem Eindampfen sich ein deutlich krystallinischer Nd. (Sphäroaggregate mit großen Mikronadeln) durch Umkrystallisierung der im Sol bereits ausgeschiedenen Teilchen bildet. Aluminiumhydroxydgallerten werden bei Ggw. von verd. NH_3-Lsg. allmählich zu deutlichen Mikrokrystallen umkrystallisiert. — Vf. diskutiert ferner die Peptisation von AgCl durch $AgNO_3$ bei der doppelten Umsetzung zwischen $AgNO_3$ u. $ZnCl_2$, sowie die Untersuchungen von LOTTERMOSER (Ztschr. f. physik. Ch. **60**. 451; **62**. 359; C. **1908**. II. 89 u. 2137).

§§ 16 u. 17. Vf. gibt eine Übersicht über die bisher von ihm untersuchten Stoffe (mehr als 1000) und bespricht eine rationelle Methode zur Unters. des Konzentrationseinflusses der reagierenden Lsgg. auf die Art und Struktur des Nd. Im wesentlichen müssen zwei Bedingungen eingehalten werden: I. $V \times C =$ konst.; II. der Nd. ist erst nach Ablauf der Zeit, die zur vollständigen Beendigung des unmittelbaren Krystallisationsprozesses notwendig ist, (ca. $^1/_2$—$^3/_4$ Stdn.) zu untersuchen. — Es muß ein kritischer Punkt flüssig-fest existieren; denn im PX-System steigt die molekulare D. der Fl. ($= C$) auf der Schmelzkurve progressiv an, so daß bei genügend großem Druck und großer Konzentration nichts außer Glas, d. h. einer M., die aus winzig kleinen Krystallen besteht, sich bilden kann.

§§ 18—20. Der Niederschlagsformkoeffizient N (vgl. Teil I) kann in folgender allgemeinen Form dargestellt werden:

$$N = \frac{P}{L} \cdot K_{AB}\ K_{CD} \cdot K_{BD}\ K_{AC} \cdot Z \ldots\ldots$$

worin P die Bildungsgeschwindigkeit der festen Phase des swl. Stoffes AC, L die Löslichkeit desselben, K_{AC} u. K_{BD}, bezw. K_{AB} und K_{CD} der Grad der chemischen oder physikalischen Assoziation, der beiden Reaktionsprodd. AC und BD in der Lsg., bezw. der Reaktionskomponenten AB und CD in den beiden reagierenden Lsgg., Z der Zähigkeitsgrad des Krystallisationsmediums ist. Über annähernde

Best. der Größenordnung der Löslichkeit des Nd. vgl. Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 76; C. 1907. II. 1293. — In den meisten Fällen wird L mit dem Anwachsen der Konzentration der reagierenden Lsgg. kleiner und P größer. Der Wert der Faktoren K_{AB}, K_{CD}, K_{AC}, K_{BD}, Z wächst bei Zunahme der Konzentrationen der reagierenden Lsgg. Die Darst. eines grobkrystallinischen Nd. bietet um so größere experimentelle Schwierigkeiten, je kleiner L, u. je größer die übrigen Faktoren. In einigen Fällen beginnt L infolge B. von Komplexsalzen von einer gewissen Konzentration an zu wachsen (Peptisation), u. die Ndd. beginnen, sobald L genügend groß geworden, trotz des progressiven Anwachsens der Konzentration, immer grobkörniger zu werden.

§ 21. Physikalische und chemische Eigenschaften als Funktionen der Korngröße fester und flüssiger Phasen. In Mikrokrystallen von $Al(OH)_3$ wird das W. erst oberhalb 200° abgegeben („Konstitutionswasser"). Mit der Abnahme der Korngröße sinkt allmählich die Temp. der Wasserabgabe, bis schließlich bei gallertartigen Ndd. ein Teil des W. schon unterhalb 100° abgegeben wird („Adsorptionswasser"; vgl. VAN BEMMELEN). Zwei Ursachen bedingen diese Abnahme der Festigkeit der Bindung des W.: I. das Anwachsen der freien Oberfläche bei Verringerung der Korngröße; II. das Größerwerden der Festigkeit oder Bindung mit dem Anwachsen der Molekülanzahl im krystallinischen Korn. Die ultramkr. Teilchen und die feinsten gallertartigen Ndd. von $Al(OH)_3$ stellen noch nicht völlig ausgebaute Krystallgebäude dar; infolgedessen sind sie weniger beständig und verändern sich bei Berührung mit dem Lösungsmittel allmählich. Eine äußerst fein zerteilte krystallinische Substanz (kolloides Au und Ag) ist zu chemischen Rkk. fähig, welche bei der grob zerteilten Substanz kaum wahrzunehmen sind oder erst bei mehr oder weniger erhöhter Temp., bezw. Druck stattfinden.

§§ 22—25. Die Prodd., welche als *„kolloide Verbindungen"* oder *„unbestimmte Verbindungen"* bezeichnet werden (Vf. schlägt vor, sie *„Capillarverbindungen"* zu nennen), können als Prodd. unvollständiger Rkk. aufgefaßt werden. Vf. diskutiert zunächst den Reaktionsverlauf in sehr konzentrierten und stark assoziierten Lösungen, sowie zwischen Suspensionen und wahren Lösungen, und beschreibt eingehend das *Verhalten von Silbersolen.* Die Unters. der letzteren (Ag-Gehalt bis 0,15%; hergestellt nach CAREY LEA) gab folgende Resultate: I. Salze der gut l. Basen [KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$ etc.] und Säuren, die mit Ag swl. Verbb. liefern, reagieren mit dem Ag-Sol unter Ausscheidung von freiem Alkali und unter B. einer unl. Verb., die in Form eines Sols (bei geringer Konzentration des Ag in dispersem Zustande) erhalten wird (allgemeine Darstellungsmethode der Sole). — II. Salze der gut l. Basen und SS., die gut l. Ag-Verbb. liefern, reagieren mit dem Ag-Sol unter B. von geringen Mengen an Ag-Salzen und Silberoxyd, falls (praktisch) keine Hydrolyse vorhanden ist; findet aber Hydrolyse statt, so werden durchaus merkliche Mengen derselben gebildet. — III. Salze der swl. Basen und SS., die swl. Ag-Verbb. liefern (z. B. $AlCl_3$), reagieren mit dem Ag-Sol unter gleichzeitiger Ausscheidung sowohl der swl. Basen, als auch der swl. Ag-Verb. (bei geringem Ag-Gehalt unter B. von Solen). — IV. Salze der swl. Basen und SS., die gut l. Ag-Verbb. liefern, besonders wenn diese Salze stark hydrolysiert sind [z. B. $Al(NO_3)_3$], reagieren mit dem Ag-Sol unter B. der Ag-Salze und Ausscheidung der swl. Base (bei geringer Ag-Konzentration unter B. der Sole). — V. Lsgg. von SS. reagieren mit dem Ag-Sol unter B. von Ag-Salzen (bei swl. Ag-Salzen und geringem Ag-Gehalt unter B. von Solen der Ag-Salze). — VI. Alkalien in konz. Lsgg. liefern mit dem Ag-Sol merkliche Mengen von Silberoxyd. — Bei allen diesen Rkk, spielt der gel. Luftsauerstoff eine wichtige Rolle.

Vf. bespricht dann die Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Assoziation, gibt einige Ergänzungen zum Massenwirkungsgesetz

(vgl. Teil I) und diskutiert den Reaktionsverlauf zwischen krystallinischen Pulvern und wahren Lösungen unter Berücksichtigung der Struktur der hier möglichen „Bildungen", der zu erwartenden (insbesondere osmotischen) Vorgänge und des Verhaltens der Zellwände. — Unter geeigneten Reaktionsbedingungen kann jeder beliebige Körper die verschiedenartigsten und eigenartigsten baumartigen oder zellenförmigen Gebilde liefern; bei entsprechenden Konzentrationen sind die Zellenwände wasserklar und gallertartig. Die bei Rkk. zwischen Lsgg. und Pulvern entstehenden Zellenwände haben meist eine grobkörnigere Struktur und sind stärker deformiert und in der Form eigenartiger als die ähnlichen Gebilde (grobzelligen Gallerten), welche bei Rkk. in sehr konz. Lsgg. erhalten werden.

§ 26. *Überultrafiltration.* Durch Variation der Konzentration der reagierenden Lsgg. können aus einem beliebigen Körper Hüllen von mannigfaltigster Porosität und verschiedenartigster Filtrationsfähigkeit hergestellt werden. Bei den Zellen, die sich bei Rkk. in konz. Lsgg. bilden, beobachtete Vf. sehr häufig Molekularfiltration. Bei der Molekularfiltration von Solen tritt Koagulation ein (vgl. BECHHOLD); bei der von Lösungen nicht komplizierter Stoffe werden, falls die Filtration nicht mit großer Geschwindigkeit stattfindet, auf dem Filter mehr oder weniger große Krystalle erhalten.

§ 27. Kurze Klassifikation der Adsorptionssysteme: a) nach der optischen Sichtbarkeit 1. makroheterogene, 2. mikroheterogene (makrohomogene), 3. ultramikroheterogene (mikrohomogene), 4. überultramikroheterogene (ultramikrohomogene) Adsorptionssysteme; b) nach dem Charakter der Änderung, die die Substanzen bei der Adsorption erleiden, 1. physikalische (z. B. Festhaften der Mutterlauge an feinen Krystallen; Capillarverbb.), 2. physikalisch-chemische (fl. und feste Lsgg.), 3. chemische (Fälle, bei denen die chemische Rk. erfolgt, die aber [vgl. § 22] nicht zu Ende geht) Adsorption. Die einzelnen Klassen gehen allmählich ineinander über. Meist finden sich mehrere derselben miteinander kombiniert.

§ 28. Die vom Vf. bei den Lsgg. gefundenen Gesetze lassen sich auch auf die Gase (Nebel etc.) ausdehnen.

§ 29. Die übersättigten Lösungen schwerlöslicher Körper bilden den Übergang von den wahren Lsgg. zu den Solen, insofern als in ihnen überultramkr. und ultramkr. Krystallisationszentren vorhanden sein müssen. Die Beobachtungen des Vfs., sowie von FRESENIUS und HINTZ (Ztschr. f. anal. Ch. **35.** 173; C. **96.** I. 1174) ergeben, daß das bei einer Umsetzungsrk. gebildete $BaSO_4$ um so später als Opalescenz, bezw. Nd. sichtbar wird, je verdünnter die Lsgg. sind. Diese Verzögerung kann nicht ausschließlich durch die Verlangsamung der Umsetzungsrk. infolge der geringen Volumenkonzentration erklärt werden, sondern muß der Langsamkeit des Krystallisationsprozesses zugeschrieben werden, zumal da auch die Leitfähigkeitsmessungen von KÜSTER (Ztschr. f. anorg. Ch. **32.** 265; C. **96.** I. 337) zeigen, daß bei der Rk. zwischen $Ba(OH)_2$ und H_2SO_4 sich das $BaSO_4$ sogleich bildet. Unterhalb $^1/_{3500}$-n. ist auch im Ultramikroskop keine Opalescenz mehr zu bemerken; jedoch beginnt sich nach ca. 30 Tagen an den Gefäßwänden ein Nd. abzusetzen. Schließlich diskutiert Vf. eingehend den Verlauf der Krystallisationsprozesse bei spontaner Aufhebung des Übersättigungszustandes und die Bildungs- und Wuchsbedingungen von Krystallisationszentren. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **3.** 282—304. Dezember 1908; **4.** 27—38. Januar. 123—39. Februar. 198—202. März. 252—56. April. 315—17. Mai; **5.** 62—68. Juli. 117—20. August. 150—59. Sept. 212—21. Okt. [20/9.] 1909. Petersburg.) GROSCHUFF.

O. Sackur, *Bemerkung zur Abhandlung von Herrn Trautz: Beitrag zur chemischen Kinetik.* (Vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 692; C. **1909.** II. 1187.) Die

von TRAUTZ aufgestellten allgemeinen Gleichungen über die *Geschwindigkeit chemischer Rkk.* sind nicht notwendige, sondern nur mögliche Folgerungen unserer heutigen Vorstellungen. Sie führen zu dem unwahrscheinlichen Schluß, daß die Geschwindigkeit von Rkk., die nur zwischen Atomen vor sich gehen, von der Temp. unabhängig ist. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 865. 15/11. [6/10.] 1909. Breslau.)
SACKUR.

Emil Bose und **Margrete Bose**, *Über den Einfluß der Massenverteilung im Molekül auf die Größe der Molekularkräfte.* BOSE hat (Ztschr. f. physik. Ch. **10**. 230; C. **1909**. I. 1448) versucht, die *molekularen Attraktionskräfte* auf die verschiedenen Teile des Moleküls verteilt anzunehmen. Bei gleichem Mol.-Gew. und gleichem Schwerpunktsabstand müssen zwei räumlich ausgedehnte Moleküle stärkere Anziehungskräfte aufeinander ausüben als zwei Moleküle, deren M. im Schwerpunkt kondensiert ist. Der Exponent des Schwerpunktsabstandes ist bei den in Betracht kommenden kleinen Entfernungen weit größer als 2 zu nehmen. Zerlegt man die Attraktion, die zwei Moleküle aufeinander ausüben, in die Atomattraktionen, so ergibt sich, daß verschiedene Molekülarten gleicher M. bei gleichem Schwerpunktsabstand um so größere Mittelwerte der Attraktionskräfte liefern, je mehr die Molekülmasse peripher angeordnet ist. Die VAN DER WAALSsche Größe a gibt für die verschiedenen Substanzen bei gleichem mittleren Schwerpunktsabstand ein direktes Maß für die mittleren Molekularkräfte. Da aber VAN DER WAALS die räumliche Verteilung der M. nicht in Betracht zieht, die bei immer kleinerem Molekularabstand immer mehr zur Geltung kommt, ist sowohl die VAN DER WAALSsche Gleichung, wie das Theorem der übereinstimmenden Zustände nur eine Annäherung.

Doch dokumentiert sich die Art der Massenverteilung (zentral bei einem einatomigen Gas, dezentralisiert bei komplizierten Molekülen) in der Größe des a deutlich. Die *absoluten Siedepunkte isomerer Flüssigkeiten* müssen den a-Werten proportional sein und somit stark von der Massenverteilung im Molekül anhängen.

Stickstoff und Äthylen haben dasselbe Mol.-Gew., aber ihre a-Werte stehen etwa im Verhältnis 1 : 3, weil im Äthylenmolekül weit mehr Atome enthalten sind; zahlreiche ähnliche Gruppen werden zusammengestellt. Das sinnfälligste Beispiel ist Xenon ($a = 818 \times 10^{-5}$) und Naphthalin ($a = 7923 \times 10^{-5}$). Körper mit gleichem a-Wert können ganz verschiedene Mol.-Geww. haben (z. B. Xenon und Äthylen).

Von *isomeren* Verbb. kommt der normalen der höchste a-Wert zu; die möglichst verzweigte, gedrungenste hat den niedrigsten Kp. und das kleinste a. Je näher sich in einer organischen Halogenverb. die schweren Halogenatome stehen, d. h. je mehr die Hauptmasse in einem Punkt vereinigt ist, desto kleiner ist der a-Wert, desto niedriger der Kp. (z. B. Äthylen- und Äthylidenchlorid). Daß *Polymerisation*, also Ausdehnung des Moleküls, in der Erhöhung von a zum Ausdruck kommt, ist leicht verständlich. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband 52—68. [Februar 1909.] Danzig-Langfuhr.) W. A. ROTH-Greifswald.

S. Lawrence Bigelow und **F. E. Bartell**, *Die Größe der Poren in Porzellan und osmotische Wirkungen.* Das Maximum des Porendurchmessers für eine deutliche osmotische Wrk. ist nach Verss. der Vff. für Porzellan angenähert 0,37 μ, für Porzellan, das mit Bariumsulfat beladen ist, 0,59 μ u. für Porzellan, das mit Schwefel beladen ist, 0,49 μ. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1194—99. Nov. [6/9.] 1909.)
LEIMBACH.

D. E. Tsakalotos, *Die innere Reibung in der kritischen Zone.* Der Zweck vorliegender Arbeit ist das Studium des Verlaufes der Kurven der inneren Reibung in der kritischen Zone, um den Einfluß der Existenz dieser Zone auf das Verhalten

dieser Kurven zu bestimmen. Es gibt kritische Lsgg. 1. mit einem oberen, 2. mit einem unteren, 3. mit einem oberen und unteren kritischen Punkt. Hier werden solche der ersten und zweiten Art untersucht, u. zwar: 1. *Isobuttersäure u. Wasser*, $t_k = 23{,}5^0$; *Amylen und Anilin*, $t_k = 14{,}4^0$ bei der kritischen Konzentration 45,5. 2. *Triäthylamin und Wasser*, $t_k = 18{,}7^0$; *Nicotin und Wasser*, *Pyperidin u. Wasser*. Die erste Folgerung aus den Verss. ist, daß der allgemeine Verlauf der Kurven der inneren Reibung von der Existenz der kritischen Zone unabhängig ist. Man findet ebensowohl die ausgesprochen positive als auch die normale Form der Kurven. Der positive Verlauf der Löslichkeitskurven der organischen Basen Triäthylamin, Nicotin, Piperidin und wohl auch seiner Homologen in W. ist wahrscheinlich auf die Existenz teilweise dissoziierter Verbb. zwischen der Base u. dem W. („Wasserbase") zurückzuführen. Es liegen dann also hier ternäre Lsgg. vor. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 32—38. 26/10. [18/6.] 1909. Athen. Chem. Lab. d. Univ.)

LEIMBACH.

Robert Marc und **Walther Wenk**, *Über die Krystallisation aus wässerigen Lösungen. Dritte Mitteilung.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 470; C. **1909**. II. 1190.) Zahlreiche anorganische Salze wie *Kaliumchlorid*, *Natriumchlorid*, *Kaliumnitrat*, *Natriumnitrat*, *Kaliumcarbonat*, *Natriumcarbonat und Kaliumchromat*, die von den Krystallen des *Kaliumsulfats* nicht merklich aufgenommen werden, üben auf die Krystallisationsgeschwindigkeit desselben einen Einfluß aus. Setzt man die Krystallisationsgeschwindigkeit des reinen $K_2SO_4 = 1{,}00$, so erhält man für $K_2SO_4 + KCl$ 2,05, $+KNO_3$ 0,65, $+K_2CrO_4$ 0,75, $+Na_2CO_3$ 1,14, $+K_2CO_3$ 1,66. Es wird dadurch von neuem bestätigt, daß bei den von den Vff. benutzten Bedingungen das Tempo der Krystallisation nicht durch reinen Diffusionsvorgang geregelt wird. Verss. mit dem nichtfärbenden *Methylenblau*, schwachfärbenden *Campecheholzextrakt* und *Patentblau* und dem starkfärbenden *Bismarckbraun*, *Ponceaurot* und *Chinolinsäuregelb* führen zu dem Ergebnis, daß nichtfärbende Farbstoffe auf die Krystallisationsgeschwindigkeit keinen merklichen Einfluß ausüben. Schwachfärbende beeinträchtigen dieselbe dagegen nicht unwesentlich, u. die starkfärbenden verhindern das Krystallisieren übersättigter Lsgg. trotz der Ggw. zahlreicher Krystallkeime praktisch vollständig.

Gleichzeitig üben die Farbstoffe auch auf den Habitus der aus ihren Lsgg. gezogenen Krystalle einen deutlichen Einfluß. Die Kongregate feinster Nädelchen, welche man bei Zusatz von Chinolinsäuregelb und Ponceaurot erhält, und die mit Bismarckbraun erhaltenen etwas stärkeren Nadeln sind pleochroitisch. Chinolinsäuregelb: a gelblichweiß-farblos $<$ b lichtschwefelgelb $<$ c schwefelgelb. Ponceaurot: a rötlichweiß fast farblos $<$ b lichtrosa $<$ c dunkelrosa. Gegen die Deutung der Habitusänderung, daß die verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit in verschiedenen Richtungen von der verschiedenen Adsorption bedingt sei, spricht die Beobachtung, daß namentlich die Krystalle von Bismarckbraun an den Enden der langgestreckten C-Achse deutlich sichtbare Anwachskegel von dunklerer Farbe haben. (Vgl. WENK, Ztschr. f. Krystallogr. **47**. 124.) Der Einwand, als könne der Farbstoffzusatz mechanisch umhüllend wirken, wird dadurch widerlegt, daß die Auflösungsgeschwindigkeit durch den Farbstoffzusatz gar nicht beeinflußt wird.

Die Theorie, daß dem *Krystallisationsvorgang* ein Adsorptionsvorgang vorausgeht, hat durch die gemachten Beobachtungen eine wesentliche Stütze erhalten. Von praktischer Wichtigkeit scheint, daß man bei kinetischen Studien den Krystallisationsvorgang durch Farbstoffzusatz augenblicklich zum Stillstand bringen kann, und ferner, daß man durch solchen Zusatz die Möglichkeit hat, eindeutig zu entscheiden, ob es einen ganz bestimmten metastabil-labilen Grenzpunkt gibt, unterhalb dessen die Fl. spontan krystallisiert. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 104—14. 26/10. [30/6.] Jena. Mineralog. Inst. der Univ.) LEIMBACH.

G. Just, P. Askenasy und **G. Mitrofanow**, *Beiträge zur Kenntnis der Schnellformation von positiven Bleiakkumulatorplatten.* Es ist bekannt, daß die Kapazität von positiven Akkumulatorplatten durch den Zusatz von Chlorat u. Nitrat bei der Formierung erhöht wird. Die Vff. beschäftigen sich eingehend mit dem Einfluß von *Nitrat* bei der Formierung. Zahlreiche Versuchsreihen an glatten Bleiplatten wie an den sogenannten Großoberflächenplatten zeigten, daß mit steigendem Nitratgehalt der Schwefelsäure eine bedeutende Kapazitätssteigerung erzielt werden kann. Gleichzeitig nimmt aber an den glatten Platten die Haltbarkeit der wirksamen Superoxydschicht ab. Es bilden sich stets bedeutende Mengen Bleisulfat, was auch aus der helleren Farbe der entstehenden Schicht geschlossen werden kann. Da also der Nitratzusatz sowohl einen günstigen wie einen ungünstigen Einfluß auf die Formierung ausübt, so wird eine gewisse, nicht zu große Nitratkonzentration die günstigste Wrkg. auf die Formierung ausüben. Diese liegt ungefähr bei einem Gehalt von 30 g KNO_3 und 218 g H_2SO_4 im l. An den blanken Bleiplatten war jedoch die Haltbarkeit der Superoxydschicht bei Ggw. von Nitrat niemals so groß, wie es die Technik beansprucht, dagegen ließ sich an den Großoberflächenplatten eine befriedigende Haltbarkeit erzielen. Zur Erklärung des Nitrateinflusses muß man auf die Anschauungen zurückgreifen, die Le Blanc bei der Unters. des Luckowschen Verf. geäußert hat (Le Blanc u. Bindschedler, Ztschr. f. Elektrochem. **8.** 255; C. **1902.** I. 1390). Bei Ggw. des Nitrats, das mit dem Pb ein lösliches Salz bildet, tritt die B. des unl. Sulfats erst in einiger Entfernung von der Elektrode ein. Nur wenn diese Entfernung (bei geringem Nitratgehalt) sehr klein ist, haftet der unl. Stoff gut an der Elektrode. (Ztschr. f. Elektrochem. **15.** 872—92. 15/11. [29/9.] 1909. Karlsruhe. Inst. f. Physik., Chem. u. Elektrochem. d. Techn. Hochschule.) Sackur.

G. Carrara, *Über die Überspannung in organischen Lösungsmitteln.* Die Überspannung ist bisher nur als vom Elektrodenmaterial abhängig angesehen worden; doch ist es höchstwahrscheinlich, daß die Natur u. die Eigenschaften des Lösungsmittels auch von Einfluß sind. Die interessantesten Fälle (äth. und benzolische Lsgg.) sind des enorm großen Widerstandes wegen schwer zu untersuchen; der Vf. untersucht *1-n. Lösungen von Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd in Äthyl- und Methylalkohol* nach der Methode von Coehn u. Dannenberg (Ztschr. f. physik. Ch. **38.** 609; C. **1901.** II. 1193). Die Knicke in den Kurven sind oft so undeutlich, die Biegungen der Kurven so weich, daß der Zersetzungspunkt noch stärker extrapoliert werden muß als bei wss. Lsgg. Der Vf. arbeitet (bei 19—20°) mit Kathoden aus glattem Pt, Fe, Co, Ni, Au, Ag, Cu, Al, Cd, Mg, Pb und Hg. In wss. Lsgg. fallen die Werte des Vfs. — bis auf den Wert für Pb — gut mit den von Möller erhaltenen (Ztschr. f. physik. Ch. **65.** 235; C. **1909.** I. 332) zusammen. Die Werte für A. u. Methylalkohol liegen für die meisten Metalle ganz nahe beieinander oder sind sogar innerhalb der Versuchsfehler gleich. Für Fe, Co, Ni, Au, Ag, Cu und Pb in Methylalkohol liegen die Werte zwischen 0,20 und 0,26 Volt, für dieselben Metalle in A. zwischen 0,23 und 0,28 Volt, während sie in W. zwischen 0,21 und 0,97 Volt schwanken. Die charakteristischen Unterschiede zwischen den verschiedenen Metallen fallen also in den Alkoholen fast fort; die Überspannungen sind in den Alkoholen fast immer geringer, am deutlichsten für Pb u. Cu. Für Mg und Cd in alkal. Lsg. sind die Werte in allen drei Lösungsmitteln die gleichen.

Der Vf. resümiert: Die Natur des Lösungsmittels kann von Einfluß auf die kathodische Überspannung der Metalle sein; das kann die Anomalien erklären, die man beim Angriff von Metallen durch manche SS. in nichtwss. Lsg. beobachtet hat. (Ztschr. f. physik. Ch. **69.** Arrhenius-Festband. 75—80. Mailand. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) W. A. Roth-Greifswald.

Georg Pfleiderer, *Die Sauerstoffentwicklung bei der Salzsäureelektrolyse mit Platinanode.* Bei der Salzsäureelektrolyse mit Platinanode tritt bei jeder Stromstärke allmählich eine bleibende Veränderung der Elektrode ein, welche sich durch Erhöhung einer Spannung um 0,5 Volt zu erkennen gibt und wahrscheinlich auf der Bildung einer Oxydhaut beruht. Merkliche Sauerstoffbildung an der Anode erfolgt nur, wenn die Elektrode mit der Oxydschicht bedeckt ist. Die Abhängigkeit der Sauerstoffentwicklung von der Stromstärke ist bei konstanter Zus. des Elektrolyten und unveränderter Elektrode durch die Gleichung:

$$\log i_2 = a \log i_1 + b$$

gegeben. Die Abhängigkeit von der HCl-Konzentration läßt sich in dem Gebiet zwischen 0,1- und 0,5-n. durch die Gleichung: $b = b_0 + 2 \log c$ ausdrücken. Auf Grund der in der ersten Gleichung zum Ausdruck gebrachten Regelmäßigkeit wurde eine Theorie der Sauerstoffentwicklung gegeben, durch welche die Vorgänge bei der Entladung auf die Erscheinungen der Überspannung zurückgeführt werden, ohne über deren Wesen besondere Hypothesen zu machen.

Da die Konzentration des Sauerstoffes in dem austretenden Gasgemisch kleiner ist, als dem Gleichgewicht der Rk. $2\,Cl_2 + 2H_2O \longrightarrow 4HCl + O_2$ entspricht, erscheint das Resultat der Elektrolyse als eine Katalyse dieses Vorganges. Für die eigentliche Entladung trifft dies aber nicht zu; denn unmittelbar nach der Entladung, im „Konzentrationszustand", ist die Konzentration des Sauerstoffs wahrscheinlich sogar größer, jedenfalls nicht kleiner als dem Gleichgewicht entspricht. Dagegen ist die Übergangsgeschwindigkeit zwischen dem Konzentrations- und dem gewöhnlichen Gaszustand für den Sauerstoff erheblich kleiner als für das Chlor. (Ztschr. f. physik. Chem. **68**. 49—82. 26/10. [1/8.] 1909. Berlin. Physikal. Chem.-Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

Georges Meslin, *Magnetischer Dichroismus der Eisenspat enthaltenden Flüssigkeiten.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1179. 1598; C. **1909**. II. 146. 260.) Diejenigen gemischten Fll., deren einer Bestandteil Eisenspat ist, zeigen den magnetischen Dichroismus in weit stärkerem Maße als alle bisher untersuchten. Ganz besonders ist dies der Fall bei Suspensionen von Eispenspat in CS_2 oder Anilin. Die aus Eisenspat und CS_2 bestehende Fl. zeigt außerdem einen schwachen negativen spontanen Dichroismus, der übrigens an Stärke zunimmt, sobald in der Querrichtung zum Lichtstrahl ein wenn auch nur schwaches magnetisches Feld erzeugt wird. Die Intensität dieses magnetischen Dichroismus kann auf verschiedene Weise sichtbar gemacht werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 855—57. [15/11.* 1909].) DÜSTERBEHN.

C. Schiffner, *Über Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften radioaktiver Körper.* Vortrag (erweitert), gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Frankfurt a. M. am 16/9. 1909. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 2273—80. 19/11. [2/10.] 1909.) BUGGE.

Wilder D. Bancroft, *Die chemischen Reaktionen und Phosphorescenz.* Folgende Vorgänge finden möglicherweise unter dem Einfluß des Lichtes statt und können möglicherweiser zur Lichtemission führen: 1. Reversible B. einer Gas- oder Dampfschicht an der Oberfläche eines festen Körpers. 2. Reversible Dissoziation unter B. von einem flüchtigen Bestandteil oder mehreren. 3. Reversible Dissoziation ohne B. flüchtiger Bestandteile. 4. Reversible B. einer anderen allotropen Modifikation. 5. Reversible Löslichkeitsänderungen. 6. Reversible Oxydation. 7. Reversible B. von Ionen. 8. Irreversible Änderungen. Die einzelnen Fälle werden diskutiert u.

Methoden angegeben, sie zu unterscheiden. Fall 1 u. 5 dürften die am wenigsten aussichtsreichen sein. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 15—18. [1/2. 1909.] CORNELL Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

C. Féry und **C. Chéneveau**, *Über die gesamte und die monochromatische Strahlung der Glühlampen.* (Vgl. FÉRY, Ann. Chim. et Phys. [8] **17**. 267; C. **1909**. II. 958.) Die Vff. haben für *Glühlampen* mit *Kohle-* und *Wolframfaden* die gesetzmäßigen Beziehungen zwischen Lichtintensität u. Wattzahl festgestellt; für Wolframglühfäden folgte die Größenordnung des Koeffizienten des Strahlungsgesetzes aus der Messung der absoluten Temperatur eines erhitzten *Platindrahtes.* Dabei ergab sich u. a., daß die Temperatur des Kohlenglühfadens 1780°, die des Wolframfadens 1875° beträgt; ferner daß die spezifische Leistung der Metallfadenlampe größer ist $\left(0{,}82\ \frac{\text{Kerzen}}{\text{Watt}}\right)$ als die der Kohlenglühlampe $\left(0{,}29\ \frac{\text{Kerzen}}{\text{Watt}}\right)$. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 777—79. [8/11.* 1909].) BUGGE.

Emil Fischer und **Franz Wrede**, *Über die Bestimmung der Verbrennungswärme organischer Verbindungen mit Benutzung des Platinwiderstandsthermometers.* (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 218—35. — C. **1908**. I. 932.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. H. Van't Hoff, *Über synthetische Enzymwirkung.* Vf. leitet mit vorliegender Abhandlung Arbeiten ein, welche bezwecken, die synthetischen enzymatischen Vorgänge, besonders im Pflanzenorganismus, zu verfolgen.

Da kein Grund vorliegt, in den Enzymen als eiweißartigen Körpern kräftige Affinitäten zu erwarten, ist die Annahme wahrscheinlich, daß die durch Enzyme, auch wenn sie keine ideale Katalysatoren sind, veranlaßte Umwandlung nicht allzusehr von der Gleichgewichtslage ohne Enzym abweicht, welche (bei Rkk. mit kleiner Wärmetönung) annähernd durch das Gleichgewicht der sogenannten kondensierten Systeme charakterisiert ist.

Kryohydrate beim Ätherifikationsgemisch. In dem zunächst untersuchten Beispiel, *Wasser*, *Phenol*, *Benzoesäure*, *Phenylbenzoat*, entsprechen zwei kryohydratische Lsgg. der Anforderung gleichzeitiger Sättigung an Eis, Phenol, Benzoesäure und Phenylbenzoat: bei —1,2° (metastabil) 938 g W., 0,02 g Ester, 1,57 g S., 60 g Phenol; bei —10° 58 g W., 263 g Ester, 74 g S., 605 g Phenol. Dampf bei 0° 0,0049 g W., $0{,}0_4 15$ g Ester, $0{,}0_3 15$ g S., 0,0022 g Phenol. Zwischen diesen Zahlen besteht die Beziehung, daß die in molekularen Mengen ausgedrückte Funktion: $\frac{\text{W.} \times \text{Ester}}{\text{S.} \times \text{Phenol}} = K$ von Fall zu Fall wenig verschieden ist und sich um die Einheit herum bewegt; K, berechnet aus den Lsgg., 0,64—1,1, nach der Regel der übereinstimmenden Zustände 0,7—1,9, nach TROUTONS Regel 0,43—1,8. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1909**. 1065—76. 4/11. [28/8.*] 1909. Berlin.) GROSCHUFF.

Anorganische Chemie.

F. Olivari, *Über das Molekulargewicht des Selens in Lösung,* Eine Wiederholung der Verss. mit mehrmals sublimiertem Jod und amorphem, nach KELLER (Journ. Americ. Chem. Soc. **19**. 771) gereinigtem Selen, D. 2,25, bestätigte die früheren Ergebnisse des Vfs. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 389; C. **1909**. I. 60), daß nämlich das *Molekulargewicht des Selens in Jodlsg.* der Formel Se_2 entspricht, besonders in höheren Konzentrationen; in verdünnteren Lsgg. werden

niedrigere Werte erhalten. Das aus den Jodlsgg. krystallisierende Selen ist unl. in CS_2 und gehört wahrscheinlich der metallischen Modifikation Seγ an. Die Farbenänderung, welche in den violetten CS_2-Lsgg. von Jod beim Schütteln mit amorphem Selen (vgl. BECKMANN, Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 63; C. **1909**. II. 789) eintritt, ist nach Vf. nicht notwendigerweise der B. einer Verb. zwischen den beiden Elementen zuzuschreiben, sondern erklärt sich auch, wenn man annimmt, daß das Absorptionsspektrum der rotbraunen Lsg. der Mischung das Prod. aus den beiden Spektren a) der violetten Jodlsg. und b) der gelben CS_2-Lsg. des Selens ist. Für diese Auffassung spricht schon der einfache Vers., wenn man übereinander die die gelbe Selenlsg. u. die violette Jodlsg. enthaltenden Gefäße hält und durchsieht, wobei ebenfalls die Färbung rotbraun erscheint. Eine weitere Bestätigung fand diese Auffassung, daß die rotbraune Färbung die optische Resultante der gelben und violetten Färbungen ist, durch Best. des Extinktionskoeffizienten mittels des HÜFNERschen Spektrophotometers, wobei der gefundene Wert für *E* dem aus der Summe der Koeffizienten der Selen- und Jodlsg. berechneten Wert entsprach. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 264—69. 17/10. 1909. Parma. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

L. Bloch, *Phosphorescenz und Oxydation des Arsens.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 782; C. **1909**. I. 1461.) Die *Phosphorescenz* des *Arsens* bei ca. 200° ist, wie die des S u. des P, eine Oxydationserscheinung, u. zwar bildet sich dabei in sichtbarer Menge *Arsenigsäureanhydrid.* Während bei der Oxydation von S und P *Ozon* entsteht, tritt dieses bei der Phosphorescenz des As nicht auf; auch lebhafte Verbrennung von As liefert kein Ozon. Eine Ionisation läßt sich bei der Phosphorescenz des As nicht beobachten. Die Flamme des As produziert dagegen in großer Menge *Ionen.* Neben der B. von As_2O_3 konnte auch das Auftreten von *Arsensäureanhydrid* bei der Phosphorescenz von As nachgewiesen werden. Es bildet sich um so mehr As_2O_5, je tiefer die Temp. ist, bei welcher die Oxydation des As sich vollzieht. Im günstigsten Falle, der untersucht wurde, ging $^1/_{30}$ des As in die fünfwertige Oxydationsstufe über.

Um zu untersuchen, ob das As_2O_5 durch sekundäre Oxydation aus As_2O_3 entsteht, wurden im Luftstrom bei 270—450° beträchtliche Mengen As_2O_5-freies As_2O_3 erhitzt. Eine B. von As_2O_5 konnte nicht festgestellt werden. Daraus folgt, daß bei der Oxydation des As das As_2O_5 sich direkt aus dem Metall bildet, daß also erst aus dem zunächst entstehenden As_2O_5 durch Zers. As_2O_3 gebildet wird. — Zu den Rkk., bei denen keine Ionisation hervorgerufen wird, gehört außer der Phosphorescenz des As noch die *B.* von *Arsentrichlorid* und von *Schwefelchlorür* aus den Elementen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 775—77. [8/11.* 1909].) BUGGE.

R. Nasini und **I. Ageno**, *Löslichkeit und Hydrate der Borsäure.* Die bisherigen Angaben über die *Löslichkeit der Borsäure* widersprechen einander. Die Vff. arbeiten zwischen 0 und 100° mit dem App. von GOLDSCHMIDT-VAN'T HOFF, über 100° nach ÉTARD in zugeschmolzenen Röhren. Sie erhalten eine glatte, zuletzt stark ansteigende Lösungskurve. 100 g Lsg. enthalten bei 0° 2,59, bei 21° 4,90, bei 40° 8,02, bei 60° 12,90, bei 80° 19,11, bei 99,5° 28,10, bei 120° 52,4 g H_3BO_3. Der kryohydratische Punkt liegt bei —0,76°; hier wie auch oberhalb 100° hat die Borsäure das normale Mol.-Gew. Die gesättigte Lsg. siedet bei 103,12° (760 mm). Bei 107—108° bildet die Borsäure nach dilatometrischen Messungen *Metaborsäure.* In kochender Eg.-Lsg. erhält man für das Mol.-Gew. 38,3 (Metaborsäure = 44). Bei 138—140° zeigt das Dilatometer eine zweite Umwandlung in *Pyroborsäure* an. Andere Hydrate konnten nicht nachgewiesen werden. (Ztschr.

f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband 482—83. [30/1. 1909.] Pisa. Lab. f. allgem. Chem. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

de Forcrand, *Über die Dicarbonate der Alkalien.* Läßt man verd. wss. Lsgg. von K_2CO_3, Rb_2CO_3 und Cs_2CO_3 wochenlang bei 12—25° an der Luft stehen, so absorbieren sie langsam CO_2. Nach etwa einem Monat ist die SZ., die anfangs nahezu 1 war, konstant geworden und beträgt beim K 1,06, beim Rb 1,165 und beim Cs je nach der Verdünnung der Lsg. 1,125 oder 1,20. Diese Werte entsprechen den Formeln $8K_2CO_3 + 2KHCO_3$, $3Rb_2CO_3 + 2RbHCO_3$, $4Cs_2CO_3 + 2CsHCO_3$, $2{,}5Cs_2CO_3 + 4CsHCO_3$. Verfährt man umgekehrt und erhitzt Lsgg. der Dicarbonate (SZ. = 2) tagelang in einer Ag-Schale auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdampfenden W., so beobachtet man folgendes. Die $KHCO_3$-Lsg. verliert anfangs viel CO_2, ohne aber jemals in reine K_2CO_3-Lsg. überzugehen, und zeigt dann nach etwa einer Woche — die Fl. wird zum Schluß auf ein kleines Volumen konz. — die SZ. 1,06, während sich zugleich Krystalle von der SZ. 1,20 und der Zus. $5(K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O) + 2KHCO_3$ abscheiden. Die $RbHCO_3$- und $CsHCO_3$-Lsgg. verlieren zu Beginn ihre gesamte Dicarbonat-CO_2, um dann langsam wieder etwas CO_2 aus der Luft zu absorbieren und nach 4—5 Tagen eine SZ. von 1,165, bezw. 1,10 zu zeigen. Dampft man die Lsgg. jetzt bis zur Krystallisation ein, so scheiden sich Krystalle von derselben SZ. und der Zus. $3(Rb_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O) + 2RbHCO_3$, bezw. $5(Cs_2CO_3 \cdot 3{,}5H_2O) + 2CsHCO_3$ ab. Das letztere Carbonat verliert auf dem Wasserbade innerhalb eines Tages $7{,}5H_2O$ und geht in das Carbonat $5(Cs_2CO_3 \cdot 2H_2O) + 2CsHCO_3$ über. Die gleichen Verbb. erhält man auch, wenn man die verd. Lsgg. der Carbonate mehrere Tage auf dem Wasserbade erhitzt und zum Schluß zur Krystallisation eindampft.

Die thermochemische Unters. ergab folgendes. I. = Lösungswärme, IIa. = Bildungswärme aus den beiden Komponenten, IIb. = Bildungswärme, bezogen auf ein Mol. neutralen Carbonats.

	I.	IIa.	IIb.
$5(K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O) + 2KHCO_3$	—21,848	—2,677	—0,535 Cal.
$3(Rb_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O + 2RbHCO_3$	— 7,722	—3,120	—1,040 „
$5(Cs_2CO_3 \cdot 3{,}5H_2O) + 2CsHCO_3$	—25,800	—1,214	—0,243 „
$5(Cs_2CO_3 \cdot 2H_2O) + 2CsHCO_3$	— 8,226		„

Wahrscheinlich existiert für jedes dieser 3 Carbonate eine Reihe wenig beständiger Verbb., deren Verhältniszahlen mit der Verdünnung, der Temp. und vermutlich auch mit dem CO_2-Gehalt der Luft schwanken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 825—29. [15/11.* 1909].) DÜSTERBEHN.

Paul Rohland, *Über die Oxydationsverzögerung des Eisens durch Chromichlorid.* Die Oxydationsgeschwindigkeit des Eisens wird durch die Ggw. von Chromichlorid stark verzögert, aber nur wenn die Lsg. nicht stark sauer ist. Die hemmende Wrkg. der $Cr^{\cdots}$-Ionen überwiegt also die sonst beschleunigende Wrkg. der Cl'-Ionen. Ein Zusatz von Ferrichlorid hebt jedoch die Wrkg. der $Cr^{\cdots}$-Ionen auf. Auch Hydroxylionen wirken bekanntlich hemmend auf die Oxydation, und das ist die Ursache für die Stabilität des Eisens im Eisenbeton, der durch hydrolytische Abspaltung von Kalk OH'-Ionen produziert. Die Schutzwrkg. der Chromiionen beruht möglicherweise auf der B. eines Überzuges von metallischem Chrom. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 865—66. 15/11. [9/10.] 1909. Stuttgart.) SACKUR.

J. Newton Friend, *Der Einfluß von Luft und Wasserdampf auf reines Eisen.* Vf. stellt frühere Verss. (Journ. of the Iron and Steel Institute **1908**. Nr. II. 5)

bei Tempp. nicht über 100° mit weiteren Verss. bei höheren Tempp. zusammen (Einzelheiten siehe im Original) und kommt zu folgenden Schlüssen: Reines Eisen (99,9 % Fe) verbindet sich mit gewöhnlicher und mit über P_2O_5 getrockneter Luft um so leichter, je höher die Temp. (bei 150° noch nicht merklich). Beim Erhitzen in reinem Dampf wird es bei Tempp. über 350° angegriffen. Wahrscheinlich erfolgt dieser Angriff in zwei Stufen: zunächst wird der Dampf dissoziiert, dann greift der Sauerstoff das Eisen an. In diesem Falle berechnet sich die Zersetzungsspannung des bei 350° entstehenden Oxyds nach der Gleichung von NERNST und v. WARTENBERG (Ztschr. f. physik. Ch. **56**. 534; C. **1906**. II. 1380) zu $1{,}02 \cdot 10^{-12}$ Atmosphären. (Metallurgie **6**. 688—90. 8/11. 1909. Meeting of the Iron and Steel Institute.) GROSCHUFF.

J. **Newton Friend**, *Die Korrosion des Eisens.* (Vgl. WALKER, CEDERHOLM, BENT, Journ. Americ. Chem. Soc. **29**. 1251; C. **1907**. II. 1762; ferner WALKER, Metallurgie **6**. 338; C. **1909**. II. 387.) Bei den Arbeiten, welche die Entbehrlichkeit von S. für den *Rostprozeß* nachweisen sollen, waren die Vorsichtsmaßregeln nicht ausreichend. Nach den Verss. des Vf. (s. vorst. Ref.) ist reines W. nicht imstande, die Korrosion von reinem Eisen in Ggw. von O_2 bei gewöhnlicher Temp. zu bewirken. Sehr geringe, oft kaum nachweisbare Spuren von S. (auch von anderen SS. als CO_2) genügen, um (katalytisch) große Oxydationswrkgg. zu veranlassen. Nach Vf. besitzt deshalb die Säuretheorie der Korrosion des Eisens größere Wahrscheinlichkeit als die elektrolytische Theorie, die nur auf der Annahme einer Ionisation des W. selbst beruht. WALKERS Ferroxyl ist auch nicht geeignet, eine Entscheidung zwischen beiden Theorien herbeizuführen. (Metallurgie **6**. 690 bis 691. 8/11. 1909. Meeting oft the Iron and Steel Institute.) GROSCHUFF.

H. von Wartenberg, *Über Thorium.* Zur Best. einiger thermochemischer Konstanten wurde *Thoriummetall* auf elektrolytischem Wege nach dem modifizierten Verf. von MOISSAN u. HÖNIGSCHMID dargestellt. (Monatshefte f. Chemie **27**. 685; C. **1906**. II. 853.) Das Oxyd wurde durch Überleiten von Cl bei 700° in Chlorid verwandelt und dieses in einem Tiegel aus Achesongraphit (Anode) in einer Schmelze von NaCl und KCl an einer ebenfalls aus Achesongraphit bestehende Kathode elektrolysiert. Der sich abscheidende Metallbaum wurde mit einer Zange zerdrückt und möglichst gut gewaschen. Die Analyse ergab einen Gehalt an von 88,2 % Th-Metall, 11,6 % Thoriumoxyd und sehr geringe Mengen von C, Si, Fe u. Na. Trotz des großen Oxydgehaltes erwies sich das Metall als sehr duktil (vgl. v. BOLTON, Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 768; C. **1909**. I. 263). Das Oxyd ist wahrscheinlich mechanisch beigemengt. Auch Thallium und Blei, die ähnliche Mengen Sauerstoff in Form von absichtlich beigemengtem Oxyd enthalten, sind, wie der Vers. ergab, duktil.

Die Verbrennungswärme des Th wurde in der BERTHELOTschen Bombe bestimmt und die Gleichung: $Th + O_2 = ThO_2 + 326{,}0 \pm 0{,}5$ Cal. erhalten. Die Reaktionswärme bei der Chlorierung wurde im Chlorstrome nach elektrischer Zündung mittels eines Eisendrahtes zu $Th + 2Cl_2 = ThCl_4 + 300{,}2 \pm 2{,}02$ Cal. gefunden. Aus diesen Angaben geht hervor, daß Natrium zwar Thoriumchlorid aber nicht Oxyd zu reduzieren vermag.

Zur Best. des F. von Thorium wurden Stücke des Metalls in einem horizontalen von Wechselstrom durchflossenen Wolframrohr im Vakuum erhitzt. Die Temp., bis zu der erhitzt wurde, wurde mit dem Wannerpyrometer bestimmt und nach dem Erkalten nachgesehen, ob das Metall geschmolzen war oder nicht. Der F. des unreinen Metalls wurde auf diese Weise zu 1690° bestimmt, der F. des reinen Th liegt also wahrscheinlich oberhalb 1700°. — Beim Erhitzen von Th-Metall

mit Schwefeldampf von 50 mm Druck bei 650° bildet sich unter langsamem Verglimmen ein *Sulfid*, dem nach der Analyse wie nach der Gewichtszunahme bei der B. die Formel ThS_2 zukommt. Dieses Sulfid ist gelbbraun und besitzt die D. 6,8. Von W. und Alkalien wird es auch beim Kochen nicht angegriffen, dagegen löst es sich in SS. beim Erwärmen. (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 866—72. 15/11. [10/10.] 1909. Berlin. Physik. Chem. Inst. der Univ.) SACKUR.

Guntz und **Martin**, *Über die Darstellung der wasserfreien Nitrate des Mangans, Kupfers, Nickels, Kobalts.* Zur Darst. der wasserfreien Nitrate verwandten Vff. HNO_3 in Ggw. von N_2O_5. Als Ausgangsmaterial zur *Darst. des Salpetersäureanhydrids* diente wasserfreie Salpetersäure, wie sie durch Dest. eines Gemisches von H_2SO_4 und HNO_3 unter vermindertem Druck erhalten wird. Die Darst. des N_2O_5 erfolgte in dem App. Fig. 2, der aus 2 Zylindern *A* u. *B* besteht, welche durch die seitlichen Röhren *C C* bei *d* miteinander verbunden sind, und deren Stopfen R_1 und R_2 gleichzeitig Hähne sind. Die Verbindungsstelle *d* ist eingeschliffen. Man kühlt den Zylinder *A* in einem Gemisch von Aceton und fester CO_2 ab, gibt wasserfreie HNO_3 und darauf allmählich unter Schütteln die nötige Menge P_2O_5 hinein, schließt R_1, verbindet *A* mit *B*, öffnet R_2, nimmt *A* aus dem Kältegemisch heraus und erwärmt *A* gelinde, während man *B* seinerseits in das Kältegemisch stellt. Das N_2O_5 destilliert langsam in den Zylinder *B* hinüber.

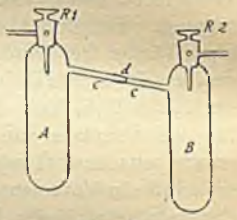


Fig. 2.

Manganninitrat. Verdampft man in seinem Krystallwasser geschmolzenes Manganninitrat langsam unter tropfenweisem Zusatz von konz. HNO_3, so erhält man eine sirupöse, farblose M. ohne Peroxydbildung. Trägt man die abgekühlte M. unter Rühren in wasserfreie HNO_3 ein, so scheidet sich das Monohydrat, $Mn(NO_3)_2 \cdot H_2O$, in kleinen, blaß rosafarbenen, zerfließlichen Krystallen ab, die auf Ton über P_2O_5 getrocknet werden, sich bei 140° zu zers. beginnen und bei 190—200° völlig zers. sind. Kondensiert man auf diesem Monohydrat in dem Zylinder *B* des App. überschüssiges N_2O_5, erwärmt die M. gelinde, dekantiert und trocknet über P_2O_5 und CaO, so erhält man wasserfreies Manganninitrat, $Mn(NO_3)_2$, in kleinen, schwach rosa gefärbten Krystallen, ll. in NH_3 zu einer farblosen Fl., zers. sich zwischen 160 u. 200°. Lösungswärme bei 14° = 12,93 Cal., Bildungswärme des $Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$ aus wasserfreiem Nitrat + $6H_2O$ fest = +10,44 Cal., + $6H_2O$ fl. = +19,08 Cal.

Kupfernitrat. Zur Darst. des wasserfreien Kupfernitrats, $Cu(NO_3)_2$, trägt man das in seinem Krystallwasser geschmolzene, getrocknete, gepulverte u. gesiebte Nitrat in wasserfreie, überschüssiges N_2O_5 enthaltende HNO_3 ein, dekantiert und trocknet das Prod. im Vakuum über P_2O_5 und CaO. Weißes, kaum blaustichiges, zerfließliches Pulver, ll. in NH_3 zu einer schön blauen Fl., beginnt sich bei 155 bis 160° zu zers. und verwandelt sich bei Rotglut in Oxyd. Lösungswärme bei 8° = 10,47 Cal., Bildungswärme des $Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$ aus wasserfreiem Salz + $6H_2O$ fest = +12,54 Cal., + $6H_2O$ fl. = +21,18 Cal.

Nickelnitrat. Dampft man das Nitrat $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$ unter Zusatz von konz. HNO_3 ein, trägt den resultierenden dunkelgrünen Sirup noch h. in wasserfreie HNO_3 ein und behandelt das abgeschiedene Prod. sofort mit h. N_2O_5-haltiger HNO_3, so erhält man das wasserfreie Nickelnitrat, $Ni(NO_3)_2$, als blaßgelblichgrünes Pulver, l. in NH_3 zu einer purpurroten bis violetten Fl., beginnt sich bei 105 bis 110° zu zers. Lösungswärme bei 8° = 11,82 Cal., Bildungswärme des $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$ aus wasserfreiem Salz + $6H_2O$ fest = +10,65 Cal., + $6H_2O$ fl. = +19,29 Cal.

Kobaltnitrat. Die Darst. des wasserfreien Kobaltnitrats, $Co(NO_3)_2$, gleicht der des Nickelnitrats. Blaßrosafarbenes Pulver, l. in NH_3 zu einer orangegelben bis rosafarbenen Fl., beginnt sich bei 100—105° zu zers. Lösungswärme bei 18° = 11,88 Cal., Bildungswärme des $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$ aus wasserfreiem Salz + $6H_2O$ fest = +8,20 Cal., + $6H_2O$ fl. = +16,84 Cal. — Die Darst. von wasserfreiem Chrom- und Eisennitrat nach diesem Verf. ist schwer ausführbar, weil diese Salze in HNO_3 sll. sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1004—11. 20/10.—5/11. 1909.)
DÜSTERBEHN.

A. Sieverts und **Joh. Hagenacker**, *Über die Löslichkeit von Wasserstoff und Sauerstoff in festem und geschmolzenem Silber*. Die Verss. lehren, daß festes und geschmolzenes Silber keinen *Wasserstoff* absorbiert. *Sauerstoff* absorbiert das feste Silber bei 923° nur in geringer Menge, beim F. des Metalles aber steigt die Löslichkeit des O_2 sehr bedeutend, um dann mit wachsender Temperatur abzunehmen. Bei der Absorption von Sauerstoff durch das geschmolzene Metall muß also Wärme frei werden. Es werden O_2 von 1 Vol. Ag gelöst: unter einem Druck von ca. 760 mm Hg bei 923° 0,54, bei 973° 20,28, bei 1024° 19,53, bei 1075° 18,42, bei 1125° 17,56 Vol. Die gelöste Gasmenge ist, wie Verss. bei konstanter Temperatur und Drucken von 1203 bis 39 mm Hg zeigen, sehr annähernd der Quadratwurzel aus dem Gasdruck proportional. Von besonderem Interesse ist das Ergebnis, daß ein Volumen geschmolzenes Silber an der Luft bei 1075° rund 9 Volumina Sauerstoff löst, beim Erstarrungspunkt noch etwas mehr. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 115—28. 26/10. [22/4.] 1909. Leipzig. Lab. f. angew. Ch. der Univ. Inst. E. BECKMANN.)
LEIMBACH.

F. A. H. Schreinemakers, *Gleichgewichte im System Kupfersulfat-Kupferchlorid-Ammoniumsulfat-Ammoniumchlorid-Wasser*. (Vergl. S. 9.) Dieses System muß wegen der Reaktion $CuSO_4 + 2NH_4Cl = CuCl_2 + (NH_4)_2SO_4$ als ein quaternäres betrachtet werden. Vf. stellt derartige Gleichgewichte für eine bestimmte Temp. graphisch dar, indem er ein Tetraeder, dessen Eckpunkte die Ionen der vier Salze darstellen, auf eine der beiden Komponenten, welche Eckpunkte von Ionen mit gleicher elektrischer Ladung verbinden, parallele Ebene projiziert und im Schnittpunkt der Diagonale des bei der Projektion entstehenden Quadrates ein Lot als Achse für die Wassermenge errichtet, oder einfacher in einer vierseitigen Pyramide, deren Basiseckpunkte die vier Salze (und zwar so, daß die Salze benachbarter Eckpunkte stets ein Ion gemeinsam haben) und deren Spitze H_2O darstellen.

System $CuSO_4$-$CuCl_2$-H_2O. (Die Bodenkörper sind in [ ] gesetzt.) Ternärer Sättigungspunkt bei 30° [$CuSO_4 \cdot 5H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$] 42,77 % $CuCl_2$ und 2,89 % $CuSO_4$. — *System $(NH_4)_2SO_4$-NH_4Cl-H_2O*. Ternärer Sättigungspunkt bei 30° [$(NH_4)_2SO_4 + NH_4Cl$] 17,60 % NH_4Cl und 25,69 % $(NH_4)_2SO_4$. — System $CuSO_4$-$(NH_4)_2SO_4$-H_2O, vergl. SCHREINEMAKERS und DE BAAT (Ztschr. f. physik. Ch. **66**. 687; C. **1909**. II. 329). Löslichkeit des *Doppelsalzes $CuSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$* (im folgenden als D_1 bezeichnet) in W. bei 30° 9,33 % $(NH_4)_2SO_4$ u. 11,03 % $CuSO_4$. — System $CuCl_2$-NH_4Cl-H_2O (vgl. MEERBURG, Chemisch Weekblad **1**. 551; Ztschr. f. anorg. Chem. **45**. 1; C. **1904**. II. 1362; **1905**. I. 1632. Das *Doppelsalz $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl \cdot 2H_2O$* wird im folgenden als D_2 bezeichnet.

Im quaternären System treten bei 30° sechs Sättigungsflächen auf, welche sich in neun Sättigungslinien (Sättigung an [$(NH_4)_2SO_4 + NH_4Cl$], [$(NH_4)_2SO_4 + D_1$], [$CuSO_4 \cdot 5H_2O + D_1$], [$CuSO_4 \cdot 5H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O$], [$CuCl_2 \cdot 2H_2O + D_2$], [$NH_4Cl + D_2$], [$NH_4Cl + D_1$], [$D_1 + D_2$], [$CuSO_4 \cdot 5H_2O + D_2$]) schneiden. Quaternäre Sättigungspunkte [$NH_4Cl + (NH_4)_2SO_4 + D_1$] 4,716 Mol.-% $(NH_4Cl)_2$, 5,622 Mol.-% $(NH_4)_2SO_4$ und 0,158 Mol.-% $CuSO_4$, [$NH_4Cl + D_2 + D_1$] 6,172 Mol.-% $(NH_4Cl)_2$, 1,741 Mol.-% $(NH_4)_2SO_4$ und 0,593 Mol.-% $CuSO_4$, [$CuSO_4 \cdot 5H_2O + D_2 + D_1$]

0,257 Mol.-% $(NH_4Cl)_2$, 1,683 Mol.-% $(NH_4)_2SO_4$ und 5,186 Mol.-% $CuCl_2$, [$CuSO_4 \cdot 5H_2O + CuCl_2 \cdot 2H_2O + D_2$] 0,600 Mol.-% $(NH_4)_2SO_4$, 9,813 Mol.-% $CuCl_2$ und 0,015 Mol.-% $CuSO_4$. — $D_1 - D_2 - H_2O$ kann als besonderes ternäres System betrachtet werden mit dem Sättigungspunkt [$D_1 + D_2$] 3,179 Mol.-% $(NH_4Cl)_2$, 1,974 Mol.-% $CuCl_2$ u. 1,205 Mol.-% $CuSO_4$. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. 557—68. ARRHENIUS-Festband. Juni 1909. Leiden. Anorg.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

V. Auger, *Über die gemischten Stannihalogenverbindungen.* Um zu erfahren, ob die 9 in der Literatur verzeichneten gemischten Stannihalogenverbb. chemische Individuen oder nur Gemische sind, hat Vf. zunächst den Körper $SnBr_2J_2$, F. 54°, einer fraktionierten Krystallisation durch langsames Abkühlen der geschmolzenen M. unterworfen, ferner die EE. der letzteren und die FF. der Gemische von $SnBr_4$ und SnJ_4 bestimmt. Die Ergebnisse dieser Unterss. waren folgende. Die Verbb. von der Formel $SnBr_aJ_{(4-a)}$ verhalten sich beim Schmelzen wie Gemische; beim mäßigen Abkühlen der geschmolzenen M. scheiden sich Krystalle ab, welche nicht die Zus. dieser M. besitzen. Man kann daher annehmen, daß in einem Molekül, in welchem vierwertiges Sn mit Br und Jod verbunden ist, diese Halogene vollständig beweglich sind (zum mindesten im geschmolzenen Prod.) und eine Reihe von krystallinischen Prodd. bilden, deren Zus. von derjenigen der geschmolzenen M. abhängt, aus der sich die Krystalle abgeschieden haben. Analog verhalten sich die Stannijodochloride und -chlorobromide, so daß die gemischten Halogenverbb. des vierwertigen Sn aus der Liste der chemischen Individuen zu streichen sind. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 860—62. [15/11.* 1909].) DÜSTERBEHN.

A. Gutbier und **K. Maisch**, *Über Osmium.* Vorbereitende Unterss. für eine Revision des At.-Gew. von Os führten Vff. zum systematischen Studium der Hexahalogenoosmeate. Als Ausgangsmaterial diente chemisch reines, von HERAEUS dargestelltes Osmium. Beim Erhitzen desselben mit NaCl (am besten im Verhältnis 1 : 1) im Chlorstrom färbte es sich braungrün, dann schwarz, während sich an den Wandungen der Glasröhre reichliche Mengen des bekannten Sublimats absetzten; ein allmählich erfolgendes Zusammensintern der M. im Porzellanschiffchen war erst nach längerem Erhitzen auf Rotglut zu beobachten; die Ausbeute an l. Na-Salz war hierbei nur gering; eine vollständige Umsetzung wurde aber bei dem Aufschluß des regenerierten und nun in feinster Verteilung befindlichen Os erzielt; absolut analysenrein konnte das *Natriumhexachloroosmeat* nicht erhalten werden. — Durch Umsetzung mit Alkalichloriden wurden aus dem Na-Salz die übrigen Chlorosalze gewonnen, die viel schwerer l. sind als das Na-Salz; sie bilden feine, rot gefärbte, krystallinische Pulver, die beim Umkrystallisieren aus verd. HCl größere, sehr viel dunkler gefärbte Krystalle liefern. Nach den Angaben von H. LENK gehören sie dem regulären System an, erscheinen in Form von wohl ausgebildeten Oktaedern, an denen gelegentlich auch untergeordnete Würfelflächen auftreten, und sind mit den Hexachloroplatineaten isomorph. — Die Chlorosalze sind l. in k. W.; die wss. Lsgg. zers. sich bald an der Luft unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers; sie sind reichlich l. in verd. HCl, die Lsgg. darin recht beständig; die Verbb. sind mit Ausnahme des Na-Salzes wasserfrei, nach dem Umkrystallisieren aus HCl an trockener Luft beständig und entsprechen in chemischer Beziehung durchaus den Hexachloroplatineaten. — Dargestellt wurde: das *Ammoniumhexachloroosmeat*, $(NH_4)_2OsCl_6$, das *Kaliumhexachloroosmeat*, K_2OsCl_6, das *Rubidiumhexachloroosmeat*, Rb_2OsCl_6, fast unl. in k., swl. in h. W. und h. verd. HCl, unl. in A., und das *Caesiumhexachloroosmeat*, Cs_2OsCl_6, swl. in k. und h. W., unl. in A. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4239—43. 20/11. [30/10.] 1909. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

A. Gutbier und **Fr. Bauriedel**, *Über Platin.* Vff. haben in vorliegender Arbeit eine Reihe von Hexabromoplatineaten dargestellt. Als Ausgangsmaterial diente *Wasserstoffplatinechlorid*, das sich am besten (vgl. Gutbier, Riesz, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3905; C. **1909**. II. 2067) durch mehrmaliges Abrauchen des Chlorids mit höchst konz. HBr auf dem Wasserbade, zuletzt mit Br enthaltender darstellen läßt; aus der Lsg. des Reaktionsprod. in mäßig verd. HBr krystallisieren beim Eindunsten über Kalk die charakteristischen Krystalle der Verb. $H_2PtBr_6 + 9H_2O$ aus. Durch Zufügen der Lsgg. der aus den reinen Basen und HBr bereiteten organischen Ammoniumbromide zu der des Wasserstoffplatinebromids werden direkt die analysenreinen Hexabromoplatineate ausgefällt. Sie sind in W., meist schon bei gewöhnlicher Temp. zu rot gefärbten Fll. l. und lassen sich aus W. oder, um Zers. zu vermeiden, aus verd. HBr umkrystallisieren; sie sind unl. in absol. A., enthält er W. oder verd. HBr, so bilden sich schwach rot gefärbte Fll.; beim Verdünnen werden alle Lsgg. rein gelb; konz. NaOH im Überschuß färbt die Lsgg. gelb, desgleichen Ammoniak; beim Erwärmen werden die Fll. farblos, und die Basen in Freiheit gesetzt; Hydrazinhydrat entfärbt die Lsgg. schon bei gewöhnlicher Temp. unter Abscheidung von metallischem Platin und Entw. von N_2. Krystallographisch wurden die Verbb. von H. Lenk untersucht (vgl. auch das Original); die Schmelzpunktsangaben sind unkorrigiert und beziehen sich auf schnelles Erhitzen.

Experimenteller Teil (vgl. auch den theoretischen Teil). *Monomethylammoniumhexabromoplatineat*, $C_2H_{12}N_2Br_6Pt = (CH_3 \cdot NH_3)_2PtBr_6$, braunrote bis hellbraune, sechsseitige, reguläre Täfelchen, meist Oktaeder und dazu untergeordnet Hexaeder; zerrieben: bräunlichgelbes Pulver, das bei 260° noch vollständig fest ist. *Dimethylammoniumhexabromoplatineat*, $C_4H_{16}N_2Br_6Pt = [(CH_3)_2NH_2]_2PtBr_6$, rote Nadeln und breite Spieße, u. Mk. rhombische Prismen mit domatischer Endigung; gelblichrotes Pulver, färbt sich bei ca. 200° dunkel, schm. unscharf bei 232° unter Zers. — *Trimethylammoniumhexabromoplatineat*, $C_6H_{20}N_2Br_6Pt = [(CH_3)_3NH]_2PtBr_6$, dunkelrote, reguläre Krystalle, meist Oktaeder, dazu untergeordnet Hexaeder; rötlichgelbes Pulver, färbt sich wenig über 200° dunkler, F. 253—254° (Zers.). — *Monoäthylammoniumhexabromoplatineat*, $C_4H_{16}N_2Br_6Pt = (C_2H_5 \cdot NH_3)_2PtBr_6$, gelblichrote, sechsseitige Täfelchen, regulär; rötlichgelbes Pulver, schm. noch nicht bei 264°. — *Diäthylammoniumhexabromoplatineat*, $C_8H_{24}N_2Br_6Pt = [(C_2H_5)_2NH_2]_2PtBr_6$, rote, monokline Täfelchen; rotgelbes Pulver, erweicht bei ca. 246°, F. 251—252° (Zers.). — *Triäthylammoniumhexabromoplatineat*, $C_{12}H_{32}N_2Br_6Pt = [(C_2H_5)_3NH]_2PtBr_6$, rubinrote Krystalle von rhombendodekaedrischem Habitus, vielleicht monoklin; rotstichig gelbes Pulver, F. 231—232°. — *n-Propylammoniumhexabromoplatineat*, $C_6H_{20}N_2Br_6Pt = (C_3H_7 \cdot NH_3)_2PtBr_6$, leuchtend rote, monokline Täfelchen; schwach gelbstichig rotes Pulver, F. 257—258° (Zers.). — *Isopropylammoniumhexabromoplatineat*, $C_6H_{20}N_2Br_6Pt$, gelblichrote, sechsseitige, schwach doppeltbrechende Täfelchen; zeigt mehr monoklinen als rhombischen Habitus; rotgelbes Pulver, färbt sich wenig über 200° dunkel, F. 267°. — *n-Butylammoniumhexabromoplatineat*, $C_8H_{24}N_2Br_6Pt = (C_4H_9 \cdot NH_3)_2PtBr_6$, rotgelbe, langgestreckte, sechsseitige Täfelchen, rhombisch; gelbrotes Pulver, färbt sich über 200° dunkel, F. 256°. — *Isobutylammoniumhexabromoplatineat*, $C_8H_{24}N_2Br_6Pt$, rubinrote, monokline Prismen; rotgelbes Pulver, beginnt bei 264° zu erweichen, F. 266°. — *Äthylendiammoniumhexabromoplatineat*, $C_2H_{10}N_2Br_6Pt = (C_2H_4 : N_2H_6)PtBr_6$, rote, sechsseitige Prismen, auch Tafeln, eher rhombisch als monoklin; rotgelbes Pulver, ist bei 270° noch nicht geschmolzen. — *Propylendiammoniumhexabromoplatineat*, $C_3H_{12}N_2Br_6Pt = (C_3H_6 : N_2H_6)PtBr_6$, dunkelrote, rektanguläre Prismen, eher rhombisch als monoklin; rotgelbes Pulver, ist bei 270° noch nicht geschmolzen. — Bei den nicht regulären Krystallen findet sich fast durchweg kräftige Lichtbrechung und starke Doppelbrechung; alle Krystalle zeigen

Glasglanz, manche auch Diamantglanz. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4243—49. 20/11. [30/10.] 1909. Erlangen. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Organische Chemie.

K. A. Hofmann, Graf Armin Zedtwitz und **H. Wagner**, *Ester der Überchlorsäure.* Aus *Alkoholen* und *Nitrosylperchlorat* (vgl. HOFMANN, Graf ZEDTWITZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2031; C. **1909**. II. 175) entstehen neben Alkylnitriten die Alkylperchlorate. Doch kann man nur durch vorsichtigstes Eintragen des Nitrosylperchlorats in überschüssigen Alkohol bei Anwendung von geringen Substanzmengen spontane Explosion vermeiden. Auch die fertigen Ester der einfachen Alkohole sind sehr gefährlich. Die Vff. beschränkten sich deshalb auf die Unters. der *einfach überchlorsauren Ester des Äthylenglykols*, $ClO_4 \cdot C_2H_4 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot OH$, und des *Monochlorhydrins*, $ClO_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$. Die Ester lassen sich aus dem *Äthylenoxyd*, bezw. *Epichlorhydrin* mit konz. wss. Überchlorsäure von 60% fast gefahrlos darstellen; sie explodieren beim Überhitzen äußerst heftig, sind aber gegen Stoß und Schlag wenig empfindlich. Der dem Chlormonoperchloratohydrin analoge Salpetersäureester, $NO_3 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Cl$, ist zum Unterschied vom Perchlorat nicht detonierbar. Überhaupt zeigt sich eine große Überlegenheit der Überchlorsäure gegenüber der Salpetersäure hinsichtlich des Verbrennungseffektes. Die Perchlorsäureester sind auffallend unbeständig gegen W., der Chlorhydrinester wird durch W. bei 17° binnen wenigen Stunden bis über die Hälfte verseift, der Salpetersäureester gibt unter diesen Bedingungen nur Spuren von S. ab. Der Einfluß von W. auf die Säurebindung von Epichlorhydrin ist also bei der Überchlorsäure viel größer als bei der Salpetersäure. — Ein dem Nitroglycerin entsprechendes Triperchlorat oder ein der Schießbaumwolle entsprechendes Celluloseperchlorat konnten die Vff. nicht darstellen, weil die Hydrolyse den Bildungsvorgang überwiegt.

Zur *Darst. der Überchlorsäure* von 62—63,2 Gew.-Tln. $HClO_4$ (D. etwa 1,72) wurde die Handelssäure (D. 1,125) in einer Porzellanschale eingedampft, bis das eingetauchte Thermometer 128° zeigte. — *Monochlormonoperchloratohydrin;* die Formel ist entsprechend dem Verhalten des Epichlorhydrins gegen HCl u. H_2SO_4 angenommen; man versetzt 10 ccm Epichlorhydrin, gel. in 40 ccm Ä., mit 16 g konz. $HClO_4$ bei 0 bis +5°, so daß kein stärkeres Aufsieden eintritt; nach 1—2 Stdn. schüttelt man mit 50 ccm W. durch, trocknet die äth. Schicht über wasserfreier Soda und dunstet im Vakuum ab; farbloses, schweres, schwach riechendes Öl; verbrennt, in Papier oder Asbest aufgesaugt, mit einer Flamme sehr schnell, ähnlich wie Schießbaumwolle; explodiert durch den Schlag mit dem Hammer leichter als Nitroglycerin. Die mit Schießbaumwolle und Essigester oder Aceton bereitete Sprenggelatine brennt mit einer Flamme sehr heftig ab. Selbst die gelatinierten Präparate ziehen an der Luft W. an und lassen Überchlorsäure austreten. Zurück bleibt bei der Verseifung des Esters mit W. ein nicht mehr explodierbares Öl, wahrscheinlich ein Polychlorhydrin. — *Äthylenglykolmonoperchlorat;* man fügt eine Lsg. von 3 g Überchlorsäure in 50 ccm Ä. zu einer solchen von 2,5 g in 50 ccm Ä. bei 0°; farbloses Öl; explodiert beim Erhitzen in einer Capillare in der Bunsenflamme sehr heftig; brennt, in Papier aufgesaugt, ähnlich schnell ab wie Schießbaumwolle; zieht auch an der Luft W. an und wird langsam verseift, wenn auch weniger langsam als Chlorperchloratohydrin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4390—94. 20/11. [8/11.] 1909. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften München.) BLOCH.

Erik Clemmensen und **Arnold H. C. Heitman**, *Ureide und Cyanamide der Oxyfettsäuren. 2. Mitteilung.* In der ersten Mitteilung (Amer. Chem. Journ. **40**.

280; C. **1908**. II. 1772) haben Vff. gezeigt, daß aus Dialkyloxyessigsäuren u. Harnstoff bei Einw. von Natriumalkoholat in alkoh. Lsg. Dialkyloxyureide vom Typus $[R_2C(OH)CONH]_2CO$ entstehen, während bei Anwendung von Thioharnstoff oder Guanidinen an Stelle der erwarteten Thioureide oder Guanidide Dialkyloxyacetylcyanamide, $R_2C(OH)CONH \cdot CN$, gebildet werden. In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über Verss. mit niedrigen Gliedern der Oxyfettsäuren, und zwar mit Glykolsäure, Milchsäure, α-Oxybuttersäure, und α-Oxyisovaleriansäure. Es zeigte sich, daß das Verhalten dieser SS. vollkommen dem der Dialkyloxyessigsäuren entspricht. Ihre Ester geben mit Harnstoff u. alkoh. Natriumalkoholat in alkoh. Lsg. Ureide der Oxyfettsäuren vom Typus $[C_nH_{2n}(OH)CONH]_2CO$, niedrig schm. Substanzen, die als ziemlich starke zweibasische SS. wirken. Ureide vom Typus $C_nH_{2n}(OH)CONHCONH_2$, also Harnstoff, bei dem nur ein H-Atom durch die Gruppe $C_nH_{2n}(OH)CO$ ersetzt ist, werden nicht gebildet. Mit Thioharnstoff oder Guanidin und Natriumalkoholat geben die α-Oxyfettsäureester, wie die Dialkyloxyessigsäureester gleichfalls keine Thioureide oder Guanidide, sondern Cyanamide vom Typus $C_nH_{2n}(OH)CONHCN$, hoch schm., gut krystallisierende Substanzen, welche beim Kochen mit verd. SS. quantitativ in die oben genannten Ureide übergehen. Aus den Estern und Thioharnstoff entstehen als Nebenprodd. der Rk. kleine Mengen von Thiocyanaten der α-Oxyfettsäuren, $C_nH_{2n}(OH)COSCN$, die besonderes Interesse verdienen, weil nach Dixon u. Doran (Journ. Chem. Soc. London **67**. 575) bei der Einw. von Säurechloriden auf Bleithiocyanat nicht die Acylthiocyanate RCOSCN, sondern die isomeren Acylthiocarbimide RCONCS entstehen. Während die Thiocarbimide, sehr reaktionsfähige, stechend riechende Fll. darstellen, welche durch k. W. sofort zers. werden, sind die Acylthiocyanate beständige, krystallisierende Verbb., die beim Kochen mit W. u. verd. SS. nicht zers. werden. Ihre Konstitution ergibt sich daraus, daß sie beim Kochen mit kaust. Alkalien in Thiocyansäure u. Oxyfettsäuren gespalten werden:

$$C_nH_{2n}(OH)COSCN + 2NaOH = C_nH_{2n}(OH)CO_2Na + NaSCN.$$

Vff. weisen sodann darauf hin, daß in der Literatur Verbb. von der Formel $C_nH_{2n}<\begin{matrix}NHCO\\|\\CONH\end{matrix}$ als „Ureide von Oxyfettsäuren" bezeichnet worden sind, während diese Bezeichnung Verbb. vorbehalten bleiben müßte, welche die Gruppe $C_nH_{2n}(OH)CO$ enthalten. Sie schlagen vor, Verbb. von der obigen Formel ausschließlich „Hydantoine" zu nennen.

Die Darst. größerer Mengen der α-Oxyfettsäureester bereitete anfangs große Schwierigkeiten. Später wurden gute Resultate bei Anwendung der von Bogojawlensky u. Narbutt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3344; C. **1905**. II. 1526) angegebene Esterifizierungsmethode mit entwässertem Kupfersulfat erhalten, aber nur, wenn das Kupfersulfat bei niedriger Temp. entwässert worden war, so daß keine Zers. unter B. von SO_3 eintreten konnte. Zur Darst. des Esters wurde eine Lsg. der getrockneten S. in käuflichem absol. A. 24 Stdn. lang mit entwässertem $CuSO_4$ gekocht. Die Methode scheint sich besonders für die Darst. von Estern zu eignen, welche, wie die Oxyfettsäureester, durch W. leicht zers. werden.

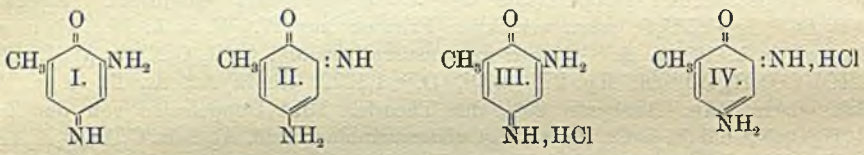
Experimentelles. *Diglykolylharnstoff*, $C_5H_8O_5N_2 = (CH_2OHCONH)_2CO$. B. Eine abgekühlte Lsg. von 3 g Na in 100 ccm absol. A. versetzt man mit 8 g Harnstoff und 28 g Glykolsäureäthylester (aus 100 g Glykolsäure, 75 g $CuSO_4$ und 200 ccm absol. A.; Kp. 158—160°, Ausbeute 95 g), kocht 2 Stdn. lang unter Rückfluß u. isoliert das Reaktionsprod. in der üblichen Weise. Farblose, sehr unregelmäßige, dünne Platten (aus Bzl.), F. 88—89°, sll. in W., A., Ä., Chlf., wl. in k. Bzl., fast unl. in PAe. Ausbeute 40% der Theorie. Wird beim Kochen mit Carbonaten u. verd. SS. nicht zers., wohl aber beim Kochen mit verd. kaust. Alkalien

unter NH_3-Entw. Ag-Salz, $C_5H_6O_5N_2Ag_2 \cdot 2{,}5H_2O$, lange, seidenglänzende Nadeln (aus W.), monokline Prismen (aus A.), sll. in h. W. und h. A. Gibt bei 100° 1 Mol. H_2O ab. — *Dilactylharnstoff*, $C_7H_{12}O_5N_2 = (CH_3CHOHCONH)_2CO$, wurde entsprechend wie der Glykolylharnstoff dargestellt. (Milchsäureäthylester, Kp. 153—155°, Ausbeute 70 g aus 100 g S.) Läßt sich durch Umkrystallisieren nicht reinigen. Die Reinigung gelang durch Überführen in das Zn-Salz, das in W. unl. ist, während Zinklactat sich in w. W. leicht löst. Mkr. rhombische Prismen, die bei 47° zu erweichen beginnen und bei 49—50° schm., sll. in W., A., Ä., Chlf., ll. in sd. Bzl., unl. in PAe. Versetzt man Lsgg. des Ca, Ba, Sr oder Mg-Salzes mit $CuCl_2$, so erhält man Doppelsalze von der Formel $C_{14}H_{20}O_{10}N_4CuM$ (M = Ca, Ba, Sr, Mg) als ultramarinblaue Ndd., die in W. wl., in A. unl. sind. In überschüssigem $CuCl_2$ sind sie leicht l. Beim Kochen fallen aus diesen Lsgg. basische Cu-Salze als hellgrüne Ndd. aus. Ag-Salz, $C_7H_{10}O_5N_2Ag_2 \cdot 1{,}5H_2O$, mkr. monokline Prismen (aus W.), ll. in h. W., wl. in sd. A., swl. in k. W. und A. — *Di-α-oxybutyrylharnstoff*, $C_9H_{16}O_5N_2 = (CH_3CH_2CHOHCONH)_2CO$. (100 g α-Oxybuttersäure gaben 95 g Äthylester, Kp. 165°.) Wurde über das Ag-Salz gereinigt, das durch H_2S zers. wurde. Mkr., rhombische Prismen, die bei 46° zu erweichen beginnen und bei 48 bis 49° schm., ll. in W., A., Ä., Bzl., unl. in PAe. Lsgg. des Ca-, Ba-, Sr-, Mg-Salzes geben mit $CuCl_2$ Doppelsalze von der Zus. $C_{18}H_{28}O_{10}N_4CuM$, deren Verhalten den entsprechenden Doppelsalzen des Dilactylharnstoffs entspricht. Ag-Salz, $C_9H_{14}O_5N_2Ag_2 \cdot 1{,}5H_2O$, mkr., monokline Prismen (aus W.), ll. in h. W., wl. in sd. A., swl. in k. W., k. A. — *Di-α-oxyisovalerylharnstoff*, $C_{11}H_{20}O_5N_2 = [(CH_3)_2CH \cdot CHOHCONH]_2CO$, Öl, Kp. 277—279°, $D.^{15}$ 1,1922, sll. in A., Ä., ll. in w. W., Bzl., wl. in PAe. Ausbeute 85% der Theorie. Gibt Doppelsalze von der Zus. $C_{22}H_{36}O_{10}N_4CuM$ (M = Ca, Ba, Sr, Mg), ultramarinblaue Ndd. Ag-Salz, $C_{11}H_{18}O_5N_2Ag_2 \cdot 2{,}5H_2O$, kleine monokline Nadeln (aus W.), ll. in k. A., l. in w., wl. in k. W. Die Ausbeute an α-Oxyisovaleriansäureäthylester, Kp. 174—176°, betrug 100 g aus 100 g Säure.

Cyanamide der α-Oxyfettsäuren. *Glykolylcyanamid*, $C_3H_4O_2N_2 = CH_2OHCONHCN$. B. Eine erkaltete Lsg. von 2 g Na in 100 ccm absol. A. versetzt man mit 9 g Thioharnstoff und 10,4 g Glykolsäureester, kocht 1 Stde. lang, dest. die Hauptmenge des A. ab und neutralisiert den erkalteten Rückstand genau mit verd. Essigsäure. Ausbeute 60% der Theorie. Große glänzende, monokline Prismen (aus A.), beginnen bei 217° sich zu zers. und schm. vollkommen bei 237°, sll. in w. W., ll. in w. A., l. in k. A., fast unl. in Ä., Bzl., PAe., ll. in k. kaust. Alkalien. Geht beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 quantitativ in Digykolylharnstoff über. — *Glykolylthiocyanat*, $C_3H_3O_2NS = CH_2OHCOSCN$, erhält man, wenn man die Mutterlauge vom Glykolylcyanamid mit Ä. extrahiert. Schlanke gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 106°, ll. in W., A., Ä., l. in w. Bzl., fast unl. in PAe. — *Lactylcyanamid*, $C_4H_6O_2N_2 = CH_3CHOHCONHCN$, wurde analog dem Glykolylcyanamid dargestellt. Ist schon von MERTING (Journ. f. prakt. Ch. [2] 17. 31) auf anderem Wege erhalten worden. Platten (aus W.), die bei 208° zu erweichen beginnen und bei 212° schm., ll. in k. W., sd. A., fast unl. in Ä., Bzl., PAe., sll. in k. kaust. Alkalien. Beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 geht es quantitativ in Dilactylharnstoff über. — *Lactylthiocyanat*, $C_4H_5O_2NS = CH_3CHOHCOSCN$, aus der Mutterlauge vom Lactylcyanamid, kleine farblose Nadeln (aus Bzl.), F. 89—90°, ll. in W., A., Ä., wl. in k. Bzl., fast unl. in PAe. — *α-Oxybutyrylcyanamid*, $C_5H_8O_2N_2 = CH_3CH_2CHOHCONHCN$, Ausbeute 70% der Theorie. Dünne glänzende Platten (aus W.), beginnen bei 205° zu erweichen und schm. bei 207—208°, ll. in A., l. in h., wl. in k. W., Chlf., fast unl. in Ä., Bzl., PAe. Geht beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 quantitativ in Di-α-isobutyrylharnstoff über. — *α-Oxyisovalerylcyanamid*, $C_6H_{10}O_2N_2 = (CH_3)_2CHCHOHCONHCN$, sehr unregelmäßige, flache Nadeln (aus

W.), beginnen bei 216° zu erweichen und schm. bei 219°, ll. in sd., wl. in k. W; ll. in A., fast unl. in Ä., Chlf., Bzl. Geht beim Kochen mit 10%ig. H_2SO_4 quantitativ in Di-α-isovalerylharnstoff über. (Amer. Chem. Journ. **42**. 319—40. Okt. 1909. [Juni 1909] Lab. of Parke. DAVIS & Co.) ALEXANDER.

Jean Piccard, *Über die auxochrome Wirkung der Aminogruppe und der Aminophenylgruppe.* KEHRMANN, PRAGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3437; C. **1906**. II. 1605) haben nicht bewiesen, daß dem roten Körper wirklich die Konstitution eines Amino-p-chinonimoniumsalzes (I.) zukommt; es könnte auch ein o-chinoides Salz (II.) vorliegen. Die Farbintensität erklärte sich dann nicht nur aus der auxochromen Wrkg. der Aminogruppe, sondern auch aus der Ggw. des o-chinoiden Kernes, welche allein schon eine bedeutende Farbvertiefung hervorrufen kann. — Bei Verwendung eines Überschusses $FeCl_3$ bildet sich das Nitrat in leuchtend roter Form; mit einem wirklichen Farbstoff kann es nicht verglichen werden; den Krystallen fehlt jeder komplementäre Metallglanz, und, auf dem Uhrglas verrieben, erscheint es in der Durchsicht hellorangerot. Nur wenn man mehr als die zur B eines holochinoiden Salzes erforderliche Menge $FeCl_3$ verwendet, fällt das Nitrat als dunkelroter Nd. aus; unter diesen Umständen ist aber die Möglichkeit der B. merichinoider Salze gegeben.



Auch in Lsg. unterscheiden sich die roten Körper von KEHRMANN von den Farbstoffen. Sowohl die extramolekular merichinoiden als die intramolekular merichinoiden Farbstoffe zeigen ein ausgesprochen selektives Spektrum, während die roten Lsgg. von Aminochinoniminen keine Spur von Banden aufweisen (Figur im Original). Zwischen Blau, wo die Absorption am stärksten, und Rot, wo sie am schwächsten ist, findet ein gleichmäßiger Übergang statt; demgemäß tingiert die Lsg. garnicht. Trotzdem, daß dicke Schichten der Lsg. recht dunkel erscheinen, beträgt die Farbintensität, in dünner Schicht gemessen, nur $^1/_{10}$ derjenigen des Fuchsins. — Bei farbigen, chinoiden Körpern kann die Farbe hervorgerufen werden 1. durch einen chinoiden Kern, verstärkt durch eine Aminogruppe, oder 2. durch die Beziehungen zwischen chinoiden und hydrochinoiden Benzolkernen. Typisches Beispiel für (1) ist das hellrote Nitrat aus Diaminokresol, für (2) das WURSTERsche Rot. Im Gegensatz zu KEHRMANN spricht Vf., auf Grund der spektroskopischen Unters., dem Fuchsin die weitestgehende Ähnlichkeit mit der Klasse (2) zu. Die hohe Farbintensität und das selektive Absorptionsspektrum der *Triphenylmethanfarbstoffe* sind somit auf die merichinoide Bindung zwischen den chinoiden u. den hydrochinoiden Benzolkernen zurückzuführen. Körper, welche neben dem chinoiden Kern nur die auxochrome Aminogruppe besitzen, sind keine Farbstoffe.

Chlorhydrat des chinoiden Salzes aus Diaminokresol, aus dem zur Feststellung der Oxydationsstufe ungeeigneten Nitrat, ist viel leichter l. als das Nitrat; läßt sich leicht in das Nitrat umwandeln durch Aussalzen der wss. Lsg. mit Salpeterlsg. Der für das Chlorhydrat gefundene Oxydationswert ist auch für das Nitrat gültig; beide Salze sind holochinoid. — Die Reduktion führt zur Ausgangsbase. Bei der Oxydation des *Diaminokresols* mit überschüssigem $FeCl_3$ findet also keine Kondensation statt, sondern es wird, im Gegensatz zu Aminophenol, ein einfaches chinoides Salz gebildet. In drei Verss. zeigt Vf., daß man, ohne ein Rk.-Prod. zu

isolieren und ohne quantitative Best., die Frage nach der B. eines Kondensationsfarbstoffes beantworten kann.

Sonderexistenz von zwei Modifikationen eines Aminochinoniminsalzes. Diaminokresol liefert bei der Oxydation mit überschüssigem $FeCl_3$ sowohl bei —20° wie bei +20° das hellrote Nitrat; das entsprechende hellrote Chlorhydrat dagegen scheidet sich nur in der Kälte aus, während bei Zimmertemp. ein isomeres Salz auskrystallisiert. Dieses bildet dunkelrote Platten mit grünem Metallglanz; zu Pulver zerrieben, ist es braunrot ohne Glanz, bleibt also an Farbintensität noch weit hinter Fuchsin zurück. Zerreibt man das Salz auf dem Uhrglas, so zeigt es noch Glanz und ist in der Durchsicht violettrot. — Die B. der hellen Modifikation des roten Körpers wird demnach durch HNO_3, die des dunklen durch HCl begünstigt; in wss. Lsg. sind beide im Gleichgewicht, denn Nitrat und Chlorhydrat bilden optischidentische Lsgg. — Das Chlorhydrat der hellen Modifikation krystallisiert bei —10 bis —20° in langen, dünnen Prismen ohne Metallglanz; verwandelt sich im Exsiccator bald in die dunkle Modifikation, aus der es sich durch Lösen u. Ausfällen in der Kälte wiedergewinnen läßt. Der hellen Salzreihe dürfte Formel III., der dunkeln IV. zukommen. — Helles, chinoides Nitrat aus Diaminokresol, $C_7H_9O_4N_3$; man versetzt Diaminokresol-bis-chlorhydrat in W. mit gesättigter Salpeterlsg., kühlt im Kältegemisch und fügt $FeCl_3$-Lsg. hinzu; einige Tage haltbar. — Zur Darst. des hellen chinoiden Chlorhydrats kühlt man die mit NaCl versetzte Lsg. des bis-Chlorhydrats auf —15° und gibt $FeCl_3$-Lsg. hinzu. Verwandelt sich beim Trocknen, selbst bei —15°, in die dunkle Modifikation; ll. in W. und A.; hält sich einige Wochen.

Die merichinoiden Farbstoffe in 2 Modifikationen. Die Farbe der merichinoiden Farbsalze zeigt keine Gesetzmäßigkeit. Durch $FeCl_3$ wird Phenylendiamin grün, das Dimethylderivat rot, das Tetramethylderivat blau gefärbt. Das Wurstersche Rot ist im durchfallenden Licht grün. Ein einheitlicher Gesichtspunkt ergibt sich, wenn man annimmt, daß diese Salze in einer grünen und in einer (je nach Anzahl der Methylgruppen) violettroten bis blauen Modifikation existieren: *Phenylendiamin* gibt ein sowohl in Substanz wie in Lsg. grünes Farbsalz. *Dimethylphenylendiamin* liefert ein grünes Farbsalz mit rotem Glanz, *Tetramethylphenylendiamin* ein sowohl in Lsg. wie in Substanz der violetten Modifikation angehörendes Farbsalz. — Spektroskopisch gelang der Nachweis, daß das *Wurstersche Rot* auch in Lsg. die grüne Modifikation enthalten kann. — Das merichinoide *Tetrabenzidinpentachromat* liefert zunächst eine labile, violette Form mit blauem Metallglanz, die beim Verreiben in ein blaues Salz mit rotem Metallglanz übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4332—41. 20/11. [2/10.] 1909. Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechnikums.) Jost.

Jean Piccard, *Über eine Reaktion auf mehrwertige Säuren und über eine neue Reaktion auf Titan.* Bei der titrimetrischen *Reduktion* organischer Körper *mit Titantrichlorid* (Knecht) läßt sich das Seignettesalz nicht durch Na-Acetat ersetzen; geringe Mengen Weinsäure vergrößern häufig die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend. Mit Rücksicht auf diese Beobachtung hat Vf. eine Anzahl von SS. auf ihre diesbezügliche katalytische Wrkg. geprüft; als besonders geeignet für die Unters. erwiesen sich Indigo, Wurstersches Blau und namentlich das *Aminochinonimoniumsalz aus Diaminokresol* (Formel IV. im vorstehenden Referat). Die Lsgg. dieses Salzes in W. oder verd. HCl sind gegen $TiCl_3$ merkwürdig beständig; doch entfärbt sich die rote Lsg. sehr rasch in Ggw. bestimmter SS. Es ergab sich die Regel, daß im allgemeinen die mehrwertigen SS. wirksam, die einwertigen unwirksam sind. Mit Hilfe dieser Rk. kann man also auf die Wertigkeit einer S. schließen. Außerordentlich wirksam ist *Flußsäure* (H_2F_2?); demnach empfiehlt sich

bei der titrimetrischen Reduktion organischer Farbstoffe mit $TiCl_3$ ein Zusatz von ca. 1% HF. Von den untersuchten SS. sind sehr stark wirksam: Flußsäure, Oxalsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Brenztraubensäure, Weinsäure, Äpfelsäure, Citronensäure, Brenzcatechin, Pyrogallol; stark wirksam: H_3PO_4, HCN, HCNS, $H_4Fe(CN)_6$, Malonsäure, Hydrochinon, Salicylsäure, p-Oxybenzoesäure Phthalsäure, Dioxyaminodiphenylamin; schwach wirksam: H_2SO_4, m-Oxybenzoesäure, Isophthalsäure, α-Oxynaphthoesäure, Brenzweinsäure, Glutarsäure, Glykokoll; sehr schwach wirksam: H_3BO_3, Glycerin, Bernsteinsäure, Resorcin, Äthylalkohol, Rohrzucker, Phenol, p-Aminophenol, Diaminophenol, Diaminokresol; unwirksam: HCl, HBr, HJ, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzoesäure, β-Naphthoesäure, Monochloressigsäure.

Neue Reaktion auf Titan. Wie Oxalsäure gibt auch *Brenzcatechin* mit Salzen des dreiwertigen Ti in W. eine gelborange Färbung, die viel intensiver ist als die mit Oxalsäure erzielte. Bei nicht zu starker Verd. bildet sich ein rotbrauner, amorpher Nd., der, getrocknet, ein schwarzes, in W. unl. Prod. darstellt. Die bei starker Verd. auftretende Gelbfärbung ist als Rk. 15mal empfindlicher als die H_2O_2-Rk.; 0,0002 mg $TiCl_3$ in 1 ccm W. sind noch deutlich zu erkennen. Brenzcatechin muß sich dabei im Überschuß befinden; Mineralsäure verhindert die Rk., Alkali, Alkalicarbonat oder NH_3 schwächen sie ab. — Das bei der Rk. mit Dioxymaleinsäure entstehende Prod. (FENTON, Journ. Chem. Soc. London **93**. 1064; C. **1908**. II. 497) hält Vf. nicht, wie FENTON, für ein Salz des vierwertigen, sondern für ein solches des dreiwertigen Ti; Dioxymaleinsäure dürfte auf $TiCl_4$ zunächst reduzierend wirken; ebenso verhält sich Dioxyweinsäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4341—45. 20/11. [2/10.] 1909. Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polyt.)
JOST.

Fr. Fichter und **Walter Bernoulli**, *Die elektrolytische Reduktion des 2-Nitrotoluol-4-sulfochlorids.* Die *elektrolytische Reduktion aromatischer Sulfochloride* an Bleikathoden in schwefelsaurer Lsg. führt zu *Sulfinsäuren* u. dann zu *Mercaptanen*: besonders glatt verläuft die Rk. bei nitrierten Sulfochloriden, da die Reduktion in diesem Fall bei der Nitrogruppe einsetzt, und die so entstehenden Aminoverbb. in der sauren Kathodenflüssigkeit gut l. sind. — Zur Nitrierung der p-Toluolsulfosäure wurde das Na-Salz langsam in eine Mischung von HNO_3 der D. 1,4 u. konz. H_2SO_4 eingetragen; aus dem abgekühlten, mit Eiswasser verd. Gemisch fällte NaCl dann das Na-Salz der *2-Nitrotoluol-4-sulfosäure* in gelblichweißen Blättchen aus, die leicht unter Abgabe von 1 Mol. Krystallwasser verwitterten und sich beim Erwärmen mit NaOH intensiv rot färbten. — Das aus dem Salz mit PCl_5 dargestellte *Chlorid*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$, schied sich aus trocknem Ä. in gelblichen Tafeln vom F. 34° aus, die beim Kochen mit verd. Ammoniak das *2-Nitrotoluol-4-sulfonamid*, $C_7H_8O_4N_2S$, lieferten. Schmale, spießförmige Blättchen aus W.; F. 128°. — Zur Reduktion wurde das Chlorid in A. + konz. H_2SO_4 suspendiert und die Fl. in der als Kathodenraum dienenden Tonzelle anhaltend stark durchgerührt. Als Kathode diente ein gelochter Zylinder aus Walzblei, als Anode eine Bleischlange, durch die W. hindurchfloß, das die als Anodenfl. verwendete doppeltnorm. H_2SO_4 ständig unter 20° abkühlte. Die Stromdichte war 0,07 Amp./qcm, und es mußte das $1^1/_2$-fache der berechneten Strommenge zugeführt werden. Die Kathodenflüssigkeit roch nach beendeter Reduktion mercaptanartig und gab mit Bleiacetat einen gelben Nd., enthielt also das erwartete *2-Aminotolyl-4-mercaptan*; an der Luft schied sie langsam das Sulfat des *2-Aminotolyl-4-disulfids*, $CH_3 \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot S \cdot S \cdot (NH_2)C_6H_3 \cdot CH_3, H_2SO_4$, als weißen Nd. mit einer Ausbeute von mehr als 70% ab. — Die freie Base bildet vielfach miteinander verwachsene Nädelchen vom F. 92°; ll. in organischen Solvenzien, unl. in W. — *Diacetylderivat*, $C_{18}H_{20}O_2N_2S_2$,

verfilzte Nädelchen aus A. oder besser Eg.; F. 239°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4308—11. 20/11. [1/11.] 1909. Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

William J. Wohlleben, *Zur Kenntnis der Monohalogenphenole.* Vf. hat auf Veranlassung von BISTRZYCKI für die *Reinigung der technischen Halogenphenole* (vergl. auch MERCK, DRP. 76597) von der Tatsache Gebrauch gemacht, daß die Halogenderivate in überschüssiger 10%iger K_2CO_3-Lösung Phenolate bilden, das Phenol selbst aber nicht, so daß es aus solchen Lösungen mit Äther ausgeschüttelt werden kann. Dieses Verfahren ist allerdings sehr verlustreich, so daß z. B. aus technischem *o-Chlorphenol* nur etwa 20% der reinen Substanz zu erhalten waren. — Das durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid + Na-Acetat darstellbare *o-Chlorphenylacetat* hat den $Kp._{15}$ 103° und erstarrt zu konzentrisch gruppierten Prismen vom F. —20,5 bis —19,5°; $D.^{20}_4$ 1,2166. — Wegen seines hervorragenden Krystallisationsvermögens ist zur Charakterisierung des o-Chlorphenols besonders dessen *m-Nitrobenzoat*, $C_6H_4Cl \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, geeignet, das man aus dem Phenol und m-Nitrobenzoylchlorid in 10%ig. NaOH von 35—50° leicht erhält. Zu Büscheln vereinigte Prismen aus Lg., die nach zweimaligem Umlösen aus W. bei 98° schm.; sll. in k. Ä., Bzl., Chlf., Eg., ll. in h. A. — *m-Chlorphenylacetat*, $Kp._{21}$ 116,5°; erstarrt in Ä. u. festem CO_2 zu Nadeln vom F. —1,5 bis —0,5°; $D.^{20}_4$ 1,2209; mischbar mit A., Eg., Ä., Lg. — *m-Chlorphenylbenzoat*, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, schied sich aus mäßig verd. A. in Prismen vom F. 71—72°, aus Aceton + W. in rechtwinkligen Prismen ab; sll. in A., Bzl., Eg., ll. in k. A. — *m'-Chlorphengl-m-nitrobenzoat.* Gekrümmte und verzweigte Nadeln aus A., konzentrisch gruppierte Nadeln aus Aceton + W.; F. 94—95°; ll. in k. Ä., Bzl., Eg., schwerer in A., Lg. — Das nach GATTERMANN (LIEBIGS Ann. **357**. 349; C. **1908**. I. 353) bei 204—205° sd. *m-Chlorphenetol*, $C_6H_4Cl \cdot O \cdot C_2H_5$, erhielt Vf. aus m-Chlorphenol durch 3-stdg. Erhitzen mit Äthyljodid und alkoh. Kali auf 100° als angenehm riechendes Öl vom $Kp._{717}$ 204—205°; $D.^{20}_4$ 1,1712; mischbar mit A., Ä., Eg., Bzl. — Bei der Kupplung des m-Chlorphenolnatriums mit Benzoldiazoniumchlorid nach dem Verf. von KRAUSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 126; C. **99**. I. 490) war die Ausbeute an *o-Chlor-p-oxyazobenzol*, $HO \cdot C_6H_3Cl \cdot N:N \cdot C_6H_5$, wegen reichlicher Harzbildung sehr gering. Der Azokörper schied sich aus 25%ig. Essigsäure in orangeroten Nadeln vom F. 114—115° ab. — *p-Chlorphenylacetat*, aus p-Chlorphenol vom F. 41° hergestellt, hatte den $Kp._{12,5}$ 108° und erstarrte im Eiskochsalzgemisch zu langen Nadeln vom F. 7—8°; das fl. Acetat ($D.^{20}_4$ 1,2248) ist mit A., Ä., Eg. mischbar. — Den F. des *p-Chlorphenylbenzoats* fand Vf. zu 87°. — Die Angabe von BEHR-PREDARI u. PETERSEN, daß *p-Chlorphenol* in kohlensauren Alkalien unl. sei, trifft nicht zu: es ist nur schwerer l. als die Isomeren und erfordert z. B. $2^1/_4$ Mol. doppeltnorm. Soda; aus dieser Lsg. wird es, ebenso wie die o- und m-Verb., durch Einleiten von CO_2 wieder gefällt. — *p'-Chlorphenyl-m-nitrobenzoat.* Konzentrisch gruppierte Nadeln aus A. oder Lg.; F. 124,5°; zwl. in k. A., sll. in Chlf., Aceton, Bzl.

Derivate der Bromphenole. Als 50 g des käuflichen *o-Bromphenols* über die K-Verb. gereinigt wurden, konnten der Lsg. reichliche Mengen Phenol durch Ä. entzogen werden, so daß nur 10 g der reinen Bromverb. vom Kp. 194° übrig blieben. — Das *Acetat*, ein äth. riechendes Öl, hat den $Kp._{35}$ 149—150°; $D.^{20}_4$ 1,4924; mischbar mit A., Ä., Eg., Lg., dagegen mit Bzl. selbst nicht in der Wärme. — Das *Benzoat* scheidet sich aus A. in mkr. Prismen, aus Aceton + W. in mkr. rhombenförmigen Täfelchen ab; F. 86°; sll. in Eg., Ä., Lg., Bzl. — *p-Bromphenylacetat* ist bei hoher Sommertemp. ein unangenehm riechendes Öl vom $Kp._{35}$ 128°; in Eis + Kochsalz erstarrt es zu Nadeln vom F. 21,5°; ll. in A., Ä., Lg., Bzl. — Das *Benzoat* krystallisiert aus A. in rhombenförmigen Täfelchen vom F. 104°; in

Bzl. ist es ll. und wird daraus durch Ä. in konzentrisch gruppierten Prismen gefällt.

Derivate des p-Jodphenols. Die aus W. umgel. Verb. schm. bei 93—94°. — *Acetat.* Täfelchen aus w. verd. Methylalkohol; F. 32—32,5°; in den meisten Solvenzien sll. — *Benzoat.* Aus A. oder Aceton + W. sechsseitige, bezw. rhombenförmige Täfelchen, aus Lg. verzweigte Nadeln; F. 118,5—119,5°; ll. in k. Ä., Aceton, Bzl., zll. in Eg., swl. in Lg. — *p'-Jodphenyl-m-nitrobenzoat.* Im Aussehen an Glaswolle erinnernde Nadeln aus A.; gekrümmte, zu Büscheln vereinigte Nädelchen aus Lg.; F. 120—121°; ll. in Ä., Bzl., Eg., fast unl. in k. Lg. — Das durch Schütteln mit Benzolsulfochlorid in 10%ig., 50° w. NaOH dargestellte *Benzolsulfonat*, $C_6H_4J \cdot O \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$, scheidet sich aus A. + wenig W. in länglichen Täfelchen, aus Lg. besonders schön in zu Büscheln vereinigten Nadeln ab, die zwischen gekreuzten Nicols gerade Auslöschung zeigen; F. 52—53° nach voraufgehendem Erweichen; wl. in k. Lg., sonst ll. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4369 bis 4375. 20/11. [8/11.] 1909. Freiburg [Schweiz] I. Chem. Lab. der Univ.) STELZNER.

Hans Fischer, *d-Leucyl-l-tryptophan.* Der Vf. kuppelte 6 g Bromisocapronylchlorid, dargestellt aus l-Bromisocapronsäure, ($[\alpha]_D = -39{,}38°$), mit 3 g Tryptophan (vgl. ABDERHALDEN, KEMPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2738; C. **1907**. II. 462) und ließ das nur als Öl erhaltene Bromisocapronyltryptophan in 50 ccm 25%ig. NH_3 3 Tage bei 37° stehen. Das erhaltene Dipeptid, $C_{17}H_{23}O_3N_3$ (Mol.-Gew. 317,2) $= C_4H_9CH(NH_2)CO \cdot NHCH(CO_2H)CH_2 \cdot C_8H_6N$, bildet verfilzte Nadeln (aus wenig warmem W. + A. + Ä.), schmeckt süß, gibt keine Biuretrk., wird aus saurer Lsg. durch Phosphorwolframsäure gefällt, ist ll. in h. W., swl. in A., gibt mit Bromwasser einen anscheinend krystallin. Körper, mit $HgSO_4$ einen im Überschuß des Reagenses ll. Nd. Pankreatin bewirkt schwache, zerhackte Leber starke Spaltung; $[\alpha]_D^{20}$ (0,0188 g gelöst in $^1/_1$-n. HCl zu 0,4452 g) $= -68{,}97°$. Die Substanz schm. bei 189° (korr.), doch tritt sofort wieder Krystallisation in der geschmolzenen Masse ein, und der F. der Krystalle liegt nunmehr unscharf bei 225—230°. Auch durch Umkrystallisieren aus W., A. u. Ä. entstehen lange, derbe Nadeln der höher schmelzenden Verb., die sich gegen 230° braun färben u. gegen 243° unscharf schm. Die Eigenschaften sind im wesentlichen die gleichen, die Zus. ist dieselbe, wie bei der oben beschriebenen Verb., die Löslichkeit in W. ist bedeutend geringer; $[\alpha]_D^{20}$ in $^1/_1$-n. HCl (0,0280 g gel. zu 0,3647 g) $= -72{,}84°$. Es dürfte sich hier weder um den Übergang des ersten Körpers in ein Diketopiperazin, noch um eine Änderung der Eigenschaften infolge Verunreinigung durch l-Leucyltryptophan, sondern vermutlich um Tautomerie, vielleicht Lactim- u. Lactamform handeln. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4320—22. 20/11. [9/11.] 1909. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

H. Staudinger, *Über Ketene.* 13. Mitteilung: *Über die Einwirkung von Diphenylketen auf carbonylhaltige Verbindungen.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4213; C. **1909**. II. 2069.) Wie der Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1355. 1493; C. **1908**. I. 1975. 1977) gezeigt hat, reagieren Chinone u. ungesättigte Ketone, wie Dibenzalaceton, mit Diphenylketen entsprechend den Gleichungen:

I. II.

$$R_2 \cdot C : O + (C_6H_5)_2C : CO = \begin{matrix} R_2-C-O \\ | \quad\; | \\ (C_6H_5)_2C-CO \end{matrix}, \quad \begin{matrix} R_2-C-O \\ | \quad\; | \\ (C_6H_5)_2C-CO \end{matrix} = R_2C : C(C_6H_5)_2 + CO_2.$$

Die nach I. entstehenden β-Lactone sind in der Regel unbeständig, an ihrer Stelle lassen sich oft nur ihre Zersetzungsprodd., ungesättigte Verb. und CO_2, iso-

lieren. Gesättigte Ketone reagieren mit Diphenylketen überhaupt nicht oder nur sehr langsam. — Um zu prüfen, inwieweit die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls von benachbarten Gruppen abhängt, wurde die Reihe von Verbb. der Zus. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R$ und $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO \cdot R$ auf ihr Verhalten gegen Diphenylketen untersucht, indem abgewogene Mengen der genannten Verbb. mit äquimolekularen Mengen des Ketens bei gleicher Temp. (131°) unter gleichen Bedingungen zur Rk. gebracht, die entwickelte Kohlensäure bestimmt u. aus ihr die prozentuale Umsetzung der einzelnen Verbb. berechnet wurde. Es ergaben sich folgende zwei Reihen, die jedesmal mit der reaktionsfähigsten Verb. beginnen: I. *Dibenzalaceton*, *Zimtsäurecyanid*, *Zimtaldehyd*, *Benzalacetophenon*, *Benzalaceton*, *Zimtsäurechlorid*, *Zimtsäureanhydrid*, *Zimtsäuremethylester*, *Zimtsäurediphenylamid;* II. *Dicinnamalaceton*, *Cinnamalacetophenon*, *Cinnamalaceton*. Konstanten ließen sich nicht ermitteln, da bei der Umsetzung des Diphenylketens mit den obigen Verbb. Nebenrkk. infolge Anlagerung des Ketens an die C : C-Bindung der Cinnamenylgruppe eintreten.

Aus den erhaltenen Resultaten lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Am reaktionslosesten ist das Carbonyl gegen Diphenylketen, wenn ihm ein Cl-Atom oder eine NR_2- oder OR-Gruppe benachbart ist, also in den Carbonsäurederivaten. Reaktionsfähiger ist es bei Nachbarschaft von H, C_6H_5 oder CH_3, also in Aldehyden und Ketonen. Am leichtesten reagiert es, wenn ihm ungesättigte Gruppen, die Cinnamenyl- oder Cyangruppe, benachbart sind. Dies ist auffallend, da nach den bisherigen Erfahrungen (VORLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1470; C. **1903**. I. 1348; LIEBIGS Ann. **341**. 3; C. **1905**. II. 819) das Carbonyl in derartigen Fällen seine Reaktionsfähigkeit einbüßt u. auf die C : C-Bindung überträgt. Andererseits sollte nach THIELE bei den α,β-ungesättigten Ketonen 1,4-Addition zu erwarten sein, und dann sollte sich Diphenylketen nicht unter B. von β-Lactonen, sondern von δ-Lactonen anlagern. Letztere wurden aber in keinem Falle beobachtet. Dieser auffallende Einfluß ungesättigter Gruppen — spez. der Cinnamenyl-, ferner der Cyangruppe — auf das benachbarte Carbonyl ist bereits mehrfach beobachtet worden (vgl. z. B. STAUDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3966; C. **1909**. II. 1732). — Das verschiedenartige Verhalten der Carbonylverbb. läßt sich bei der Annahme eines verschiedenen Sättigungsgrades des Carbonyls in den einzelnen Verbb. erklären. Hierfür wird in Anlehnung an THIELES Theorie ein bildlicher Ausdruck durch die Annahme einer verschiedenen Größe der Partialvalenzen gegeben. Nach der auf atomistisch-elektrischer Basis aufgestellten Valenztheorie (vgl. STARK, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **5**. 125; C. **1908**. II. 130) kann der verschiedene Sättigungsgrad einer Doppelbindung durch eine mehr oder weniger starke Lockerung von Valenzelektronen verursacht werden, so daß Dibenzalaceton und ähnliche Verbb. ihre besondere Reaktionsfähigkeit stark gelockerten Valenzelektronen verdankten, deren Sitz am Carbonyl anzunehmen wäre.

In Übereinstimmung mit der Theorie über den Zusammenhang zwischen *Farbe und Konstitution* in organischen Verbb. sind von den untersuchten Verbb. diejenigen farbig, bei denen die chromophore Carbonylgruppe stark ungesättigt ist (Dibenzalaceton, Zimtsäurecyanid etc.), die dagegen farblos, bei denen sie gesättigt ist (Säurederivat).

Die Reaktionsprodd. aus Dibenzalaceton und Dicinnamalaceton mit Diphenylketen sind bereits früher beschrieben. Aus Zimtaldehyd bildet sich *Triphenylbutadien*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(C_6H_5)_2$, aus Zimtsäurecyanid, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CN$, das *$\beta,\beta$-Diphenyl-$\alpha$-cinnamenylacrylnitril*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(CN) : C(C_6H_5)_2$, aus Benzalacetophenon und Cinnamalacetophenon entstehen *$\alpha,\alpha,\beta,\delta$-Tetraphenylbutadien*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5)$, und *1,1,2,6-Tetraphenylhexatrien*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5)_2$. Bei den letzten beiden Ketonen erhält man außerdem

noch Nebenprodd. von der Zus. 1 Keton + 1 Diphenylketen; dem Reaktionsprod. aus Benzalacetophenon kommt die nebenstehende Formel zu. — Triphenylbutadien, Tetraphenylbutadien u. Diphenylcinnamenylacrylnitril addieren, obwohl sie zwei Doppelbindungen haben, nur 1 Mol. Brom; das Tetraphenylhexatrien mit drei Doppelbindungen nur 2 Mol. Br (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1498; C. **1908**. I. 1977). Für die Additionsprodd. werden folgende Formeln angenommen: $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH : C(C_6H_5)_2$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5)_2$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C(CN) : C(C_6H_5)_2$, $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot C(C_6H_5) : C(C_6H_5)_2$ (vergl. dazu STRAUS, HÜSSY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2866; C. **1909**. II. 363).

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot CH - CH \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \qquad\quad\ \ | \qquad\ \ | \\ (C_6H_5)_2C \text{——} CO \end{array}$$

Experimenteller Teil. (Mit **J. Buchwitz.**) Zur Ermittlung des Reaktionsverlaufs zwischen den oben genannten Carbonylverbb. und dem Diphenylketen wurde dieses in Form seiner Chinolinverb., $2(C_6H_5)_2C : CO + C_9H_7N$, mit den zu untersuchenden carbonylhaltigen Verbb. auf 131° (Äthylenbromidbad) unter Einleiten von H erhitzt u. die nach dem Durchleiten durch konz. H_2SO_4 oberflächlich gereinigte Kohlensäure in $^1/_{10}$-n. Barytlsg. geleitet. Die aus den erhaltenen CO_2-Mengen berechnete prozentuale Umsetzung der einzelnen Verbb. muß aus dem Original ersehen werden. — *β,β-Diphenyl-α-cinnamenylacrylnitril*, $C_{23}H_{17}N$. Aus Diphenylketenchinolin u. Zimtsäurecyanid bei ca. 130° im Wasserstoffstrom. Goldgelbe Blättchen aus Methylalkohol, F. 157—159°; ll. in Bzl. und h. A., wl. in Ä. Wird weder beim Kochen mit alkoh. KOH, noch mit 50%ig. H_2SO_4 verändert. — *Dibromid*, $C_{23}H_{17}NBr_2$. Aus dem Nitril mittels Br in Chlf. Weiße Krystalle, F. 143—144°. — *α,α,δ-Triphenylbutadien*, $C_{22}H_{18}$. Aus Zimtaldehyd und Diphenylketen bei 140—150° im Wasserstoffstrom. Weiße Nadeln aus A., F. 101,5—102°. — *Monobromderivat*, $C_{22}H_{17}Br$. Aus dem KW-stoff und Br in Chlf. Krystalle aus Chlf., F. 146—148°.

Beim Erhitzen von Diphenylketenchinolin mit Benzalacetophenon im Wasserstoffstrom bei 120—140° erhält man das *α,α,β,δ-Tetraphenylbutadien*, $C_{28}H_{22}$, und das *3,4,4-Triphenyl-2-benzoylketotetramethylen* (Formel s. Einleitung), die durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. oder Aceton getrennt werden. — *3,4,4-Triphenyl-2-benzoylketotetramethylen.* Weiße Blättchen aus Methylalkohol oder Aceton. Prismen aus A. Gibt beim Kochen mit alkoh. Na-Äthylatlsg. oder mit alkoh. KOH Diphenylessigsäure. — Dioxim, F. ca. 191—192°. — *Tetraphenylbutadien.* Fast farblose Prismen aus Aceton, F. 146—148°, in Ä. etwas leichter, in Aceton etwas schwerer l. als das Triphenylbenzoylketotetramethylen. — Bei der Oxydation mittels $Na_2Cr_2O_7$ in Eg. auf dem Wasserbade gibt der KW-stoff neben Benzaldehyd das *Triphenylacrolein*, $(C_6H_5)_2C : C(C_6H_5) \cdot CHO$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 175°. — *Dibromid des Tetraphenylbutadiens*, $C_{28}H_{22}Br_2$. Gelb, F. 144—145°. — Beim Zusammenschmelzen von Cinnamalacetophenon und Diphenylketen wird ein Gemisch erhalten, das aus dem *1,1,2,6-Tetraphenylhexatrien(1,3,5)* u. einem *Diketon*, $C_{31}H_{24}O_2$, vielleicht dem *4,4-Diphenyl-2-benzoyl-3-cinnamenylketotetramethylen* (Formel entsprechend der des Triphenylbenzoylketotetramethylens) besteht. Die Trennung und Reindarst. erfolgt durch fraktionierte Krystallisation aus Ä. u. Aceton. — *Diketon*, $C_{31}H_{24}O_2$. Weiße Krystalle aus Aceton, F. 120—122°. — *Bromderivat*, $C_{31}H_{23}O_2Br$. Aus dem Diketon mittels Br in Chlf. Krystalle aus Ä., F. 148—149°. — *Tetraphenylhexatrien*, $C_{30}H_{24}$. Gelbe Prismen aus Aceton, F. 158—160°, in Ä. leichter, in Aceton etwas schwerer l. als das Diketon. — *Tetrabromid*, $C_{30}H_{24}Br_4$. Weiße Krystalle, F. 148—150°. — Beim Zusammenschmelzen von Benzalaceton, bezw. Cinnamalaceton mit Diphenylketenchinolin bei 130° erhält man nicht krystallisierbare MM., die wahrscheinlich ein nicht zu trennendes Gemisch von KW-stoff und Diketon darstellen. — Zimtsäurederivate, wie Zimtsäuremethylester, -diphenylamid,

treten mit Diphenylketenchinolin kaum in Rk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4249 bis 4262. 20/11. [25/10.] 1909. Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule.)
SCHMIDT.

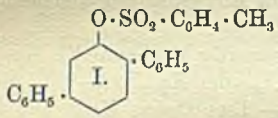
P. J. Tarbouriech, *Dehydratation des Oxycyclohexyldimethylcarbinols.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 604; C. **1909**. II. 1869.) Das Glykol $C_6H_{10}OH \cdot C(OH)(CH_3)_2$ verliert unter der Einw. der SS. zum Teil ein, zum Teil zwei Mol. W. unter B. eines Ketons $C_9H_{16}O$, bezw. eines KW-stoffes C_9H_{14}. Das Mengenverhältnis, in dem diese beiden Prodd. sich bilden, schwankt mit der Natur und Konzentration der S. So entsteht bei vierstündigem Erhitzen des Glykols mit der zehnfachen Gewichtsmenge 20%ig. H_2SO_4 am Rückflußkühler in einer Ausbeute von 85% ein mit Wasserdämpfen flüchtiges Gemisch aus $^3/_5$ KW-stoff u. $^2/_5$ Keton. Erhitzen mit einem Gewichtsteil wasserfreier Oxalsäure liefert eine Ausbeute von 55% an mit Wasserdämpfen flüchtigen Prodd., die zu $^4/_5$ aus Keton u. zu $^1/_5$ aus KW-stoff bestehen, während man beim Erhitzen des Glykols mit je einem Gewichtsteil krystallisierter Oxalsäure und W. eine Ausbeute von 70% erzielt, die zu $^2/_7$ aus KW-stoff und zu $^5/_7$ aus Keton besteht. Der mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Anteil des Reaktionsprod. besteht aus Polymerisationsprodd. des KW-stoffs C_9H_{14}, von denen durch fraktionierte Dest. ein KW-stoff der gleichen Zus., $Kp._{22}$ 190°, isoliert werden konnte.

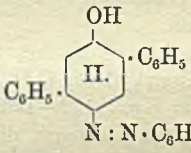
KW-stoff, C_9H_{14}, farblose, sehr bewegliche, terpenartig riechende Fl., $Kp._{19}$ 76°, addiert Brom, bildet ein Monochlorhydrat, $C_9H_{14}HCl$, vom $Kp._{20}$ 96—98°, und ein Dichlorhydrat, $C_9H_{14} \cdot 2HCl$, vom $Kp._{18}$ 122—123°. — Das *Oxim*, $Kp._{18}$ 130—132°, ist ein Gemisch aus zwei Isomeren, welches durch Krystallisation aus absol. A. getrennt werden kann. α-Oxim, F. 83°, schwerer l., β-Oxim, F. 45°, sll. Diesen beiden Oximen entsprechen zwei *Carbanilidoxime:* α-Carbanilidoxim, Nadeln aus Ä., F. 79—80°, β-Carbanilidoxim, harte Krystalle, F. 94—95°. Das aus dem Oximgemisch regenerierte *Keton* $C_9H_{16}O$ bildet eine farblose, stark campherartig riechende Fl., $Kp._{18}$ 83°. *α-Semicarbazon*, Nadeln aus PAe., F. 158°, *β-Semicarbazon*, Krystalle aus PAe., F. 176°. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 862—64. [15/11.* 1909].)
DÜSTERBEHN.

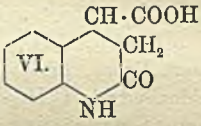
K. Auwers, *Zur Richtigstellung.* Auf die kritischen Bemerkungen SEMMLERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4171; C. **1909**. II. 1931) bezgl. des von AUWERS und V. D. HEYDEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2404. 2424; C. **1909**. II. 706. 707) aus *o-Kresol synthetisierten α-Terpinens* erwidert Vf. Folgendes: Die mittlere Exaltation des KW-stoffs beträgt 0,9, entspricht also den bei ähnlich konstituierten Verbb. ermittelten Werten. — Beim Abbau erhält man eine verhältnismäßig reichliche Ausbeute an *α-Methyl-α'-isopropyl-α,α'-dioxyadipinsäure*, wenn auch, wie bei allen Operationen dieser Art ein Teil der Substanz weiter oxydiert wird; auch bei der Oxydation von SEMMLERS Carvenen müssen sich derartige Prodd. gebildet haben, da trotz Anwendung von überschüssigem $KMnO_4$ 25% des KW-stoffs unverändert zurückerhalten wurden. — Die Säure läßt sich auch direkt aus dem α-Terpinen erhalten; der Umweg über das *Dilacton* wurde seinerzeit nur eingeschlagen, um die Dioxyadipinsäure in Form dieses mit Wasserdampf leicht flüchtigen Derivats von Beimengungen zu befreien. — Die *„Terpinenfrage"* ist durch die Synthese des KW-stoffs aus o-Kresol nicht komplizierter geworden, da dieser kein neues Isomeres darstellt, vielmehr anzunehmen ist, daß das Kresolterpen, wie auch SEMMLERS Carvenen im wesentlichen aus α-Terpinen bestehen. Fraglich ist nur noch, ob in einem dieser KW-stoffe oder aber in dem HARRIESschen Terpinen die reinste Form der α-Verb. vorliegt. — Bei der *Darst. des Chlorcarvenens aus Carvenon* hat Vf., ebenso wie WALLACH (LIEBIGS Ann. **368**. 15; C. **1909**. II. 1240) nicht so günstige Erfahrungen wie SEMMLER gemacht; obwohl er nach dessen Angaben arbeitete, waren die Präparate stets Gemische, die bei der ersten Dest. im

Vakuum regelmäßig HCl abspalteten. — Der Erklärung SEMMLERS, daß das hohe Volumgewicht des aus Terpinhydrat erhaltenen Terpinens auf einem Gehalt an *Cineol* beruhen muß, schließt sich Vf. an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4427—29. 20/11. [9/11.] 1909. Greifswald. Chem. Inst.) STELZNER.

Fr. Fichter und **Otto Walter**, *Zur Kenntnis des p-Diphenylphenols.* Zur Ergänzung der Angaben von FICHTER u. GRETHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1407; C. **1903**. I. 1358) wurden die beiden folgenden Verbb. dargestellt: Der *p-Diphenylphenol-p-toluolsulfosäureester* (I.) entstand beim Kochen einer alkoh.-alkal. Lsg. des Phenols mit p-Toluolsulfochlorid; Nadeln aus A.; F. 102°. — *p-Nitrobenzolazo-p-diphenylphenol* (II.) wurde durch Kuppeln des Phenols mit diazotiertem p-Nitroanilin in alkoh.-alkal. Fl. und Ansäuern nach längerem Stehen erhalten; rote Nädelchen aus A.; F. 243—245°. — Die *Cinnamenylitaconsäure* (III.) ist in ihrer Konstitution der α,δ-Diphenyl-α,γ-pentadien-ε-carbonsäure (IV.) verwandt, die seinerzeit zur Synthese des p-Diphenylphenols gedient hatte; die nach FICHTER und HIRSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2188; C. **1901**. II. 475) dargestellte S. ging jedoch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 130° lediglich in ihr *Anhydrid* (V.)







III. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C \cdot COOH$
$HOOC — CH_2$

IV. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C \cdot C_6H_5$
$HOOC — CH$

V. $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C — CO$
$CH \cdot CO > O$

über; Kryställchen aus Essigsäureanhydrid, F. 180°. — Ebenso erfolglos blieben Verss., aus Zimtaldehyd u. p-Nitrophenylbernsteinsäure, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot COOH$, ein nitriertes p-Diphenylphenol zu gewinnen. — Trägt man *Phenylbernsteinsäure* langsam in auf 0° erhaltene HNO_3 der D. 1,52 ein, so kann man durch Eiswasser die *p-Nitrophenylbernsteinsäure* (Kryställchen aus W., F. 218—220° unter Zers.) ausfällen, während die analoge *o-Verb.* $C_{10}H_9O_6N$ (büschelförmig angeordnete Nadeln aus wenig W., F. 188°) in Lsg. bleibt. — *p-Acetylaminophenylbernsteinsäure*, $HOOC \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot NH \cdot COCH_3) \cdot COOH$, durch Reduzieren der Nitroverb. mit Zinn + HCl, Entzinnen und Acetylieren des eingedampften Rückstandes erhältlich, bildet Krystalle vom F. 218°. — Wird die o-Verb. in ammoniakalischer Lsg. mit Ferrosulfat reduziert, so verwandelt sie sich in die *Dihydrocarbostyril-γ-carbonsäure* (VI.); Nadeln aus W.; F. 223° (vgl. REISSERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 665; C. **96**. I. 894). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4311—13. 20/11. [1/11.] 1909. Basel. Univ.-Lab. I.) STELZNER.

W. Borsche und **J. Camper Titsingh**, *Über die Kondensation von o-Diketonen mit Aldehyden und primären aromatischen Aminen.* Da es Vff. nicht gelang, o-Diketone der allgemeinen Formel $R \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$ durch Kombination mit Aldehyden und primären aromatischen Aminen in α-substituierte Cinchoninsäureketone zu verwandeln (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4072; C. **1909**. II. 2174), haben sie die Verss. in dieser Richtung vorläufig eingestellt und berichten in vorliegender Mitteilung über ihre bisherigen Ergebnisse.

Acetylbenzoyl, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, (7,4 g) gibt mit Benzaldehyd (5,3 g) in 75 ccm

A. auf dem Wasserbade nach dem Zufügen von Anilin (5 g) in 50 ccm A. das *α,γ-Diphenyl-α,γ-dioxy-β-phenylglyoxylpropandianil*, $C_{35}H_{30}O_2N_2 = H_5C_6 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH[CH(OH) \cdot C_6H_5]_2$ (ca. 7 g); aus Eg., F. 176°; wird nach 6-stdg. Erhitzen mit 2-n. HCl bis auf 150° unverändert zurückgewonnen, durch 10-n. HCl unter denselben Bedingungen völlig verharzt. Beim Kochen der Verb. mit wasserfreiem Natriumacetat und Acetanhydrid wurde W. abgespalten und ein H durch Acetyl versetzt: *Verbindung* $C_{37}H_{30}O_2N_2 = H_5C_6 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C(:CH \cdot C_6H_5)[CH(C_6H_5) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3]$ (?); weiße Nadeln, F. 273°; wl. in A., zll. in Essigsäure. — Salicylaldehyd lieferte unter den gleichen Bedingungen mit Acetylbenzoyl und Anilin nur harzige Substanzen. — *α-p-Methoxyphenyl-δ-phenyl-γ,δ-diketo-Δ^{α}-butendianil*, $C_{29}H_{24}ON_2 = H_5C_6 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3$, B. aus Acetylbenzoyl (3 g), Anisaldehyd (2,7 g) und Anilin (1,9 g) in A. bei Wasserbadtemp., Nadeln, aus A., F. 153°. — m-Nitrobenzaldehyd lieferte unter denselben Bedingungen *α-m-Nitrophenyl-δ-phenyl-γ,δ-diketo-Δ^{α}-butendianil*, $C_{28}H_{21}O_2N_3 = H_5C_6 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, bräunlichgelbe Nadeln, aus Eg., F. 181°. — Verss., Acetylbenzoyl und Benzaldehyd mit m-Nitroanilin zu kondensieren, waren erfolglos.

Acetyl-p-anisoyl, $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot CH_3$, B. durch Spaltung seines Monoxims (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 742; C. **1907**. I. 960) mit verd. H_2SO_4, wobei neben dem Diketon als Prodd. BECKMANNscher Umlagerungen einerseits das schon früher beschriebene Brenztraubensäure-p-anisidid, andererseits auch *Anissäure* erhalten wurde. — *α-Phenyl-δ-anisyl-γ,δ-diketo-Δ^{α}-butendianil*, $C_{29}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$, B. aus Acetyl-p-anisoyl (3,6 g) Benzaldehyd (2,2 g) und Anilin (1,9 g); fast farblose Nädelchen, F. 203°, kaum l. in A. und Essigsäure, auch beim Erwärmen. — Ersetzt man das Anilin durch p-Anisidin, so erhält man das *α-Phenyl-δ-anisyl-γ,δ-diketo-Δ^{α}-butendianisil*, gelbe Nadeln, aus A., F. 158°. — Bei der Kondensation von Diacetyl (4,3 g) mit Benzaldehyd (10,6 g) und Anilin (9,3 g) in alkoh. Lsg. resultiert nur ein zähes, dunkles Harz; in Eg. erhält man dagegen auf dem Wasserbade das *Dicinnamoyldianil*, $C_{30}H_{24}N_2 = H_5C_6 \cdot CH:CH \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$; gelbes Krystallpulver, F. 270°; wl. — Ob die chemische Konstitution der erhaltenen Verbb. der Annahme als Diketondianile, deren Zus. sie haben, wirklich entspricht, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da sie sich Spaltungsverss. gegenüber recht widerstandsfähig erwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4283—87. 20/11. [28/10.] Göttingen. Allg. chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

Abel Buguet, *Kryoskopie der organischen Gemische und Additionsverbindungen.* Die aromatischen KW-stoffe geben mit Pikrinsäure Additionsverbb., Naphthalin auch mit anderen Nitrokörpern. Die Best. der EE. verschiedener Gemische von *Acenaphthen* oder *Phenanthren* mit zwei Nitrotoluolen ergab Kurven von der Form eines W mit zwei eutektischen Punkten (Minima) und einem Maximum zwischen diesen. Letzteres zeigt eine Additionsverb. der beiden Komponenten aus äquimolekularen Mengen an. Die Verb. von Acenaphthen mit α-Trinitrotoluol schm. bei 109°, diejenige mit 2,4-Dinitrotoluol bei 60°, diejenige von Phenanthren mit α-Trinitrotoluol bei 84°. Die folgenden Gemische liefern nur Kurven von der Form eines V mit nur einem eutektischen Minimum. Phenanthren + 2,4-Dinitrotoluol oder Nitronaphthalin, Acenaphthen + p-Nitrotoluol, Naphthalin + p-Nitrotoluol, α-Nitronaphthalin, Acenaphthen, Benzoesäure, Salicylsäure, Azobenzol, Diphenylamin, Guajacol, Chloralhydrat, Menthol, Methyloxalat, Phenanthren, Salol, Thymol. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 857—58. [15/11.* 1909].) DÜSTERBEHN.

O. A. Oesterle und G. Riat, *Zur Kenntnis des Aloins.* (Vgl. Oesterle, Arch. der Pharm. **237.** 81; C. **99.** I. 887.) Während Léger (C. r. d. l'Acad. des sciences **134.** 1111. 1584; C. **1902.** II. 62. 369) das Aloin als ein durch SS. nicht spaltbares Glucosid betrachtet, ziehen Robinson u. Simonsen (Journ. Chem. Soc. London **95.** 1088; C. **1909.** II. 622) in ihrer Konstitutionsformel des Aloins die Glucosidnatur desselben überhaupt nicht in Betracht. Jowett u. Potter (Journ. Chem. Soc. London **87.** 1088; C. **1905.** II. 487) bestreiten ferner die von Seel u. Léger beobachtete B. von Aloeemodin bei der Einw. von Na_2O_2 auf Aloin. Diese Widersprüche veranlaßten die Vff., neue Verss. über die Spaltbarkeit des Aloins durch SS. und Na_2O_2 anzustellen. — Werden 100 Tle. Aloin mit einem Gemisch von 500 ccm 95%ig. A. u. 25 ccm H_2SO_4 auf dem Wasserbade etwa 80 Stdn. am Rückflußkühler erhitzt und die Fl. sodann sich selbst überlassen, so scheidet sich im Laufe einiger Wochen ein dunkelrotbrauner Nd. ab, dem durch sd. Xylol *Aloeemodin* entzogen werden kann. Die Mutterlauge enthält eine reduzierende Substanz, die mit Phenylhydrazin ein gelbes, krystallinisches Osazon vom F. 208—209° bildet. Auch durch Kochen mit alkoh. HCl wird aus dem Aloin Aloeemodin und ein reduzierender Körper abgespalten, und zwar geht hier die B. von Aloeemodin rascher und reichlicher von statten, als unter der Einw. von alkoh. H_2SO_4. Bei beiden Verff. bildet sich neben dem Aloeemodin ein in Alkalien mit roter Farbe l., nicht krystallisierbarer Körper, in dem vielleicht das primäre Spaltungsprod. des Aloins vorliegt, aus dem das Aloeemodin erst durch Oxydation entstehen würde. Auch bei der Einw. von Na_2O_2 auf Aloin wird Aloeemodin gebildet. Die besten Resultate erzielt man, wenn man 30 g Aloin mit 500 ccm W. auf 70—80° erwärmt, ohne völlige Lsg. abzuwarten allmählich mit 30 g Na_2O_2 versetzt und die M. noch w. in verd. HCl eingießt. Der Nachweis, daß bei der Einw. von Na_2O_2 auf Aloin neben Eloeemodin auch Zucker gebildet wird, konnten Vff. nicht erbringen. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **47.** 717—21. 20/11. 1909. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) Düsterbehn.

W. Autenrieth und Fritz Beuttel, *Über vielgliedrige schwefelhaltige cyclische Verbindungen und über Pararingschluß.* Die Vff. prüften *p-Xylylensulfhydrat* (I.) auf seine *Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden und Ketonen.* Es wurde von Kötz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33.** 729; C. **1900.** I. 854) zuerst aus p-Xylylenbromid mittels einer alkoh. Lsg. von KSH dargestellt und als weißer, krystallinischer Körper beschrieben. Nach diesem Verf. entsteht als lästiges Nebenprod. fast immer der *Monoäthyläther des p-Xylylenglykols* (II.), besonders dann in größerer Menge, wenn eine hochkonz. alkoh. KSH-Lsg. angewendet wurde, die nicht unter guter Eiskühlung hergestellt war. Das auf die unten angegebene Weise vom Monoäthyläther (II.) getrennte reine p-Xylylensulfhydrat kondensiert sich leicht mit aromatischen Aldehyden durch HCl-Gas zu schön krystallisierten und einheitlich zusammengesetzten Prodd. Mit aliphatischen Aldehyden, sowie Ketonen erhielten die Vff. ausschließlich amorphe, pulverige, zum Teil schmierige Substanzen (vgl. auch die von Kötz und Sevin, Journ. f. prakt. Ch. [2] **64.** 518; C. **1902.** I. 258, aus Natrium-p-xylylenmercaptid und Dihalogenderivaten erhaltenen Verbb.). Mit aromatischen Aldehyden, Benzaldehyd, m- und p-Toluylaldehyd, m- und p-Oxybenzaldehyd, erfolgt Ringschluß in p-Stellung zu p-Xylylenmercaptalen, welche die Doppelformel haben, und denen ein achtzehngliedriges, S-haltiges Ringsystem zugrunde liegt. Sie werden als cyclische Duplo-p-xylylenmercaptale der betreffenden Aldehyde bezeichnet. — Das p-Xylylensulfhydrat verhält sich bei diesen Kondensationsrkk. also wie das Pentamethylensulfhydrat (vgl. Autenrieth, Geyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 4249; C. **1909.** I. 274). Dem p-Xylylenmercaptal des Benzaldehyds muß die Konstitutionsformel III. zukommen. Trotz

der Möglichkeit, daß hier eine cis- und trans-Form existiert, hat sich bisher nur ein krystallisierendes Kondensationsprod. isolieren lassen.

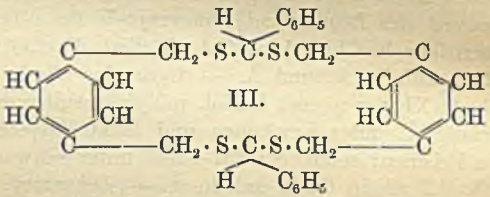
Der *achtzehngliedrige Ring der p-Xylylenmercaptale* dürfte das *vielgliedrigste heterocyclische Ringsystem* sein. Obgleich Ringschluß in p-Stellung erfolgt, tritt dieser verhältnismäßig leicht ein. Der S-haltige Ring ist recht beständig. Nascierender H spaltet weder H_2S, noch Mercaptan ab, Oxydationsmittel sprengen den Ring ebenfalls nicht. Auch bei mehrstündigem Kochen mit alkoh. KOH tritt keine Änderung ein. Nur mit rauch. HCl bei 180° erleiden die Körper unter Verkohlung eine weiter gehende Zers. Permanganat-Schwefelsäure führt sie in Tetrasulfone über. Mit Benzoylchlorid und wss. NaOH entsteht ein schön krystallisierendes Dibenzoat (IV.). Die SCHOTTEN-BAUMANNsche Benzoylierungsmethode läßt sich zum Nachweis der SH-Gruppe und zur Charakterisierung der Mercaptane in vielen Fällen mit Vorteil verwerten. — Der p-Xylylendithiodibenzyläther (V.) gibt bei mäßiger Oxydation mit $KMnO_4$ ein Disulfoxyd, wahrscheinlich VI., bei energisch ausgeführter Oxydation das entsprechende Disulfon VII. mit 1,6-Stellung der beiden Sulfongruppen, welches in Übereinstimmung mit der STUFFERschen Regel gegen alkoh. KOH beständig ist.

Experimenteller Teil. *p-Xylylensulfhydrat* (I.); zur Darst. sättigt man frisch bereites alkoh. KOH (17—18 g KOH in 100 ccm) unter Eiskühlung mit H_2S, fügt unter Umschütteln eine kochend h. Lsg. von 30 g p-Xylylenbromid in 450 ccm 95%ig. A. rasch hinzu, kocht noch einige Min. unter Rückfluß, schüttelt das im

I. $C_6H_4(CH_2 \cdot SH)_2$ (1,4)

II. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ CH_2 \cdot OC_2H_5 \end{matrix}$

IV. $C_6H_4(CH_2 \cdot S \cdot COC_6H_5)_2$



III.

V. $C_6H_4(CH_2 \cdot S \cdot C_7H_7)_2$

VI. $C_6H_4(CH_2 \cdot SO \cdot C_7H_7)_2$

VII. $C_6H_4(CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7)_2$

VIII. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C_6H_4$

IX. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot S \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot S \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot S \cdot CH_2 \end{matrix} > C_6H_4$

X. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot SO_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > C_6H_4$

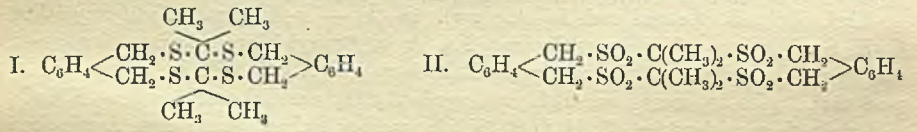
XI. $C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot S \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot S \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot S \cdot CH(C_6H_4 \cdot OH) \cdot S \cdot CH_2 \end{matrix} > C_6H_4$

äth. Auszug befindliche Öl mit viel verd. wss. NaOH, filtriert von dem hierbei ungelöst bleibenden *Monoäthyläther des p-Xylylenglykols* ($C_{10}H_{14}O_2$ = II.; farblose, angenehm riechende, bei 250—252° sd. Fl.) durch ein feuchtes Filter und macht mit verd. H_2SO_4 frei; klare, farblose, lichtbrechende Fl., Kp.$_{18}$ 158—162°. — *Dibenzoat des p-Xylylensulfhydrats*, $C_{22}H_{18}O_2S_2$ (IV.); Nadeln (aus Aceton), F. 135°; ll. in Chlf., Bzl., h. Aceton und h. A.; zwl. in Ä. — *p-Xylylendithiodibenzyläther*, $C_{22}H_{22}S_2$ (V.); aus p-Xylylensulfhydrat, Na, A. u. Benzylchlorid; kurzes Erwärmen auf dem Wasserbad; glänzende, weiße Blättchen (aus A.), F. 65°; ll. in Aceton, Ä. und Bzl.; gibt in wenig w. Bzl. mit verd. H_2SO_4 und überschüssigem $KMnO_4$ *p-Xylylendibenzyldisulfon*, $C_{22}H_{22}O_4S_2$ (VII.); weißes Pulver (nach dem Auskochen mit Aceton), schm. bei 292—294° unter Braunfärbung; unl. in W. u. organischen Lösungsmitteln. — *p-Xylylendibenzyldisulfoxyd*, $C_{22}H_{22}O_2S_2$ (VI.); aus 2 g p-Xylylendithiodibenzyläther in Eg. u. 30%ig. H_2O_2 nach 24 Stdn., oder mit $KMnO_4$; man

kocht hierbei den Braunstein mit Aceton aus; feine, sternförmig angeordnete Nädelchen (aus h. A.), F. 232—233°; l. in Chlf. u. Eg., unl. in W., Ä. u. Bzl.

Cyclisches Duplo-p-xylylenmercaptal des Benzaldehyds, $C_{30}H_{28}S_4$ (III.); aus 4 g p-Xylylensulfhydrat und 3 g Benzaldehyd mit HCl-Gas unter Eiskühlung; silberglänzende Blättchen (aus Chlf. + A. in der Kältemischung); F. 248—249°; l. in h. Bzl., swl. in h. A., Aceton und Ä., unl. in W.; gibt, gel. in wenig warmem Bzl., mit überschüssiger $KMnO_4$-Lsg. u. H_2SO_4 das *Tetrasulfon des Duplo-p-xylylenmercaptals des Benzaldehyds*, $C_{30}H_{28}O_8S_4$ (VIII.), das mit SO_2 ungel. bleibt; feine, über 300° schm., prismatische Nädelchen (aus h. Chlf. + A.); swl. in h. Aceton; durch Br werden die H-Atome am C nicht ersetzt. — *Cyclisches Duplo-p-xylylenmercaptal des p-Toluylaldehyds*, $C_{32}H_{32}S_4$ (IX.); aus 4 g p-Xylylensulfhydrat u. 3,4 g p-Toluylaldehyd mit HCl-Gas unter Eiskühlung; kleine Prismen (aus h. Chlf. + A. in der Kältemischung); F. 266°; ll. in h. Chlf., Bzl. und Naphthalin, fast unl. in A., Ä. und Aceton; gibt in Benzollsg. mit $KMnO_4$ u. H_2SO_4 das *Tetrasulfon*, $C_{32}H_{32}O_8S_4$ (X.); Krystalle (aus h. Aceton + W.), F. 280—282° unter Zers.; l. in h. Chlf. und viel Aceton, unl. in W., A. und Ä. — *Cyclisches Duplo-p-xylylenmercaptal des m-Toluylaldehyds* (IX.); Darst. wie bei der p-Verb.; glänzende Nadeln (aus warmem Chlf. + A.), F. 219—220°. — *Cyclisches Duplo-p-xylylenmercaptal des p-Oxybenzaldehyds*, $C_{30}H_{28}O_2S_4$ (XI.), man erwärmt 3 g p-Xylylensulfhydrat, 2,4 g p-Oxybenzaldehyd und 12 g absol. Ä. gelinde bis zur Lsg. und leitet HCl-Gas ein; Prismen (aus wenig h. Aceton + W. in Eis), F. 262—264° unter Zers.; ll. in warmem Aceton, A. u. Chlf., unl. in Bzl. und Ä.; langsam l. in k. wss. Alkali. — *Dibenzoat des Duplo-p-xylylenmercaptals des p-Oxybenzaldehyds*, $C_{44}H_{36}O_4S_4$; feine Primen (aus h. Chlf. + viel A. in Eis), F. 233°; ll. in Chlf. und Bzl., swl. in h. Aceton, unl. in A. und Ä. — *Cyclisches Duplo-p-xylylenmercaptal des m-Oxybenzaldehyds* (XI.); man löst 1 Mol. p-Xylylensulfhydrat und 1 Mol. m-Oxybenzaldehyd in wenig Ä. unter Erwärmen und leitet längere Zeit HCl-Gas ein; schneeweiße, lange Prismen; schm. bei 251—252° unter schwacher Braunfärbung; zll. in Aceton und h. A., wl. in Chlf., unl. in Ä. — *Dibenzoat*; weiße Prismen (aus h. Aceton + W.), F. 169°; ll. in h. A., Aceton und Chlf., wl. in Ä. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4346—57. 20/11. [30/10.] 1909. Med. Abt. d. Univ.-Lab. Freiburg i. Br.) Bloch.

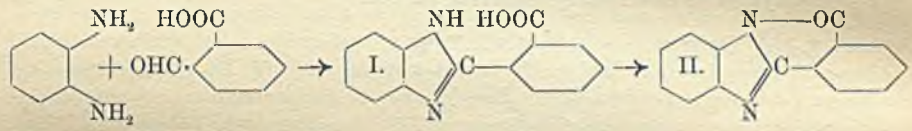
W. Autenrieth und **Fritz Beuttel**, *Über vielgliedrige schwefelhaltige cyclische Verbindungen und über Metaringschluß.* Wie p-Xylylensulfhydrat mit aromatischen Aldehyden (vgl. vorstehendes Referat), so gibt *m-Xylylensulfhydrat* mit Aceton und HCl-Gas ein krystallisierendes Kondensationsprodukt, ein *m-Xylylenmercaptol des Acetons*, dem die Doppelformel (I.) zukommt. Der Verb. liegt, wie dem Pentamethylenmercaptol des Acetons (Autenrieth, Geyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4249; C. **1909**. I. 274) ein sechzehngliedriges, gegen Reduktions-, Oxydationsmittel u. Alkalien sehr beständiges Ringsystem zugrunde. Überhaupt besteht eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem Pentamethylen- und dem m-Xylylensulfhydrat; beide enthalten die SH-Gruppen in 1,5-Stellung und lassen sich nur mit Ketonen, nicht mit aromatischen Aldehyden zu krystallisierenden Kondensationsprodd. vereinigen.



m-Xylylensulfhydrat, $C_6H_4(CH_2SH)_2$; dargestellt wie p-Xylylensulfhydrat, mit 30 g m-Xylylenbromid und 120 ccm sd. A. (vgl. vorstehendes Referat); die B. eines dem Monoäthyläther des p-Xylylenglykols entsprechenden m-Derivats konnte nicht

direkt nachgewiesen werden; farblose, schwach mercaptanähnlich riechende Fl.; Kp.$_{25}$ 168—170°; Kp.$_{15}$ 157—158°. — *Dibenzoat*, $C_{22}H_{18}O_2S_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot S \cdot COC_6H_5)_2$; lange, sternförmig angeordnete Prismen, F. 52,5° (über 80° niedriger als die isomere p-Verb.); ll. in Ä., Aceton, Bzl. und Chlf., l. in k. A. — *m-Xylylendithiodibenzyläther*, $C_{22}H_{22}S_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot S \cdot C_7H_7)_2$; weiße, silberglänzende, ll. Schuppen (aus A.), F. 48°; gibt mit überschüss. $KMnO_4$ und verd. H_2SO_4 *m-Xylylendibenzyldisulfon*, $C_{22}H_{22}O_4S_2 = C_6H_4(CH_2 \cdot SO_2 \cdot C_7H_7)_2$; sternförmig gruppierte Nädelchen (aus sd. Aceton + W.), F. 225°; ll. in h. Aceton und Chlf., l. in A. und Bzl., unl. in Ä. und W. — *Duplo-m-xylylenmercaptol des Acetons*, $C_{22}H_{28}S_4$ (I.); aus 3 g m-Xylylensulfhydrat, 1,4 g Aceton und HCl-Gas unter Kühlung; schneeweiße Prismen (aus Chlf. + A.), F. 254°; ll. in Bzl., Aceton u. h. Chlf., fast unl. in A., Ä. und PAe.; gibt mit $KMnO_4$ und verd. H_2SO_4 das *Tetrasulfon des m-Xylylenmercaptols des Acetons*, $C_{22}H_{28}O_8S_4$ (II.); weißes, krystallinisches, unl. Pulver, schm. über 300°; bleibt beim Auflösen des Braunsteins mittels schwefliger S. zurück. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4357—61. 20/11. [30/10.] 1909. Med. Abt. des Univ.-Lab. Freiburg i/Br.) BLOCH.

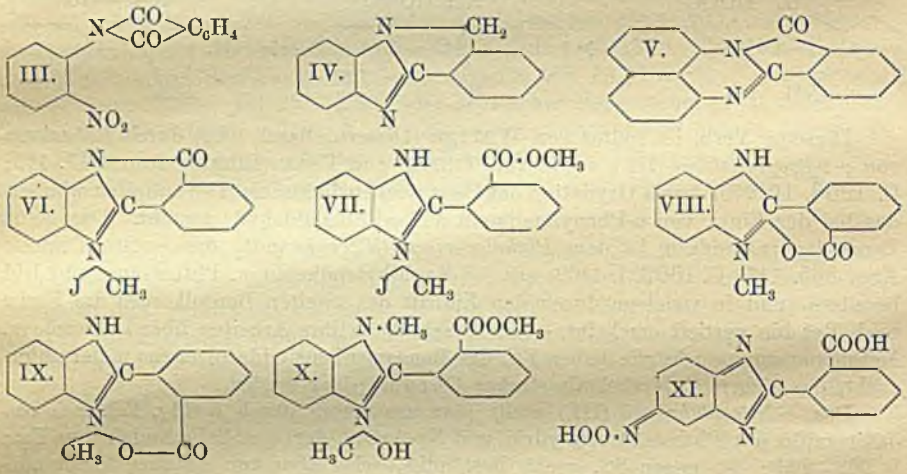
H. Rupe und **K. G. Thieß**, *Über Benzoylenbenzimidazol.* Die von ihnen als „*Phenylphthalamidon*" bezeichnete Substanz (II.) haben BISTRZYCKI und HEIBERG (Dissert., Freiburg 1898) durch *Kondensation von o-Phthalaldehydsäure mit o-Phenylendiamin* gewonnen, wobei sich zunächst die *μ*-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure (I.) bildet, welche dann beim Kochen mit Essigsäureanhydrid den Ring schließt:



Dieselbe Verb. ist später von WETTER (Dissert., Basel 1902) durch *Reduzieren von o-Nitrophthalanil* (III.), sowie von THIELE und FALK (LIEBIGS Ann. **347**. 115; C. **1906**. II. 775) durch Oxydation des Benzylenbenzimidazols (IV.) erhalten worden, das bei der Einw. von o-Phenylendiamin auf o-Phthalaldehyd entsteht. Das gelbe Benzoylenbenzimidazol ist dem *Phthaloperinon* (V.) verwandt, das SACHS (LIEBIGS Ann. **365**. 117; C. **1909**. I. 1409) aus 1,8-Naphthylendiamin u. Phthalsäureanhydrid bereitete, und in welchem durch den Eintritt des zweiten Benzolkernes die Farbe nach Rot hin vertieft erscheint. — Im Anschluß an ihre Arbeiten über Imidazole u. Methinammoniumfarbstoffe haben Vff. das Benzoylenbenzimidazol etwas näher untersucht, das sich u. a. hierbei als starker Chromophor erwies.

Das *o-Nitrophthalanil* (III.) stellt man am besten durch 6-stdg. Erhitzen von o-Nitranilin mit Phthalsäureanhydrid und Na-Acetat dar; gelbliche Nadeln aus Eg.; F. 202—203°; ist gegen SS. recht beständig, wird aber von Alkalien leicht aufgespalten. — Die Reduktion des Nitrokörpers mit $SnCl_2$ + HCl in A. nach WETTER gibt nur geringe Ausbeuten an Benzoylenbenzimidazol, weil sich gleichzeitig viel des Esters der entsprechenden Benzimidazolcarbonsäure bildet; man reduziert deshalb besser mit Eisenpulver in Eg. oder mit Na-Hydrosulfit in sd. essigsaurer Lsg. und kocht dann das Prod. kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid, wobei es sich vollständig in Benzoylenbenzimidazol verwandelt, das man so zu 75% der Theorie erhält. Ein Vers., o-Nitrophthalanil mit Phenylhydrazin zu reduzieren, ergab lediglich *Phthalylphenylhydrazidsäure* und *o-Nitroanilin.* — Benzoylenbenzimidazol krystallisiert aus A. in zollangen, rein gelben Nadeln vom F. 212—213°, die in den meisten Solvenzien (mit Ausnahme von h. A. oder Eg.) zwl. sind. — Durch Kochen mit SS. oder Alkalien wird das Anhydrid zur *μ-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure* (I.)

aufgespalten, die man, da ihre Salze mit Mineralsäuren ll. sind, aus ihrer alkal. Lsg. mittels Oxalsäure ausfällt. Prismen aus A., F. 266°; in den meisten Mitteln wl.; geht durch Erwärmen mit Acetanhydrid leicht wieder in die cyclische Anhydroverb. über. — Das in Nadeln krystallisierende Chlorhydrat ist im Gegensatz zur freien S. in Eg. ganz unl., wird aber von W. leicht aufgenommen, wobei es partiell hydrolysiert wird; es entsteht auch bei der Reduktion des o-Nitrophthalanils nach WETTER. — Die Ester der *μ-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure* kann man sowohl aus der S., wie auch aus dem Anhydrid durch Erwärmen mit Alkoholen + starken Mineralsäuren darstellen. Äthylester, $C_{16}H_{14}O_2N_2$, Nadeln aus Essigester oder verd. A.; F. 163°; l. in Bzl., Chlf., Alkoholen; entstand auch beim Kochen des Ag-Salzes der S. mit Äthyljodid in Bzl. — Methylester, $C_{15}H_{12}O_2N_2$. Bei 188° schm. Nadeln, die in A. und Essigester schwerer l. sind als der Äthylester. — Bei vorsichtigem Erhitzen über ihren F. spalten die Ester Äthyl-, bezw. Methylalkohol ab unter B. von Benzoylenbenzimidazol; sie sind starke Basen, deren Salze durch W. nicht zerlegt werden. Durch die Einführung von Alkylgruppen wird (vgl. auch weiter unten) die Basizität des Benzoylenbenzimidazols mithin wesentlich erhöht. — *Salze des Äthylesters:* Hydrochlorid, $C_{16}H_{15}O_2N_2Cl$. Prismen aus wenig HCl. — Pt-Salz, $(C_{16}H_{15}O_2N_2)_2PtCl_6$. Gelbbraune, in k. Wasser fast unl. Nädelchen. — Au-Salz, $C_{16}H_{15}O_2N_2AuCl_4$. Orangegelbe Nadeln, ll. in h. A., kaum l. in W. — Das *Phenylhydrazid der μ-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure*, $C_7H_5N_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$, entstand bei 3—4-stdg. Kochen des Benzoylenbenzimidazols mit Phenylhydrazin in A.; Nadeln aus Essigester; F. 244°; wl. in k. A., Chlf., ll. in Eg.; geht beim Kochen mit Acetanhydrid in das Benzoylenderivat zurück.



Einwirkung von Alkylhalogeniden auf Benzoylenbenzimidazol. μ-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure und ihre Ester. — Das *Jodmethylat* VI. entstand, als der Ringkörper mit 2 Mol. CH_3J im Rohr 6—8 Stdn. auf 90—100° erwärmt wurde; leuchtend rote Nadeln aus Acetanhydrid, die nach voraufgehendem Sintern unscharf bei 200° schm., in KW-stoffen unl. sind und von hydroxylhaltigen Solvenzien zers. werden; die rote Farbe verblaßt am Lichte allmählich; beim Erhitzen über den F. tritt Zerfall in CH_3J und die Benzoylenverb. ein. — Beim Erwärmen mit W. spaltet sich die Verb. zum *Jodmethylat der μ-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure*, $C_{15}H_{13}O_2N_2J$, auf; gelblichweiße Würfel aus Eg.; F. 200—201° nach langsamem Sintern; ll. in W., A., Eg., swl. in Chlf., unl. in Bzl., Lg.; liefert beim Erwärmen mit wenig Acetanhydrid das rote Jodmethylat zurück. — Wird letzteres

mit Methylalkohol bis zur Lsg. erwärmt, so verwandelt es sich in das *Jodmethylat des μ-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäuremethylesters*, das auch direkt aus Benzoylenbenzimidazol durch Erwärmen mit Holzgeist + CH_3J auf 90—100° gewonnen werden kann; gleichzeitig entstehendes *N*-Methylderivat (vgl. unten) bleibt beim Umlösen des Prod. aus W. in den Mutterlaugen. Stern- oder säulenförmige Krystalle aus W.; F. 147°; ll. in h. W., in A. und Essigester; unl. in KW-stoffen; wird aus der Lsg. in k. verd. HCl durch Soda unverändert gefällt. — Das *Jodmethylat des N-Methyl-μ-phenylbenzimidazol-o-carbonsäuremethylesters* (VII.) läßt sich 1. aus Benzoylenbenzimidazol durch 3—4-stdg. Erhitzen mit 2 Mol. CH_3J und wenig Methylalkohol im Rohr auf 120°, 2. aus dem Phenylbenzimidazolcarbonsäuremethylester und CH_3J + etwas $CH_3 \cdot OH$ durch 6—8-stdg. Erhitzen im Rohr auf 100° und 3. aus dem Jodmethylat dieses Esters und CH_3J bei 100° erhalten. Derbe, prismenförmige Krystalle aus wenig Wasser; F. 230°; sll. in W., A., Eg., unl. in KW-stoffen; schwache Base. — *μ-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäureäthylesterjodmethylat*, $C_{17}H_{17}O_2N_2J$, analog wie der Methylester, doch mit Äthylalkohol dargestellt; Prismen, F. 191°. — Das *Jodmethylat des N-Methyl-μ-phenylbenzimidazol-o-carbonsäureäthylesters*, $C_{18}H_{19}O_2ON_2J$, entstand bei 6—8-stdg. Erwärmen des Phenylbenzimidazolcarbonsäureäthylesters mit CH_3J und A. auf 90—100°; zentimeterlange Säulen aus W.; F 175°.

Beim Behandeln mit Ammoniak oder Na-Acetat verliert das Jodmethylat der Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure 1 Mol. HJ und liefert eine ebenfalls farblose Verb., in der entweder das Carbinolbasenlacton (VIII.) oder das Betain (IX.) vorliegen muß; erstere Formel wäre nach den Unterss. von O. Fischer über die Alkylierung der Benzimidazole zu erwarten, bei welchen unter dem Einfluß von Alkalien mehrfach eine Wanderung der OH-Gruppe vom Stickstoff zum μ-Kohlenstoffatom festgestellt wurde; die hier beschriebene Substanz ist jedoch in Alkalicarbonaten und -dicarbonaten l., was gegen ein γ-Lacton spricht, und zers. sich beim Erhitzen in Methylalkohol und Benzoylenbenzimidazol, wobei eine primäre Entstehung des μ-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäuremethylesters anzunehmen ist, der, wie oben erwähnt, unter Abgabe von $CH_3 \cdot OH$ leicht den Ring schließt. Dies Verhalten entspricht vollkommen dem von Griesz, später von Willstaetter und Kahn (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 402; C. **1904**. I. 941) bei analogen Betainen festgestellten, so daß Vff. die Formel IX. bevorzugen. — Das *Betain* $C_{15}H_{12}O_2N_2$ schied sich aus A. in mkr. Nädelchen vom F. 280—281° ab; ll. in Eg., zll. in h. A.; wl. in W., Chlf., KW-stoffen; aus der Lsg. in Carbonaten fällt HCl das Chlormethylat der μ-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure; beim Kochen mit Acetanhydrid + HJ erhält man die roten Nadeln des Benzoylenbenzimidazoljodmethylats, mit Methylalkohol + HJ dagegen das Jodmethylat des μ-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäuremethylesters. — Das schon erwähnte *Chlormethylat* dieser S., $C_{15}H_{13}O_2N_2Cl$, fällt aus W. in Nadeln vom F. 272—274° aus; ll. in W., A., Essigester, unl. in KW-stoffen. Die gelbe Lsg. in Acetanhydrid hinterläßt beim Eindunsten im Vakuum einen grünlichgelben, ll. und zersetzlichen Körper $C_{15}H_{11}ON_2Cl$, welcher unscharf gegen 200° schm. und das *Chlormethylat des Benzoylenbenzimidazols* sein dürfte, da man mit HJ analog das schon mehrfach erwähnte rote Jodmethylat dieser Verb. gewinnt. — Beim Zufügen von HBr zur Sodalsg. des Betains fällt sogleich das *Brommethylat der μ-Phenylbenzimidazol-o-carbonsäure*, $C_{15}H_{13}O_2N_2Br$, aus; hellbraune, nadel- oder säulenförmige Krystalle, die unscharf bei 270° schm. und sich beim Behandeln mit Acetanhydrid in die gelben, bei etwa 230° fl. werdenden Nadeln des *Benzoylenbenzimidazolbrommethylats*, $C_{15}H_{11}ON_2Br$, verwandeln. — Wird eine wss. Lsg. des Jodmethylats des N-Methyl-μ-phenylbenzimidazol-o-carbonsäuremethylesters mit feuchtem Ag_2O geschüttelt, so hinterbleibt beim Eindunsten des Filtrats ein sll., nicht umkrystallisierbarer, weißer Körper vom F. 252°, der die *Ammonium-*

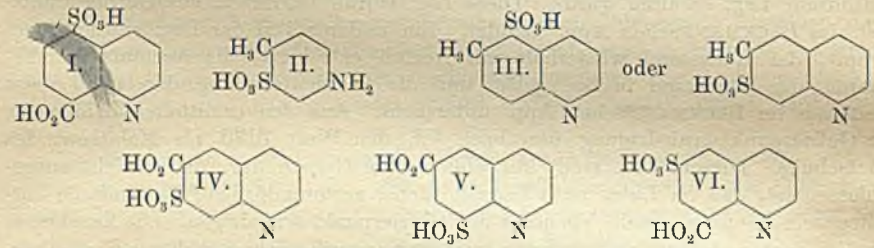
base X. sein dürfte und mit HJ den als Ausgangsmaterial benutzten Ester zurückliefert.

Nitro- und Aminoderivate des Benzoylenbenzimidazols. Je nach den Arbeitsbedingungen bilden sich zwei isomere, vorläufig als Nr. 1 und 2 unterschiedene *Mononitroprodd.* Die Verb. Nr. 1 wurde durch Eintropfen von Acetanhydrid in die in möglichst wenig HNO_3 der D. 1,52 gel. Substanz und Ausfällen mit W. nach 24-stdg. Stehen erhalten. Kleine Mengen sich gleichzeitig bildender Nitrophenylbenzimidazol-o-carbonsäure bleiben als swl. beim Aufnehmen des Prod. in Eg. zurück. Der Nitrokörper $C_{14}H_7O_3N_3$ scheidet sich aus Eg. in blaß gelbgrünen Nädelchen vom F. 239° ab, die — außer in Eg. — wl. sind. — Durch Erwärmen mit Alkalien und Fällen mit S. wird die schon erwähnte *Nitro-μ-phenylbenzimidazol-o-carbonsäure Nr. 1*, $C_{14}H_9O_4N_3$, in Form fast unl., bei 280—300° unscharf unter Zers. schm. Nädelchen gewonnen, die beim Kochen mit Acetanhydrid das Nitrobenzoylenbenzimidazol Nr. 1 zurückliefern und sich in verd. Soda mit gelber Farbe l. — Die Nitroverb. Nr. 2 bildete sich, als Vff. das Benzoylenbenzimidazol in Essigsäureanhydrid lösten und, ohne zu kühlen, HNO_3 der D. 1,25 hinzugaben. Der mit W. gefällte Nd. enthielt etwas Nitrosäure und Dinitroprod. Braune Nädelchen aus Eg., F. (unscharf) 280° unter Zers.; färbt (vielleicht aber nur wegen eines geringen Gehaltes an Dinitroderivat) Wolle und Seide in schwach saurem Bade lebhaft citronengelb. — *Nitro-μ-phenylbenzimidazol-o-carbonsäure Nr. 2.* Orangefarbene, mkr. Nädelchen, die bei 280—300° verkohlen und beim Behandeln mit Acetanhydrid zu dem Nitrokörper Nr. 2 anhydrisiert werden. Die S. löst sich in Soda mit braunoranger bis roter Farbe; sie färbt Wolle und Seide in neutralem Bade altgold, in saurem Bade citronengelb. Ihr ausgesprochener Farbstoffcharakter läßt vermuten, daß die NO_2-Gruppe in p-Stellung zur Imidgruppe steht; ihre tiefroten Salze würden sich dann von der *chinoiden aci-Verb.* XI. ableiten. — *Aminobenzoylenbenzimidazol Nr. 1*, durch Reduzieren einer h. Acetonlsg. des Nitrokörpers 1 mit konz. Natriumhydrosulfitlsg. dargestellt, bis eine rote Färbung auftritt. Ausbeute bis 90% der Theorie. Leuchtend rote, flache Nadeln aus A.; die alkoh. Lsg. wird schon durch Spuren einer S. entfärbt, wobei sich wahrscheinlich der Ester der zugehörigen Carbonsäure bildet. Die zwischen 298 und 305° schm. Base ist in h. A., Aceton und Eg. ll., in k. W. und KW-stoffen aber wl.; bei vorsichtigem Erhitzen sublimiert sie in langen, roten Nadeln; Wolle und Seide färbt sie direkt gelborange, tanningebeizte Baumwolle kräftig rotbraun. Von den aus ihr durch Diazotieren und Kuppeln zu gewinnenden *Azofarbstoffen* liefert die *Resorcinverb.* ein reines Orange, das *2,7-Dioxynaphthalinderivat* ein tiefes Rot; beide Ausfärbungen sind ziemlich licht- und waschecht. — Das *Acetylderivat der Aminoverb. Nr. 1*, $C_{16}H_{11}O_2N_3$, durch kurzes Kochen mit Acetanhydrid dargestellt, scheidet sich aus A. in gelben Nadeln ab; F. 253°; ll. in Eg. — *o-Aminophthalanil*, $NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N[CO]_2C_6H_4$, wird, wenn man die Reduktion mit Hydrosulfit bei möglichst tiefer Temp. durchführt, aus dem Nitrokörper mit Ausbeuten bis zu 85% gewonnen. Gelbe Nadeln aus A.; F. 188—189°; ll. in Eg., A., Aceton, wl. in h. W.; das Chlorhydrat krystallisiert in Nadeln; im Gegensatz zu dem leicht aufspaltbaren o-Nitrophthalanil ist die Aminoverb. gegen Alkalien sehr beständig. — *o-Acetylaminophthalanil*, $C_{16}H_{12}O_3N_2$. Nadeln aus A.; F. 202°. — Der *Azofarbstoff* $(HO)_2C_6H_3 \cdot N : N \cdot C_6H_4 \cdot N[CO]_2C_6H_4$, durch Kuppeln des diazotierten Amins mit Resorcin erhalten, fällt aus A. in gelbbraunen Blättchen oder derben Nadeln aus, schm. bei 190° und färbt ungebeizte Baumwolle nur schwach an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4287—4304. 20/11. [18/10.] 1909. Basel. Univ.-Lab. II.) STELZNER.

A. Edinger und **L. Bühler**, *Über Bz-Chinolinsulfocarbonsäuren.* Nach dem früher angegebenen Verf. (EDINGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 938; C. **1908**.

I. 1704) wurde eine größere Anzahl von Bz-Chinolinmercaptanen, auch mit anderen Substituenten im Benzolkern des Chinolins, dargestellt. Die Vff. berichten nun über Verss., Carboxyl und Sulfhydryl gleichzeitig in den Benzolkern des Chinolins einzuführen, um so zu Derivaten ähnlich der Thiosalicylsäure zu gelangen. Sie oxydierten zu diesem Zwecke *Toluchinolinsulfosäuren* mit Chromsäureanhydrid in konz. schwefelsaurer Lsg. in der Siedehitze und fraktionierten durch Krystallisation aus verd. H_2SO_4 (D. 1,16).

1. *Chinolin-ana-sulfo-o-carbonsäure*, $C_{10}H_7O_5NS$ (I.); man läßt zu einer warmen Lsg. von 10 g *o*-Toluchinolin-*ana*-sulfosäure mit 20 ccm W. u. 20 ccm konz. H_2SO_4 langsam eine Lsg. von 40 g technischem Chromsäureanhydrid (enthaltend 58 % wirksames CrO_3) in 40 ccm W. zufließen, hält nach Ablauf der Hauptrk. noch eine Stunde lang in gelindem Sd., setzt 75 ccm W. zu, überläßt 6—7 Stdn. der Krystallisation, kocht den Nd. mit 50 ccm verd. H_2SO_4 (D. 1,16) kurz auf und kühlt bis 75°; dabei scheidet sich die Sulfocarbonsäure ab, die über das Ba-Salz gereinigt wird; weiße Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser (Mol.-Gew. 271). — Ba-Salz, Krystalle mit $2H_2O$. — Cu-Salz; Krystalle mit $3H_2O$. — 2. *Chinolin-m-sulfo-p-carbonsäure.* Zur Darst. von *p-Toluchinolin-m-sulfosäure*, $C_{10}H_9O_3NS$ (III.), erwärmt man ein Gemisch von 45 g Toluidinsulfosäure (II.), 15 ccm Nitrobenzol, 45 ccm entwässertem Glycerin und 45 ccm konz. H_2SO_4 vorsichtig und hält nach Ablauf der stürmischen Hauptrk. noch 6—7 Stdn. in gelindem Sd.; lange Nadeln (aus viel W.) mit 1 Mol. Krystallwasser (Mol.-Gew. 241); gibt bei der Kalischmelze bei 180° (Steigerung der Temp. auf 260—270°) nach 3 Stdn. *m-Oxy-p-toluchinolin*, $C_{10}H_9ON$ (159); Nadeln (aus A.), F. 244°; Kp.$_{22}$ 240°; fängt bei 210° und 11 mm Druck im KEMPFschen Vakuumsublimationsapp. zu sieden an. — *m-Cyan-p-toluchinolin*, $C_{11}H_8N_2$ (168); destilliert beim Erwärmen von 7 Tln. getrocknetem Na-Salz der p-Toluchinolin-m-sulfosäure mit 2 Tln. KCN über; feine, schwach gelbe Nadeln (aus hoch sd. Lg.), F. 133°. — Pikrat, Zersetzungspunkt 266°. — Chlorhydrat, Zersetzungspunkt 244°. — Bei der Oxydation der p-Toluchinolin-m-sulfosäure wie oben entsteht die *Chinolin-m-sulfo-p-carbonsäure*, $C_{10}H_7O_5NS$ (253; IV.); weiße, oktaedrische Krystalle; das bei der



Schmelze, mit Resorcin erhaltene Produkt löst sich in NH_3 mit blaugrüner Fluorescenz. — Ba-Salz; lange, weiße Nadeln mit $3H_2O$.. — Sr-Salz; Krystalle mit $4H_2O$. — Die Kalischmelze übt eine oxydierende Wirkung; es entsteht aus 4 g Sulfocarbonsäure, 6 g NaOH und 6 g KOH bei 275° nach 2 Stdn. ein *Dioxychinolin*, $C_9H_7O_2$ (161), in welchem, sofern durch die pyrogene Rk. keine Wanderung eingetreten ist, die beiden OH in m- und p-Stellung stehen; gelbliche Nadeln (aus A.), bräunen sich bei 280°, schm. bei 321°; ist durch Vakuumsublimation von den anderen Prodd. zu trennen; die alkal. Lsg. zeigt eine intensiv blaugrüne Fluorescenz. — 3. *Chinolin-o-sulfo-p-carbonsäure* (V.), sowie *Chinolin-p-sulfo-o-carbonsäure* (VI.). Aus den entsprechenden Toluchinolinsulfosäuren durch Oxydation wie bei der Chinolin-*ana*-sulfo-o-carbonsäure. Bei der Säure V. ist die fraktionierte Krystallisation mit verd. H_2SO_4 mehrfach zu wiederholen. Beide isomere Säuren bilden lange, weiße Nadeln (aus W.).

Benzoylverb. des Chinolin-o-carbonsäure-p-mercaptans, $C_{17}H_{11}O_3NS$ (309); man läßt die Lsg. des Sulfochlorids der Chinolin-p-sulfo-o-carbonsäure (dargestellt aus 5 g scharf getrocknetem Na-Salz mit der doppelten Menge PCl_5 bei 125—135°) in konz. HCl in eine Lsg. von 15 g $SnCl_2$ in 100 ccm konz. HCl langsam eintropfen, zerlegt das Zinndoppelsalz des Mercaptans (orangeroter, krystallinischer Nd.) mit NaOH, benzoyliert das Mercaptid nach SCHOTTEN-BAUMANN und extrahiert den Nd. mit h. A.; große, gelbe Nadeln, F. 213°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4313—20. 20/11. [1/11.] 1909. Chem. Univ.-Lab. Philos. Abt. d. Univ. Freiburg i/B.) BLOCH.

Paul Gaubert, *Über eine neue, stark fluorescierende, sich vom Physostigmin ableitende Substanz.* Zur Darst. der neuen, stärker als alle bisher bekannten Körper fluorescierenden Substanz läßt man eine wss. Physostigminlsg. monatelang stehen, bis sie eine tief blaue Farbe angenommen hat. Auf Zusatz von Phthalsäurehydrat tritt alsdann eine blutrote Fluorescenz auf, die sowohl zur Erkennung des *Physostigmins*, wie auch des *Phthalsäurehydrats* dienen kann. Die Krystalle dieses neuen Körpers sind dunkelblau. Mit dieser Substanz gefärbte Mekonsäurekrystalle, Seide, Baumwolle, A., Ä. etc. sind gleichfalls dunkelblau, aber nicht fluorescierend, dagegen zeigt eine im durchfallenden Licht nahezu farblose wässerige Lsg., im auffallenden Licht betrachtet, eine prächtige, blutrote Fluorescenz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 852—53. [15/11.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

Physiologische Chemie.

F. Willy Hinrichsen und **Erich Kindscher**, *Zur Frage der Molekulargröße des Kautschuks im Latex.* (Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt in Groß-Lichterfelde.) Vff. haben Verss. zur Best. der *Molekulargröße des Kautschuks* im Kickxialatex in der folgenden Weise ausgeführt. Die Milch wurde mit trocknem, thiophenfreiem Bzl. geschüttelt u. so lange zentrifugiert, bis eine annähernd klare, benzolische Lsg. erhalten wurde. Diese Lsg. wurde filtriert u. zur Gefrierpunktsbest. im BECKMANNschen App. benutzt. Ein anderer Teil der Lsg. wurde eingedampft, der Rückstand wiederholt mit Aceton extrahiert, die Acetonlsg. eingedampft, der Rückstand in Bzl. gelöst und die so erhaltene Lsg. der Harze allein wiederum im BECKMANNschen App. untersucht. Aus den ermittelten Zahlen für die Gefrierpunktserniedrigung berechnen Vff. den Wert **3173** als Mol.-Gew. des Kautschuks. Dieser Wert stellt nur eine untere Grenze dar, da es nicht ausgeschlossen ist, daß im Latex noch benzollösliche, acetonunlösliche Bestandteile enthalten sein könnten, welche ebenfalls den Gefrierpunkt erniedrigen. Die Ergebnisse der Vff. deuten darauf hin, daß der im Latex ursprünglich enthaltene Kautschuk, für den eine durchgreifende Veränderung durch das bloße Ausschütteln mit Bzl. bei Zimmertemp. wohl nicht anzunehmen ist, von vornherein ein sehr hohes Mol.-Gew. besitzt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4329—31. 20/11. 1909.) ALEXANDER.

H. Pabisch, *Über Pfeilgiftpflanzen. (Ein Beitrag zur Kenntnis der Rohstoffe der Pfeilgiftbereitung.)* (Vgl. C. **1906**. II. 1509.) Eine Übersicht über die bis jetzt bekannten Rohstoffe der Pfeilgiftbereitung. Auf Grund der Stammdrogen und mit Berücksichtigung ihrer geographischen Verbreitung unterscheidet Vf. die folgenden Pfeilgifttypen. 1. Asiatische Pfeilgifte: Ipohtypus, Akonitgifte, Philippinisches Pfeilgift. 2. Afrikanische Pfeilgifte: Acocantheratypus, Strophantusgifte, Euphorbiatypus. 3. Südamerikanische Pfeilgifte: Curare. (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. **47**. 509—11. 13/11. 1909. Vortrag auf der 81. Vers. Deutscher Naturforscher und Ärzte in Salzburg.) DÜSTERBEHN.

C. Ravenna und **M. Zamorani**, *Neue Untersuchungen über die physiologische Funktion der Blausäure in Sorghum vulgare.* Erneute Verss. bestätigten die Ergebnisse von RAVENNA u. PELI (Gaz. chim. ital. **37**. II. 586; C. **1908**. I. 654), daß nämlich die *Blausäure das erste organische Prod. bei der Synthese der Proteinsubstanzen* darstellt. Die Verarbeitung des N in den Pflanzen dürfte nach dem Schema: Nitrate —> Blausäure —> Amidkörper —> Proteinsubstanzen verlaufen. Verss., Samen, bezw. junge Pflänzchen von Sorghum vulgare mit *Asparagin* zu nähren, verliefen ergebnislos, da diese Pflanze anscheinend Asparagin nicht mit ihren Wurzeln zu absorbieren vermag. Dagegen glückte es, durch Inokulation Asparagin Sorghum zuzuführen. Vergleichende Verss. mit Pflanzen, denen N einmal in Form von Asparagin, das andere Mal in Form von Natriumnitrat durch Inokulation gegeben war, zeigten, daß im ersteren Falle die vorhandene Blausäure an Menge sofort sehr stark abnahm. Das Asparagin selbst wird wohl von den Pflanzen ausgenutzt, weil sie sich damit gut entwickelten. Nach den Verss. gelangt man von den Nitraten aus zuerst über Blausäure, dann über Amidsubstanzen zu den Proteinverbb. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 283—87. 17/10. 1909. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Édouard Heckel, *Einfluß der Betäubungsmittel und des Frostes auf die cumarinhaltigen Pflanzen.* Nach GUIGNARD u. MIRANDE (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 91. 140; C. **1909**. II. 719. 837) ist die Entw. von HCN, bezw. von äth. Ölen aus gewissen glucosidhaltigen Pflanzen unter dem Einfluß von Betäubungsmitteln (Chlf., Ä.) oder Frost auf eine Plasmolyse, verbunden mit einer Wasserabnahme im Cytoplasma und einer Exosmose dieses mit verschiedenen, außerhalb der Zelle aufeinander einwirkenden Stoffen beladenen W. zurückzuführen. Die gleiche Wirkung äußern, wie Vf. gefunden hat, Frost und Betäubungsmittel auch auf die cumarinhaltigen, in frischem Zustande unter normalen Verhältnissen geruchlosen Pflanzen wie Anthoxanthum odoratum, Liatris odoratissima, Liatris spicata, Angraoeum fragrans und Melilotus officinalis. Bei den Blättern der Liatris spicata tritt die Entw. des Cumaringeruches unter der Einw. von Chlf. oder Ä. augenblicklich ein, während Frost und Betäubungsmittel bei den anderen Pflanzen in derselben Weise aber weniger rasch wirken. — Die gleichen Erscheinungen hat Vf. auch bei einigen Cruciferen, wie Lepidium latifolium, Cochlearia armoracia, Diplotaxis tenuifolia beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 829—31. [15/11.* 1909.]. DÜSTERB.

L. Maquenne und **Demoussy**, *Einfluß der ultravioletten Strahlen auf das Wachstum grüner Pflanzen.* Die mit den *ultravioletten Strahlen* einer Quecksilberquarzlampe angestellten Verss. ergaben folgendes Resultat: In relativ kurzer Zeit sterben die Pflanzenzellen unter dem Einfluß der Strahlen ab; die Einw. beschränkt sich dabei hauptsächlich auf die Oberfläche. Das Dunkelwerden der Blätter bei Bestrahlung mit Bogenlicht beruht ausschließlich auf der Wrkg. der ultravioletten Strahlen. Die Farbänderungen sind auf das Absterben des *Protoplasmas* zurückzuführen und nicht etwa, wie man bisher angenommen hat, auf den unmittelbaren Einfluß der elektrischen Bestrahlung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 756—60. [8/11.* 1909].) BUGGE.

J. Lifschütz, *Die Oxydationsprodukte des Cholesterins in den tierischen Organen. 4. Mitteilung (Vorbericht).* (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 175; C. **1909**. I. 205.) Die nach dem in früheren Arbeiten des Vfs. beschriebenem Verf. ausgeführten Unterss. über die *Cholesterinstoffe* und deren *Oxydationsprodukte* ergab zunächst für das Gehirn bedeutende Mengen N- und P-freier unverseifbarer krystallinischer Substanz, fast ausschließlich aus Cholesterinstoffen bestehend. Der methylalkoh.

Auszug (21,6% des Unverseifbaren) konnte mit den Oxycholesterinen I und II identifiziert werden. — Aus der Pankreasdrüse vom Ochsen gewonnenes Öl (14,1—16,4% von der Trockensubstanz der Drüse) zeigte eine SZ. 84,56, entsprechend 42,58% freier Fettsäure (auf Ölsäure berechnet). Nach dem Verseifen des Fettes ist die Gesamt-SZ. der isolierten Fettsäure 197,68. Das Unverseifbare des Pankreastalges betrug 4,34% vom Gesamtfett. Daraus ließen sich 8—10% der Oxycholesterine mit Methylalkohol ausziehen. (Über die Pankreasdrüse eines gemästeten Schweines vgl. Original.) Bemerkenswert ist das Wasseraufnahmevermögen der gefundenen unverseifbaren Stoffe der tierischen Organe. — Das Leberfett (vom Rind, aus der Partie um die Vena cava), eine fast schwarzbraune, feste, wenig fette Masse, 20% der Trockensubstanz betragend. Es enthielt 38,2% wasserunl. Fettsäuren (SZ. 196,0), 28,3% Unverseifbares, der Hauptmenge nach Cholesterin; Gehalt an Oxycholesterinen gering. Auffallend ist die große Ähnlichkeit dieses Leberfettes mit dem Blutfett (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **53.** 142; C. **1907.** II. 1638). Die Rindergalle gibt nur 0,7—1% N-freies Unverseifbares; sie enthält keine Spur der Oxycholesterine. Auch die Pferdefaeces enthalten keine Oxycholesterine. — Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Leberzellen das Oxycholesterin in die entsprechenden Gallensäuren überführen. — Was die relativen Mengen der Oxycholesterine im Verhältnis zum Cholesterin in den bisher untersuchten Organen anlangt, so käme in abnehmender Reihenfolge Blut, Knochenmark, Gehirn, Pankreas vom Ochsen, Leber (?). (Ztschr. f. physiol. Ch. **63.** 222—34. 13/11. [21/10.] 1909. Bremen.) RONA.

O. Gengou, *Die „auxilytische" Wirkung des normalen Meerschweinchenserums.* Nach dem Vorgange von MANWARING wird die durch gewisse Alexine hervorgerufene Hämolyse einiger Blutarten als auxilytische Wrkg. bezeichnet. Wie Vf. feststellt, besitzt das erhitzte Meerschweinchenserum ebenfalls die Fähigkeit, Hämolyse durch das Alexin bei Pferdeblutkörperchen zu bewirken, welche, selbst sensibilisiert, keine Hämolyse herbeiführen. Diese Wrkg. ist an eine Substanz gebunden, die schon im Blutplasma des Meerschweinchens zu existieren scheint, in einer sehr geringen Menge in der n. Peritonealfl. vorhanden ist u. in die Ödemfl. überzugehen vermag. Man begegnet ihr deshalb im Serum des jungen Tieres. Es ist wahrscheinlich, daß diese Substanz des Meerschweinchenserums, das *Auxilysin*, eiweißartiger Natur ist; sie tritt in Rk. mit dem Alexin des Pferdeblutes und scheint von den sensibilisierten Blutkörperchen absorbiert zu werden. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **52.** 515—22. 1/12. 1909. Brüssel. Inst. PASTEUR von BRABANT.) PROSKAUER.

Osw. Streng, *Agglutinin oder Konglutinin.* Über den Unterschied beider Vorgänge (vgl. auch STRENG, Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therapie I. Tl. **2.** 415; C. **1909.** II. 44) sind vom Vf. von neuem Unterss. ausgeführt worden, die folgendes ergeben haben. Agglutinine werden von nativen Mikroben gebunden, Konglutinine nicht, erstere flocken die nativen Mikroben aus, letztere nicht, da für diese die Ggw. und Bindung des Alexins nötig, für die Agglutininreaktion aber ein Hindernis sind. Die Agglutinine verbinden sich spezifisch, die Konglutinine nicht. Beide verhalten sich bei der Dialyse verschieden; die Konglutinine werden dabei leicht präcipitiert, die Agglutinine nicht. Mikroben, die stark agglutiniert sind, lassen sich nur schwer konglutinieren und umgekehrt. Die Konglutinine können im Serum nachgewiesen werden, nachdem die Agglutinine entfernt sind. Mit Hilfe von Konglutination können Mikroben voneinander differenziert werden, die sich mittels Agglutination nicht unterscheiden lassen. — Kon- u. Agglutinine können von Mikroorganismen gebunden werden, obwohl unter verschiedenen Bedingungen; beide können wieder abgespalten werden und behalten dabei ihre ur-

sprünglichen Eigenschaften. Vf. kann sich dem Vorschlage BAILS nicht anschließen, die Konglutinine in die Rubrik der Agglutinine einzureihen und aus dem Verhalten der ersteren auf dasjenige der letzteren zu schließen. Diese Stoffe sind vielmehr auseinander zu halten und wegen der angeführten Unterschiede zwischen beiden die Agglutination und Konglutination als wohldefinierte und prinzipiell verschiedene Arten von Ausflockungen anzusehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **52**. 523—31. 1/12. 1909. Helsingfors.) PROSKAUER.

Luigi Cominotti, *Über das Vorhandensein der Pentosen im Harn des Menschen und der Tiere. Über die Ausnutzung der Pentosen im tierischen Organismus.* Die Herbivoren u. die Schweine scheiden bei reichlicher Ernährung beständig mit dem Harn Pentosen aus, aber nur in sehr kleiner Menge im Vergleich zu der mit der Nahrung in Form von Pentosanen eingeführten Menge. Der größte Teil der Nahrungspentosane wird vom Organismus verwertet. Im Harn des mit Brot und Fleischbrühe ernährten Hundes und des Menschen bei vorwiegender Fleischdiät können Pentosen fehlen. Diese fehlen niemals im Harn des Menschen bei gemischter Nahrung, finden sich hier aber gewöhnlich in kleinerer Quantität als im Harn der grasfressenden Tiere. Beim fastenden Pferd verschwinden die Pentosen aus dem Harn während der ersten Inanitionsperiode, um dann bei fortdauerndem Hungern wieder in sehr kleiner Quantität aufzutreten. Das Wiedererscheinen der Pentosen im Harn des hungernden Pferdes zu einer gewissen Zeitperiode des Hungerns steht wahrscheinlich mit dem Zerfall Pentose enthaltender Organe in Verbindung. (Biochem. Ztschr. **22**. 106—19. 3/12. [1/9.] 1909. Mailand. Lab. f. exper. Physiologie d. Kgl. tierärztl. Hochschule.) RONA.

S. G. Hedin, *Über Hemmung der Labwirkung.* 3. Mitteilung (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 364; C. **1909**. II. 462). Das Hauptergebnis der Arbeit ist, daß die vom Vf. gefundene Hemmung der Labwrkg. durch Kohle, die durch Bindung des Labs an die Kohle bedingt ist, auch durch andere Stoffe (mit HCl behandeltes und neutralisiertes Eierklar, Serum, Milch) verhindert werden, und zwar aus dem Grunde, daß die fraglichen Substanzen Stoffe enthalten, die selbst durch die Kohle aufgenommen werden. Aus dem gleichen Grunde können diese Stoffe auch das bereits an der Kohle verfestigte Enzym zum Teil von der Verbindung mit der Kohle verdrängen und in aktive Form überführen. Wahrscheinlich wird es sich zeigen, daß die meisten durch Kohle adsorbierbaren Substanzen dieses Vermögen besitzen. So konnte Vf. diese Fähigkeit beim Traubenzucker nachweisen. Da aber Traubenzucker durch Kohle in reversibler Weise adsorbiert wird, ist die Behinderung der Aufnahme von Lab durch Kohle weniger ausgesprochen beim Traubenzucker als bei den oben genannten Stoffen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 143—54. 13/11. [4/10.] 1909.) RONA.

M. Takemura, *Über die Einwirkung von proteolytischen Fermenten auf Protamine.* Aus den Unterss. geht die Existenz einer Reihe von Enzymen („β-Proteasen") hervor, die in schwachsaurer Lsg. eine partielle Zerlegung der *Protamine* (wie der komplizierteren Proteinstoffe) bewirken. Zu diesen gehören die „Lieno-β-Protease" HEDINS, die Endotryptase (HAHN u. GERET), sowie das Papayotin. Die Wrkg. des Pepsins, die in einzelnen Fällen und nur in geringerer M. zu beobachten war, ist wahrscheinlich auf beigemischte β-Proteasen zurückzuführen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 201—14. 13/12. [2/10.] 1909. Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

J. Ibrahim, *Trypsinogen und Enterokinase beim menschlischen Neugeborenen und Embryo.* Aus den Unterss. geht hervor, daß die proteolytischen Verdauungs-

fermente in den Verdauungsdrüsen beim menschlichen Embryo fast gleichzeitig sich einstellen, u. zwar ist zuerst das Pepsin (Anfang des 4. Monats), bald nacheinander das Trypsin (4. Monat) und das Erapsin (5. Monat) nachweisbar. Die Enterokinase erscheint kurz nach, möglicherweise sogar gleichzeitig mit dem Trypsinogen. (Biochem. Ztschr. **22.** 24—32. 3/11. [24/8.] 1909. München. Gisela-Kinderspital.) RONA.

G. Buglia, *Hängt die Resorption von der Oberflächenspannung der resorbierten Flüssigkeit ab?* Die Verss. zeigen, daß die Resorption der physiologischen Kochsalzlsg. im Darme erschwert wird, falls man ihre Oberflächenspannung durch gallensaure Salze oder Galle, Seife, A., erniedrigt. (Biochem. Ztschr. **22.** 1—23. 3/12. [19/8.] 1909. Neapel. Physiol. Inst. d. K. Univ.) RONA.

T. Kikkoji, *Beiträge zur Kenntnis der Autolyse.* Vf. hat Unterss. über die gewöhnlich angewandten Antiseptica, das Chlf. und das Toluol, auf die *Autolyse* angestellt, ferner über den Einfluß der Volumenverhältnisse zwischen Organmasse und Autolyseflüssigkeit auf die Autolyse hinsichtlich der Spaltung von Eiweiß und Nucleoproteid. Es ergab sich, daß bei dem Autolyseverf. mit gesättigtem Chloroformwasser das Volumenverhältnis zwischen der Quantität des Organs u. Autolyseflüssigkeit immer über 1 : 7 sein muß, am besten 1 : 10. — Mit Chloroformwasser + Chloroform kann man ohne Schaden das Volumenverhältnis enger als 1 : 10 gestalten, sogar 1 : 3. — Toluolwasser + Toluol darf man in allen Volumenverhältnissen nur mit Vorsicht verwenden. Mit gesättigtem Chloroformwasser + überschüssigem Toluol kann das Volumenverhältnis fast bis 1 : 5 erniedrigt werden, am besten ist jedoch 1 : 10. — Das gesättigte Chloroformwasser verdient vor anderen Antisepticis den Vorzug. Die antiseptische Wrkg. des Toluolchloroformwassers ist schwächer als die des Chloroformwassers. — Was die Autolyse unter dem Einfluß von Formaldehyd und der Benzoesäure anlangt, zeigt es sich zunächst, daß bei einer 1%ig. Formaldehydlsg. die Fermentwrkg. fast vollständig vernichtet wird; bei schwächeren Konzentrationen tritt die Fermentwrkg. allmählich immer stärker hervor. Bei den $^1/_{16}$—$^1/_{32}$%ig. Lsgg. wird sie sogar im Vergleich zum Chloroformwasser stark beschleunigt. Das Optimum liegt bei der $^1/_{32}$%ig. Lsg. Bei Verss. mit einer kaltgesättigten Lsg. von Benzoesäure war die Autolyse mehr als doppelt so stark als bei Chloroformwasser, während von dem Gesamt-N der Leber bei Anwendung von Chloroformwasser rund 20% in Lsg. gehen, steigt dieser Wert bei Anwendung von Benzoesäure auf ca. 50%. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63.** 109—35. 13/11. [30/9.] 1909. Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

E. Salkowski, *Bemerkungen über Autolyse und Konservierung.* Handelt es sich darum, Spuren von autolytischem Ferment nachzuweisen, so soll nicht Chlf., sondern eins der wirksameren, bezw. weniger störenden Antiseptica: Salicylsäure oder Benzoesäure, genommen werden. Etwas weniger wirksam ist verd. Senföl-wasser. Bei unverd. Blut ist Chlf. auch zu verwerfen. — Bei Beurteilung der Zulässigkeit eines Konservierungsmittels muß auch untersucht werden, ob nicht auch die Prodd. der Autolyse unerwünschte oder gesundheitsschädliche Eigenschaften des konservierten Nahrungsmittels zur Folge haben können. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63.** 136—42. 13/11. [30/9.] 1909. Berlin. Chem. Abt. des pathol. Inst. der Univ.) RONA.

Alfred Leimdörfer, *Über die Gasspannung in der Lunge, bei der zwingend ein neuer Atemzug ausgelöst wird.* Verss. mit atmosphärischer Luft ergaben, daß nach Atemanhalten die Sauerstofftension, bezw. der Sauerstoffprozentgehalt in der Lunge stärker sinkt, als die CO_2-Werte ansteigen. Verss. mit verschiedenen Gasgemischen (CO_2, N, O_2) zeigen, daß der Sauerstoff, resp. der Sauerstoffmangel eine

gewisse, wenn auch der CO_2 untergeordnete Bedeutung für den Atmungsvorgang haben; O-Mangel u. CO_2-Reiz wirken erregend auf das Atemzentrum, doch nicht in gleichem Maße und gleicher Weise. Der O_2-Mangel kann allein nicht wirken; er bestimmt nur die Höhe, in welcher die CO_2 regulierend und ausschlaggebend wirken soll. (Biochem. Ztschr. **22**. 45—63. 3/11. [23/8.] 1909. Wien. Physiol. Inst. d. Hochschule f. Bodenkultur.) RONA.

Julius Schütz, *Über den Einfluß der Pepsin- und Salzsäuremengen auf die Intensität der Verdauung, speziell bei Abwesenheit „freier" Salzsäure.* Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Die Ggw. von H-Ionen ist für die Pepsinverdauung nicht notwendig. Die Pepsinverdauung beginnt bereits bei einem sehr geringen Gehalt von (an Eiweiß gebundenes) HCl. — Die Intensität der Pepsinverdauung steigt bei Eierklarlsgg. mit der Menge der HCl; innerhalb gewisser Grenzen scheint die Intensität der Pepsinverdauung von Eierklarlsgg. ungefähr dem Quadrat der HCl-Mengen zu entsprechen. Für die Intensität der Pepsinverdauung von Eierklarlsgg. ist in erster Linie nicht die relative Konzentration, sondern die absol. Menge der HCl maßgebend. — HCl und Pepsin können sich innerhalb gewisser Grenzen vertreten, doch hat die HCl ceteris paribus einen weitaus stärkeren Einfluß auf die Intensität der Pepsinverdauung. — Das Quadratwurzelgesetz der Pepsinwrkg. scheint auch bei Abwesenheit von freier HCl zu gelten. — Die Rolle der überschüssigen („freien") HCl dürfte in erster Linie darin bestehen, daß sie die nativen Eiweißkörper vor der Losreißung der an sie verketteten HCl seitens der im Laufe der Verdauung entstandenen Eiweißspaltprodd. schützt, demnach nichts als eine Art Reservevorrat darstellt. (Biochem. Ztschr. **22**. 33—44. 3/11. [25/8.] 1909. Wien. Pathol.-chem. Lab. d. K. K. Krankenanstalt „RUDOLF-Stiftung".) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Trillat und **Sauton**, *Einwirkung fauliger Gase auf die Mikroben (Hefe).* Die Lebensfähigkeit der direkt der Luft ausgesetzten Mikroben hängt bekanntlich von mehreren Faktoren, z. B. von der Feuchtigkeit, der Temp., dem Licht etc. ab. Wie Vff. durch Verss. mit gewöhnlicher Hefe festgestellt haben, sind faulige Gase, wie sie sich u. a. beim Faulen von Ochsenfleisch, Bouillon oder Pflanzenstoffen, oder bei der tierischen Atmung bilden, wenn sie in minimaler Menge vorhanden sind, nicht nur befähigt, die Entw. der Hefe zu fördern, sondern unter gewissen Umständen sogar ihr Leben zu verlängern. Das Gegenteil ist indessen der Fall, wenn diese Gase in größerer Menge, z. B. im Verhältnis von 1 : 10000, vorhanden sind, oder die Einwirkungsdauer eine zu lange (z. B. 4 Tage) ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 875—78. [15/11.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

F. Schönfeld und **Max Hardeck**, *Über Ammoniumpersulfat als Waschmittel für infizierte Hefe.* Vff. stellten eine Reihe von Verss. an über die Verwendbarkeit von Ammoniumpersulfatlsgg. zum Waschen infizierter Hefen u. konnten feststellen, daß keinerlei Vorteile erzielt werden. Vff. raten von der Verwendung von Persulfat zum Waschen der Hefe ab. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 621—22. 27/11. 1909. Berlin. Brauereibetriebslab. d. V. L. B.) BRAHM.

F. Schönfeld und **J. Dehnicke**, *Zur Kenntnis der stäbchenförmigen Milchsäurebakterien im Berliner Weißbier.* Vff. unterscheiden an *stäbchenförmigen Milchsäurebakterien* im Berliner Weißbier Saccharobacillus pastorianus var. A,

Saccharobacillus pastorianus var. B und Saccharobacillus pastorianus var. C, die nach den Unterss. der Vff. einen verschiedenen Einfluß auf Säuregrad u. Charakter des Bieres ausüben, je nach dem Überwiegen der einen oder anderen Art. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 605—12. 20/11. 1909.) BRAHM.

D. Gleckel, *Vergleichende Untersuchungen der biochemischen Eigenschaften des Bacillus osteomyelitidis Henke mit denen des Staphylococcus aureus, citreus und Bact. coli commune.* In aeroben und anaeroben Kulturen findet immer eine Abnahme der Monamine des Nährbodens statt; in aeroben Kulturen unterliegen die Diamine am leichtesten der Zers., wobei NH_3 auf Kosten anderer N-Verbb. des Nährbodens prävenierend auftritt. In anaeroben Kulturen findet eine Zunahme des Amid-N, hauptsächlich durch Zers. der Monamine, statt. Die Glucosezers. durch Bakterien ist ein selbständiger, von der N-Assimilation unabhängiger Prozeß. In aeroben Kulturen befördert die Glucose, das als Nährmedium benutzte Knochenmehl und $CaCO_3$ (als Neutralisationsmittel) das Zersetzungsvermögen der Bakterien mit B. von NH_3, hauptsächlich aus Diaminen, als Endprod.; die Glucosezers. steigt bei aeroben u. anaeroben Kulturen bei Ggw. von $CaCO_3$; im Nährboden mit Knochenmehl werden die darin vorhandenen Phosphate um so reichlicher gel., je größer die Säurebildung ist. Enthält der Nährboden organischen oder anorganischen Phosphor, so wird ersterer von den Bakterien bevorzugt. In aeroben Kulturen sinkt das Zersetzunsvermögen der Bakterien bei Abwesenheit des Knochenmehls und $CaCO_3$; die Zers. geht niemals bei Abspaltung des NH_3 vor sich, es findet nur eine Zunahme des Amid-N u. des Diamin-N aus den Monaminen statt.

Bact. coli commune u. Bact. osteomyelitidis besitzen ein sehr energisches Vermögen, Glucose u. N-Verbb., im Vergleich zu den beiden Staphylokokken, zu zers.; der Bac. osteomyelitidis zers. im Nährboden die N-Verbb. und besonders Glucose energischer als Bact. coli commune. (Zentralblatt f. Bakt. u. Parasitenk. I. Abt. **52**. 318—29. 19/11. 1909. Petersburg. Chem. Lab. Kaiserl. Inst. f. experim. Med.) PROSKAUER.

S. S. Mereshkowsky, *Über die Eigentümlichkeiten des Bac. typhi spermophilorum in Medien, welche Trauben- oder Milchzucker enthalten.* Der genannte Bacillus besitzt, wie dies Vf. schon früher im Gegensatz zu den Angaben von KOZAY fand, nicht die Fähigkeit, Gas in Medien zu bilden, die Trauben- oder Milchzucker enthielten. Jedenfalls ist diese Fähigkeit geringer, als die gasbildende des DANYSZschen Bacillus. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **52**. 427—29. 19/11. 1909. Petersburg. Landw. bakteriol. Lab. d. Ackerbauminist.) PROSKAUER.

Xylander, *Ratin I und II, sowie über die Stellung des Ratinbacillus zur Gärtnergruppe.* Die Unterss. der kulturellen Eigenschaften des Ratinbacillus, des Original-Gärtnerstammes, sowie der gärtnerähnlichen Bakterien ergaben in allen Teilen völlige Übereinstimmung, insbesondere bezüglich des Wachstums auf bernsteinsaures Ammonium enthaltenden Nährböden. Hinsichtlich des Gärungsvermögens u. der B. von S. auf zuckerhaltigen Nährböden war kein Unterschied festzustellen; Arabinose wird von allen untersuchten Arten gleichmäßig vergoren. Auch die Agglutination führte zu den gleichen Schlüssen, ebenso die Wachstumsform auf Fleischwasseragar mit Zusatz bis 0,8% Kaffein. Der Ratinbacillus bildet ebenso wie der Enteritisbacillus von GÄRTNER hitzebeständige Toxine. — *Ratin II*, welches als eine Bakterienkultur bezeichnet wird, die unter den Ratten eine ansteckende und vernichtende Krankheit hervorrufen soll, ist kein Bakterienpräparat, sondern enthält *Meerzwiebelextrakt.* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **52**. 455 bis 468. 1/12. 1909. Dresden. Bakter. Untersuchungsanstalt des XII. Armeekorps.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Billon-Daguerre, *Methode zur vollständigen Sterilisierung von Flüssigkeiten durch Strahlungen sehr kurzer Wellenlänge.* Die Spektren verschiedener Gase, wie Kohlenoxyd, Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, weisen in dem Gebiet zwischen 2000 u. 1000 A.-E. zahlreiche Banden auf. Die photochemische Wirksamkeit dieser Strahlen sehr kurzer Wellenlänge ist etwa 25-mal so stark wie die der ultravioletten Strahlen. Der Vf. macht diese kurzwelligen Strahlen zur Sterilisierung von Fll. nutzbar. Auf diese Weise wird die bisher angewandte Hg-Quarzlampe ersetzt durch Quarzröhren, welche die erwähnten Gase in verd. Zustande enthalten und mit einem Induktionsstrom betrieben werden. Die Röhren sind von einem Schutzmantel aus Quarz umgeben, um die Einw. von etwa entstehendem Ozon auf die zu sterilisierende Fl. zu verhindern. Der *App.* eignet sich besonders für den Hausgebrauch, kann aber auch für Sterilisierung von Fll. im Großen (3000—6000 l pro Stunde) modifiziert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 810—12. 8/11. [2/11.*] 1909.) BUGGE.

R. Burri und **Ths. Nußbaumer**, *Über Oberflächenspannungs- und Viscositätsbestimmungen bei Kuhmilch unter Verwendung des Traubeschen Stalagmometers.* Normale Kuhmilch erleidet, sich selbst überlassen, in den ersten 12 Stdn. nach dem Melken eine merkbare Abnahme der Oberflächenspannung und eine geringe, aber deutliche Zunahme der Viscosität. Die Abkühlung der Milch äußert sich nicht in gleicher Weise auf Oberflächenspannung und Viscosität. Während bei einer Milch, deren Temp. nicht unter 20° sinkt, die Oberflächenspannung nur in bescheidenem Maße zurückgeht, genügt schon die halbstündige Einw. einer Temp. von 10°, um eine auffallend kräftige Depression zu erzeugen. Die Oberflächenspannung erreicht unter diesen Verhältnissen einen minimalen Grenzwert, wie er auch nach Kühlung der Milch auf 0° oder nach eigentlichem Gefrieren der Milch festgestellt werden kann. Im Gegensatz hierzu zeigen die Viscositätswerte keine deutliche Abhängigkeit von einer stattgefundenen kürzeren oder längeren Kühlung der Milch. Die durch die Kühlung bedingte verminderte Oberflächenspannung ist durch nachträgliches Erwärmen der Milch auf Tempp. bis zu 37° nicht rückgängig zu machen. (Biochem. Ztschr. **22**. 90—105. 3/12. [30/8.] 1909. Bern-Liebefeld. Schweiz. milchwirtsch. u. bakter. Versuchsanstalt.) RONA.

W. Fleischmann, *Über Yoghurt.* Mitteilung, daß Yoghurt schon vor 300 Jahren in einem großen Teile Asiens bekannt war. (Milch-Ztg. **38**. 553. 20/11. [Nov.] 1909. Göttingen.) RÜHLE.

J. M. Mabille, *Butter aus süßem Rahm.* Nach dem von LECLAIR ausgearbeiteten Verf. wird der die Zentrifuge verlassende Rahm abgekühlt, mit Muttersäure versetzt und innerhalb kurzer Zeit verbuttert; das Reifen beginnt während des Ausbutterns und dauert in der gewonnenen Butter noch etwas an. Geschieht das Ausbuttern sofort, so hat die Abkühlung auf 5° zu erfolgen, geschieht es erst nach 2—3 Stunden, so ist die Milch bei 10° aufzubewahren. An Muttersäure werden 20—30 % zugefügt; die Temp. derselben soll eine derartige sein, daß die Temp. der Mischung 9—11° beträgt. Die Säure der Mischung soll etwa 30 acidimetrische Grade betragen. Das Ausbuttern dauert im allgemeinen $^3/_4$ Stde. Schwierig am Verf. ist die *Bereitung der Muttersäure*, zu der auf 80° erhitzte Magermilch verwendet wird, die bei 30—35° mit einem Milchsäureferment versetzt wird. Die Mutter-

säure ist verwendbar, wenn sie etwa 100 acidimetrische Grade zeigt. (L'Agriculture Nouvelle; La Laiterie **19**. 98; Milch-Ztg. **38**. 555—56. 20/11. 1909.) RÜHLE.

Pharmazeutische Chemie.

Erw. Richter, *Untersuchung einiger Spezialitäten. Healthoil* und *Paintol*, ersteres angeblich ein reines Destillat aus den Blättern von Eucalyptus Globulus, letzteres reines australisches Eucalyptoldestillat, werden von W. HEINRICHS & Co. in Klingental i. S. in den Handel gebracht. Die Unters. ergab, daß Eucalyptol in beiden Präparaten fehlt, und daß dieselben dafür reichliche Mengen von l-Phellandren enthalten. Zur Herst. dieser beiden, einander sehr ähnlichen Präparate können demnach Blätter von Eucalyptus Globulus kaum Verwendung gefunden haben. Wahrscheinlich ist, daß beide Präparate ein Destillat von Eucalyptus amygdalina vorstellen. — *Zuck*^{OOH}*-Crême*, ein Hautcosmeticum der Firma L. ZUCKER & Co. in Berlin, besteht aus weißem Wachs, W., Stärke und Gelatine. (Apoth.-Ztg. **24**. 877. 20/11. 1909. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Béla Augustin, *Das Comain.* Das Comain, ein von J. WETTENSTEIN dargestelltes Mittel gegen Tuberkulose, ist eine Lsg. von Jodoform und Campher in Sesamöl, die verschiedenen physikalischen Einflüssen ausgesetzt wird, wodurch das Jod vom Jodoform abgespalten wird und sich teils mit dem Campher zu Camphermono- und -dijodid, teils mit den ungesättigten Ölsäuren verbindet. Das Comain enthält pro ccm 1 cg der wirksamen Jodverbb. (Pharm. Post **42**. 913. 5/11. 1909. Vortrag auf der 81. Versammlung Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Salzburg.) DÜSTERBEHN.

J. Lorenzen, *Formaminttabletten.* Veranlaßt durch den starken Formaldehydgeruch, der sich beim Öffnen einer Packung der Formaminttabletten bemerkbar machte, hat Vf. diese Tabletten näher untersucht und gefunden, daß dieselben im Gegensatz zu den Angaben der Patentschrift Nr. 189036 (C. **1908**. I. 73) keine einheitliche Verb. von 5 Mol. Formaldehyd mit 1 Mol. Milchzucker enthält, sondern ein Gemisch von Kondensationsprodd. des Formaldehyds mit Zucker etc. darstellen. (Apoth.-Ztg. **24**. 850. 10/11. 1909.) DÜSTERBEHN.

Ad. Korndörfer, *Sirupus ferri jodati.* Es wird folgende Wertbestimmungsmethode angegeben: 5 g Sirup, 5 g W. und 3 g käufliches H_2O_2 werden gemischt und 1—2 Min. stehen gelassen, dann 20 g Chlf. und 10 g verd. H_2SO_4 zugegeben u. umgeschwenkt, bis alles J vom Chlf. gel. ist. Zur Zerstörung des überschüssigen H_2O_2 setzt man jetzt $KMnO_4$ 1 : 1000 bis zur bleibenden Rötung zu und stellt beiseite, bis die rote Farbe verschwunden ist. Nun wird mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlsg. bis zur Entfärbung des Chlf. am besten in der Weise titriert, daß man 10—12 ccm Thiosulfatlsg. zufließen läßt, kräftig umschüttelt und die Titration dann vorsichtig zu Ende führt. Es müssen 16—16,2 ccm Thiosulfatlsg. verbraucht werden. 1 ccm = 0,0155 FeJ_2. Die Titration muß rasch ausgeführt werden, da sonst das Ferrisulfat aus dem NaJ wieder J ausscheidet. (Apoth.-Ztg. **24**. 850—51. 10/11. 1909.) HEIDUSCHKA.

J. Parry, *Klipzweet und Hyraceum.* Klipzweet (Felsenschweiß) wird auf Felsen gefunden u. ist im allgemeinen doppelt soviel wert als Hyraceum. Folgende Proben wurden untersucht: 1. Hyraceum, 2. Klipzweet, 3. Dasjie-urine, 4. Cresh Klipzweet. 1 u. 3 war ein graubraunes, 2 ein tiefbraunes Pulver, 4 war pechartig. Der Feuchtigkeitsgehalt betrug bei 1 3%, bei 2 6%, bei 3 32%, bei 4 12%. Beim

Erhitzen auf 160° entwichen alkal. Dämpfe, u. ein weiterer Verlust von 8—9% (1), 11,8% (2), 7,4% (3) entstand. Der gesamte Glühverlust war 52,3% bei 1 (davon organische Substanz 41,3%), 75% bei 2 (57,2%), 46,8% bei 3 (35,9%). Die Asche von Hyraceum (1) und Dasjepis (3) war weiß, jene der beiden Klipzweets (2 u. 4) bläulichgrün. Weitere Unterss. zeigten, daß jede Probe Klipzweet Mn enthielt, während Hyraceum stets frei davon war. Alle Aschen enthielten K, Na, Sulfate, Chloride, Al, Ca, Magnesiumphosphat. Der in HCl unl. Teil der Asche bestand bei Klipzweet aus ½%, bei Hyraceum und Dasjepis aus mehr als 10% SiO_2. Die wss. Lsg. der Drogen war alkal. und reduzierte FEHLINGsche Lsg. nicht. Alle Proben enthielten Ammoniumsalze und in Ä. l. Fett, Dasjepis und Hyraceum ca. 3%, Klipzweet 16%. Das Fett krystallisierte aus h. A. und schmolz bei Handwärme. Der nach dem Ausziehen in der Kälte verbleibende Rückstand zeigte u. Mk. bei Hyraceum oder Dasjepis meist amorphe M. mit wenig Pflanzenteilen, bei Klipzweet zeigten sich dagegen eine Menge von Insektenüberresten, Insekteneiern und Milben, ähnlich Sarcoptis scabii. Aus der Ggw. von Fett ergibt sich übrigens, daß die Droge nicht nur eingetrockneter Harn eines Tieres ist, sondern wahrscheinlich die Ausscheidung sowohl des Afters, als auch der Harnwege. (Pharmaceutical Journ. [4] **29**. 632. 20/11. 1909.) HEIDUSCHKA.

W. Fröembling, *Klipzweet.* Die Ausschwitzung ist aus Wachs, Honig und überflüssigen Prodd. eines Bienenschwarmes zusammengesetzt, einschließlich toter Insekten und ihrer Parasiten. Ebenso enthält sie andere Sekrete und Exkrete der Bienen. Die mineralischen Stoffe setzen sich aus Staub und Teilchen des Felsens, an welchem der Klipzweet sich befand, zusammen. Der fettige Anteil (10—20%) ist Wachs, vermischt mit anderen Fetten, die aus den zersetzten Insektenkörpern stammen. Klipzweet (I) u. *Hyraceum* (II) lassen sich wie folgt unterscheiden. Die wss. Lsg. von I ist deutlich sauer, von II alkal. Beim Erhitzen im Reagensrohr schmilzt I zunächst, entwickelt dann aromatische Dämpfe, und endlich bei Beginn der Veraschung entsteht ein Geruch nach verbrannten Haaren. II dagegen schmilzt nicht, und es bilden sich dichte, weiße, ammoniakal. Dämpfe. U. Mk. zeigen sich bei I Teile von Blüten, Pollenkörner, Überreste von Insekten und ganze Läuse, bei II zerkleinerte Holzfasern und braune Haare. (Pharmaceutical Journ. [4] **29**. 632 bis 633. 20/11. 1909.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

K. Asō und **S. Nishimura**, *Untersuchungen über die Konservierung von Fäkalien.* Auf Grund von Laboratoriums- u. Topfverss. im freien Lande gelangen Vff. zu dem Schluß, daß eine Zugabe von *Superphosphat* zu Fäkalien (night-soil) zur Verminderung des N-Verlustes und der NH_3-Verflüchtigung während der Aufbewahrung zu empfehlen ist. Diese Wrkg. wird der Hauptsache nach durch die Ggw. des *Calciummonophosphats* erzielt. *Gips* und *Kainit* sind nicht so wirksam in der Bindung von NH_3. Die Herabsetzung des N-Verlustes wird zum Teil dadurch verursacht, daß Superphosphat und Calciummonophosphat die Fäulnis der Eiweißstoffe vermindern. Wegen der hemmenden Wrkg. des Superphosphats auf die Zers. der Fäkalien kann seine Zugabe der Praxis nicht empfohlen werden, vor allem nicht in kälterem Klima, wenn die erforderliche Fermentierung der Fäkalien rasch eintreten soll. (J. Coll. Agric. Tokyo **1**. 145—51. 29/6. 1909.) MACH.

K. Asō und **T. Yoshida**, *Über den Düngewert verschiedener organischer Phosphorverbindungen.* Bei vergleichenden Vegetationsverss. mit Gerste, Erbsen und

Raps auf einem seit 7 Jahren nicht gedüngten humosen Lehmboden fanden Vff., daß die geprüften organischen P-Verbb. ihrem Düngewert nach in der Reihenfolge: *Lecithin*, *Phytin* und *Nuclein* standen. Der Düngewert von Lecithin war nicht geringer als der von Natriumphosphat, Phytin (aus Reiskleie) war nahezu gleichwertig mit Eisen- u. Aluminiumphosphat, während Nuclein (aus Bierhefe) eine sehr schwache Wirkung besaß. Da Phytin, die wichtigste P-Verb. in Düngemitteln pflanzlichen Ursprungs, im Boden leicht in Fe- u. Al-Phosphat umgewandelt wird, empfiehlt es sich, pflanzliche Düngemittel in verrottetem Zustande zu verwenden. Bei der Analyse von Düngemitteln ist es unerläßlich, die Art der verschiedenen organischen P-Verbb. zu beachten. (J. Coll. Agric. Tokyo **1**. 153—61. 29/6. 1909.) MACH.

S. **Tsuda**, *Über die verschiedenen Formen der Phosphorsäure in organischen Düngemitteln.* Vf. hat in Sojabohnenkuchen, Rapskuchen, Rotkleeheu (vor der Blüte), Heringsguano, gedämpftem Knochenmehl, Preßkuchen von Seidenraupenpuppen und Krabbenschalen den Gesamt-P, den in Ä. und A. l. P (*Lecithin*), den in 0,2%ig. und in 5%ig. HCl l. P und dessen anorganischen und organischen Anteil, sowie den im Rückstand verbleibenden P (*Nuclein*) bestimmt. Hiernach enthielten die Düngemittel pflanzlichen Ursprungs den Phosphor vorwiegend in Form von *Phytin* und nur zum relativ kleinen Teil in Form von Nuclein u. Lecithin; anorganische P-Verbb. waren nur in sehr geringen Mengen vorhanden. Dagegen ist in den animalischen Düngemitteln die Hauptmenge des P anorganisch gebunden. Aus Heringsguano und den Puppen von Bombyx mori ist der überwiegende Teil schon durch 0,2%ig. HCl ausziehbar. Im Zusammenhang hiermit steht jedenfalls auch die von NAGAOKA (Bull. College of Agric. Tokyo **6**. 195; C. **1904**. II. 1428) beobachtete verschiedene P_2O_5-Wrkg. von animalischen u. vegetabilischen Düngemitteln. (J. Coll. Agric. Tokyo **1**. 167—70. 29/6. 1909.) MACH.

R. **Mitsuta**, *Über die Assimilierbarkeit verschiedener Phosphorsäureformen im Heringsguano.* Bei Topfverss. (Versuchspflanze: Gerste) wurde die Wrkg. von Natriumphosphat mit der von unverändertem Heringsguano, sowie mit derjenigen verglichen, welche der mit Ä., der mit Ä. und A., der mit Ä., A. und h. W., der mit Ä., A. und 0,2%ig. HCl, und der mit Ä., A. und 10%ig. HCl extrahierte Heringsguano äußerte. Die Behandlung mit Ä. und A. hatte den Düngewert etwas herabgesetzt, besonders aber die mit verd. Säure. Das Nuclein des Heringsguanos besitzt keinen unmittelbaren Düngewert. Der Hauptteil der wirksamen *Phosphorsäure* im Fischguano ist anorganischer Natur. Das vorhandene Lecithin und die in W. l. Phosphate spielen jedoch auch eine gewisse Rolle. (J. Coll. Agric. Tokyo **1**. 163—65. 29/6. 1909.) MACH.

T. **Takeuchi**, *Sekundäres Calciumphosphat als Düngemittel.* Bei Sandkulturen mit Bergreis wurde CaO (als Kalkstein), MgO (als Magnesit) und P_2O_5 (als $CaHPO_4 + 2H_2O$) in den Verhältnissen 1 : 1 : 1, 5 : 5 : 1, 1 : 1 : 5 und 5 : 5 : 5 gegeben. Die Verss. zeigten, daß ein großer Überschuß der Carbonate die P_2O_5-Aufnahme so weit beeinträchtigte, daß die Ährenbildung unterblieb, und daß auch eine stärkere P_2O_5-Gabe (Verhältnis 5 : 5 : 5) diese Wrkg. nur zum Teil beseitigte. Dagegen beeinflußte die Erhöhung der P_2O_5-Düngung (Verhältnis 1 : 1 : 5) den Ertrag an Stroh und vor allem an Körnern äußerst günstig, obwohl das Verhältnis von CaO : MgO infolge der hohen Calciumphosphatgabe schon erheblich geändert war. Es ist anzunehmen, daß die geringen Mengen von Carbonaten, welche die Assimilierbarkeit des tertiären Calciumphosphats bereits herabdrücken, auf das sekundäre Phosphat nur geringfügigen Einfluß ausüben. (J. Coll. Agric. Tokyo **1**. 203—6. 29/6. 1909.) MACH.

R. Inouye, *Über die Anwendung von Dicyandiamid als Stickstoffdünger.* Nach den mit Raps und Gerste angestellten Topfverss. wirkte Dicyandiamid in einer eine gewisse Grenze nicht überschreitenden Gabe eher wohltätig als schädigend auf die Pflanzen. Der höchste Ertrag wurde bei den Töpfen erzielt, bei denen auf 8 kg Boden neben 0,7 g N als Ammoniumsulfat 0,35 g N in Form von Dicyandiamid als Kopfdüngung gegeben wurde. Die mit 1 g N in Form von Dicyandiamid gedüngten Töpfe, auf denen die Pflanzen die stärksten Schädigungen zeigten, lieferten einen sehr geringen Ertrag, welcher die Erntemengen der nicht mit N gedüngten Töpfe nur wenig überragte. (J. Coll. Agric. Tokyo **1**. 193—96. 29/6. 1909.) MACH.

K. Asō, *Über die Düngung mit Dicyandiamid.* Nach den vom Vf. angestellten Verss. erwies sich das Dicyandiamid in Wasserkulturen bei einer Konzentration von 0,01% als *Stickstoffquelle.* In gewöhnlichem Boden wirkte es in einer Gabe von 5 g auf 10 kg Boden giftig, in niedrigeren Gaben als brauchbarer N-Dünger. In Sumpfboden kam die Giftwrkg. schwächer zum Ausdruck als in Ackerboden und trat nicht ein, wenn das Dicyandiamid 3 Wochen vor dem Auspflanzen in den Boden gebracht war; der Ertrag näherte sich alsdann dem durch äquivalente Mengen von $(NH_4)_2SO_4$ und Kalkstickstoff erzielten. Es ist daher wahrscheinlich, daß die Bakterien im Sumpfboden die Umwandlung in unschädliche Verbb. schneller vollbringen als in gewöhnlichem Ackerboden. Die Düngewrkg. des Dicyandiamids wurde gefördert, wenn gleichzeitig alkal. wirkende Düngemittel gegeben wurden. (J. Coll. Agric. Tokyo **1**. 211—22. 29/6. 1909.) MACH.

K. Asō, *Über den Einfluß des Verhältnisses von Kalk zu Magnesia auf den Ertrag in Sandkulturen.* Bei den vorliegenden Verss. (Versuchspflanzen: Hafer, Phasaeolus mungo, Sumpfreis und italienische Hirse) wurde Kalk und Magnesia den Pflanzen in den Verhältnissen 0,5 : 1, 1 : 1, 2 : 1 und 4 : 1 als fein gepulverte natürliche Carbonate geboten und die absol. Menge der beiden Basen in einer Parallelreihe verfünffacht. Auch hier wurde gefunden, daß bestimmte günstigste Verhältnisse für das Pflanzenwachstum existieren, und daß ein absol. Überschuß von CaO und MgO innerhalb gewisser Grenzen die Entw. der Pflanzen nicht hemmt. (J. Coll. Agric. Tokyo **1**. 175—80. 29/6. 1909.) MACH.

K. Asō, *Über den Einfluß des verschiedenen Verhältnisses von Kalk zu Magnesia auf das Wachstum des Reises II.* (Vgl. Bull. College of Agric. Tokyo **6**. 97; C. **1904**. II. 255.) Die ungünstige Wrkg. einer Abweichung des Verhältnisses von CaO : MgO = 1 : 1 im Boden trat ebenso zutage, wenn die Beidüngung nicht wie bei den früheren Vers. einen alkal., sondern einen sauern Charakter besitzt. Die Ergänzung des an den gewählten Verhältnissen fehlenden CaO oder MgO in Form der Sulfate wirkte erheblich nachteiliger, als die in Form der gefällten Carbonate, was wahrscheinlich der schwach sauren Rk. des Bodens zuzuschreiben ist. (J. Coll. Agric. Tokyo **1**. 171—73. 29/6. 1909.) MACH.

H. Yokoyama, *Ist künstliches Calciumcarbonat wirksamer als Kalksteinmehl?* Bei Haferkulturen in gereinigtem Quarzsand erwies sich das Carbonat nicht wesentlich wirksamer als fein gemahlener Kalkstein. Auch bei diesen Verss. sank der Ertrag, sobald die als Magnesit gegebene MgO-Menge die CaO-Gabe überstieg. (J. Coll. Agric. Tokyo **1**. 181—82. 29/6. 1909.) MACH.

J. N. Sirker, *Über den Kalkfaktor für Hafer.* Die Verss. des Vfs. in Quarzsandkulturen bestätigten den von anderen Autoren für Getreide in Bodenkulturen

erhaltenen Befund, daß das beste Verhältnis von CaO : MgO = 1 : 1 ist. (J. Coll. Agric. Tokyo **1**. 183—84. 29/6. 1909. Calcutta.) MACH.

T. Takeuchi, *Einige Verbesserungen bei Sandkulturen.* Um zu erreichen, daß der Gehalt der l. Salze nicht zu hoch ist, daß die unl. Bestandteile der Düngung in einer für die Wurzeln leicht zugänglichen Form vorhanden sind, und daß während der Vegetationsdauer die neutrale Rk. soweit als möglich erhalten bleibt, hat Vf. die Düngungsweise von HELLRIEGEL etwas abgeändert und verwendet auf 4 kg Quarzsand für Gramineen 0,3 g K_2HPO_4, 0,3 g KH_2PO_4, 0,3 g K_2SO_4, 1,2 g NH_4NO_3 (in 2 Anteilen zu geben), 0,3 g NaCl, 0,6 g $CaSO_4$, 0,8 g $Fe(OH)_3$, 6,7 g gepulverten Magnesit und 5,3 g gepulverten Kalkstein. Bei Kulturen mit Bergreis, Hafer, Gerste und Weizen wurden bei dieser Düngung wesentlich besseres Wachstum u. höhere Erträge erzielt als bei der von HELLRIEGEL benutzten Düngung. Sehr günstig wirkte die bei einer 3. Versuchsreihe angewendete Zugabe von 5% Kaolin, doch wird man bei Prüfung von Kaliumverbb. den Kaolinzusatz besser unterlassen. Für andere Pflanzen als Gramineen und Lein ist die Gabe an Kalksteinmehl zu verstärken. (J. Coll. Agric. Tokyo **1**. 197—202. 29/6. 1909.) MACH.

Analytische Chemie.

Ferdinand Schulz, *Ein Kunstgriff zur Verhütung des Übertitrierens.* In die zu titrierende Fl. wird ein beiderseits offenes, nicht zu enges (12—15 mm) Stückchen Glasrohr eingetaucht, worauf man unter Umschwenken des Bechergläses rasch bis zum Farbenumschlag titriert. Die Flüssigkeitssäule in dem Glasrohr bleibt dabei außer Rk. Nun rührt man mit dem Glasrohr einigemale um, wodurch die beiden Fll. sich mischen, und die Farbe wieder zurückumschlägt. Man titriert dann die restlichen 0,2—0,3 ccm vorsichtig zu. (Chem.-Ztg. **33**. 1187. 9/11. 1909.) ALEFELD.

Densch, *Ein Beitrag zur Stickstoffbestimmung in Bodenauszügen.* Aus Anlaß der Arbeit MITSCHERLICHS (Chem.-Ztg. **33**. 1058; C. **1909**. II. 1590) hat Vf. sein Verf. unter Berücksichtigung der wichtigsten Fehlerquellen nachgeprüft. Unter der Voraussetzung, daß der N in Form von organischen Verbb., von NH_3, Nitrit und Nitrat vorliegt, geschieht die Best. des Gesamt-N, indem die Lsg., die nicht salzsauer sein darf, zur Oxydation des Nitrits zunächst bei Zimmertemp., später bei 40—50° mit $KMnO_4$ und verd. H_2SO_4 (1 : 3) behandelt und dann zum Zwecke der Reduktion mit einem Gemische von Ferrum reductum und Zn-Pulver unter weiterem Zusatze verd. H_2SO_4 versetzt wird. Danach wird nach Zusatz eines Tropfens Hg und 20—30 ccm konz. H_2SO_4 eingedampft und aufgeschlossen. Aus den Verss. ist zu schließen, daß das Verf. sich sehr gut bewährt. Da die Best. des organischen + Ammoniak-N nach KJELDAHL auch sehr genau, auch bei Ggw. von Nitraten oder Nitriten, ist, wenn vor dem Eindampfen der Lsg. mit der konz. H_2SO_4 ein Zusatz von Ferrosulfat gegeben wird, so ergibt sich durch Berechnung aus dem Unterschiede zwischen Gesamt-N und organischem N eine zuverlässigere Best. des Nitrat-, bezw. Nitrit-N als sie durch direkte Best. mittels Reduktion erreicht wird. Weitere Bemerkungen betreffen den Genauigkeitsgrad des Verf. des Vfs. und des Verf. MITSCHERLICHS und der von diesem vorgenommenen Art der Fehlerberechnung. (Vgl. SCHENKE, S. 55.) (Chem.-Ztg. **33**. 1249—51. 30/11. 1909. Bromberg.) RÜHLE.

Ullmann, *Die Analyse der Rohphosphate, eine wichtige internationale Handelsfrage.* (Vortrag auf der 14. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbst-

ständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands, E. V., am 12. u. 13/9. 1909 in Darmstadt.) Nach eingehender Besprechung der früher (Chem. News **100**. 1; C. **1909**. II. 655) bereits ausführlich behandelten Gegenstandes wird hinzugefügt, daß der Erfolg der auf dem Kongresse in London geführten Verhandlungen darin liegt, daß die wichtigsten Laboratorien an dem Ausbau des vorgeschlagenen Verfs. mitarbeiten werden. Es konnte nicht bestritten werden, daß durch dieses Verf. die Ursachen für Analysendifferenzen wesentlich vermindert würden, andererseits mußte aber Vf. erkennen, daß noch gewisse Verbesserungen der Vorschriften, namentlich hinsichtlich der Sicherstellung einzelner Verrichtungen, notwendig seien. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 365—80. 15/10. 386—90. 30/10. 1909. Hamburg.) RÜHLE.

M. Widemann, *Ersatz der Platincapillare bei der Kohlenstoffbestimmung in Eisen usw. nach dem Chromschwefelsäureverfahren.* Vf. benutzt zur Verbrennung der bei dem Chromschwefelsäureverf. nach SARNSTRÖM (LEDEBOUR, „Leitfaden für für Eisenhüttenlaboratorien", 5. Aufl., S. 73) entstehenden KW-stoffe statt der Pt-Capillare ein Rohr aus Quarzglas von 30 cm Länge, 10 mm lichte Weite und 1 mm Wandstärke, das in der Mitte auf etwa 10 cm Länge dicht mit Pt-Schnitzeln beschickt ist. Die Enden des Rohrs werden mit durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, in denen kurze Glasröhrchen zwecks Verbindung mit anderen Apparatteilen stecken. Das Quarzrohr liegt auf einer Asbestrinne in einem kleinen Stativ u. wird durch einen HEINZschen Brenner auf eine Länge von 10 cm beheizt. Zur größeren Wärmekonzentration wird das Rohr an der zu erhitzenden Stelle mit einem Asbestdach bedeckt. Die Enden des Rohres bleiben kühl, so daß eine Zers. der Kautschukstopfen ausgeschlossen ist. Die Vorzüge des Quarzrohrs bestehen darin, daß es dauerhaft ist, großen Temperaturwechsel erträgt, geringe Wartung und Heizung beansprucht, einen schnellen und bequemen Gasdurchtritt gestattet und niemals einer Verstopfung ausgesetzt ist. Das Verbrennungsrohr hat sich in mehrmonatlicher Versuchszeit gut bewährt. (Chem.-Ztg. **33**. 1186. 9/11. 1909.) ALEFELD.

R. Kayser, *Über die quantitative Bestimmung des Stärkesirups.* (Vortrag auf der 14. ordentlichen Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker, E. V., am 12. u. 13/9. 1909 in Darmstadt.) Das Verf. von JUCKENACK und PASTERNACK (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **8**. 26; C. **1904**. II. 735) beruht auf den Annahmen, daß der Gehalt des Stärkesirups an Dextrin u. Glucose nur geringen Schwankungen unterworfen sei, daß kein anderer optisch-aktiver Bestandteil neben den beiden genannten vorhanden sei, und daß der natürliche Zucker der Früchte das Drehungsvermögen des Invertzuckers zeige. Da diese Voraussetzungen nicht zutreffen, so kann das genannte Verf. einwandfreie Ergebnisse nicht liefern, es sei denn, daß die zur Verwendung gekommene Sorte Stärkesirup gleichzeitig zur Unters. vorliegt. Doch wird auch dann, infolge der mangelhaften Kenntnisse über das Verhältnis der einzelnen Zuckerarten vieler Früchte zueinander und über diese Zuckerarten selbst oft kein sicheres Ergebnis zu erzielen sein. (Ztschr. f. öffentl. Ch. **15**. 390—93. 30/10. 1909. Nürnberg.) RÜHLE.

W. Mooser, *Beitrag zur Kenntnis der aromatischen Körper des Harns.* Die methodischen Unterss. des Vfs. ergaben, daß die Verwendung der H_2SO_4 die Genauigkeit des Verf. von KOSSLER u. PENNY bei der Best. der *Phenole* beeinträchtigt; auch vermögen Phenol und p-Kresol Calciumcarbonat unter B. von Phenolaten zu zersetzen. Auf Grund dieser Erfahrungen schlägt Vf. vor, zur *quantitativen Best. der Phenole im Harn* wie folgt zu verfahren. Eine abgewogene, schwach alkalisch gemachte Harnmenge (250—500 g) wird auf dem Wasserbade auf ca. $^1/_5$ eingedampft, in den Destillationskolben gespült und dieser mit dem Kühler verbunden. Durch

den Hahntrichter läßt man unter zeitweiligem Umschütteln nun so viel sirupöse Phosphorsäure langsam zufließen, daß deren Menge ca. 5 % des ursprünglichen Harnvolumens ausmacht. Unter guter Kühlung wird dann bis auf ca. 100 ccm abdestilliert u. die Destillation nach jeweiligem Nachfüllen von 50 ccm W. so lange wiederholt, bis die Prüfung einiger Tropfen des Destillats negativ verläuft. Die in einem geräumigen Kolben aufgefangenen Destillate werden nach Übersättigung mit kohlensaurem Kalk unter Einleiten eines reinen Kohlensäurestromes einer erneuten Destillation unterworfen, und diese, wie oben angegeben, wiederholt. Die übergehende Fl. wird am besten im SCHOTTschen Literkolben mit eingeschliffenem Stopfen aufgefangen und nach KOSSLER-PENNY titriert. Hierbei ist zu beachten, daß infolge der im Destillate enthaltenen CO_2 die Menge der zuzusetzenden NaOH entsprechend vermehrt werden muß. — Was den Gehalt von frischem *Kuhharn* an Phenolen anlangt, so enthält er bei Winterfütterung 0,063 g, bei Sommerfütterung 0,0377 g pro 100 g im Mittel. Auf die Tagesmenge (ca. 20 l) berechnet 12,6, bezw. 7,54 g Phenole. Freie Phenole wurden (wie auch im frischen Menschenharn) nie gefunden. In einigen Fällen hat der Gehalt an gebundenen Phenolen nach mehrwöchentlichem Aufbewahren eine Zunahme erfahren. — Der Gehalt von Menschenharn an Phenolen war in der Tagesmenge in g 0,0102—0,0534; die Hauptmenge ist p-Kresol. Bei einem Vegetarianer wurden hingegen große Mengen Phenol (0,0248—0,0309 g pro Tag) gefunden.

Zur Best. der *Benzoesäure* im Kuhharn wurde dieser mit nicht über 40° sd. PAe. im KATZschen Extraktionsapparat ausgezogen. Der Gehalt von vergorenem Kuhharn an Benzoesäure wurde so zu 8,93 g in kg gefunden; in einem vergorenen ohne Wasserverwendung im Stalle von 17 Kühen gewonnenen Mischharn zu 8,54 g im Liter. — Das mittels der PAe.-Extraktion aus der alkal. Kresollsg. gewonnene *Öl Städelers* wurde bei Kathodenlichtvakuum destilliert; das klare, schwach gelbe, stark lichtbrechende Destillat krystallisiert bei Abkühlung in fester CO_2 in Nadeln. Zus. 77,68—78,08 % C, 7,76—8,04 % N, 14,18 % O, die Substanz ist N-frei. Kp. 199,9° (korr.), Mol.-Gew. 126,9, resp. 131,7, $D.^{15}_{0}$ 1,0201, Brechungsexponent im Mittel 1,5289 (bei 24°); die äth. Lsg. ist inaktiv. Isomer mit den Kresolen, gibt MILLONsche Rk., von charakteristischem Gallegeruch, leicht flüchtig, unl. in W., ll. in PAe., Ä., Bzl., Aceton, Eg. — Unl. in Alkalien, beim Erhitzen Geruch nach Cymol. Rk. gegen Lackmus neutral; mit konz. H_2SO_4 rote Farbe. Über Oxydations-Reduktionsverss., wie auch über Halogenieren des Öls, vom Vf. *Urogon* genannt, vgl. Original. Nur die Kalibehandlung des Urogons gibt genau definierbare, faßbare Reaktionsprodd. einen Kohlenwasserstoff, das *Urogen*, dann ein Phenol, das *Urogol*. *Urogen*, $C_{21}H_{42}$, F. 59,9°, Kp. im Hochvakuum bei grünem Licht 140,0°, unter gewöhnlichem Druck (ungenauer) 309—310° Mol.-Gew. im Mittel 285,6. Seidenglänzende Nädelchen, anscheinend monoklin. System. Kaum l. in k., wl. in h. A., unl. in W. Sl. in Bzl., Ä., Toluol, Aceton, PAe., wl. in Eg. — Geruchlos von wachsartiger Konsistenz. Addiert Brom nicht. *Urogol*, Zus. annähernd C_7H_8O ist nach seinen Eigenschaften als ein Phenol anzusprechen. Kp. (im Mittel) 207,6° (korr.). Bromverb. gibt einen gelblichweißen, wahrscheinlich nicht krystallinischen Nd., der sich in NaOH mit weinroter Färbung löst. Färbung mit Eisenchlorid wie beim p-Kresol. In konz. H_2SO_4 mit roter Farbe gel. In W. milchige Trübung, die bei A.-Zusatz schwindet. 1 g Urogol in 100 ccm W. erfordert hierzu 140 ccm A. — Konz. HNO_3 gibt einen orangegelb gefärbten Körper, ll. in Ä., A., unl. in W. — Mol.-Gew. 113,3. Dreht die Polarisationsebene nicht. Brechungsexponent bei 26° beträgt 1,53054. Nach der Methode von KOSSLER u. PENNY läßt sich das Urogol unter Anwendung des Faktors für p-Kresol quantitativ ermitteln, jedoch besteht hier ein lästiges Nachbläuen der Stärkelsg. bei der Titration; das S-Prod. des Urogols ist tief grasgrün. Das Urogol muß als ein durch seine Eigenschaften

von den drei Kresolen verschiedener Körper betrachtet werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **63**. 155—200. 6/10. [13/11.] 1909. Bern. Schweizerische agrikulturchem. Anstalt Liebefeld.) RONA.

M. Löwy, *Eine Reaktion auf Champignons.* Wss. Auszug von Champignons gibt, mit konz. H_2SO_4 (66° Bé.) unterschichtet, an der Berührungsstelle der Fll. einen prachtvollen violetten Ring, der beim Erwärmen verschwindet. (Chem.-Ztg. **33**. 1251. 30/11. 1909. Melle i. H.) RÜHLE.

Technische Chemie.

Bernhard Osann, *Zur Frage der Gayleyschen Windtrocknung.* (Vgl. DREES, Stahl u. Eisen **29**. 1430; C. **1909**. II. 1902.) Vf. weist darauf hin, daß man in einer Änderung der Feuchtigkeitsverhältnisse ein Mittel hat, das Feuer eines Hochofens schneller zu regulieren, als durch eine Änderung der Beschickung. Es ist auf diese Weise auch möglich, „Erkrankungen" des Hochofens zu heilen (Einzelheiten s. im Original). (Stahl u. Eisen **29**. 1781—83. 10/11. 1909. Clausthal.) GROSCHUFF.

P. Rohland, *Die Entrostung des Eisens im Eisenbeton.* (Polemik gegen DÜNKELBERG (Stahl u. Eisen **29**. 1318; C. **1909**. II. 1020.) Vf. weist darauf hin, daß NH_3 in der Luft nur spurenweise vorkommt, die Entrostung auch in NH_3-freier Atmosphäre vor sich geht, ein Gemisch von NH_3 u. Luft oder O_2 bei gewöhnlicher Temp., auch bei Ggw. von Calciumhydroxyd, sich nicht ändert. Bringt man in eine Lsg. von saurem kohlensauren Ca verrostete Nägel, so läßt sich nach 24 Stdn., bei Ggw. von primärem Alkali- oder Calciumsulfat schon nach ca. 30 Min., Eisenion nachweisen. — Daran schließen sich weitere polemische Bemerkungen von **Dünkelberg** einerseits und **Rohland** andererseits. (Stahl u. Eisen **29**. 1783—84. 10/11. 1909. Wiesbaden, bezw. Stuttgart. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

E. J. Ljungberg, *Über die Herstellung von Roheisen und Stahl auf elektrischem Wege.* Vf. berichtet über auf den Werken von Domnarfvet ausgeführte Verss. zur Reduktion von Eisenerzen mittels Holzkohle im elektrischen Hochofen u. beschreibt die zuletzt gebrauchte Ofenmodifikation (Schachtofen mit drei Elektroden für Zuführung von dreiphasigem Wechselstrom), sowie Wirtschaftlichkeit u. Arbeitsverf. (Metallurgie **6**. 691—93. 8/11. 1909. Meeting of the Iron and Steel Institute.) GROSCHUFF.

B. Neumann, *Die Roheisenerzeugung im elektrischen Hochofen in Domnarfvet (Schweden).* Vf. schildert eingehend die auf dem Eisenwerk Domnarfvet der „Aktiebolaget Elektrometall" von GRÖMVALL, LINDBLAD u. STÅLHANE unter Mitwirkung von LJUNGBERG (vgl. auch vorst. Ref.) und YNGSTRÖM (vgl. „Bihang till Jern-Kontorets Annaler" **1909**. Heft 9. S. 739) ausgeführten Verss. zur *Reduktion von Eisenerzen im elektrischen Ofen* (Elektrodenofen) und bespricht Betriebsergebnisse und Wirtschaftlichkeit. (Stahl u. Eisen **29**. 1801—14. 17/11. 1909. Darmstadt.) GROSCHUFF.

G. Mars, *Magnetstahl und permanenter Magnetismus.* Die magnetische Unters. verschiedener Stahlsorten führt den Vf. zu folgenden Ergebnissen: Der Magnetstahl hat elektrotechnisch wie metallographisch die entgegengesetzten Eigenschaften wie das Dynamoblechmaterial. Das Maximum der Remanenz der Kohlenstoffstähle liegt entgegen der Ansicht von S. CURIE nicht bei 1,20%, sondern etwa bei 0,97% C, wahrscheinlich beim eutektischen Kohlenstoffgehalt. Die Abnahme der Remanenz bei untereutektischen Stählen erklärt sich durch ihre zu geringe

Härte, bei übereutektischen Kohlenstoffstählen durch ihren zu geringen Gehalt an freiem Eisen. Die kräftigere Wirkung der Spezialstahlmagnete gegenüber den Kohlenstoffstahlmagneten beruht auf dem Vorhandensein von mehr freiem Eisen im Spezialstahl als im Kohlenstoffstahl bei gleicher Härte. Die Beimengungen der Magnetstähle beeinflussen die Stärke des Magnetismus nicht direkt, sondern bei gleicher Härte der Stähle nur durch mehr oder weniger starkes Verdrängen des magnetisch allein wirksamen Eisens. Für hohe Remanenz der Dauermagnete ist es erforderlich, daß der Stahl glashart, sehr feinkörnig ist u. möglichst viel freies Eisen enthält. Bei gleicher Härte des Stahls ist der Betrag an permanentem Magnetismus eines Stahls um so größer, je mehr freies Fe er enthält. Der Magnetstahl mit ca. 0,6% C und ca. 5% Wo zeigt höchste Remanenz nur bei normaler Härtung aus 930—950°.

Die Löslichkeit des Wolframmagnetstahls in SS. (1%ig. H_2SO_4) zeigt bei verschiedenen Wärmebehandlungen sehr deutliche Unterschiede, welche zur rückschließenden *Beurteilung der Vorbehandlung von Magnetstahl* Verwendung finden können. (Stahl u. Eisen **29**. 1673—78. 27/10. 1769—81. 10/11. 1909. Kapfenberg. Gebr. BÖHLERsche Stahlwerke.) GROSCHUFF.

Josef Pardeller, *Metallresinate oder harzsaure Metalloxyde.* Diese Produkte finden mehr und mehr Anwendung als Trockenstoffe bei der Lack- und Firnisfabrikation. Als die besten Sikkative gelten die *Resinate* des *Bleis*, *Calciums*, *Mangans* u. *Zinks*. Diese dienen auch noch zur Herst. von Sprengmitteln, während das Calciumresinat eine Zukunft als Desinfektionsmittel haben dürfte. Von den zwei Methoden zur Herst. der Metallresinate liefert die eine — Lsg. der entsprechenden Metalloxyde in geschm. Harz — billige und für manche Zwecke ganz brauchbare Prodd.; weit reinere, feine und ungemeine leichte Fabrikate gibt dagegen die zweite Methode — Fällung der Resinate aus reiner Harzalkaliseife mittels wasserlöslicher Metallsalze. Vf. beschreibt eingehend diese beiden Fabrikationsmethoden, wobei er hervorhebt, daß bei dem zweiten Verf. die Hauptsache die Herst. einer einwandfreien, möglichst reinen Harzalkaliseife ist. Besonders ausführlich wird die Darst. von Calciumresinat, Bleiresinat, Manganresinat u. Zinkresinat beschrieben, kürzer die der seltener gehandelten Resinate von Ba, Cd, Cr, Co, Fe, Cu, Mg, Ni, Ag, Al, U u. Bi. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1256. 20/10. 1285—86. 27/10. 1337 bis 1338. 3/11. 1361—62. 10/11. u. 1389—90. 17/11. 1909.) ROTH-Cöthen.

W. P. Bradley und **C. F. Hale**, *Die Beziehung zwischen der Temperatur von Petroleum und dem Explosionsdruck von Mischungen seines Dampfes mit Luft.* Eine mit Petroleum zum Teil gefüllte u. mit einem Druckmanometer verbundene Flasche wurde in einem Wasserbade auf eine bestimmte Temp. gebracht. Dann wurde eine bestimmte Luftmenge eingelassen u. das Gemenge von Luft u. Dampf zu Explosion gebracht. Der hierbei maximal entstehende Druck wurde am Manometer abgelesen. Es ergab sich, daß derselbe für eine bestimmte Temp. ein Maximum erreicht, nämlich offenbar dann, wenn Dampf und Sauerstoff einander äquivalent sind. Die Temp. dieses Maximaldruckes ist von der Art des verwendeten Petroleums unabhängig. Ferner ergab sich, daß die nach den üblichen Methoden bestimmte Entflammungstemp. hoch genug ist, um recht erhebliche Explosionsdrucke zu liefern. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 345—51. Juni 1909. [17/3.] Wesleyan Univ. Middletown. Conn.) SACKUR.

W. von Oechelhaeuser, *Ein Blick auf die Entwicklung der Gastechnik* unter alleiniger Berücksichtigung des Steinkohlengases. (Journ. f. Gasbeleuchtung **52**.

981—85. 6/11. [29/9.*] 1909. Dessau. Vortrag bei d. Jahresversammlung d. deutschen Museums in München.) LEIMBACH.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 216638 vom 20/9. 1908. [30/11. 1909].

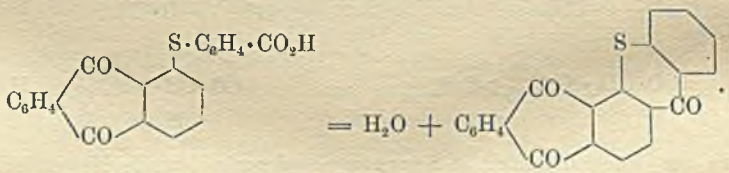
Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Erzeugung echter grüner Färbungen auf Baumwolle.* In den Farbstoffen, welche durch Einw. von 1 Mol. tetrazotierten Benzidins, Tolidins oder Dianisidins auf 2 Mol. *Aminonaphtholdisulfosäure-1,8,4,6* in saurer Lsg. erhalten werden, ist die Azogruppe beiderseits in Orthostellung zur Aminogruppe der Aminonaphtholdisulfosäure getreten. Diese Farbstoffe färben Baumwolle in violetten Tönen an, die wegen ihrer großen Empfindlichkeit gegen jede Art von Reagenzien färberisch vollkommen wertlos sind. Werden diese Färbungen aber mit geeigneten Diazokörpern auf der Faser behandelt, so können infolge der angedeuteten Konstitution 2 Mol. der betreffenden Diazoverb. in das Farbstoffmolekül eintreten, und es entstehen grüne Färbungen von hervorragend guter Wasch-, Säure- und Lichtechtheit.

Kl. 12i. Nr. 216518 vom 27/10. 1907. [26/11. 1909].

Fr. Häusser, Nürnberg, *Verfahren zur Darstellung von Stickoxyd aus einem komprimierten Stickstoff-Sauerstoffgemisch mittels explosionsartiger Verbrennungen.* Es wird das komprimierte explosible Gemisch von *Stickstoff*, *Sauerstoff* und einem beliebigen dampf- oder gasförmigen Brennstoff nicht im Kompressor selbst, wie bekannt, sondern in einer unmittelbar an diesen sich anschließenden Bombe zur Explosion gebracht, und zwar wird der Kompressor derart gesteuert, daß er mit der Förderung explosiblen Gemisches in die Bombe während der Explosion in dieser aussetzt; er kann dann mit jeder beliebigen Umdrehzahl unabhängig vom Explosionsvorgang in der Bombe betrieben werden. Um einen Leergang des Kompressors zu vermeiden, kann dieser zunächst in einen Windkessel fördern. Ferner kann der Kompressor nach der Explosion Luft durch die Bombe fördern, zwecks Ausspülung der Abgase, um durch Erzeugung eines reinen Gemisches die Explosionstemperatur zu erhöhen.

Kl. 12o. Nr. 216480 vom 7/12. 1908. [29/11. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Körpern der Anthrachinonreihe.* Es wurde gefunden, daß die durch Kondensation von *Thiosalicylsäure* oder ihren Derivaten mit halogensubstituierten Anthrachinonen erhältlichen schwefelhaltigen Körper der Anthracenreihe durch Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln, wie z. B. Chlorzink, Oleum etc., unter Ringschluß in neue Anthrachinonderivate übergehen, die zur Herst. von Farbstoffen der Anthrachinonreihe Verwendung finden sollen. Bei Benutzung des aus *α-Chloranthrachinon* und *Thiosalicylsäure* erhältlichen Körpers verläuft das Verf. wahrscheinlich nach folgender Gleichung:



Das entstehende Prod. stellt ein braunes Pulver dar, das in Alkalien, verd. SS. und in organischen Lösungsmitteln unl. ist. Lsg. in konz. Schwefelsäure gelbrot.

Kl. 12o. Nr. 216725 vom 20/9. 1907. [30/11. 1909].

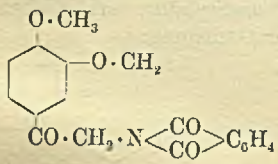
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von Arylsulfoxyessigcarbonsäuren.* Es wurde gefunden, daß die *Phenylthioglycol-o-carbonsäure*, ihre Homologe und Derivate durch Oxydation mit unterchlorigsauren Salzen leicht 1 Atom Sauerstoff aufnehmen und in neue, technisch wertvolle SS., nämlich *Arylsulfoxyessigcarbonsäuren* der Formel $R<\begin{smallmatrix}SO\cdot CH_2\cdot CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix}$ übergehen, während bei der bekannten Einw. von Permanganat auf Arylthioglykolsäuren die entsprechenden Arylsulfoessigsäuren, bezw. deren Gemisch mit dem Ausgangsmaterial erhalten wurden (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19.** 3139; C. **1907.** I. 1791). Die aus *Phenylthioglykol-o-carbonsäure* dargestellte *Phenylsulfoxyessigcarbonsäure*, $C_6H_4<\begin{smallmatrix}SO\cdot CH_2\cdot CO_2H\\CO_2H\end{smallmatrix}$, bildet weiße Krystalle, die bei 177° unter Gasentw. schm. Die Prodd. sollen zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden.

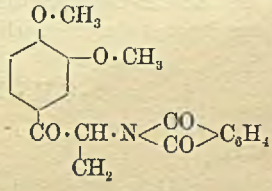
Kl. 12p. Nr. 216639 vom 13/6. 1908. [30/11. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Herstellung von β-Naphthindoxyl.* Das Verf. besteht darin, daß man Körper vom Typus β-$C_{10}H_7\cdot NH\cdot CH_2\cdot COOR$, worin R Wasserstoff, Metall oder ein Alkyl oder Aryl bedeutet, mit sauren Kondensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid und Phosphorsäureanhydrid, behandelt. Das aus *β-Naphthylglycinäthylester* dargestellte *β-Naphthindoxyl* bildet in frisch gefälltem Zustande ein olivgelbes Pulver, welches sich an der Luft schnell grün färbt. Es ist sll. in A., Ä., Bzl., Aceton und kann aus diesen Lösungsmitteln in kleinen, gelbgrünen Nadeln krystallisiert erhalten werden, welche etwa bei 80—85° schmelzen. In verd. Natronlauge löst sich das β-Naphthindoxyl sehr leicht und liefert beim Durchblasen von Luft in bekannter Weise *β-Naphthindigo.*

Kl. 12q. Nr. 216640 vom 9/4. 1908. [25/11. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Aminoacidylbrenzcatechinen.* Es wurde gefunden, daß die durch die Einw. von Phthalimidofettsäurechloriden auf Brenzcatechinäther in Ggw. von Aluminiumchlorid erhältlichen Phthalimidoacidylbrenzcatechinäther beim Behandeln mit SS. in glatter Weise und mit guter Ausbeute in Aminoacidylbrenzcatechine übergehen, die die wichtigen blutdrucksteigernden Eigenschaften der Nebennierensubstanz aufweisen. — *Phthalimidoacetoveratrol* (I.) (erhältlich durch Einw. von Phthalylglycylchlorid auf Veratrol in Ggw. von Aluminiumchlorid, F. 202°) gibt beim Erhitzen mit Eg. und konz. Salzsäure auf 150° unter Abspaltung von Chlormethyl *Aminoacetobrenzcatechin*, dessen Chlorhydrat fast farblose Blättchen, F. 260°, bildet. — *α-Phthalimidopropionylveratrol* (II.) liefert beim Erhitzen mit Eg. u. konz.

I.


II.


Salzsäure am Rückflußkühler *α-Aminopropionylveratrol*, weiße Krystalle, F. 220°.

Beim Erhitzen mit 20 %ig. Salzsäure auf 150—170° entsteht hieraus *4-α-Aminopropionylbrenzcatechin*, gelbes Pulver, F. 212°, Chlorhydrat schwach rosa gefärbte Blättchen, F. 236° (unter Aufschäumen), Eisenchlorid färbt die wss. Lsg. smaragdgrün. — *4-β-Aminopropionylbrenzcatechin* bildet ein graubraunes krystallinisches Pulver, das sich beim Erhitzen, ohne zu schm., zers. Die Lsgg. seiner Salze zeigen ebenfalls die charakteristische grüne Eisenchloridrk. Das salzsaure Salz bildet Blättchen, die bei 240° schmelzen.

Kl. 21h. Nr. 216720 vom 28/2. 1907. [30/11. 1909].

F. M. Chaplet, Laval, und **La Néo-Métallurgie**, Paris, *Elektrischer Ofen.* Die gekühlte Elektrode ragt seitlich und von oben her in einen seiner ganzen Höhe nach unter dem Stichloch liegenden Kanal.

Kl. **22a.** Nr. **216642** vom 19/9. 1908. [26/11. 1909.]
(Zus.-Pat. zu Nr. 214496 vom 30/5. 1908; C. **1909.** II. 1513.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von sauren Wollfarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß man zu Farbstoffen gelangt, welche sich durch dieselben wertvollen Färbeeigenschaften auszeichnen, jedoch noch klarere u. lebhaftere Nuancen als die in dem Hauptpat. beschriebenen Prodd. liefern, wenn man zur Herst. von *Disazofarbstoffen* aus *peri-Aminonaphtholsulfosäuren* statt der in dem Verf. des Hauptpat. benützten *Aminophenyläther* oder ihren Homologen die ein- oder mehrfach halogensubstituierten Derivate dieser Körper verwendet. Diese halogenhaltigen Aminophenyläther können z. B. durch Einw. von o-Nitrochlorbenzol oder p-Nitrochlorbenzol auf Halogenphenole oder Halogenkresole oder von 2-Nitro-1·4-dichlorbenzol, 4-Nitro-1·2-dichlorbenzol etc.. oder anderen halogensubstituierten ähnlichen Verbb. oder ihren Derivaten oder Homologen auf Phenole, Kresole, Halogenphenole, Halogenkresole in analoger Weise, wie dies (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29.** 1446) beschrieben ist, und darauffolgende Reduktion der entstandenen Nitrokörper gewonnen werden. — *o - Amino - p - chlorphenyläther*, $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_3(NH_2)^2(Cl)^4$, farblose Prismen (aus verd. A.); F. 45°; ll. in A., Ä., Bzl. und Lg.; l. in 20 Tln. h. Salzsäure, die aus 1 Vol. konz. Salzsäure und 4 Vol. W. besteht.

Mehr konz. Salzsäure fällt das salzsaure Salz, mehr W. veranlaßt Dissoziation. Konz. Schwefelsäure löst die Base unter B. einer in W. wl. Sulfosäure. Die Base färbt sich an der Luft schwach rötlich. *o-Amino-p-chlorphenyl-m-tolyläther*, $(CH_3)^3 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(NH_2)^1(Cl)^4$, F. 43,5°; Kp.$_{17}$ 210°. Gibt mit konz. Schwefelsäure in der Wärme nach dem Eingießen in W. eine durch Kochsalz aussalzbare, sehr starke Sulfosäure, die in reinem, k. W. wl., in h. W. zll. ist; ihr Natriumsalz wird durch Salzsäure nicht zers. *o-Amino-p-chlorphenyl-p-tolyläther*, $(CH_3)^4C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_3(NH_2)^2(Cl)^4$, farblose Nädelchen (aus verd. A.), F. 55,5°; in A., Ä. und Bzl. ll. Bildet mit überschüssiger Salzsäure ein wl., salzsaures Salz, das mit W. dissoziiert. Monohydratische Schwefelsäure gibt bei 40—50° eine Sulfosäure, die in h. W. ll., in k. wl. und mit Kochsalz aussalzbar ist. — *o-Amino-o$_1$-chlorphenyläther*, $(NH_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4(Cl)^2$, schwach gelb gefärbtes Öl; Kp.$_{23}$ 197°. In geringem Überschuß von Salzsäure ll.; beim Zusatz von konz. Salzsäure krystallisiert das Chlorhydrat; das im Vakuum getrocknete Salz dissoziiert beim Übergießen mit W. Die Base gibt mit monohydratischer Schwefelsäure 90—100° eine in W. l. Sulfosäure. — *o-Amino-p$_1$-chlorphenyläther*, $(NH_2)^2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4(Cl)^4$, schwach gelblich gefärbtes Öl. Kp.$_{20}$ 208°; mit monohydratischer Schwefelsäure entsteht bei 90—100° eine in W. wl. Sulfosäure. — *o-Amino-p-chlorphenyl-o$_1$-chlorphenyläther*, $(Cl)^4(NH_2)^2 \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4(Cl)^2$, dickflüssiges Öl, Kp.$_{20}$ 219°. In viel überschüssiger h. verd. Salzsäure l.; beim Versetzen mit konz. Salzsäure scheidet sich das Chlorhydrat ab, das mit W. leicht

dissoziiert. Beim längeren Erwärmen mit Monohydrat auf 100° entsteht eine in W. lösliche Sulfosäure. — *o-Amino-p-chlorphenyl-p₁-chlorphenyläther*, $(Cl)^4(NH_2)^1 \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4(Cl)^4$, farblose Nädelchen (aus verd. A.), F. 65°. In A., Ä., Lg. u. Bzl. ll. Das wl. Chlorhydrat ist nur in Ggw. überschüssiger Salzsäure beständig und dissoziiert sehr leicht mit W.; es krystallisiert aus stark salzsaurer h. Lsg. beim Erkalten in langen, farblosen Nadeln. Die Base wird von monohydratischer Schwefelsäure bei 100° zwar gelöst, aber nicht verändert. Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt verwandelt sie bei 100° in einen in h. W. verd. Ammoniak und verd. Natronlauge unl., bedeutend höher schm. Körper. — *p-Amino-o₁-chlorphenyläther*, $(NH_2)^4 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot (Cl)^1$, derbe Krystalle (aus h. A.), F. 82,5°. Färbt sich an der Luft schwach gelblich. In Ä., Bzl., h. A. u. Lg. ll. Beim Lösen in Schwefelsäure (66° Bé.) entsteht eine in W. wl. Sulfosäure. *p-Amino-p₁-chlorphenyläther*, $(NH_2)^4C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_4(Cl)^4$, Prismen (aus h. A.), färbte sich an der Luft schwach gelblich; F. 100°. Beim Lösen in konz. Schwefelsäure entsteht eine in W. wl. Sulfosäure. — *p-Amino-o-chlorphenyl-p₁-chlorphenyläther*, $(NH_2)^4(Cl)^2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_4(Cl)^4$, Nädelchen (aus h. Lg.); färbt sich an der Luft schwach bräunlich. F. 74°. In A., Ä. und Bzl. ll. Das Chlorhydrat dissoziiert mit W. Gibt mit monohydratischer Schwefelsäure bei 100° eine in W. wl. Sulfosäure. Mit Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt entsteht unter denselben Bedingungen ein in h. W., verdünntem Ammoniak und in verd. Natronlauge unl. Körper, der sich diazotieren läßt, von der ursprünglichen Base aber verschieden ist.

Kl. 22b. Nr. 216686 vom 18/11. 1908. [29/11. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216305 vom 22/10. 1908; vgl. C. **1909**. II. 2107.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung chromierbarer Säurefarbstoffe der Diphenylnaphthylmethanreihe.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß *1-Oxy-2-naphthaldehydsulfosäuren*, welche die reaktionsfähige Aldehydgruppe in 2-Stellung enthalten, befähigt sind, durch Kondensation mit Salicylsäure oder o-Kresotinsäure wertvolle nachchromierbare Säurefarbstoffe zu liefern, und daß diese Rk. auch mit *p-Oxynaphthaldehydsulfosäuren*, *o-* und *p-Oxynaphthaldehydcarbonsäuren* oder *o-* und *p-Oxynaphthaldehydsulfocarbonsäuren* überhaupt ausführbar ist. Man erhält so Farbstoffe, die Wolle in saurem Bade anfärben und durch Nachchromieren wertvolle echte Nuancen liefern.

Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von *2-Oxy-1-naphthaldehyd-3-carbonsäure*, *4-Oxy-1-naphthaldehyd-3-sulfosäure*, *1-Oxy-2-naphthaldehyd-3-sulfosäure*, *1-Oxy-2-naphthaldehyd-4-sulfosäure*, *1-Oxy-2-naphthaldehyd-5-sulfosäure*, *2-Oxy-1-naphthaldehyd-7-sulfosäure*, *1-Oxy-2-naphthaldehyd-3,8-disulfosäure*, *1-Oxy-2-naphthaldehyd-4,8-disulfosäure*, *2-Oxy-1-naphthaldehyd-3-carbonsäure-6-sulfosäure* und von *2-Oxy-1-naphthaldehyd-3-carbonsäure-8-sulfosäure.*

Kl. 23b. Nr. 216699 vom 11/11. 1906. [29/11. 1909].

Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer kältebeständigen Mischung von Spiritus mit Kohlenwasserstoffen für Explosionsmotoren.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß zu *Spiritus* von mehr als 90 Vol.-% Alkoholstärke *Benzol* und *Benzin* zugesetzt werden, und zwar in solcher Menge, daß in 100 Raumteilen der Mischung mindestens 40 Raumteile Benzin-Benzol enthalten sind. Eine Mischung von 50 Raumteilen 95%ig. Spiritus, 25 Raumteilen Benzol und 25 Raumteilen Benzin bleibt auch bei Tempp. unter —16° noch völlig klar und fl.

Schluß der Redaktion: den 27. Dezember 1909.