Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 3. 19. Januar.

Apparate.

A. Prager, *Extraktionsapparat.* Der App., dessen Einrichtung und Wirksamkeit ohne weiteres aus Fig. 3 ersichtlich ist, wird zunächst in zwei Größen, mit je 10 u. 15 cm langem, zylindrischem Rohre, von Louis Müller Nachf., Leipzig, geliefert (Gebrauchsmusterrolle Nr. 386 687). Das innere Rohr, das außer seinen beiden Öffnungen oben und unten noch seitlich unten eine kleine Öffnung zur Ermöglichung des stetigen Kreislaufs der Dämpfe des Extraktionsmittels, bezw. dieses selbst trägt, sitzt lose im zylindrischen Rohre und kann somit zugleich zur Entfernung der Hülse dienen. Ist bei gröberen Stoffen die Verwendung einer Hülse überflüssig, so kann die untere Öffnung des zylindrischen Rohres durch Watte oder Filz verschlossen werden. Der App. arbeitet einfach, billig und sehr schnell; an Extraktionsflüssigkeit werden 10—15 ccm verbraucht. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 15. 396. 30/10. [9/9.] 1909. Leipzig. Öffentl. chem. Lab. Dr. A. Prager.)

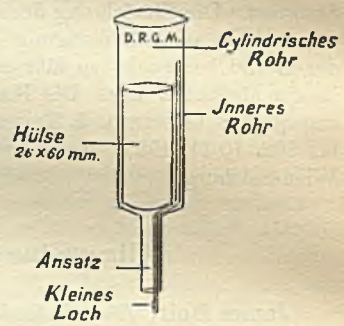


Fig. 3.

Rühle.

Prevost Hubbard, *Eine brauchbare Pyknometerform zur Bestimmung des spezifischen Gewichts halbfester Bitumen.* Das Pyknometer zur Best. der D. viscoser Fll. besteht aus einem zylindrischen Gläschen, in das ein Stopfen mit einer 1,6 mm weiten Bohrung eingeschliffen ist. Der untere Teil des Stopfens ist konkav, damit Luftblasen durch die Bohrung entweichen können. Halbfeste Massen werden folgendermaßen bestimmt. Das Pyknometer wird leer (a) und mit W. gefüllt (b) bei 25° gewogen. Dann wird es vorsichtig mit der heißgeschmolzenen M. etwa zur Hälfte gefüllt, im Vakuum von Luftblasen befreit und nach dem Erkalten wieder bei 25° gewogen (c) und schließlich ganz mit W. von 25° aufgefüllt und nochmals gewogen (d). Dann ist $D.^{25}_{25} = c - \frac{a}{b-a} - (d-c)$. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 475—76. Juli 1909. U. S. Department of Agriculture. Office of Public Roads.) Posner.

Chester F. Fisher, *Ein elektrisch geheizter Brutschrank.* Der im Original abgebildete Brutschrank ist dreiwandig und mit Isolierungsmaterial bekleidet; er wird durch 2 oder mehr gewöhnliche Glühlampen geheizt. Der Strom wird durch einen Quecksilberthermoregulator automatisch ein- und ausgeschaltet. Der Schrank ist durch eine äußere, gut isolierte und eine innere, gläserne Tür zugänglich. Der Schrank wird von der Scientific Materials Company in Pittsburg fabriziert und ist patentiert. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 480—81. Juli 1909.) Posner.

Stefan Meyer und **Heinrich Mache**, *Eine Verbesserung am Engler-Sievekingschen Apparat zur Bestimmung des Emanationsgehaltes von Quellwassern.* Bei dem alten Tontanoskop können beim Einsetzen der mit dem Elektrometer verbundenen Elektrode unkontrollierbare Emanationsverluste eintreten. Die Vff. haben diese Fehlerquelle vermieden. Ihr Blechgefäß (ca. 15 l fassender Zinkzylinder) trägt oben und unten einen Hahn, unten einen weiten Tubus und einen Wasserstandszeiger, und oben ein Ansatzstück, auf das ein im Boden des Elektroskopes befindliches Rohransatzstück fest aufpaßt. Das Ansatzstück des Zinkgefäßes enthält einen konischen Schliff (\ /), in den ein Messingstift, der auf etwa $^2/_3$ seiner Länge einen entsprechenden Konus (\ /) trägt, paßt. Auf dem kürzeren, aus dem Gefäß herausragenden Ende trägt der Stab einen kleineren Konus (/ \), mit dem der Stab nach dem Herausziehen dicht in eine entsprechende Erweiterung des Endes des Blättchenträgers paßt. Ein im obersten Teil des Stiftes befindlicher federnder Schlitz hält dabei den aus dem Konus des Zinkzylinders herausgezogenen Stab fest. Die Einrichtung des Elektroskopes ist bis auf den durchbohrten Blättchenträger und seine Befestigung die übliche. Entsteht beim Schütteln des W. mit der Luft Überdruck, so läßt man das überschüssige W. durch den unteren Hahn in ein Meßgefäß aus. Die Kapazität der Meßanordnung beträgt ca. 12 cm. Bezugsquelle: GÜNTHER & TEGETMEYER, Braunschweig. (Physikal. Ztschr. **10**. 860 bis 862. 10/11. 1909; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 519—22. 30/10. [23/9.*] 1909. Wien-Salzburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

James Moir, *Eine Methode zur Berechnung der Atomgewichte.* Um die experimentell bestimmten *Atomgewichte* in einfacher Weise zu *berechnen*, muß man die folgenden drei Annahmen machen: Jede Valenz, auf jeden Fall aber alle Fundamentalvalenzen der Elemente, wird durch die Anwesenheit eines Subelementes vom At.-Gew. $\mu = {}^1/_{112}$ (= 8 oder 9 Elektronen; bei Annahme des Elektrons zu 0,00060 wären es 15 Elektronen) verursacht, so daß ein einwertiges Element 1 μ, ein zweiwertiges 2 μ etc. enthält. Dann soll die Hauptmasse der Elemente durch Polymerisation einer Einheit entstehen, die man aus dem Wasserstoffatom durch Abspaltung von μ erhält; bezeichnet man diese Einheit mit H′, dann ist; $H = H' + \mu$; $Li = 7H' + \mu$; $C = 12H' + 4\mu$ [hier berechnet sich der von SCOTT (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1200; C. **1909**. II. 794) gefundene Wert für C]; $O = 16H' + 2\mu$; $Ne = 20H'$; $Na = 23H' + \mu$; $Ag = 108H' + \mu$; $Cs = 133H' + \mu$. Schließlich sind die Elemente, die in dieses System nicht hineinpassen, wahrscheinlich keine direkten Polymeren von H′; für diese muß ein zweites Subelement vom Gewicht H′/10 angenommen werden; hiermit findet man: $Be = 9{,}1H' + 2\mu$; $Mg = 24{,}3H' + 2\mu$; $Si = 28{,}3H' + 4\mu$; $Cr = 52{,}1H' + 6\mu$; $Cl = 35{,}5H' + \mu$; $Ba = 137{,}5H' + 2\mu$ etc. Bei allen Elementen ergibt sich eine gute Übereinstimmung der berechneten und der experimentell gefundenen Werte. EGERTONS System (Journ. Chem. Soc. London **95**. 238; C. **1909**. I. 1374) wird kritisiert. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1752—55. November 1909. Johannesburg. Mines Departement.) FRANZ.

Louis Dubreuil, *Die wahren Atomgewichtswerte.* (III.) *Die Bestimmungen von Stas.* (Forts. von Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 852; C. **1909**. II. 1612.) Vf. kritisiert die von STAS ausgeführten Synthesen und Analysen des *Silberjodats, -bromats* u. *-chlorats.* Die Analysen des Silberjodats waren teils vollständige, teils solche durch Differenz, diejenigen des Silberbromats und -chlorats nur solche der

letzteren Art. Aus den STASschen Werten berechnet Vf. folgende scheinbare At.-Geww. Aus den Analysen des Siberjodats: Ag = 107,9990, 107,9991, J = 126,9790, 126,9991, O = 16,0149, 16,0128, aus den Analysen des Silberbromats: Ag = 107,9995, Br = 79,9995, O = 16,0061, aus den Analysen des Silberchlorats: Ag = 107,9996, Cl = 35,4996, O = 16,0036. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1049—58. 20/11. 1909.) DÜSTERBEHN.

R. Abegg, *Zur Systematik der Oxyde, Sauerstoffsäuren und ihrer Salze.* Nach dem Verhalten der Salze der Sauerstoffsäuren, wie z. B. des K_2SO_4, bei der Elektrolyse, der Sulfate, Nitrate etc. beim Erhitzen kann man sich darüber klar werden, daß die Auffassung dieser Salze als Doppeloxyde nach BERZELIUS berechtigt und einwandfrei, wenn auch natürlich nicht notwendig u. einzig möglich ist. Jedenfalls soll im folgenden versucht werden, auf dieser Anschauung an der Hand der Tatsachen eine Systematik der Oxydationsverbb. aufzubauen.

Bei der Betrachtung der einfachen *Oxyde* fällt ihre Fähigkeit auf, sich mit W. zu verbinden. Das Oxyd eines Elements kann höchstens so viel H_2O-Molekeln binden, als das Oxyd O-Atome besitzt, oder mit anderen Worten: das Grenzhydroxyd enthält so viel OH, wie die Valenz des Elementes in dem betr. Oxyd beträgt. Dieser Grenztypus wird von den basischen Hydroxyden in der Regel erreicht, bei den sauren Hydroxyden ist der Grenztypus geradezu eine Seltenheit, besonders dann, wenn das Element seine höchste Valenz betätigt; offenbar ist die Haftung mehrerer OH-Gruppen an ein und demselben Atom schwierig. Im Zusammenhang damit steht jedenfalls die Elektropolarität, was daraus hervorgeht, daß die Haftung mehrerer OH-Gruppen erleichtert wird, wenn in der Nähe des bindenden C-Atoms sich stark negative Elemente befinden: $CH_3 \cdot CH(OH)_2$ existiert nicht, wohl aber $CCl_3 \cdot CH(OH)_2$.

Der Typus der basischen *Hydroxyde* nach ihrem Verhalten bei der Ionisation ist dargestellt durch Bild I., der sauren durch Bild II.

$$\text{I.}\quad \overset{\oplus}{M} \text{ -- } \overset{\ominus}{O} - H \qquad\qquad \text{II.}\quad \overset{\ominus}{M} - O \text{ -- } H$$

Dementsprechend beobachtet man auch, daß nur die stark positiven Elemente wassergesättigte stabile *Oxydhydrate* bilden, und sie, je schwächer positiv sie sind, um so leichter anhydrisieren. Von den säurebildenden Hydraten gilt anscheinend Analoges. Vergleicht man in bezug auf Anhydrisierbarkeit die verschiedenen Oxydstufen ein- u. desselben Elements, so bildet bei den säurebildenden Oxyden offenbar die höchste, also O-reichste Stufe das stabilste Hydrat. Bei den basischen Oxyden aber liegen die Verhältnisse anscheinend umgekehrt. Eine allgemeine Regel scheint zu lauten: die Hydratisierung eines Oxyds ist um so stabiler, je stärker das Hydrat entweder als S. oder als Base ionisiert ist.

Die Hydratisierung ist nichts anderes als ein Spezialfall der Verb. zweier Oxyde miteinander, der B. von Salzen; die Hydrate sind Salze des W. Die *Salze* lassen sich also ähnlich wie die Hydrate betrachten. Verbb. aus gleichen Oxydkomponenten kann man „*Isopolyoxyde*", die anderen „*Heteropolyoxyde*" nennen. Die Isopolyoxyde scheinen besonders bei solchen Elementen aufzutreten, die amphotere, also keine ausgeprägt einseitige, vor allem keine positive Polarität besitzen. Die treibende Kraft, welche die Oxyde zu gegenseitiger Bindung, Salz- und Hydratbildung veranlaßt, läßt sich darin finden, daß jede Molekel um so stabiler ist, je stärker und je natürlicher sie sich in zwei Teilen entgegengesetzt elektrischer Art polar differenzieren kann. Die Polyoxydbildung muß um so gesättigtere Typen geben, je stärker die in Betracht kommenden Ionisationstendenzen sind. Ein deutlicher Einfluß der Polaritätsunterschiede zeigt sich auch in dem

Sinne, daß hohe Wertigkeiten ebenso wie hohe Grenztypen infolge der beschränkten elektrostatischen Kapazität der Elemente u. Ionen schwer oder gar nicht erreicht werden. Die Frage nach dem Grund der größeren Haltbarkeit der sauerstoffkomplexen Ionen gegenüber anderen Komplexen, wie denen des F, Cl, Br, J, wird damit beantwortet, daß das O-Atom lediglich mit seinen Normalvalenzen in Wrkg. tritt, während z. B. das Cl-Atom noch positive Kontravalenzen betätigen muß; gegenüber anderen mehrwertigen Elementen aber, wie S, Se, N, P, ist es im Vorteil, weil es stärker negativ elektroaffin ist als diese.

Schließlich wird noch die Frage nach den Typen der Sauerstoffkomplexe oder der Heteropolyoxyde erörtert. Es zeigte sich, daß beim Zusammentreten der Oxyde von polar sehr verschiedenen Elementen im allgemeinen nur sehr wenige verschiedene Typen entstehen, daß aber um so mannigfachere Typen auftreten, je näher sich die Elemente in ihrer Polarität rücken. Nur als wahrscheinlich kann ausgesprochen werden: Je schwächer das basische Oxyd ist, um so mehr neigen die Typen dazu, auf 1 Mol. des sauren Oxyds mehrere Mol. des basischen zu enthalten, und umgekehrt. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 1—14. Nov. [März] 1909. Breslau.) LEIMBACH.

Ernst Cohen und **L. R. Sinnige**, *Piezochemische Studien IV. Elektromotorische Bestimmung des Druckeinflusses auf die Löslichkeit.* Neben den direkten Verf. zur Best. der Löslichkeit bei hohen Drucken (Ztschr. f. physik. Ch. **67**. 513; C. **1909**. II. 1716) läßt sich die Löslichkeit von Salzen bei veränderten Drucken auch auf indirektem Wege durch Messung elektromotorischer Kräfte ermitteln. Kommt eine Kette *KA* in Ggw. der festen Phase des Salzes unter einen bestimmten Druck, so wird sie ihre EMK. ändern 1. infolge des direkten Einflusses des Druckes, 2. infolge eines indirekten Einflusses, weil sich ja die Löslichkeit des Salzes mit dem Druck und damit auch die EMK. ändert. Bestimmt man also die Änderungen der EMK. einer Kette mit und ohne feste Salzphase unter dem Druck π, so läßt sich aus diesen Änderungen der Wert für $(d\,C : d\,\pi)_T$ leicht ermitteln, in dem C die Löslichkeit bei T° und 1 Atmosphäre darstellt. Die an *Cadmiumsulfat* $CdSO_4 \cdot {}^8/_3 H_2O$ u. *Zinksulfat* $\cdot 7 H_2O$ ausgeführten Beststs. lieferten dieselben Ergebnisse wie die, welche bei den Messungen nach dem direkten Verfahren erhalten wurden. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 102—9. Nov. [März.] 1909. Utrecht. VAN'T HOFF Lab.) LEIMBACH.

Hans Georg Möller, *Zur Theorie der konzentrierten Lösungen.* Vf. gibt, um den Gedanken, daß die DOLEZALEKsche Dampfspannungsformel (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 727; C. **1909**. I. 57) nur eine geschickt gedeutete Interpolationsformel sei, zu widerlegen, unter Benutzung von Messungen ZAWIDZKIs an Mischungen von CCl_4 und Äthylacetat, bezw. Bzl., von Äthylacetat u. Äthyljodid (Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 129; C. **1900**. II. 1005) neue Berechnungen, bei denen die Konstanten nicht aus Mischungen des zu berechnenden binären Systems, sondern aus Mischungen der Komponenten desselben mit anderen Stoffen berechnet wurden. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 449—59. [Juni] 1909. Charlottenburg. Physik. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

M. Centnerszwer, *Die kritischen Volumina und die Dichtekurven der Lösungen.* Eine Reihe von Röhren, welche mit der zu untersuchenden Substanz oder Lsg. bis zu verschiedenen Höhen luftfrei gefüllt sind, werden bis zu der Temp. erhitzt, bei welcher die Grenze zwischen beiden Phasen verschwindet. Zeichnet man für eine „reine" Fl. diese sogen. Grenztempp. als Ordinaten, die Fällungsgrade als Abszissen,

so erhält man als „Dichtekurven“ die bekannten Parabeln von CAILLETET und MATHIAS und von SIDNEY YOUNG, in deren Gipfel immer die kritische Temp. liegt. Über die Form der Dichtekurven von Lsgg. soll eine Unters. der Lsgg. von *Phenanthren in Methylchlorid, Naphthalin in Äthyläther* u. *Kaliumjodid in Methylalkohol* Aufklärung verschaffen. Schon die Unters. des ersten Falles zeigt, daß, während der kritische Punkt der reinen Fl. im Maximum der Dichtekurve liegt, er sich bei Lsgg. in einen Wendepunkt der Dichtekurve umwandelt. Ein Vergleich der Dichtekurven aller drei Fälle aber zeigt, daß je weniger flüchtig die gelöste Substanz ist, um so steiler die Dichtekurve in der kritischen Gegend verläuft, und um so größer das Intervall zwischen dem kritschen Punkt u. dem maximalen Punkt der Kondensation ist. Bei der Lsg. von Phenanthren in CH_3Cl steigt die Temp., bei der der Meniskus verschwindet, außerordentlich mit der Verminderung des Füllungsgrades der Röhren.

Für die Lsg. von Kaliumjodid in Methylalkohol ist die Verminderung der Löslichkeit in der Nähe der kritischen Temp. charakteristisch. Eine 14,6%ig. Lsg. erscheint schon bei 255° gesättigt, obwohl ihre kritische Temp. erst bei 290° liegen muß. Da sich bei 25° 14,97% KJ lösen u. der positive Temperaturkoeffizient dieser Lsg. von WALDEN festgestellt ist (Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 714; C. **1906**. II. 483) so folgt daraus, daß bei einer bestimmten Temp. ein Maximum der Löslichkeit vorliegen muß, nach dem der Temperaturkoeffizient negativ wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 81—89. Nov. [März.] 1909. Riga. Physik.-chem. Lab. d. Polytechn. Inst.) LEIMBACH.

K. Arndt, *Anorganische Elektrochemie.* Bericht über die Arbeiten vom 1. Febr. bis zum 31. August 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **1**. 323 bis 331. 15/11. 1909.) BLOCH.

Th. Wulf, *Calciumcarbid als Trockenmittel bei elektrostatischen Arbeiten.* Während frisches Natrium sehr gut trocknet, wird es später unwirksamer, weil es sich mit einer feuchten Schicht NaOH überzieht. Diesen Nachteil hat *Calciumcarbid* nicht, da die verbrauchte Substanz in Form eines trockenen Pulvers abfällt. Ein Vers. mit Na u. CaC_2 nebeneinander zeigt, daß bei gleichen Mengen der beiden Trockenmittel mit Wasserdampf gesättigte Luft in der ersten Stunde auf beide Weisen gleich stark getrocknet wird, daß aber später das Carbid einen starken Vorsprung gewinnt und beibehält. (Physikal. Ztschr. **10**. 926. 22/11. [16/9.] 1909. Valkenburg, Holland. Physik. Inst. d. IGNATIUS-Kollegs.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Neustadt und **R. Abegg**, *Über elektrochemische Potentiale in nichtwässerigen Lösungsmitteln.* Die bisherigen Potentialmessungen in nichtwss. Lösungsmitteln sind fast alle unbrauchbar, weil als Vergleichselektrode ein in wss. Lsg. eintauchendes Metall benutzt wurde; die Flüssigkeitskette zwischen W. u. der anderen Fl. darf jedoch nicht vernachlässigt werden. Deshalb haben die Vff. galvanische Ketten untersucht, bei denen beide Elektroden in die gleiche Fl. als Lösungsmittel tauchen. Der Zweck der Unters. ist festzustellen, inwieweit die Spannungsreihe der Metalle von der Variation des Lösungsmittels unabhängig ist. Zu den Verss. dienten die Metalle *Silber, Quecksilber, Kupfer, Cadmium, Blei* und *Zink*, und die Lösungsmittel *Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton* und *Pyridin.* Als Vergleichselektrode wurde stets Silber in einer Silbernitratlsg. des betreffenden Lösungsmittels benutzt. Unter Berücksichtigung der Dissoziation ergab sich, daß die Reihenfolge der Metalle in allen Lösungsmitteln die gleiche ist. Die Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Metallen, bezogen auf normale Ionenkonzentration, sind ebenfalls nahezu die gleichen. Die geringen Abweichungen, die be-

obachtet wurden, lassen sich möglicherweise auf die Unsicherheit der Messungen oder die ungenaue Kenntnis der Ionenkonzentration zurückführen. Größere Abweichungen in Pyridinlsgg. beruhen offenbar auf dem anomalen Dissoziationszustand des Silbernitrats in diesem Lösungsmittel.

Durch Kombination mehrerer Lsgg. von dem Typus:

Ag	$AgNO_3$ in H_2O	$AgNO_3$ in Alkohol	$AgNO_3$ in Pyridin	$AgNO_3$ in H_2O	Ag

kann man galvanische Ketten herstellen, deren EMK. lediglich durch Flüssigkeitspotentiale hervorgerufen wird, da die an den Elektroden bestehenden Potentialsprünge sich aufheben. Durch Messung derartiger Ketten bekommt man ein Urteil über die Größenordnung der zwischen verschiedenen Lösungsmitteln bestehenden Potentialdifferenzen. Die Verss. ergaben, daß diese bei allen untersuchten Fll., u. besonders bei Verwendung von Pyridin, erhebliche Werte (Zehntelvolt) erreichen. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 486—98. [März.] 1909. Breslau.) SACKUR.

G. Ciamician, *Molekulartheoretische Betrachtungen über die elektrolytische Dissoziation.* Ein Rückblick auf wichtigste Arbeiten der letzten Jahre lassen Vf. zu dem Schluß kommen, daß die Entstehung der FARADAYschen Ionen sowohl in Lsgg., als auch in festen und geschmolzenen Elektrolyten auf der B. von Komplexen beruht. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 96—101. Nov. 1909. [Nov. 1908.] Bologna.) LEIMBACH.

H. Le Chatelier, *Das Gesetz der konstanten Dissoziationsdrucke.* (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 1909. 90—95. [25/8. 1908.] — C. **1909**. II. 1831.) SACKUR.

G. Bruni, *Über die Basizität der Säuren und die Konstitution einiger anomaler saurer Salze.* Die Frage nach der Basizität oder Wertigkeit der SS. ist von jeher eine der wichtigsten Fragen der allgemeinen Chemie gewesen. Man hatte ursprünglich geglaubt, die Mehrwertigkeit einer S. an ihrer Fähigkeit, saure Salze zu bilden, erkennen zu können. Man hat jedoch später gefunden, daß auch typische einbasische SS. saure Salze bilden, z. B. das Salz, $KJO_3 \cdot HJO_3$ und $KNO_3 \cdot HNO_3$ etc. Der Vf. schlägt vor, solche Salze als „*ultrasaure*" Salze zu bezeichnen. Er hat die von ihm u. anderen Forschern benutzte Methode, die Neutralisation einer S. durch Aufnahme der vollständigen Leitfähigkeitskurve zu verfolgen (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 701; C. **1908**. II. 1710), auf SS., die ultrasaure Salze bilden, angewandt und gefunden, daß sich die B. derartiger Salze niemals durch einen Knickpunkt oder eine Richtungsänderung der Leitfähigkeitskurve feststellen läßt. Die physikalisch-chemische Unters. spricht also gemeinsam mit den Wertigkeitstheorien dafür, diese anomalen Salze im Gegensatz zu den normalen sauren u. den neutralen Salzen als Verbb. anderer Ordnung aufzufassen. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 69—74. [Febr.] 1909. Padua. Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

A. Byk, *Dynamik und Kinetik der Gase.* Bericht über die Veröffentlichungen vom 1. Januar bis zum 1. August 1909 [Zustandsgleichung, Dampfdichte, spezifische Wärme, Wärmeleitung, innere Reibung, Diffusion, kinetische Gastheorie]. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **1**. 336—46. 15/11. 1909.) BLOCH.

Alexander Charles Cumming, *Eine Methode zum Messen von Dampfdrucken.* Das Verf. zum *Messen der Dampftension* von Hydraten und Lsgg. beruht auf der Best. des Taupunktes. Die zu untersuchende Substanz bringt man in eine weit-

halsige Flasche, die durch einen großen Gummistopfen verschlossen wird, der ein Abzugsrohr mit Hahn trägt, das zum Evakuieren des Gefäßes dient. Durch die Mitte des Gummistopfens ragt ein unten geschlossenes, 10 cm langes, zylindrisches Gefäß mit 2 cm Durchmesser aus Silber mit blanker Oberfläche in die Glasflasche hinein. Dieser Silberzylinder wird zu $^2/_3$ mit Ä. gefüllt und durch einen dreifach durchbohrten Stopfen verschlossen, der ein Thermometer und zwei Glasröhren, die ein Durchsaugen von Luft durch den Ä. ermöglichen, trägt. Der App. wird bis zum Hals der Flasche in einen Thermostaten gestellt. Die bequem und schnell zu erhaltenden Resultate sind, wie einige Verss. mit H_2SO_4 verschiedener Konzentration und einigen Salzen erkennen lassen, hinreichend zuverlässig. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1772—77. November 1909. Edinburgh. Univ. Chemistry Department.) FRANZ.

Lüppo-Cramer, *Photographie.* Bericht über neuere Arbeiten. (Fortschr. der Chemie, Physik. u. phys. Chemie **1**. 351—54. 15/11. 1909.) BLOCH.

Wilder D. Bancroft, *Die Elektrochemie des Lichtes. VIII. Die Theorie der Solarisation. II.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. **13**. 449; C. **1909**. II. 1194.) Die von WATERHOUSE bei *Anwendung des Thioharnstoffentwicklers beobachtete Umkehrung des photographischen Bildes* ist eine Folge der sensibilisierenden Wrkg. des Thioharnstoffs, was ganz deutlich wird, wenn man die Platte zuerst in Thioharnstofflsg. badet und dann in gewöhnlicher Weise entwickelt. In ähnlicher Weise kommt die GUÉBHARDsche Umkehrung zustande; ein Unterschied besteht nur insoweit, als Natriumsulfit ein viel schwächerer Sensibilisator als Thioharnstoff ist. Sehr kompliziert gestaltet sich das Problem beim Natriumthiosulfat, da dieses je nach den sonstigen Bedingungen als Lösungsmittel, als Reduktionsmittel, als Sensibilisator oder als Silberabscheider zu wirken vermag; hier können erst weitere Verss. Klarheit schaffen. Das Zurückdrängen der Solarisationsgrenze durch Chromsäure oder HNO_3 besteht im Auflösen von Ag, und zwar zunächst des Ag des zweiten Negativs und dann auch des Ag der silberreichen Bromide, wodurch diese so verändert werden, daß sie als Negative entwickelt werden. ENGLISCHs und VIDALs Entwicklung einer überexponierten Platte als Negativ durch eine vorhergehende partielle Fixierung ist eine Folge der selektiven Lösungswrkg. des Thiosulfats gegenüber dem verschieden stark belichteten Silberbromid. Äußerlich ähnlich verläuft die von KOGELMANN beobachtete Entw. negativer Bilder nach einer Behandlung überexponierter Platten mit Thioharnstoff; tatsächlich ist der Vorgang aber ein ganz anderer. Denn es läßt sich zeigen, daß die entstehenden unklaren Negative nur als Zwischenstufen einer durch Anwendung eines alten oder verd. Entwicklers erzielten langsamen und durch rechtzeitige Unterbrechung unvollständig bleibenden Entw. auftreten.

Das Resultat der von HOMOLKA studierten *Entw. einer Platte mit Indoxyl oder Thioindoxyl* entspricht vollkommen den chemischen Eigenschaften der mitwirkenden Körper, so daß die Annahme eines Silberperbromids unnötig ist; auch die Trennung der beiden Bilder, des Silberbildes und des Indigobildes, durch KCN oder alkoh. Hydrosulfit ist ohne weiteres verständlich. Weitere Verss. HOMOLKAs über die Existenz eines Perbromids und über die Solarisation sind nicht beweiskräftig. Das BLANCsche Verf. zur Erzielung umgekehrter Positive in der Camera beruht darauf, daß das Bromsilber entweder durch die Gelatine oder durch andere Substanzen in der Emulsion bis zum Nullzustand reduziert ist; ein solcher Effekt kann auch durch Licht oder auf anderem Wege erreicht werden. Hiervon verschieden ist die Beobachtung STERRYs über die Umkehrung des Bildes einer unterexponierten Platte; diese Verss. konnten mit gewöhnlichen Bromidplatten nachgemacht werden,

doch steht ihre Erklärung noch aus. CAREY LEAs scheinbare Umkehrungen mit Hilfe von verd. Natriumhypophosphit, die bei konz. Hypophosphit ausbleiben, erklären sich leicht durch die Tatsache, daß das Hypophosphit sowohl als Reduktionsmittel, wie als Lösungsmittel für AgBr zu wirken vermag. (Journ. of Physical Chem. **13**. 538—73. Oktober 1909. CORNELL-Univ.) FRANZ.

A. Gockel, *Über die in der Atmosphäre vorhandene durchdringende Strahlung.* Widerspruchsvolle Verss. über die Zunahme der *durchdringenden Strahlung* in Höhlen (Simplontunnel, Sandstein- u. Kreidehöhlen) führen zu der Vermutung, daß weniger die Aktivität der Gesteine selbst für die Stärke der Strahlung in Betracht kommt, als die Menge der darauf abgelagerten Prodd., die durch den Zerfall der in der Bodenluft enthaltenen Emanation entstehen. Die tägliche Periode der durchdringenden Strahlung fällt mit derjenigen der in den *obersten Erdschichten enthaltenen Emanationsmengen* zusammen. Die Periode des Potentialgefälles ist nur ähnlich, fällt nicht mit jenen zusammen. Eventuelles Verschwinden der täglichen Periode im Winter kann von lokalen Ursachen abhängen. Regen, namentlich Gewitterregen und Regenböen, verstärkt die durchdringende Strahlung. Die tägliche Schwankung des Luftdruckes und die durch Sonnenwärme verstärkte Emanationsabgabe des Bodens ist die Ursache der täglichen Perioden der durchdringenden Strahlung und des Potentialgefälles. Die Abnahme der durchdringenden Strahlung auf dem W. spricht nicht gegen die Zurückführung auf die Zerfallsprodd. der Emanation, sondern ist durch die Strömung des W. leicht zu erklären. Auch die langlebigen Induktionen werden, im Gegensatz zur Emanation, nicht verschleppt, sondern setzen sich unmittelbar nach ihrem Entstehen an festen Körpern ab. — Das Fortfallen des Nebels im Winter kann man durch die Armut der Luft an Induktion, falls der Boden gefroren ist, erklären. (Physikal. Ztschr. **10**. 845—47. 10/11. 1909; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 508—9. 30/10. [22/9.*] 1909. Freiburg i. Schw.-Salzburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Steubing, *Fluorescenz und Ionisierung des Quecksilberdampfes.* WOOD ist (Physikal. Ztschr. **10**. 426. 466; C. **1909**. II. 411. 580) die theoretisch wichtige, von kürzeren Wellenlängen bis ca. 2346 AE. reichende Fluorescenzbande, die selbst bei niedrigen Drucken wahrnehmbare, mit ersterer zusammenfallende Absorptionsbande und die Fluorescenzlinie 2346 AE. entgangen. Nach dem PLANCKschen Gesetz u. den für das Quecksilber bekannten Daten der Ionisierungsspannung u. Ionenladung ist die untere Grenze für die Wellenlänge des vom Valenzelektron emittierten Lichtes 179 $\mu\mu$. Der Vf. stellt sich gelatinearme Trockenplatten her, die vom äußersten Ultraviolett bis zum sichtbaren Spektrum gleich empfindlich sind. Eine Reihe zum Teil intensiver Linien, die als Fortsetzung des von STARK gefundenen zweiten Linienspektrums des Hg zu deuten sind, wird im negativen Glimmlicht neu aufgefunden. Für die Beobachtungen der Fluorescenz u. Absorption befindet sich ein Hg-Tropfen in einem zylinderischen, sehr gut gereinigten und evakuierten Quarzrohr, das elektrisch geheizt wird, wobei das Licht durch die Zwischenräume zwischen den Windungen des Heizdrahtes aus- oder eintreten kann.

Der Vf. kann das langwellige Bandenspektrum in der positiven Säule mit seinen Mitteln nicht auflösen, aber das Vorhandensein einer mit jener gekoppelten kurzwelligen Bande durch Aufnahme bei steigendem Hg-Dampfdruck feststellen. Die Fluorescenz in jenem Spektralgebiet (ca. 1850—2346 AE.) ist am intensivsten mit Al-Funken anzuregen, wo auch die Abschattierung der Bande deutlicher ist als bei den Absorptionsaufnahmen.

Die Ionisierung des Hg-Dampfes während der Absorption von Licht in der kurzwelligen Bande wird nach der Leitfähigkeitsmethode festgestellt. Ein seitlich

beleuchtetes, elektrisch heizbares Quarzgefäß ist — durch Stahlkonusse mit Hg-Dichtung — mit einer Hg-Elektrode und einer Elektrode aus oxydiertem Fe versehen. Von der bei verschiedenen Dampfdrucken beobachteten Stromkurve muß der lichtelektrische Strom aus der Kathode abgezogen werden. Der resultierende Ionisationsstrom hat bei ca. 18 mm Druck ein Maximum, das mit dem Fluorescenzmaximum deutlich zusammenfällt. Der unbelichtete Hg-Dampf leitete selbst bei den höchsten angewendeten Tempp. nicht. Die Stärke der Fluorescenz u. namentlich der Ionisierung ist sehr von der Beleuchtungsart abhängig; sie sind um so schwächer, je mehr die Hg-Bande in längeren Wellen erregt wird. Die Ionisierung ist so zu deuten, daß neben negativen Elektronen positive Restatome vorhanden sind. Gleichzeitig mit der Bande tritt die von WOOD untersuchte Linie 2536 in Emission, Absorption und Fluorescenz auf. Alle vom Vf. beobachteten Tatsachen stehen mit J. STARKS Theorie im besten Einklang. (Physikal. Ztschr. **10**. 787—93. 10/11. 1909; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 561—73. 15/11. [20/9.*] 1909. Aachen-Salzburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Löwe, *Spektroskopische Mitteilungen.* Ein neues achromatisches Objektiv von außergewöhnlich großem Öffnungsverhältnis und eine photographische *Plattensorte von sehr gleichmäßiger Empfindlichkeit im sichtbaren und ultravioletten Spektrum* (Prozeß-Panchromatieplatte von WRATTEN und WAINRIGHT, Croydon bei London) wird beschrieben. (Physikal. Ztschr. **10**. 784. 10/11. 1909; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 427. 30/10. [20/9.*] 1909. Jena-Salzburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. v. Wartenberg, *Thermochemie.* Bericht über die Veröffentlichungen vom April bis Oktober 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **1**. 331—36. 15/11. 1909.) BLOCH.

T. W. Richards und **J. Howard Mathews**, *Weitere Mitteilung über die Wirksamkeit der fraktionierten Destillation mittels elektrischer Heizung.* Vff. haben früher (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1282; C. **1908**. II. 1481. 1798) gezeigt, daß die Trennung von höher und niedriger sd. Fll. durch *Dest. mittels elektrischer Heizung* besser gelingt, als mittels einer Bunsenflamme. Verss. mit Gemischen von W. und A. ergaben dagegen, daß zur Trennung dieser Fll. die elektrische Heizung nur wenig bessere Dienste leistet, als die ältere Methode; doch kann die Überhitzung, die bei gewöhnlicher Heizung ca. 1,8° beträgt, bei der elektrischen Heizung vernachlässigt werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1200—2. Nov. 1909. Cambridge, Mass., HARVARD-Univ.) ALEXANDER.

Ernst Stern, *Katalyse.* Besprechung der wichtigeren Arbeiten aus dem ersten Halbjahr 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **1**. 316—22. 15/10. 1909.) BLOCH.

H. Siedentopf, *Über ultramikroskopische Abbildungen (mit Lichtbildern und Demonstrationen).* (*Vorläufige Mitteilung.*) Man kann im Mikroskop eine wirksame *Dunkelfeldbeleuchtung* (als Vorbedingung für die Sichtbarmachung von Ultramikronen) auch einfacher erzielen als mit Seitenbeleuchtung, nämlich durch eine geeignete Zentralblende im Objektiv, die das direkt beleuchtende Licht abfängt. Diese Methode hat aber große Nachteile. Besser ist einseitige, vor allem aber *ringförmige Seitenbeleuchtung*, wie sie der neue aplanatische Dunkelfeldkondensator von ZEISS liefert. Damit können Anzeichen von *Doppelbrechung bei den Ultramikronen* erkannt werden; ferner können mit dieser Apparatur schnell ablaufende mkr. Vorgänge durch Momentaufnahme festgehalten werden; die *Brownsche Molekular-*

bewegung läßt sich gut studieren. Momentaufnahmen zeigen, daß der von der kinetischen Theorie geforderte Zufall auch in den kleinsten Zeitintervallen die Schwingungen regiert. (Physikal. Ztschr. **10**. 778—80. 10/11. 1909; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 574—76. 15/11. [20/9.*] 1909. Jena-Salzburg.) W. A. Roth-Greifswald.

Anorganische Chemie.

A. Bach, *Spaltung des Wassers durch Hypophosphite in Gegenwart von Palladium als Katalysator.* Beim Erwärmen der konz. Lsgg. von $CuSO_4$ und hypophosphoriger S. entsteht Kupferhydrid und H_3PO_4 (Wurtz, Ann. Chim. et Phys. [3] **11**. 281 [1845].) Statt der S. kann man auch Hypophosphite anwenden. Schon bei Zimmertemp. erfolgt die Rk., wenn Natriumhypophosphit mit $CuSO_4$ verrieben wird; da auch in Abwesenheit von O_2 Rk. stattfindet, so liegt Wasserspaltung vor: $H_3PO_2 + 2H_2O = H_3PO_4 + 2H_2$. Sie wird bewirkt durch eine oxydable Substanz unter Mitwirkung eines anderen Körpers, der die Fähigkeit besitzt, Wasserstoff vorübergehend zu binden; hierbei können Reduktionsprozesse ausgelöst werden. Vielleicht liegt ein ähnliches System vitalen Reduktionsvorgängen zugrunde. — Die Rk. verläuft auch katalytisch in Ggw. von Palladium; in dieser Hinsicht angestellte Verss. zeitigten Resultate, die für die Kenntnis der *Katalyse in ihrer Beziehung zu den Fermentwirkungen* von beträchtlichem Interesse ist. — Wird reine Natriumhypophosphitlsg. von bekanntem Gehalt mit Palladiummohr versetzt, der entweichende Wasserstoff gemessen und schließlich in der Reaktionsflüssigkeit die phosphorige S. bestimmt, so findet man weniger H_3PO_3 u. mehr H_2 als der glatten Umsetzung von H_3PO_2 in H_3PO_3 entspricht. Neben H_3PO_3, die als Hauptprod. auftritt, ließ sich H_3PO_4 nachweisen; die Katalyse bleibt also nicht bei H_3PO_3 stehen.

Der Verlauf der Wasserspaltung in Abhängigkeit von der Konzentration des Katalysators und des Hypophosphits wurde nach den in der Zeiteinheit entwickelten H_2-Mengen messend verfolgt; die Versuchsanordnung wird eingehend beschrieben; die erhaltenen Werte sind im Original durch Kurven veranschaulicht. In erster Linie zeigt sich, daß die Geschwindigkeit der Rk. bei konstanter Hypophosphitmenge beträchtlich schneller wächst, als die angewandten Pd-Mengen. Weiter nimmt bei konstanter Pd-Menge die Geschwindigkeit der Rk. schneller ab, als die jeweilige Konzentration des Natriumhypophosphits. Die Kurven sind nicht geradlinig, wie bei ungestörten chemischen Rkk., sondern sie flachen sich allmählich ab u. verlaufen dann bis zum Endzustand der Abszissenachse beinahe parallel. Diese Abweichung vom Gesetz der Massenwirkung kann der etwaigen Lähmung des Katalysators durch die auftretenden Reaktionsprodd. nicht zugeschrieben werden, da auf Zusatz von Natriumhypophosphit die H_2-Entw. wieder einsetzt. Zur erschöpften Reaktionsflüssigkeit hinzugefügte Palladiumchloridlsg. wird durch die H_3PO_3 schnell reduziert, ohne daß H_2-Entw. erfolgt. Der Verlauf der Rk. wird also unabhängig vom Katalysator in irgend einer Weise gestört.

Mit der Konzentration des Hypophosphits wächst zwar die Reaktionsgeschwindigkeit, aber beträchtlich langsamer als jene. Man beobachtet also sowohl in bezug auf die Konzentration des Pd, wie auf die des Hypophosphits Abweichung von den einfachen Gesetzen, und zwar Abweichung in entgegengesetzten Richtungen. — Durch *Blausäure* wird das wasserspaltende System Hypophosphit-Pd gelähmt. In Ggw. von KCN bewirkt Pd-Chloridlsg. keine H_2-Entw.; auch die Reduktion zu Pd bleibt aus. Erst wenn durch fortgesetzte Zugabe von Pd-Chlorid das vorhandene KCN gebunden ist, entwickelt sich H_2. Bei Verwendung von Palladiummohr erfolgt die Lähmung, je nach den zugesetzten KCN-Mengen mehr

oder weniger langsam; anfangs wird immer H_2 entwickelt. — Im Gegensatz zu anorganischen Katalysatoren galt es bisher als charakteristisch für die Wrkg. der Fermente, daß sich Abweichungen von den einfachen Gesetzen der chemischen Kinetik beobachten ließen. Vorstehende Verss. zeigen, daß solche Abweichungen auch bei rein anorganischen Katalysen auftreten können. Es besteht mithin in dieser Beziehung kein prinzipieller Unterschied zwischen den anorganischen Fermenten und den organischen Katalysatoren. — Bei dem System Hypophosphit-Pd kommt die Wasserspaltung nur zustande, weil Pd mit dem freiwerdenden H_2 eine intermediäre, unbeständige Verb. bildet. Pd_2H, welches nur sehr langsam zerfällt, liegt nicht vor; es scheinen wasserstoffreichere Verbb., Palladiumperhydride, eine Rolle zu spielen. Vielleicht entsteht intermediär das höchst unbeständige *Wasserstoffsuboxyd* oder *Oxyperhydrid*, OH_4. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4463—70. 11/12. [11/10.] 1909. Genf. Privatlab.) JOST.

Georges Claude, *Über das Trocknen der zur Verflüssigung bestimmten Luft.* (Vgl. S. 67.) Der in der Luft bei 0° noch enthaltene Wasserdampf scheidet sich im weiteren Verlauf der Abkühlung als Rauhfrost ab u. führt schließlich zu einer Verstopfung des App. Diesem Übelstand begegnet Vf. dadurch, daß er der komprimierten Luft vor ihrem Eintritt in die Umwechsler nahezu die gleiche Menge A. zusetzt, als W. in der Luft vorhanden ist, d. i. etwa 0,5—1 g A. pro cbm Luft. Der A. verdampft in der Luft und schlägt im Laufe der weiteren Abkühlung das gesamte W. in fl. Form mit nieder. Dieses Resultat kommt dadurch zustande, daß die kondensierte Fl. um so mehr A. enthält und ungefrierbar wird, je mehr Luft die k. Zone des Umwechslers erreicht. Apparate, welche pro Stunde 60 cbm O liefern, brauchen pro Stunde nicht mehr als 200 g A., von denen $^3/_4$ in direkt benutzbarer Form wiedergewonnen werden. Der Alkoholverbrauch reduziert sich dadurch auf kaum $^1/_{15}$ Centime pro cbm O. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 915—17. [22/11.* 1909.) DÜSTERBEHN.

Max Bodenstein und **Massao Katayama**, *Eine bequeme Methode zur Messung von Dampfdichten. Die Dissoziation von hydratischer Schwefelsäure und von Stickstoffdioxyd.* (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 26—51. [März.] 1909. Hannover u. Tokyo. — C. **1909**. I. 1533.) SACKUR.

David Leonard Chapman und **Patrick Sarsfield Mac Mahon**, *Der Einfluß gasförmiger Stickoxyde auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **95**. 959; C. **1909**. II. 333.) Die Annahme, daß eine Hemmung der unter dem Einfluß des Lichtes stattfindenden Rk. zwischen *Wasserstoff* und *Chlor* auf chemische Wrkgg. dritter Körper zurückzuführen ist, wird durch die Unters. der Einflüsse der gasförmigen Stickoxyde auf diese Rk. bestätigt. So entsteht aus feuchtem Cl und *Stickoxyd* ein braunes Gas, wahrscheinlich NO_2, das die Rk. zwischen H und Cl verhindert; es wird aber von anwesendem Chlorwasser langsam absorbiert, wobei das Gasgemisch seine ursprüngliche Reaktionsfähigkeit fast ganz zurückgewinnt. *Stickoxydul* wirkt nur als Verdünnungsmittel. Die drei bisher gefundenen Körper, die die Vereinigung von H und Cl zu hindern vermögen, nämlich O_2, NCl_3, $NO(NO_3)$, können HCl oxydieren; wahrscheinlich wird bei dieser Oxydation die dem Cl durch das Licht zugeführte Energie verbraucht. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1717—20. November 1909. Oxford. Jesus-College. The Sir LEOLINE JENKINS Labb.) FRANZ.

Giovanni Pellini, *Selen und Jod.* (Gaz. chim. ital. **39**. II. 436—38. — C. **1909**. II. 103.) ROTH-Cöthen.

J. Cavalier und **E. Cornec**, *Über die Darstellung der Unterphosphorsäure.* Die B. von Unterphosphorsäure wird durch die folgende Arbeitsweise stark beschleunigt. In eine photographische Entwicklungsschale mit geriefeltem Boden legt man eine Reihe von Glasstäben und quer über diese Unterlage abwechselnd je eine Phosphorstange und einen Glasstab, gießt so viel W. in die Schale, daß die Phosphorstangen halb bedeckt sind, legt auf den Rand der Schale eine Schicht Watte und bedeckt das Ganze mit einer Glasscheibe. Auf diese Weise wird der Zutritt der Luft etwas erschwert u. eine zu lebhafte Oxydation verhindert. Steigt dennoch die Temp. zu hoch, so daß ein Schmelzen des P zu befürchten ist, so bedeckt man die Glasscheibe mit Eis. Zur Gewinnung des swl. sauren Na-Salzes neutralisiert man die Reaktionsfl. mit NaOH in Ggw. von Methylorange oder ersetzt das W. direkt durch eine Na-Acetatlsg. Zur Umwandlung des Na-Salzes in die freie S. verwandelt man ersteres in das Pb-Salz und zers. dieses durch H_2S. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1058—60. 20/11. 1909.) DÜSTERBEHN.

Alexander Smith und **Alan W. C. Menzies**, *Die Löslichkeiten von Orthophosphorsäure und ihren Hydraten. Ein neues Hydrat.* Es wurden die Löslichkeiten der Phosphorsäure und ihrer Hydrate genau bestimmt von —16,3° bis 42,30° und in nebenstehender Kurventafel eingetragen (Fig. 4). Die aufsteigende Kurve *A B* ist die Löslichkeitskurve des *Jolyschen Hydrats* (C. r. d. l'Acad. des sciences **100**. 447). *B* ist sein Schmelzpunkt, 29,35°. Bei diesem Punkt enthält die Lsg. dieselbe Menge Phosphorsäure wie das feste Hydrat. Der rückwärts gebogene Teil der Kurve *B C* enthält die Schmelzpunkte des JOLYschen Hydrats, erniedrigt durch die Ggw. wachsender Anteile Phosphorsäure. *C* ist der eutektische Punkt der zwei Hydrate, 23,5°. *C D* ist die Löslichkeitskurve eines neu aufgefundenen Hydrats, des *Dezihydrats*, $10H_3PO_4 \cdot H_2O$. *D* ist ein anderer vierfacher Punkt, 26,2°, bei dem das neue Hydrat und wasserfreie Phosphorsäure nebeneinander als feste Phase existieren können, zusammen mit Lsg. und Dampf. *D E* ist die Löslichkeitskurve von *wasserfreier Phosphorsäure*, *E* ist ihr Schmelzpunkt, 42,30°.

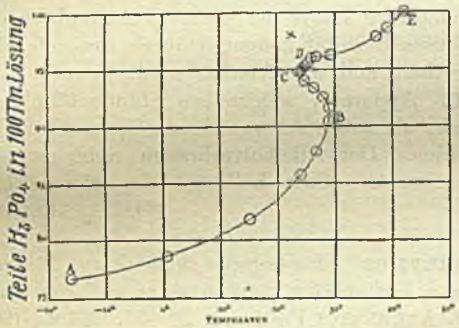


Fig. 4.

Die Bedingungen, unter denen sich das neue Hydrat, das *Dezihydrat*, $10H_3PO_4 \cdot H_2O$, bildet, sind aus dem Diagramm zu ersehen: die Phosphorsäure wird auf 96% konzentriert, und bei 24,38° die Krystallisation eingeleitet. Das Dezihydrat bildet große, durchsichtige Prismen, die im Aussehen der wasserfreien S. und dem JOLYschen Hydrat sehr ähnlich sind. Bei seiner Übergangstemp. zu wasserfreier Phosphorsäure, 26,2°, verändert es sich noch nicht merklich und schmilzt, wenn langsam weiter erhitzt (1° in 5 Minuten), nur sehr allmählich. Bei 30° dauert es 1½ Stdn., bei 42,3° 12 Minuten, bis 0,5 g ganz geschmolzen sind. — Der *Dampfdruck* einer gesättigten Lsg. des *Jolyschen Hydrats* bei 24,99 ± 0,01° erreichte 0,85 mm. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1183—91. November [18/9.] 1909. Chicago. Lab. of General and Physical Chemistry of the Univ.) LEIMBACH.

Alexander Smith und **Alan W. C. Menzies**, *Die elektrische Leitfähigkeit und Viscosität konzentrierter Lösungen von Orthophosphorsäure.* Die spezifische Leit-

fähigkeit von Orthophosphorsäure beträgt bei 29,30 ± 0,01° in einer Konzentration von 98,8% H_3PO_4 $610{,}2 \cdot 10^4 \cdot K$, wo K die Leitfähigkeit in 1/Ohm bedeutet. Für andere Konzentrationen sind die entsprechenden Zahlen: 96,2% 670,0; 95,3% 690,2; 94,5% 707,8; 93,6% 732,4; 92,0% 781,5; 91,2% 806,1; 90,5% 833,4; 89,7% 863,9. Die Viscosität wurde innerhalb 90,6 und 98,1% bei 25 ± 0,01° nur angenähert bestimmt. Es ergab sich aber, daß die Kurve keinen Knick zeigt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1191—94. November [18/9.] 1909. Chicago. Lab. of General and Physical Chemistry of the Univ.) LEIMBACH.

Fritz Ephraim und **S. Weinberg**, *Doppelhalogenide des drei-, vier- und fünfwertigen Antimons.* Anschließend an EPHRAIM, BARTECZKO (Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 250; C. **1909**. I. 825) berichten Vff. über einige neue Doppelhalogenide des vierwertigen Sb. Auch diese Verbb. erwiesen sich als sehr labil; das Gleichgewicht: $SbCl_3 + SbCl_5 \rightleftharpoons 2SbCl_4$ ist in hohem Maße abhängig von der Temp. und von der Möglichkeit der Ionisation. Mittel, welche die Ionisation zurückdrängen, wie Zusatz von konz. H_2SO_4 oder von Salzen, begünstigen die Beständigkeit der schwarzen Verbb. — Erwärmt man äquimolekulare Mengen von *Antimontri-* und *-pentachlorid*, so bräunt sich die M. nicht sehr intensiv (geringer Gehalt an vierwertigem Sb) und hellt sich beim Abkühlen wieder auf. Wird zwecks Darst. der freien S. H_2SbCl_6 gasförmige HCl eingeleitet, so verstärkt sich die Dunkelfärbung nur wenig, und beim Abkühlen krystallisiert $SbCl_3$ aus. Fügt man jedoch zu der h. Schmelze viel Ammoniumchlorid, so färbt sich diese schwarz und erstarrt beim Abkühlen zu einer dunkelvioletten, zähen M., die bei Zimmertemp. wieder heller u. schließlich ganz weiß wird. Die Entfärbungsgeschwindigkeit der einzelnen Partikeln ist jedoch eine sehr verschiedene, da manche Teile sehr bald, andere erst nach Stunden oder Tagen weiß werden. Beim Wiedererwärmen tritt wieder Schwärzung ein, beim Erkalten Entfärbung usf.

Kühlt man die schwarze Schmelze plötzlich ab, so behält sie ihre Farbe viel länger; analysenrein war die Substanz nicht. Recht stabil läßt sich die Verb. machen, wenn man die Schmelze schnell in Chlf. gießt (Lösungsmittel für Sb-Chloride), auswäscht und im Exsiccator trocknet. So behandelt, ist das dunkelviolette Salz an trockner Luft bei höherer wie niederer Temp. stundenlang haltbar. — Analoge Erscheinungen beobachtet man in Ggw. von Kaliumchlorid, nur muß die Schmelze höher erhitzt werden, und die Entfärbung erfolgt schneller. — Keine Schwarzfärbung zeigt sich bei Verwendung der Chloride des Ca, Pb, Hg oder Ag. Auch Thallobromid gibt, im Gegensatz zu Thallochlorid, die Rk. nicht. — Eine haltbare, leicht in großer Menge darstellbare Verb. des vierwertigen Sb von der Formel: $9NH_4Cl, 2FeCl_3, 3SbCl_4$ erhält man aus der salzsauren Lsg. von $SbCl_3$ u. $SbCl_5$, NH_4Cl und festem $FeCl_3$. — Als leicht erhältlich erwies sich auch das Doppelbromid $(NH_4)_2SbBr_6$. — Doppeljodide ließen sich nicht gewinnen. Ebensowenig gelang die Darst. von Verbb. des vierwertigen Sb mit Alkylaminbasen; an deren Stelle ergaben sich mehrere neue Salze des drei- und fünfwertigen Sb.

Doppelhalogenide des vierwertigen Antimons. Löst man $SbBr_3$ in wenig konz. HBr, gibt Brom u. dann NH_4Br in konz. HBr hinzu, so beginnt nach einigen Minuten die Abscheidung der *Verb.* $(NH_4)_2SbBr_6$; glänzende, schwarze Oktaeder; kann zur Reinigung aus w. HBr umkrystallisiert werden; an der Luft sehr gut haltbar. In sehr reiner Form gewinnt man noch einen Teil des Salzes durch Behandeln der Mutterlauge mit k., konz. H_2SO_4. — In einem Falle wurde beim Umkrystallisieren des Salzes aus sehr konz. HBr eine Verb. H_2SbBr_6, $2^1/_2H_2O$ (?) erhalten; schwarz, mikrokrystallinisch. — *Verb.* $9NH_4Cl, 2FeCl_3, 3SbCl_4$ [oder $3(NH_4)_2SbCl_4 + 3NH_4Cl, 2FeCl_3$]; man versetzt eine Lsg. von NH_4Cl in konz.

HCl mit einem Gemisch von Antimontri- und -pentachlorid und fügt sodann in reichlicher Menge festes Eisenchloridhexahydrat hinzu; schwarze Oktaeder; die Ausbeute läßt sich noch vergrößern durch Zusatz von konz. HCl zur Mutterlauge. Zur Analyse wird das Salz mit konz. HCl (in der es nicht unl. ist) gewaschen. Man erhält die gleiche Verb. durch Zusammenbringen der Komponenten in berechneter Menge. Die trockene Verb. hält sich im geschlossenen Gefäß monatelang; an der Luft wird sie allmählich braun. — An Stelle der *Verb.* $2\,TlCl$, $TlCl_3$, $2\,SbCl_4$ (l. c.) konnte auch eine solche der Zus. $2TlCl, SbCl_4$; $TlCl, SbCl_5$ (WEINLAND) vorliegen; die Best. des aktiven Chlors spricht für erstere Formel.

Verbb. der Antimonhalogenide mit Alkylammoniumhalogeniden. *Verb.* $SbCl_3, NH_2(CH_3)HCl$, aus den Komponenten in wenig konz. HCl; durchsichtige, mehrere cm lange und ca. 1 mm breite, farblose Prismen, die an den Enden abgeschrägt sind; ll. in A. und Ä.; zers. sich mit W.; an der Luft etwas hygroskopisch, zerfließt aber nicht. — *Verb.* $SbCl_5, NH_2(CH_3)HCl$, aus den Komponenten in salzsaurer Lsg.; weißer, sehr voluminöser, körniger Nd., u. Mk. durchsichtige Kryställchen; sll. in absol. A. und Ä.; W. zers. allmählich. — *Verb.* $2\,SbBr_3, 3\,NH_2(CH_3)HBr, 3\,H_2O$; man versetzt die h. Lsg. von $SbBr_3$ in konz. HBr mit Brom, dann mit bromwasserstoffsaurem Methylamin; citronengelbe, sechsseitige Blättchen. — *Verb.* $2\,SbJ_3, 3\,NH_2(CH_3)HJ, 5\,H_2O$, aus den Komponenten in HJ; mkr., im durchfallenden Licht gelblichrote Blättchen; swl. in A. (gelb); wird durch W. verhältnismäßig langsam zers. unter Abscheidung von Antimonoxyjodiden; verliert bei längerem Liegen an der Luft Jod. — *Verb.* $SbBr_5, NH_2(C_2H_5)Br$; man vermischt die HBr-Lsgg. von $SbBr_3$ und Äthylamin, bringt den gelben Nd. [$2\,SbBr_3, 3\,NH_2(C_2H_5)HBr$, aq.?] durch Erhitzen oder durch HBr in Lösung und versetzt mit Br; dunkelrote, sechsseitige Blättchen; l. in A. und Ä.; wird durch W. zers.; verliert sehr leicht Brom. — *Verb.* $2\,SbJ_3, 3\,NH_2(C_2H_5)HJ$, wird gewonnen wie die Methylaminverb.; l. in A. und Ä.

Analog den entsprechenden Monomethylaminverbb. erhält man: *Verb.* $SbCl_3, NH(C_2H_5)_2HCl$, lange, durchsichtige Nadeln; wird an feuchter Luft allmählich trübe; ll. in A. und Ä. — *Verb.* $SbCl_5, NH(C_2H_5)_2HCl$, u. Mk. lange, durchsichtige Nadeln; sll. in A., weniger leicht in Ä. Bei wiederholtem Erhitzen mit A. tritt Aldehydgeruch auf. — *Verb.* $SbBr_3, NH(C_2H_5)_2HBr$, gelbliche Kryställchen; zerfließlich u. unbeständig. — *Verb.* $SbBr_5, 2\,NH(C_2H_5)_2HBr$, tiefschwarzes, in dünnen Splittern rotviolett durchscheinendes Salz; glänzt stark u. Mk. bei abgeblendetem Licht; wird an der Luft violett; ll. in A.; wl. in Ä.; W. zers. — *Verb.* $SbBr_5, NH(C_2H_5)_2HBr$, rechtwinkelige Krystalle; in dünner Schicht granatrot, in dicker schwarz; gibt leicht Br ab und verliert die Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4447—56. 11/12. [8/11.] 1909. Bern. Anorgan. Lab. d. Univ.) JOST.

R. Vogel und G. Tammann, *Über die Umwandlung von Diamant in Graphit.* (Vgl. PARSONS u. SWINTON, Proc. Royal Soc. London **80**. Serie A. 184; C. **1908**. I. 1446.) Vff. fanden beim Erhitzen von Diamantsplittern (im Quarzrohr eingeschmolzen, bei höherer Temp. in $CaSiO_3$ eingebettet) im elektrischen Platin- oder Kohlewiderstandsofen die ersten Anzeichen der Umwandlung in Graphit [das in ($H_2SO_4 + HNO_3$)-Mischung sich nicht aufbläht] bei 24-stdg. Erhitzen auf 1000°. Bei dieser Temp. hängt die Umwandlung noch vom Zufall ab, da ein anderer Splitter sich bei 1000° auch nicht nach 98 Stdn. veränderte. Mit der Erhöhung der Temp. wächst die Geschwindigkeit der Umwandlung rasch; bei 1900° war ein Splitter in 25 Min. etwa zur Hälfte in Graphit verwandelt. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 598—602. [Juni] 1909. Göttingen. Inst. für physik. Chemie.) GROSCHUFF.

B. Karandejew, *Thermische Analyse des Systems K_2SO_4-KF.* Die Erstarrungstemp. für K_2SO_4 wurde zu 1074, für KF zu 867° bestimmt, als Umwandlungspunkt des ersteren wurde 599° gefunden. Die Komponenten und deren Mischungen wurden im Platintiegel geschmolzen und ihre Abkühlung mittels eines Thermoelementes (Pt-PtRh) verfolgt. Die aus den Abkühlungskurven ermittelten Werte für Erstarrung und Umwandlung sind in einer Tabelle und einem Temperaturkonzentrationsdiagramm zusammengestellt worden. Es zeigt sich, daß ein Doppelsalz der Zus. $K_2SO_4 \cdot KF$ entsteht, das nur zwischen 887 und 578° beständig ist, bei niedrigerer Temperatur aber in seine Komponenten zerfällt. Die Schmelze zerfließt an der Luft. Verss., das Doppelsalz aus gemischten wss. Lsgg. im Thermostaten bei 55—58° krystallisiert zu erhalten, blieben resultatlos. Die der Zersetzungstemp. des Doppelsalzes entsprechenden Knicke sind auf den Abkühlungskurven nur undeutlich wahrzunehmen. Sie beginnen erst bemerkbar zu werden auf der Kurve, die einer Mischung von 30 Mol.-% KF entspricht, und sind bei Schmelzen mit mehr als 83 Mol.-% KF schon nicht mehr wahrnehmbar. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 728—33. 1/12. 1909. Berlin.) ETZOLD.

Bernard Mouat Jones, *Über die spontane Krystallisation von Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumthiosulfat.* (Vgl. JONES, Journ. Chem. Soc. London **93**. 1726; C. **1908**. II. 1982.) Der Vf. untersuchte, ob bei Salzen, welche mehrere Hydrate bilden, die spontane B. der instabilen Form eine allgemeine Erscheinung ist, wenn übersättigte Lsgg. langsam gekühlt und geschüttelt werden, wie dies bei dem instabilen Hydrat $Na_2SO_4 \cdot 7H_2O$ der Fall ist (vgl. HARTLEY, JONES u. HUTCHINSON, Journ. Chem. Soc. London **93**. 825; C. **1908**. II. 287). Er prüfte daraufhin, wie früher, übersättigte Lsgg. von *Natriumcarbonat*, die bei bestimmten Tempp. bei mechanischer Reibung krystallisieren, und nahm Übersättigungskurven auf, um zu zeigen, unter welchen Bedingungen Eis, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ u. $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ spontan aus Na_2CO_3-Lsgg. gebildet werden. Entgegen OSTWALDS Gesetz der stufenweisen Rkk. wird das weniger beständige $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$ nur selten spontan gebildet. Die zu seiner B. günstigen Bedingungen scheinen in Lsgg. von nur eng begrenzter Konzentration zu existieren, und in solchen Lsgg. scheint die Tendenz zur B. von Dekahydrat ebenso ausgebildet. — Destilliertes W. gab *Eiskrystalle* bei —0,7°; 1,50 Tle. Na_2CO_3 in 100 Tln. W. gaben Eiskrystalle bei —1,3°, 10,26 Tle. in 100 Tln. W. bei —5°, 18,46 Tle. in 100 Tln. W. bei —7,5°. Die Lsg. von 10,26 Tln. gab bei langsamem Kühlen bei —5,15 u. —5,05° zuerst Krystalle von Eis, beim dritten Experiment Krystalle von $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ bei —5°, nach dem Wiederauflösen dieser erschien bei —5,05° wieder Eis. Bei einer Konzentration 16,57 sollte nach der Übersättigungskurve bei etwa —7° Eis gebildet werden. Ein rascher Vers. ergab jedoch Krystalle von $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ bei —7,5°, ein zweiter Eiskrystalle bei —7°. Dann wurde Eis nicht mehr beobachtet. 19,27 Tle. Na_2CO_3 in 100 Tln. W. gaben bei —6,6° Krystalle von $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, 28,34 Tle. in 100 Tln. W. bei +0,6°, 35,38 Tle. bei 5°, 47,98 Tle. bei 8,4°. Die Übersättigungskurve für $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ schneidet die Übersättigungskurve für Eis bei —7,6°, einer Konzentration von 18,7 entsprechend (hypertektischer Punkt für Eis und Dekahydrat). 34,71 Tle. Na_2CO_3 in 100 Tln. W. gaben bei 5,0° Krystalle von $Na_2CO_3 \cdot 7H_2O$, 37,20 Tle. Na_2CO_3 bei 6,5°. Bei diesem bilden sich charakteristischerweise eine große Anzahl kleiner Krystalle von milchähnlichem Aussehen der Lsg. 49,06 Tle. Na_2CO_3 in 100 Tln. W. gaben bei 54,5° Krystalle von Na_2CO_3, H_2O, 47,72 Tle. bei 60,0°, 45,30 Tle. bei 82,7°.

Übersättigte Lsgg. von *Natriumthiosulfat*, die von Krystallkernen befreit sind u. zwischen bestimmten Konzentrationsgrenzen liegen (0—40 u. 179—255 Tle. wasserfreies Salz auf 100 Tle. W.) krystallisieren bei bestimmter Temp. durch mecha-

nische Reibung. Unter den angewendeten Bedingungen — langsames Kühlen u. konstantes Schütteln — waren Eis und $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$ die einzigen beiden der 14 möglichen (vgl. YOUNG, MITCHELL, BURKE, Journ. Americ. Chem. Soc. **26**. 1389. 1413; YOUNG, BURKE, Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 315; C. **1905**. I. 65. 66; **1906**. I. 1596) festen Phasen, welche spontan innerhalb 1—2 Stdn. auskrystallisierten. Bei längerem Stehen war die spontane B. von wasserfreiem $Na_2S_2O_3$, primärem $Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$, sekundärem $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ und gewöhnlichem (primärem) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ zu beobachten. Eine Beziehung zwischen der Krystallisationstemp. und der Konzentration der Lsg. ließ sich praktisch nicht auffinden. 4,01 Tle. $Na_2S_2O_3$ in 100 Tln. W. ergaben bei —1,9° Eiskrystalle, 26,44 Tle. bei —6,9°, 35,31 Tle. bei —9,2°; 178,99 Tle. $Na_2S_2O_3$ in 100 Tln. H_2O gaben bei 9,0° Krystalle von $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$, 201,13 Tle. bei 28,0°, 255,23 Tle. bei 53,7°. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1672—83. Oktober 1909. Government Coll. Lahore, Indien.) BLOCH.

Fritz Ephraim und **Leonid Heymann**, *Über Doppelfluoride des einwertigen Thalliums.* (Vgl. EPHRAIM, BARTECZKO, Ztschr. f. anorg. Ch. **61**. 238; C. **1909**. I. 825.) Manganomanganidoppelfluorid. *Verb. 5 TlF, 2 MnF_3, MnF_2* [oder 2(2TlF, MnF_3); TlF, MnF_2]; man oxydiert ammoniakalisches Manganoacetat mit H_2O_2, löst das entstandene Manganihydroxyd in HF und mischt die k. Lsg. mit einer solchen von Thallofluorid; ist die Lsg. nicht zu konz., so krystallisiert die Verb. in durchsichtigen, bordeauxvioletten Stäbchen (bisweilen ½ cm lang), anscheinend tetragonalen Prismen, die an den Enden rechtwinklig abgeschnitten sind; wl. in verd., ll. in konz. HF; reines W. zers. unter B. eines braunen, beim Kochen schwarz werdenden Nd. höherer Manganoxyde. Konz. HCl löst unter Abscheidung von TlCl; verd. HNO_3 löst mit rosa Farbe, die beim Kochen verschwindet. Die Lsg. in k., konz. H_2SO_4 ist violett, wird beim Erhitzen farblos; ll. in w., H_2SO_4-haltigen H_2O_2, desgl. in verd. Wein- und Oxalsäure mit violetter Farbe, die beim Erwärmen verbleicht. Nach vorheriger Reduktion mit SO_2 löst sich die Substanz leicht in W. — Über die Analysenmethoden vgl. die Dissertation von HEYMANN, Bern.

Antimondoppelfluoride. *Verb. TlF, SbF_3*, beim Eindampfen der Lsg. der Komponenten; zentimetergroße, vierseitige, rhombische Blättchen; ll. in W. — *Verb. TlF, 2 SbF_3*, aus TlF u. Sb_2O_3 in HF beim Eindunsten bei etwa 10°; sechsseitige, verschwommen ausgebildete Krystalle; ll. in W. — *Verb. TlF, 3 SbF_3*, beim Eintropfen einer konz. Lsg. von TlF in überschüssige HF-Lsg. von SbF_3; würfelähnliche Krystalle von rhombischem Habitus; l. in W.; konz. H_2SO_4 entwickelt schon in der Kälte HF.

Vanadindoppelfluoride. *Verb. 3 TlF, 2 VO_2F*, man tropft zu überschüssigem Vanadinpentoxyd in HF eine konz., wss. Lsg. von TlF; mkr., nadelförmige Krystalle; unl. in W., ll. auf Zusatz von etwas H_2SO_4. — *Verb. 2 TlF, VOF_2*, aus TlF in HF und einer mit SO_2 reduzierten Lsg. von Vanadinpentoxyd in HF; wird zur Reinigung in w. HF gel. u. nochmals mit SO_2 behandelt; besitzt als Krystallpulver die Farbe grüner Türkisen, größere Krystalle sind olivgrün. Bleibt in k. W. längere Zeit unverändert, ohne sich völlig zu lösen; beim Kochen löst sich das Salz blau bis auf einen schwarzen Rückstand, der auf Zusatz von verd. H_2SO_4 eine $KMnO_4$ reduzierende Lsg. gibt. Die unzers. Verb. ist in verd. H_2SO_4 sll. mit blauer Farbe. — *Verb. TlF, VF_3 + 2 H_2O*, aus TlF und Vanadintrioxyd (durch Reduktion von V_2O_5 im H_2-Strom) in HF; mkr., grüne Krystallkörner von der Farbe des Schweinfurter Grüns; ll. in W., zeigt dieselben Eigenschaften wie die *Verb. 2 TlF, VF_3 + H_2O*, die in Ggw. von überschüssigem TlF entsteht. Sie bildet grüne, mkr. Krystallkörner mit einem schwachen Stich ins Gelbliche; sll. in W. (grün); konz. H_2SO_4 entwickelt schon in der Kälte HF und löst langsam; in der

Wärme färben sich Salz und Lsg. gelblich, ohne daß vollständige Lsg. erfolgt. In verd. HNO_3 löst sich das Salz unter Oxydation schon in der Kälte; k., verd. HCl löst gelbgrün unter Abscheidung von TlF; NaOH färbt schwarz.

Tantaldoppelfluorid. *Verb.* $2TlF, TaF_5$, aus den Komponenten in HF; diamantglänzende Blättchen von fast rechtem Winkel aus w. HF; zwl. in k., leichter l. in w. HF; nicht klar l. in W.; die Lsg. trübt sich beim Kochen unter Abscheidung von Tantalsäure; konz. H_2SO_4 zers. sofort unter Entw. von HF.

Wolframdoppelfluoride. *Verb.* $2TlF, WO_2F_2$; man tropft bei Zimmertemp. eine konz., flußsaure Lsg. von Wolframsäure in eine solche von TlF; durchsichtige, rhombische Blättchen, die sich bisweilen zu Sternchen zusammenlagern. W., in welchem das Salz unl. ist, zers. unter teilweiser Abscheidung von Wolframsäure. — Dampft man die HF-Lsg. von Wolframsäure und TlF ein, so entsteht stets die *Verb.* $3TlF, 2WO_2F_2$; glänzende, längliche Prismen (rhombisch?); bei raschem Krystallisieren farnkrautähnliche Gebilde; unl. in W.; scheidet mit SS. Wolframsäure ab. — *Verb.* TlF, WO_2F_2, entsteht nur in Ggw. von viel Wolfram; große, klare, lanzettförmige (rhombische?) Platten; unl. in W.; zersetzlicher als die beiden anderen Thallowolframdoppelfluoride. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4456—63. 11/12. [8/11.] 1909. Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) JOST.

B. Menschutkin, *Über die Löslichkeit der Molekularverbindungen des Brom- und Jodmagnesiums in den sie bildenden organischen Substanzen.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1043—53. — C. **1909**. II. 795.) v. ZAWIDZKI.

Mario Levi-Malvano, *Über das Berylliumsulfathexahydrat.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **14**. II. 502; C. **1906**. I. 321.) Das bisher nicht in meßbaren Krystallen erhaltene *Berylliumsulfathexahydrat* ließ sich aus gesättigten Lsgg. dieses Salzes mit Kaliumsulfat gewinnen, als äquimolekulare Lsgg. der beiden Salze gemischt, auf dem Wasserbade eingeengt und abgekühlt wurden. Große kubische (F. ZAMBONINI) Krystalle, zum Teil bei 78—80°, völlig bei 95—96° schm. Beobachtete Formen: (111)(100), Oktaeder vorherrschend. Die Krystalle zeigen keine Beziehungen zu den Hexahydratsulfaten der Magnesiareihe. Die B. großer Krystalle von Berylliumsulfathexahydrat in Ggw. von K_2SO_4 ist ein weiteres Beispiel für Krystallisation unter dem katalytischen Einfluß eines anderen gel. Salzes. Bei Ggw. einer gesättigten K_2SO_4-Lsg. ist die Löslichkeit des Berylliumsulfats offenbar infolge der Ggw. eines Salzes mit einem gemeinsamen Ion so vermindert, daß man leicht eine übersättigte Lsg. erhält, die noch weit mehr W. enthält, als für die langsame B. großer Krystalle erforderlich ist. (Gaz. chim. ital. **39**. II. 438—40. 16/11. 1909.) ROTH-Cöthen.

Charles L. Parsons und **George J. Sargent**, *Einige organische Verbindungen des Berylliums.* Normale *Berylliumsalze* besitzen die Eigenschaft, in wss. Lsg. große Überschüsse von Berylliumhydroxyd oder Carbonat aufzulösen und stark basische Lsgg. zu bilden, die beim Eindampfen gummi- und glasartig werden (PARSONS, ROBINSON, Ztschr. f. anorg. Ch. **49**. 178; C. **1906**. II. 8; PARSONS, ROBINSON, FULLER, Journ. of Physical Chem. **11**. 651; C. **1908**. I. 1603). Diese Eindampfrückstände sind keine wahren Verbb., sondern feste Lsgg. Die von GLASSMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3059; C. **1907**. II. 777; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 33; C. **1908**. I. 616) und von TANATAR und KUROWSKI (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 936. 1630; **40**. 787; C. **1908**. I. 102. 1523. II. 1409) auf dem gleichen Wege erhaltenen Salze halten Vff. ebenfalls für nicht einheitliche Verbb. Sie haben versucht, aus Bernstein-, Milch-, Glykol-, Salicyl-, Citronen-,

Phthal-, Benzoe-, Pikrinsäure, Mono- und Trichloressigsäure Salze darzustellen. Nur die stark ionisierte Trichloressigsäure gab ein krystallisiertes neutrales Salz. Die wss. Lsgg. sämtlicher SS. lösten einen Überschuß von Berylliumhydroxyd oder Carbonat. Der Sättigungspunkt war von der Konzentration der S. abhängig. Aus den dicken zähen Lsgg., die beim Behandeln konz. SS. mit überschüssigem $Be(OH)_2$ entstanden, fiel beim Verdünnen wieder $Be(OH)_2$ aus. Die Eindampfrückstände waren einander im Aussehen, Löslichkeit etc. sehr ähnlich, unterschieden sich aber stark durch ihre Basizität. — *Trichloressigsaures Beryllium.* Das von GLASSMANN (l. c.) analysierte Salz $Be_2O(C_2Cl_3O_2)_2$ ist nur ein Eindampfrückstand von unbestimmter Zus. Das neutrale Salz $Be\cdot(C_2Cl_3O_2)_2\cdot 2H_2O$ krystallisiert beim Eindampfen einer wss. Lsg. von $Be(OH)_2$ in einem Überschuß von Trichloressigsäure. Es wird durch Waschen mit Chlf. von der überschüssigen S. befreit. L. in W., A., Methyl- und Amylalkohol, fast unl. in Chlf., CCl_4, CS_2, Bzl., Nitrobenzol und Toluol. Bildet mit Pyridin eine Gallerte, die in überschüssigem Pyridin l. ist. Läßt sich nicht aus reinem W., wohl aber aus etwas Trichloressigsäure enthaltendem W. umkrystallisieren. Verliert bei 97° den größten Teil seines Krystallwassers und etwas Trichloressigsäure und nimmt die Eigenschaften der übrigen Be-Salze an. Bei etwas höherer Temp. tritt Zers. unter Verflüchtigung von $BeCl_2$ ein. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1202—6. Nov. 1909. DURHAM, N. H. New Hampshire Coll.)
ALEXANDER.

Otto Hauser und **F. Wirth**, *Die Erden der Euxenite.* Aus der Unters. einer großen Anzahl von Euxenit-Vorkommen, Polykrasen und Samarskiten etc. scheint hervorzugehen, daß bestimmte Regeln bestehen über das Nebeneinandervorkommen, über die Vergesellschaftung der Erden und Erdsäuren in den häufigen Mineralien. Von ihrem Untersuchungsmaterial geben Vff. nur auszugsweise einige Resultate über die Vergesellschaftung der Erden in den Euxeniten, bezw. Polykrasen. (Tabelle der Analysenzahlen von vier Mineralien verschiedenen Vorkommens.) — Die Yttererden der n. Euxenite sind stets neben vorwiegender Yttria zu $^1/_3$—$^3/_7$ die Komponenten der speziellen Erbingruppe, und zwar so, daß mit steigendem Titansäuregehalt Holmium und Dysprosium gegenüber dem Neoerbium stark zunehmen. Terbinerden sind meist nur in geringer Menge nachweisbar. Dagegen sind die Ytterbiumkomponenten, sowie Scandium relativ reichlich vorhanden in mit dem Titansäuregehalt steigender Menge. Am meisten äußert sich der Einfluß der chemischen Natur der Erdsäuren bei den Ceriterden. In den n., an Tantalsäure armen, an Titansäure reichen Euxeniten fehlen Samarium und Praseodym vollständig.

Eines der untersuchten Mineralien (Südcarolina) lieferte reichliche Mengen *Samarium*, 4,5 kg ca. 100 g 95%ig. Oxyd, so daß das Mineral mindestens 2% Samariumoxyd enthält (von EBERHARD spektroskopisch untersucht). Geringer war der Gehalt an *Gadolinium* (ca. 0,5% Oxyd). Hieraus geht hervor, daß mit Ansteigen des Tantalgehalts und mit Abnahme der Titansäure das sonst fehlende Samarium in den Euxeniten auftritt. — Von den vierwertigen Erden sind Thor- und Urandioxyd stets reichlich vertreten; Vorhandensein und Menge des Thors in den Niobaten sind stets von der relativen Menge der Titansäure abhängig. Fehlt diese, oder ist sie nur in geringer Menge vorhanden, so fehlt auch Thor. — Nach HOFMANN, PRANDTL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 408; C. **1901**. I. 1139) ist *Zirkonerde* ein integrierender Bestandteil aller Euxenite; in seiner Begleitung soll sich das neue Element *Euxenerde* befinden. Von den von genannten Autoren untersuchten drei Vorkommen ist das mit dem Ursprung Brevik bezeichnete auszuscheiden (enthält 21% Kieselsäure); ein anderes stimmt mit einem der von den Vff. untersuchten Mineralien überein. Trotzdem gelang weder der Nachweis von

Zirkonerde, noch von Euxenerde; die Frage nach der Existenz der letzteren ist also vorläufig noch offen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4443—47. 11/12. [1/10.] 1909. Berlin. Anorgan.-chem. Lab. der Techn. Hochschule.) JOST.

F. J. R. Carulla, *Künstliche magnetische Eisenoxyde.* (Vgl. WÜLFFING, DRP. 183118; C. **1907**. II. 868.) Das Verdienst der Entdeckung des Verf. der Herst. gebührt GREGORY (vgl. TURNER, Elements of Chemistry, 7. Aufl., herausgegeben von LIEBIG u. GREGORY [London 1842] S. 431). Die technisch dargestellten magnetischen Eisenoxyde sind entweder Fe_2O_4 oder Fe_4O_5 mit einer Beimengung von Fe_2O_3; jedenfalls existieren zwei Prodd., die sich gegen h. verd. H_2SO_4 (l., bezw. unl.) verschieden verhalten. Leicht u. gleichmäßig (abgesehen von der Farbe) im Großen zu gewinnen. Auch als Schutzfarbe auf Eisen zu gebrauchen. (Metallurgie **6**. 693—94. 8/11. 1909. Meeting of the Iron and Steel Inst.) GROSCHUFF.

Roger C. Wells, *Die elektrische Leitfähigkeit von Ferrisulfatlösungen.* Zur Darst. einer „neutralen" Lsg. von $Fe_2(SO_4)_3$ sättigt man die gewöhnliche Lsg. des $Fe_2(SO_4)_3$ mit $Fe(OH)_3$, wäscht gut und fügt allmählich H_2SO_4 zu. Der Vf. erhielt so eine Konzentration von 0,4173 Grammäquivalenten Fe_2O_3 und 0,4170 Grammäquivalenten SO_3 im Liter, welche Lsg. er zu den Beststt. benutzte. Der App. war der übliche Leitfähigkeitsapp. Es zeigte sich, daß bei geringen Verdünnungen die Leitfähigkeit der Lsg. abnorm niedrig, bei großen Verdünnungen abnorm hoch war. Bei der Verdünnung bildet sich durch Hydrolyse ein basisches Salz, welches ausfällt. Die Geschwindigkeit der B. dieses basischen Salzes steigt enorm mit ansteigender Temp. und wachsender Verdünnung. Durch direkte Messung bei geringer Verdünnung und durch Extrapolation bei hohen Verdünnungen lassen sich die Leitfähigkeiten dieser Lsgg. vor der B. des basischen Niederschlages bestimmen. Der Vf. fand folgende Werte:

Temp.	Verdünnung	äquiv. Leitfäh.	Temp.	Verdünnung	äquiv. Leitfäh.
0°	1,195	13,30	25°	9,560	45,32
0°	9,560	24,69	25°	38,24	73,2
0°	38,24	38,4	30°	1,195	26,24
0°	300,1	76,0	30°	16,15	59,50
0°	600,0	95,0	30°	48,45	89,50
25°	1,195	24,89	30°	145,3	145,7

Diese Werte scheinen anzuzeigen, daß $Fe_2(SO_4)_3$ selbst bei einer Verdünnung von wenigen Litern zu hydrolysieren beginnt. Vermutlich verläuft die Hydrolyse in zwei Stufen, von denen die erste mit großer Schnelligkeit einsetzt, aber nicht von einer Fällung begleitet ist. Die zweite verläuft mit meßbarer Geschwindigkeit u. dürfte identisch sein mit der B. des basischen Salzes. Die Zus. dieses basischen Salzes ist unbestimmt, darauf deuten auch die verschiedenen Färbungen; bei $v = 60$ ist es bräunlichgelb, bei $v = 100$ orange, bei $v = 200$ gelb u. bei $v = 400$ strohfarben. Der bei 0° entstehende, auch bei hohen Verdünnungen nur spärliche Nd. ist fast weiß. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1027—35. Sept. [15/7.] 1909. U. S. Geol. Survey. Washington D. C.) BLOCH.

C. W. Easley, *Das Atomgewicht des Quecksilbers. Vorläufige Mitteilung.* Das *Atomgewicht des Quecksilbers* ist meist durch Abscheidung des Metalls aus seinen Salzen festgestellt worden, da die Best. des Cl im Chlorid, eine bei anderen Metallen gute Resultate liefernde Methode, wegen der Löslichkeit des AgCl in Hg-

Salzen Schwierigkeiten bietet. Vf. hat das Atomgewicht nach beiden Methoden bestimmt. Die erstere Methode ergab den Wert 200,5, die zweite den Wert 200,6. Da die Best. als Metall wegen der großen Zahl von Operationen und der Flüchtigkeit des Hg einen Minimalwert liefert, liegt der wahre Wert wahrscheinlich näher an **200,6**.

Da es unmöglich ist, das Cl aus der $HgCl_2$-Lsg. direkt zu fällen, versuchte Vf., das Hg vorher aus der Lsg. zu entfernen. Als beste Methode erwies sich die Reduktion mit H_2O_2 in schwach alkal. Lsg. Das abgeschiedene Hg wurde mit W. und Aceton gewaschen und bei 30—35° getrocknet. Eine sehr kleine Menge, die in der Lsg. zurückgeblieben war, wurde mit H_2S gefällt und elektrolytisch bestimmt. Als Durchschnitt von 4 Beststt. ergab sich der Wert 200,48. — Im Filtrate vom Hg wurde bei 2 Verss. in derselben Portion nach dem Ansäuern mit HNO_3 das Cl nach RICHARDS u. WELLS (Journ. Americ. Chem. Soc. **27**. 458—529; C. **1905**. II. 16) bestimmt, die Filtrate mit dem Nephelometer von RICHARDS untersucht. Der durchschnittliche Wert von 6 Beststt. war 200,62.

Die Einzelheiten der Ausführung sind aus dem Original zu ersehen. Erwähnt sei nur, daß das $HgCl_2$ durch Synthese aus den Elementen gewonnen wurde, da aus W. umkrystallisiertes Salz beim Sublimieren stets basische Salze gab. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1207—18. Nov. 1909. Worcester. Mass. CLARK Coll.)

ALEXANDER.

M. Le Blanc und **H. G. Byers**, *Das anodische Verhalten von Wolfram.* Zur Unters. standen 98—99 %ig. „gesintertes" und 100 %ig. „geschmolzenes" Metall. Gegenüber verd. SS., insbesondere Salzsäure, verhält es sich, völlig anders als Chrom, inaktiv. In Phosphorsäure und auch sauren Natriumphosphatlsgg. ging das Wolfram bei höheren Tempp. und bei Stromdichten von 7—100 Milliamp. pro qcm sechswertig in Lsg. Bei gegebener Stromdichte nahm mit fallender Temp. die Sauerstoffentw., bezw. die Passivität stetig zu, bis bei 0° nur noch geringe Mengen, bezw. gar kein Metall mehr in Lsg. ging. Steigende Stromdichte wirkte wie sinkende Temp. Das geschmolzene Wolfram scheint leichter als das gesinterte im passiven Zustand zu verharren. Verss. mit Oxalsäure- und Schwefelammoniumlsgg. führen zu analogen Resultaten. Anhaltspunkte für die B. einer schützenden Oxydschicht oder dergl., durch welche der anodische Angriff des Metalls mechanisch verhindert wurde, sind nicht vorhanden. Als einfachste Erklärung bietet sich die Annahme, daß es sich hier um ein Phänomen der Reaktionsgeschwindigkeit handle. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 19—25. Nov. 1909. [August 1908.] Leipzig. Physikal.-Chem. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

C. Thomae, *Zur Darstellung von Goldhydrosolen.* Ein zwar nicht den höchsten Anforderungen genügendes, aber doch für die meisten Zwecke des Praktikantenunterrichts verwendbares tiefrotes Goldhydrosol läßt sich nach der Vorschrift von ZSIGMONDY auch unter Verwendung von gewöhnlichem dest. W. darstellen, wenn man die Formaldehydlsg. allmählich und anfangs sehr vorsichtig zusetzt. Auch mittels äth. Phosphorlsg. läßt sich Goldhydrosol mit gewöhnlichem dest. W. erhalten. Zur Aufbewahrung und möglichst auch zur Herst. der Hydrosole dürfen nur Gefäße von Jenaer Glas verwendet werden. Einzelne Proben hebe man getrennt auf. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 518—20. 11/11. [4/11.] 1909. Marburg.) POSNER.

Organische Chemie.

K. A. Burke und **F. G. Donnan**, *Chemisch-Dynamisches über die Alkyljodide. Teil II.* Die früheren Unterss. über die Geschwindigkeit der Rk. zwischen *Silbernitrat* und den *Alkyljodiden* in alkoh. Lsg. (Journ. Chem. Soc. London **85**. 555; C. **1904**. I. 1549) werden fortgesetzt. Der Einfluß der Reaktionsprodd., also *Äthylnitrat, Salpetersäure* u. Äther, auf die Geschwindigkeit der Rk. wird geprüft, ohne daß eine Beschleunigung der Rk. beobachtet werden konnte. Zusatz von *Calcium-* und *Ammoniumnitrat* erhöhen den Geschwindigkeitskoeffizient, am deutlichsten Ammoniumnitrat. Bestimmte Regelmäßigkeiten konnten hier im übrigen aber nicht aufgefunden werden. Schreibt man die beschleunigende Wrkg. des Ammoniumnitrats dem NO_3-Ion zu, so folgt aus dem Vergleich der Versuchsergebnisse, daß HNO_3 gegenüber NH_4NO_3 in trockenem A. nur sehr schwach ionisiert ist. Die verhältnismäßig geringe Beschleunigung, welche durch $Ca(NO_3)_2$ verursacht wird, kommt wahrscheinlich daher, daß diese Substanz bei den angewandten Konzentrationen hauptsächlich als komplexe Ionen und übereinstimmend mit komplexen polymerisierten Molekülen vorkommt.

Die Feststellung der Mengenverhältnisse, in denen die Salpetersäure gebildet wird, zeigt, daß sie in immer gleichem Prozentsatz zum zersetzten Silbernitrat stehen. Es ergibt sich aber auch, daß das Alkylnitrat und die Salpetersäure in zwei gleichzeitig nebeneinander herlaufenden Rkk. einfachen Typs (WEGSCHEIDERS Kriterium) gebildet werden müssen. Würden Alkylnitrat und HNO_3 in ein und derselben Rk. gebildet, so wären sie in einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis vorhanden; entständen sie aber in aufeinander folgenden Rkk., so könnte ihre Menge nicht von der Zeit unabhängig sein. Ohne in eine Diskussion über den inneren Mechanismus einzutreten, formulieren die Vff. die beiden Rkk. in folgenden Gleichungen:

$$\text{I.}\quad C_2H_5J + AgNO_3 + C_2H_5OH \longrightarrow AgJ + HNO_3 + (C_2H_5)_2O,$$
$$\text{II.}\quad C_2H_5J + AgNO_3 \longrightarrow AgJ + C_2H_5NO_3.$$

I. ist die Hauptrk., II. die Nebenrk. Der beschleunigende Einfluß, welchen die Nitrate hervorbringen, kommt beiden Rkk. in gleichem Maße zugute. In Mischungen von A. und W. tritt zu den beiden oben wiedergegebenen Rkk. jedenfalls noch eine dritte, welche durch folgende Gleichung ausgedrückt ist:

$$C_2H_5J + AgNO_3 + HOH \longrightarrow C_2H_5OH + AgJ + HNO_3.$$

Beststs. des Geschwindigkeitskoeffizienten der Rkk. $CH_3J + AgNO_3$ und $C_2H_5J + AgNO_3$ in Gemischen von A. und W., deren Zus. von reinem W. bis reinem A. schwankt, scheinen den Schluß zu rechtfertigen, daß die Rk. zwischen $AgNO_3$, Alkyljodid und A., deren Prodd. AgJ, HNO_3 und ein Äther ist, rascher platzgreift als die Rk. zwischen $AgNO_3$, Alkyljodid und W., welche AgJ, HNO_3 und einen Alkohol bildet. Das Auftreten des Maximalpunktes, den die Kurve des Geschwindigkeitskoeffizienten nahe der Seite des reinen Alkohols zeigt, ist schwer zu erklären. Es ist möglich, daß der darauf folgende Fall der Kurve, bei CH_3J bis zum Schluß, bei C_2H_5J bis zu einem Minimum für einen Wassergehalt von ca. 35 %, zusammenhängt mit der zunehmenden Ionisation des $AgNO_3$. Das würde besagen, daß das undissoziierte Silber in die Rk. eintritt. An S. entsteht in Ggw. von W. mehr als in reinem A. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 148—68. Nov. [März] 1909. Liverpool, London.) LEIMBACH.

K. A. Hofmann und **H. Kirmreuther**, *Zur Kenntnis der Chloräthylene.* Bei den Chloräthylenen ist die sonst für die Äthylendoppelbindung charakteristische

Anlagerungsfähigkeit stark vermindert. Während Äthylen, seine Homologen und Analogen sich mit Hg-Salzen verbinden, bleiben Di-, Tri- u. Tetrachloräthylen auch bei wochenlanger Einw. unverändert. Alkal. $Hg(CN)_2$-Lsg. wirkt nur substituierend unter B. von $Hg(CCl:CCl_2)_2$, $Hg(CBr:CBr_2)_2$ etc., ohne die Äthylendoppelbindung anzugreifen. Platinchlorür, das sich mit dem Äthylen selbst verbindet, wird von den Halogenäthylenen nicht addiert, sondern allmählich reduziert. Jod addiert sich im Dunkeln nicht, bei Tageslicht nur an Trichloräthylen in geringer Menge; dabei tritt ein starker, phosgenähnlicher Geruch auf. — Brom reagiert im zerstreuten Tageslicht ziemlich schnell, und zwar steigt die Anlagerungsgeschwindigkeit in der Reihenfolge $CCl_2:CCl_2$, $CHCl:CHCl$, $CHCl:CCl_2$. Genaue Messungen ließen sich nur bei Lichtabschluß u. konstanter Temp. ausführen.

Für die Unterss. wurden die käuflichen Chloräthylene durch wiederholte Fraktionierung gereinigt; man benutzte *Dichloräthylen* vom Kp. 55°, *Trichloräthylen* vom Kp. 88° und *Tetrachloräthylen* vom Kp. 120—121°. Das über KBr destillierte *Brom* verwendete man in CCl_4-Lsg., die beim roten Licht der Dunkelkammerlampe mit überschüssigem Chloräthylen gemischt u. in verschlossener Flasche im Thermostaten aufbewahrt wurde. Durch zeitweise Probenahme und Titration mit $^1/_{10}$-n. Thiosulfat ließ sich der Fortgang der Addition messen. Die für die Geschwindigkeitskonstante gewonnenen Werte sind im Original tabellarisch zusammengestellt. Für Dichloräthylen zeigen sie eine vorzügliche Konstanz, ein Beweis, daß in diesem Falle die Addition n. verläuft. — Bei Tetrachloräthylen ergab sich ein Anwachsen der Werte bis zu einem konstant bleibenden Maximum. Diese Selbstbeschleunigung ist auf die B. eines Katalysators zurückzuführen; als solcher kommt Phosgen oder ein ähnliches Oxydationsprod in Betracht, was am Geruch der Lsg. zu erkennen ist. Vor B. des Katalysators verläuft die Rk. unmeßbar langsam; die addierende Kraft der Doppelbindung nimmt also vom Dichloräthylen zum Tetrachloräthylen um mehr als das Tausendfache ab. — Bei Trichloräthylen ist der Reaktionsverlauf so kompliziert u. unregelmäßig, daß eine sichere Deutung kaum möglich ist. Anfangs größer als bei Dichloräthylen, sinkt die Geschwindigkeit dann auf die Hälfte, um schließlich wieder beinahe den anfänglichen Wert zu erreichen. Nach dem Geruch zu schließen, tritt auch hier ein Katalysator auf. Neben der Anlagerung von Br wurde auch Substitution beobachtet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4481—85. 11/12. [12/11.] 1909. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) JOST.

A. Doroszewski und **M. Roshdestwenski**, *Über die Dichten alkoholischer Lösungen. I. Gemische des Methylalkohols mit Wasser.* (Vgl. hierzu: Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 101. 860. 887. 904; **41**. 849; C. **1908**. I. 1375; II. 1568. 1569; **1909**. II. 2133.) Die ersten genauen Beststs. des spezifischen Gewichtes des tatsächlich absoluten Methylalkohols, die von YOUNG und FORTEY (Journ. Chem. Soc. London **81**. 717; C. **1902**. II. 103) und von KLASON u. NORLIN (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **2**. Nr. 24; **1906**. II. 1481) ausgeführt wurden, hatten zugleich ergeben, daß alle älteren Beststs. der D. der Gemische des Methylalkohols mit W. fehlerhaft waren, also auch die Zahlendaten der verbreiteten Tabellen von DITTMAR u. FAWSITT (Trans. Roy. Soc. Edinburg **33**. 509). In Anbetracht dessen hatten Vff. die *DD. des wirklich absoluten Methylalkohols und seiner Gemische mit W.* von neuem bestimmt, wobei besondere Sorgfalt auf die genaue Reinigung und Entwässerung des A., wie auch auf Beseitigung anderer Fehlerquellen verwendet wurde. Vff. hatten die DD. von 25 Gemischen bei 15° mittels zweier verschiedener Pyknometer bestimmt u. aus diesen Zahlendaten nach zwei verschiedenen graphischen Interpolationsmethoden die in folgender Tabelle zusammengestellten Mittelwerte berechnet:

Gew.-% Methyl-alkohol	$D._{15}^{15}$	Gew.-% Methyl-alkohol	$D._{10}^{15}$	Gew.-% Methyl-alkohol	$D._{15}^{15}$
0	1,000 00	34	0,948 17	68	0,880 48
1	0,998 14	35	0,946 53	69	0,878 16
2	0,996 30	36	0,944 87	70	0,875 84
3	0,994 57	37	0,943 19	71	0,873 47
4	0,992 85	38	0,941 49	72	0,871 09
5	0,991 16	39	0,939 76	73	0,868 68
6	0,989 50	40	0,938 02	74	0,866 22
7	0,987 87	41	0,936 25	75	0,863 76
8	0,986 33	42	0,934 47	76	0,861 26
9	0,984 80	43	0,932 66	77	0,858 76
10	0,983 27	44	0,930 82	78	0,856 26
11	0,981 79	45	0,928 96	79	0,853 74
12	0,980 31	46	0,927 08	80	0,851 22
13	0,978 87	47	0,925 17	81	0,848 68
14	0,977 45	48	0,923 23	82	0,846 10
15	0,976 03	49	0,921 28	83	0,843 48
16	0,974 62	50	0,919 32	84	0,840 82
17	0,973 22	51	0,917 33	85	0,838 15
18	0,971 81	52	0,915 31	86	0,835 48
19	0,970 40	53	0,913 28	87	0,832 80
20	0,968 99	54	0,911 24	88	0,830 10
21	0,967 58	55	0,909 18	89	0,827 40
22	0,966 17	56	0,907 10	90	0,824 68
23	0,964 76	57	0,905 00	91	0,821 96
24	0,963 35	58	0,902 89	92	0,819 21
25	0,961 92	59	0,900 75	93	0,816 39
26	0,960 47	60	0,898 59	94	0,813 56
27	0,959 01	61	0,896 41	95	0,810 70
28	0,957 52	62	0,894 19	96	0,807 84
29	0,956 01	63	0,891 95	97	0,804 98
30	0,954 49	64	0,889 68	98	0,802 13
31	0,952 96	65	0,887 39	99	0,799 29
32	0,951 39	66	0,885 10	100	0,796 47
33	0,949 79	67	0,882 80		

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 977—96. 14/10. 1909. Moskau. Lab. d. Finanzministeriums.) v. ZAWIDZKI.

A. Doroszewski und **S. Dworzanczyk**, *Über die Brechungsexponenten der Gemische des Methylalkohols mit Wasser*. (Vgl. vorstehendes Ref.) Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den Brechungsexponenten des absoluten Methylalkohols sind nicht richtig. Ihr Mittelwert $n_D^{15} = 1{,}331\,13$ unterscheidet sich bedeutend von dem von Vff. gefundenen Wert $n_D^{15} = 1{,}330\,57$. In Anbetracht dessen hatten Vff. auch die *Brechungsexponenten der Gemische des absoluten Methylalkohols mit W.* von neuem mittels des Eintauchrefraktometers von ZEISZ bestimmt und fanden für dieselben die in der Tabelle auf S. 156 befindlichen Werte.

Der Charakter der Änderung des Brechungsexponenten mit der Konzentration der betreffenden Lsgg. ist derselbe wie ihn bereits DRUDE (Ztschr. f. physik. Ch. **23**. 267; C. **97**. II. 245) bei 17° gefunden hat.

An diesem Experimentalmaterial hatten Vff. die Anwendbarkeit der drei bekannten Refraktionsformeln: $\left(\frac{n-1}{D}; \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{D}; \frac{n^2-1}{D}\right)$ geprüft und fanden, daß

BIBLIOTEKA GŁ. A. M. Krakowie

Gew.-% Alkohol	n_D^{15}	$n_D^{17,5}$	$\frac{dn}{dt}$	Gew.-% Alkohol	n_D^{15}	$n_D^{17,5}$	$\frac{dn}{dt}$
100	1,330 57	1,329 57	0,000 40	40,00	1,343 08	1,342 48	0,000 24
95,00	1,333 09	1,332 12	0,000 39	35,02	1,342 35	1,341 80	0,000 22
90,01	1,335 45	1,334 50	0,000 38	30,02	1,341 38	1,340 91	0,009 19
85,01	1,337 49	1,336 57	0,000 37	24,98	1,340 22	1,339 80	0,000 16
80,00	1,339 25	1,338 35	0,000 36	20,00	1,338 79	1,338 44	0,000 14
75,01	1,340 67	1,339 80	0,000 35	15,01	1,337 30	1,337 02	0,000 12
69,99	1,341 79	1,340 94	0,000 34	12,00	1,336 44	1,336 16	0,000 11
64,99	1,342 72	1,341 92	0,000 32	10,04	1,335 84	1,335 59	0,000 10
60,03	1,343 27	1,342 50	0,000 31	7,04	1,335 04	1,334 80	0,000 $9_{,6}$
54,99	1,343 65	1,342 90	0,000 29	5,00	1,334 53	1,334 29	0,000 $9_{,8}$
49,98	1,343 78	1,343 08	0,000 28	2,00	1,333 84	1,333 62	0,000 9
45,03	1,343 59	1,342 94	0,000 26	0	1,333 39	1,333 20	0,000

die GLADSTONEsche Formel die beobachteten Daten am genauesten wiedergibt. Außerdem berechneten Vff. für obige Gemische die Werte der Konstanten α, resp. β u. γ der Korrektionsformeln von PULFRICH u. HESSE (vgl. hierzu: Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 849; C. **1909**. II. 2133) und fanden dieselben gleich $\alpha = 0{,}982$, $\beta = 0{,}895$ und $\gamma = 1{,}126$. Führt man diese Werte in die entsprechende Reaktionsformel ein, so zeigt sich, daß die GLADSTONE-PULFRICHsche Formel: $\frac{n-1}{D} \cdot \frac{1-\alpha C}{1-C}$ die bei Methylalkohol-Wassergemischen bestehenden Beziehungen zwischen D., Zus. und Brechungsexponent am exaktesten wiedergibt. Die in analoger Weise von HESZ korrigierten quadratischen Refraktionsformeln hatten sich ebenfalls ganz gut an die Erfahrung angeschlossen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 951—58. 14/10. 1909. Moskau. Lab. d. Finanzministeriums.)

V. ZAWIDZKI.

A. Doroszewski, *Experimentelle Daten über die spezifischen Wärmen der Gemische der Grenzalkohole mit Wasser*. II. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 860; C. **1908**. II. 1568.) In Fortsetzung seiner Unterss. über die spezifischen Wärmen der Gemische von A. mit W. berichtet Vf. in vorliegender Mitteilung über die Ergebnisse seiner Messungen der spezifischen Wärmen der Gemische des Methyl-, n-Propyl-, Isopropyl- und Isobutylalkohols mit W. Ebenso wie beim A. wurde auch für die genannten Alkohole konstatiert, daß die beobachteten spezifischen Wärmen ihrer Gemische mit W. stets größer von den nach der Additivitätsregel berechneten waren, und die verd. alkoh. Lsgg. größere spezifische Wärmen als reines W. aufwiesen. Die beobachteten Maxima der spezifischen Wärmen entsprachen im allgemeinen solchen Gemischen, für die der Unterschied zwischen der Zus. der Fl. und des Dampfes am größten war.

Die Einzelheiten der mittels eines Dampfcalorimeters von JOLY-SCHTSCHUKAREW ausgeführten Beststs. stellen sich folgendermaßen dar: *Gemische des Methylalkohols mit W.* Für reinen Methylalkohol, $Kp._{700}$ 64,53°, $D.^{15}_{15}$ 0,796 47, bestimmte Vf. seine spezifische Wärme in dem Temperaturintervall 18—100°, bezogen auf die spezifische Wärme des W. C_w 1,0060, zu C_{18-100} 0,6581. Die Gemische des Methylalkohols mit W. ergaben folgende Werte von C_{18-100} bezogen auf C_w 1,0060:

Gew.-% Alkohol	100	90,01	80,00	69,99	60,03	49,98	40,00
$D.^{15}_{15}$	0,796 47	0,824 65	0,851 22	0,875 87	0,898 52	0,919 36	0,938 02
C_{18-100}	0,6581	0,7200	0,7744	0,8287	0,8689	0,9162	0,9542

Gew.-% Alkohol	30,02	24,98	20,00	15,01	10,01	5,00	0,00
$D.^{15}_{15}$	0,954 44	0,961 94	0,969 00	0,976 03	0,983 24	0,991 16	—
C_{18-100}	0,9871	1,0001	1,0021	1,0065	1,0114	1,0085	1,0060.

Das Maximum der spezifischen Wärme entspricht dem Gemisch mit 10% Alkohol.

Gemische des n-Propylalkohols mit W. Reiner n-Propylalkohol, $Kp._{760}$ 97,20°; $D.^{15}_{15}$ 0,808 04, ergab C_{16-100} 0,6505, bezogen auf C_{∞} 1,0059, und seine Gemische mit W. lieferten folgende Werte:

Gew.-% Alkohol . .	100,00	90,02	80,02	69,95	59,99
$D.^{15}_{15}$	0,808 04	0,831 19	0,851 96	0,872 41	0,892 63
C_{16-100}	0,6505	0,7315	0,7929	0,8381	0,8881
Gew.-% Alkohol . .	49,96	40,04	29,98	19,99	9,92
$D.^{15}_{15}$	0,913 10	0,933 49	0,954 04	0,972 85	0,986 02
C_{16-100}	0,9249	0,9671	1,0003	1,0213	1,0277.

Das Maximum der spezifischen Wärme kommt dem Gemisch mit 10% Alkohol zu.

Gemische des Isopropylalkohols mit W. Reiner Isopropylalkohol, $Kp._{750}$ 81,8°, $D.^{15}_{15}$ 0,789 82, ergab C_{18-100} 0,7216, bezogen auf C_{∞} 1,0060, und seine Gemische mit W. lieferten folgende Werte:

Gew.-% Alkohol . .	100,00	89,66	80,01	70,08	59,94
$D.^{15}_{15}$	0,789 82	0,817 70	0,840 50	0,864 02	0,887 82
C_{16-100}	0,7233	0,7749	0,8184	0,8695	0,9189
Gew.-% Alkohol . .	49,97	39,95	30,00	19,99	10,00
$D.^{15}_{15}$	0,911 30	0,934 26	0,955 76	0,972 44	0,984 48
C_{16-100}	0,9594	0,9996	1,0278	1,0525	1,0325.

Das Maximum der spezifischen Wärme fällt auf das Gemisch mit 20% Alkohol.

Gemische des Isobutylalkohols mit W. Es wurde gefunden für reinen Isobutylalkohol, $Kp._{740}$ 106,8°, $D.^{15}_{15}$ 0,8061, die spezifische Wärme C_{18-100} 0,6652, bezogen auf C_{∞} 1,0060 und für seine homogenen und heterogenen Gemische mit W.:

Gew.-% Alkohol .	100,00	95,16	90,94	90,76	84,75	83,63
$D.^{15}_{15}$	0,806 10	0,8168	—	0,8256	0,8374	0,8395
C_{16-100}	0,6652	0,7057	0,7364	0,7368	0,7696	0,7755
Gew.-% Alkohol .	6,76	4,66	2,18	7,26	8,13	ca. 74
$D.^{15}_{15}$	—	0,9931	0,9969	0,9897	0,9886	—
C_{10-100}	1,009	1,0031	1,0048	1,0191	1,0281	0,8022.

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 958—77. 14/10. 1909. Moskau. Lab. d. Finanzministeriums.) v. ZAWIDZKI.

A. Doroszewski und **A. Rakowski**, *Zur Frage nach den spezifischen Wärmen von Salzlösungen in Wasser und Äthylalkohol.* Das allgemeine Interesse, das durch die Unterss. von TAMMANN (Über Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lsgg. 1907) auf die Verhältnisse der spezifischen Wärmen von Lsgg. gelenkt wurde, hatte auch Vff. veranlaßt, einige Messungen dieser Größen auszuführen. Sie hatten nämlich mittels des Dampfkalorimeters von SCHTSCHUKAREW die spezifischen Wärmen der Lsgg. von CdJ_2 in W. und in absol. A. und des $HgCl_2$ in wss. A.-Lsgg. bestimmt u. aus diesen Daten die spezifischen Wärmen des W., des A. und der A.-W.-Gemische in jenen Lsgg. berechnet. Es zeigte sich daraus, daß die spezifische Wärme des W. durch Auflösen in demselben steigender CdJ_2-Mengen in demselben Sinne verändert wird, als ob es der Einw. steigender Drucke ausgesetzt wäre. Dagegen wird die spezifische Wärme des A. durch Auflösen in demselben wachsender CdJ_2-Mengen stetig vergrößert. Hieraus schließen

Vff., daß die spezifische Wärme des A. auch durch Kompression vergrößert wird. — Die spezifischen Wärmen der A.-W.-Gemische, in denen 5% $HgCl_2$ aufgelöst waren, nahmen eine Mittelstellung zwischen den spezifischen Wärmen des reinen W. und des reinen A. ein. Bis zu einem Gehalt von 15% A. verhielten sie sich wie diejenigen des reinen W., bei größerem A.-Gehalt dagegen wie die spezifischen Wärmen des reinen A. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1110—16. 14/10. Moskau. Lab. des Finanzmisteriums.) V. ZAWIDZKI.

A. Doroszewski und **S. Dworzanczyk**, *Bemerkung zur Frage über die Anwendbarkeit der Formeln von Pulfrich und Hess für Mischungen von Äthylalkohol und Wasser.* (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 43—48. 26/10. — C. **1909**. II. 2133.) V. ZAWIDZKI.

Hans Rupe und **Sidonius Kessler**, *Konstitution und Verhalten der Semicarbazidsemicarbazone. Mesityloxyd*, $(CH_3)_2C:CH\cdot CO\cdot CH_3$, liefert mit Semicarbazid in neutraler oder alkal. Fl. lediglich das *Monosemicarbazon*, in saurer Lsg. dagegen — selbst wenn nur 1 Mol. Semicarbazidchlorhydrat angewendet wird — stets das *Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazon*, $C_8H_{18}O_2N_6$, für welches durch die nachstehend referierten Verss. die Formel $(CH_3)_2C(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot C(:N\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_3$ bewiesen wird. — Die freie Base ist gegen verd. Alkalien beständig und in ihnen leichter l. als in W.; sie reduziert ammoniakalische Ag-Lsg., sowie FEHLINGsche Fl. beim Kochen. — Das Hydrochlorid, $C_8H_{19}O_2N_6Cl$, entsteht, wenn man in eine gekühlte alkoh. Suspension der Base trockenes HCl-Gas einleitet; dargestellt wird es durch 6-stünd. Stehenlassen von Mesityloxyd mit einer konz. wss. Lsg. von Semicarbazidhydrochlorid. Mkr., in W. ll. Nädelchen; F. 211—212° unter Zers.; beim Schütteln der salzsauren Lsg. mit Benzaldehyd wird 1 Mol. $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH_2$ unter B. von *Benzalsemicarbazon* abgespalten. — In der Lsg. ist dann das *Diacetonsemicarbazid*, $(CH_3)_2C(NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_3$, vorhanden, das mit Semicarbazid das obige Semicarbazidsemicarbazon zurückliefert, sich aber nur in Form der unten beschriebenen Nitrosoverb. isolieren läßt, weil beim Eindunsten auch im Vakuum Zers. unter B. von Salmiak eintritt. — Die wss. Lsg. der Ketobase reduziert $AgNO_3$ u. $AuCl_3$, nicht aber $PtCl_4$; äthert man die wss. Lsg., nachdem sie einige Zeit gestanden hat, aus, so erhält man eine *Verb.* $C_7H_{13}ON_3$: Zentimeterlange, rhombische Prismen aus Lg.; F. 131° unter Zers.; aus der wss. Lsg. durch NaCl ausfällbar. — SCHOLZ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 610; C. **96**. I. 917) hat diese Verb. durch Dest. von Mesityloxydsemicarbazon gewonnen, und in ihr ein stereoisomeres Semicarbazon vermutet; HARRIES u. KAISER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 1338; C. **99**. I. 1282) stellten sie durch direkte Einw. von Semicarbazidhydrochlorid auf Mesityloxyd her u. hielten sie für eine cyclische Verb. der Formel I. oder II.;

Rupe u. SCHLOCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 4377; C. **1904**. I. 454) haben sie durch Kochen von Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazon mit W. gewonnen. — Von diesen drei Methoden gibt, wie Vff. feststellten, nur die letzterwähnte gute Ausbeuten; als Nebenprodd. erhält man *Hydrazodicarbonamid*, $NH_2\cdot CO\cdot NH\cdot NH\cdot CO\cdot NH_2$, und Mesityloxyd. Die wss. Lsg. der Base reduziert $AuCl_3$ schon in der Kälte, ammoniakalische Ag-Lsg. beim Erwärmen; beim Kochen mit NaOH spaltet sich allmählich NH_3 ab; auch SS. greifen nur langsam an. Salpetrige S. spaltet in Mesityloxyd und *Carbaminsäureazid*, $NH_2\cdot CO\cdot N_3$ (Nadeln aus Lg.; F. 104°), was auf das Vorliegen eines Semicarbazons oder auf das Vorhandensein von freiem Semicarbazid hinweist; da letzteres nur unter einer in diesem Fall wenig wahrscheinlichen

Ringsprengung aus einer Verb. der Formel I. oder II. entstehen könnte, so bleibt die Konstitution der Base $C_7H_{13}ON_3$ vorläufig noch ungewiß.

Die von RUPE u. SCHLOCHOFF gemachte Annahme, daß im Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazon sich das zweite $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$-Molekül mit der Harnstoffseite an die Doppelbindung des ungesättigten Ketons angelagert habe, erscheint jetzt durch die Feststellung widerlegt, daß die Verb. mit Aldehyden nicht reagiert und mit salpetriger Säure, neben Carbaminsäureazid, *Nitrosodiacetonsemicarbazid*, $(CH_3)_2C(CH_2 \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, entstehen läßt. Rechteckige Täfelchen aus Methylalkohol; F. 145—146° unter Zers.; ll. in Alkoholen, Essigester, Pyridin, unl. in Bzl., Lg.; gibt die LIEBERMANNsche Rk.; zers. sich beim Kochen mit W., sowie beim Aufnehmen in starken SS. unter B. von *Stickstoffwasserstoffsäure*. — Das Nitrosodiacetonsemicarbazid bildete sich auch, als die bei der Spaltung des Mesityloxydsemicarbazidsemicarbazons mit Benzaldehyd (vgl. weiter oben) erhaltene salzsaure Lsg. mit Nitrit versetzt wurde; mit Semicarbazid liefert es das *Semicarbazon*, $(CH_3)_2C[CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3] \cdot N(NO) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$; in Bzl., Essigester, Aceton unl., in Alkoholen und w. W. l. Nädelchen vom F. 158°. — Von Alkalien wird das Nitrosodiacetonsemicarbazid unter B. von Mesityloxyd u. Carbaminsäureazid zerlegt, welch letzteres unter diesen Bedingungen jedoch sofort in Stickstoffwasserstoffsäure, Kohlensäure u. Ammoniak zerfällt. — Bei der Zers. des Nitrosodiacetonsemicarbazids mit SS. tritt eine *Verb.* von der Zus. $C_6H_{11}O_2N_4$ auf; mkr., zu Aggregaten vereinigte Nadeln aus A.; F. 172°; l. in h. verd. HCl, Acetanhydrid, Eg., schwerer in A., Pyridin; beim Kochen mit W. spaltet sich Stickstoffwasserstoffsäure ab; beim Schütteln mit verd. HCl fällt Benzalsemicarbazid aus. — Zur *Bestimmung der Stickstoffwasserstoffsäure* behandelt man die betr. Lsg. mit Wasserdampf und fängt die übergehende S. in $AgNO_3$-Lsg. auf, die zur Bindung der frei werdenden HNO_3 mit Na-Acetat versetzt ist; dann entfernt man den Überschuß an $AgNO_3$ mit $^1/_{10}$-n. NaCl u. mißt das überschüssige Chlornatrium mit $AgNO_3$ bei Ggw. von K-Chromat zurück. Das Verf. wird noch genauer, wenn man vor der Titration mit $AgNO_3$ die Essigsäure mit Phenolphthalein und $^1/_2$-n. KOH bestimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4503—10. 11/12. [13/11.] 1909. Basel. Univ.-Lab.) STELZNER.

Stella Deakin, Margaret Scott und **B. D. Steele**, *Über die komplexen Kobalt- und Nickeloxalate.* Es wurde das Verhalten von *Kobalt- und Nickeloxalat in Lsgg. von Kaliumoxalat* geprüft und gezeigt, daß feste Lsgg., die Kaliumoxalat enthalten, mit beiden Salzen erhalten werden. Werden die festen Kobalt- und Nickeloxalate mit konz. Kaliumoxalatlsgg. geschüttelt, so tritt Lsg. ein, welche in beiden Fällen von dem Nd. eines festen Doppelsalzes der Formel $K_2C_2O_4 \cdot NiC_2O_4$, bezw. $K_2C_2O_4 \cdot CoC_2O_4$ begleitet ist. Die Gleichgewichtskonstante wurde bei 25 und 49° bestimmt und steigt mit steigender Temp. beim Kobaltoxalat, fällt aber beim Nickeloxalat. Die Komplexe, welche in Lsg. vorherrschen, sind in beiden Fällen dieselben, entsprechend der Formel $(K_2C_2O_4)_2(NiC_2O_4)_3$. Zwei Gleichgewichte wurden beim Nickeloxalat aufgefunden, jedes korrespondierend mit der Ggw. eines bestimmten Hydrats oder einer anderen Nickeloxalatmodifikation. Der Ionisationsgrad des komplexen Nickelsalzes ist wahrscheinlich größer als der des einfachen Oxalats, die Ionengeschwindigkeit andererseits ist kleiner. (Ztschr. f. physik. Ch. **69**. ARRHENIUS-Festband. 123—35. Nov. 1909. Melbourne. Chem. Lab. of the Univ.) LEIMBACH.

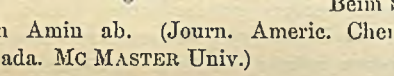
J. Bishop Tingle und **S. J. Bates**, *Einwirkung von Aminen auf zweibasische aliphatische Säuren. Fünfte Mitteilung über Amidsäuren.* (Vgl. TINGLE, CRAM, Amer. Chem. Journ. **37**. 596; C. **1907**. II. 393; TINGLE, BRENTON, S. 26). Im Anschluß an die Unterss. über aromatische Amidsäuren haben Vff. das Verhalten

einiger Amine, hauptsächlich von Anilin u. β-Naphthylamin, gegen Oxal-, Bernstein-, Fumar-, Malein-, Äpfel-, Citracon- und Weinsäure untersucht, und zwar besonders hinsichtlich ihrer Fähigkeit, Imide, $R''<^{CO}_{CO}>NR$ oder Amine, RNHCOR"CONHR' zu bilden. Die aliphatischen Amidsäuren sind unter den Bedingungen, unter welchen die Phthalamidsäuren in Imide übergehen, und selbst bei höheren Tempp. und längerem Erhitzen noch sehr beständig. Die Unbeständigkeit der primär entstehenden Ammoniumsalze der Phthalamidsäuren ist weder von der Natur der Radikale R und R' der Amidgruppen abhängig, noch kann sie durch die Tendenz zur B. von Fünfringen bedingt sein, da auch die Succinimide einen solchen besitzen. Da auch der Einfluß der einfachen oder Doppelbindung zwischen den benachbarten C-Atomen oder sterische Verhältnisse nicht in Frage kommen, muß die Unbeständigkeit der Phthalamidate durch den Benzolkern veranlaßt sein.

Experimenteller Teil. *Oxanilsäure*, $C_6H_5NHCOCOOH$, dargestellt nach ASCHAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 1820), vom beigemengten Anilinoxanilat durch Extraktion mittels Toluol getrennt. F. 140—160°. Unterscheidet sich von dem sonst sehr ähnlichen Anilinsalz dadurch, daß nach dem Schmelzen Oxanilsäure (ll. in w. W.) zurückbleibt, während das Anilinsalz Oxanilid bildet und dann in h. W. wl. ist. Oxanilsäure wird durch A., Methylalkohol oder Toluol bei 100° (35 Min.) nicht verändert. — *Chinolinsalz*, farblose Krystalle, F. 122—123°, ll. in h. W. u. A., weniger l. in Chlf., Ä. oder k. W. — *Pyridinsalz*, farblose Krystalle, F. 132—133°, ll. in h. A. u. W., weniger l. in Bzl., unl. in Ä. — *β-Naphthylaminsalz*, rosa gefärbte Krystalle, F. 151°, l. in A. und W., weniger l. in Toluol, unl. in Ä. Saures K-Salz, $C_6H_5NHCOCO_2K \cdot C_6H_5NHCOCO_2H$, entsteht beim langsamen Versetzen von gesättigter Kaliumoxanilatlsg. mit verd. HCl. — Verss., aus Oxalsäure u. β-Naphthylamin die Amidsäure zu gewinnen, führten zu keinem positiven Ergebnis (vgl. FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, Mitt. Technol. Gewerbemus. Wien [2] **8**. 316; C. **99**. I. 288). — *β-Naphthylsuccinamidsäure*, F. 184—185°, bleibt unverändert beim Erhitzen auf 100° mit Anilin, Chinolin oder β-Naphthylamin in Ggw. von A. oder Toluol.

Fumarsäure und Anilin geben bei gewöhnlicher Temp. in alkoh. oder äth. Lsg. nur das Salz $C_6H_5NH_3O_2CCH:CHCO_2H$, farblose Krystalle, F. 185°, ll. in w. W. oder A., weniger l. in Bzl., swl. in Ä. Bei 160—170° entsteht *Phenylaminosuccinphenylimid* (*Phenylasparaginanil*) $C_6H_5NHCH(CH_2—CO)>NC_6H_5$. — *Fumaranilsäure* konnte nach BISCHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **24**. 2003) nicht erhalten werden, entsteht aber aus Anilin und Fumarylchlorid in Ä. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit A. oder alkoh. Anilinlsg. auf 65°. Gibt mit Anilin bei 100° Phenylasparaginanil. — *Maleinanilsäure*, $C_6H_5NHCOCH:CHCO_2H$, wird durch A., Bzl., Toluol oder Chinolin bei 100°, durch Anilin allein oder durch Anilinlsg. bei 65° nicht angegriffen; bei 100° entsteht in Ggw. von Anilin Phenylasparaginsäure. Äpfelsäure und Anilin gaben bei gemeinsamer Dest. unter vermindertem Druck Maleinsäure u. Phenylasparaginanil. — Die *Anilidoäpfelsäure* konnte nach ARPPE (LIEBIGS Ann. **96**. 111) nicht erhalten werden; scheint aber in sehr kleiner Menge beim Verseifen des Anils mit konz. KOH zu entstehen. F. 155°. Gibt bei 100° mit Anilin ein Salz (?), F. 110°. — *Pseudoitaconanilsäure* wird wird beim Erhitzen auf 100° mit Anilin allein oder in Ggw. von Nitrobenzol, Toluol oder A. nicht verändert. — Citraconsäure und Anilin geben in trockener äth. Lsg. bei gewöhnlicher Temp. und ohne Lösungsmittel über 100° eine Verb. (F. 171—172°), wahrscheinlich *Anilinobrenzweinsäure*, $CH_3C(NHC_6H_5)(CO_2H)CH_2CO_2H$. — *Tartranilsäure* entsteht beim Verseifen des Tartranils mit wss. KOH. Das *Anilinsalz* bildet sich

durch Einwirkung von Anilin bei 100° in 50%ig. alkoh. Lsg. (farblose Krystalle, F. 149—150°), ebenso das *Chinolinsalz*, farblose Krystalle, F. 129—130°, unl. in Ä., l. in Wasssr. — *β-Naphthylaminsalz*, aus β-Naphthylamin und Tartranilsäure in alkoh. Lsg. bei gewöhnlicher Temperatur farblose Krystalle, F. 176 bis 177°, ll. in h. W., weniger l. in k. W. und in A. Beim Erhitzen des Salzes auf 180° entsteht unter Entweichen von W. eine Verb., F. 240—241°. — *β-Naphthyltartramidsäure*, $C_{10}H_7NHCOCH(OH)CH(OH)CO_2H$, entsteht bei 3-stdg. Erhitzen von Weinsäure mit β-Naphthylamin auf 180—200°, ½-stdg. Kochen mit konz. wss. KOH und Ansäuern mit HCl. F. 220°. Bei sehr raschem Erhitzen schm. die S. bei 180°, gibt W. ab, wird wieder fest und schm. dann bei 220°. Dies zeigt, daß die Verb. beim Schm. in *β-Naphthylimid* (F. 220°) übergeht. Die S. ist l. in h. W. und A., gibt mit Anilin das *Anilinsalz*, farblose Krystalle, F. 172—174°. Das Salz verwandelt sich beim Schm. in dieselbe Verb., die aus β-Naphthylamintartranilat erhalten wurde (F. 240—242°), und wahrscheinlich *Phenyl-β-naphthylweinsäurediamid*, $C_6H_5NHCOCH(OH)CH(OH)CONHC_{10}H_7$ oder das *Anhydrid* (siehe nebenstehende Formel) darstellt. Beim Schmelzen gibt die letztere Verb. weder W., noch Amin ab. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1233—42. Nov. 1909. Toronto, Canada. Mc Master Univ.) Alexander.

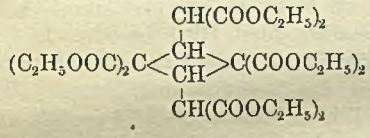


René Locquin, *Über einige Derivate der Propylbernsteinsäure.* Zur Darst. der Propylbernsteinsäure benutzte Vf. das Verf. von Waltz (Liebigs Ann. **214**. 59), welches in der Zers. der *Propyläthenyltricarbonsäure* durch Hitze besteht. Letztere S. stellte Vf. durch aufeinander folgende Kondensation von Natriummalonester mit Propyljodid und Chloressigester und Verseifen des Reaktionsprod. mittels alkoh. Kalilauge im Autoklaven bei 110° dar. Beim Erhitzen auf 180—200° zerfällt diese S. in ein Gemisch von Propylbernsteinsäure und deren Anhydrid. Behandelt man dieses Gemisch mit sd. Essigsäureanhydrid, so gelangt man zum reinen *Anhydrid der Propylbernsteinsäure*, ziemlich dickliche Fl., $Kp._{13}$ 145—150°, welches an der Luft langsam, durch Kochen mit W. innerhalb ¼ Stde. in die *Propylbernsteinsäure* vom F. 91—92° übergeht. *Monoanilid*, $C_{13}H_{17}O_3N$, aus dem Anhydrid und Anilin in Ggw. von Bzl., Krystalle aus Bzl. + A., F. 123—126°, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens, geht bei 180—200° innerhalb ¼ Stde. in das korrespondierende *Anil*, $C_{13}H_{15}O_2N$, Krystalle aus PAe. + A., F. 83°, über. *Äthylester*, $C_{11}H_{20}O_4$, $Kp._{25}$ 132 bis 134°, *Methylester*, $Kp._{11}$ 107°, $Kp._{15}$ 112°. *Diamid*, $C_7H_{14}O_2N_2$, Nadeln aus absol. A. + Eg., F. 234—235° (Hg-Bad), swl. in A. *Dihydrazid*, $C_7H_{10}O_2N_4$, aus dem Methylester und überschüssigem Hydrazinhydrat, weißes Krystallpulver aus absol. A., F. 176°, verbindet sich in salzsaurer Lsg. mit Benzaldehyd zum korrespondierenden *Dibenzalderivat*, $C_{21}H_{24}O_2N_4$, weißes Pulver, F. 226°, fast unl. in den üblichen Lösungsmitteln. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1071—74. 20/11. 1909. [Dez. 1908.] Organ. Lab. d. Sorbonne.) Düsterbehn.

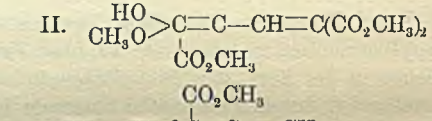
Walther Löb, *Zur Kenntnis der Zuckerspaltungen. VI. Mitteilung. Die elektrolytische Reduktion des Traubenzuckers.* Vf. hat früher (Biochem. Ztschr. **17**. 132; C. **1909**. I. 1807) die bei der elektrolytischen Oxydation des Traubenzuckers auftretenden Spaltprodd., *Pentose* und *Formaldehyd*, nicht auf die Wrkg. des O, sondern auf Störung des Gleichgewichtes: $C_6H_{12}O_6 \rightleftharpoons C_5H_{10}O_5 + CH_2O$ durch Oxydationen zurückgeführt. Als Stütze dieser Ansicht zeigt Vf., daß die Zuckerspaltung in Formaldehyd und Pentose in saurer Lsg. auch unter dem Einfluß des reduzierenden H stattfindet. (Biochem. Ztschr. **22**. 103—5. 3/11. [29/8.] 1909. Chem. Abt. des Virchow-Krankenhauses. Berlin.) Löb.

Max Guthzeit, Arno Weiss und **Walther Schaefer**, *Über Cyclobutanderivate als Polymerisationsprodukte des Dicarboxylglutaconsäureesters.* GUTHZEIT hat schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 675; C. **1901**. I. 931) kurz berichtet, daß *Dicarboxylglutaconsäureester* ein Polymeres von doppelter Molekulargröße liefert, aus dem durch Verseifung mit HCl zwei isomere sogenannte *Biglutaconsäuren* u. durch Stehenlassen in benzolischer Piperidinlsg. ein isomerer Ester entstanden. Letzterer ergab bei der Verseifung eine dritte *Biglutaconsäure*, während eine vierte isomere S. aus dem Bimeren des *Isaconitsäureesters* (*Monocarboxylglutaconsäureesters*) entstand. Nach dem ganzen Verhalten des zuerst erwähnten *polymeren Dicarboxylglutaconsäureesters* vom F. 103°, hatten die Vff. denselben für *1,3-Dimethylcyclobutan-1',1',2,2,3',3',4,4-octocarbonsäureoctoäthylester* (*Cyclobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäure-2,4-dimalonsäureoctoäthylester*) (I.). Die Isomerie des zweiten Esters und die der vier isomeren, vierbasischen sogenannten Biglutaconsäuren konnte noch nicht aufgeklärt werden, doch sind auch diese nach Ansicht der Vff. Cyclobutanderivate. Die Synthese solcher SS. aus α,β-Dibromglutarsäureester, oder auf anderem Wege, gelang nicht. Auch mit Dicarboxylglutaconsäuremethylester wurden Polymerisationsverss unternommen, doch ergaben diese weniger gut isolierbare Prodd. Bezüglich der Natrium- u. Kupferverbb. zeigt der Dicarboxylglutaconsäuremethylester große Ähnlichkeit mit dem Äthylester, dagegen zeigten sich bei den Quecksilbersalzen bemerkenswerte Unterschiede.

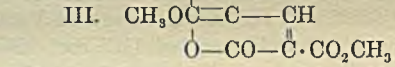
I.



II.



III.



Experimenteller Teil. *Dicarboxylglutaconsäureäthylester* wurde in bekannter Weise aus Natriummalonester u. Chlf. dargestellt. — *Cyclobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäure-2,4-dimalonoctoäthylester*, $C_{15}H_{22}O_2$ (I.). Aus 30 g des vorstehenden Esters mit 20—25 ccm Ä. und 25 Tropfen Piperidin durch 7-wöchentliches Stehenlassen. Trikline, gipsähnliche Krystalle, F. 103°, wl. in k., ll. in h. A. und Ä., sll. in Bzl. und Chlf. Unverändert l. in konz. H_2SO_4; die Lsg. gibt mit einem Kryställchen Kaliumbichromat Blaufärbung. Kocht man den Ester mit 10 Tln. starker Salzsäure, so entsteht ein Gemisch zweier isomerer *Biglutaconsäuren* (*Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure-2,4-diessigsäuren*), das sich durch Krystallisieren aus Aceton trennen ließ. — *Biglutaconsäure*, $C_{10}H_{12}O_8$, *vom F. 197—198°*, ll. in Aceton, wird durch PAe. gefällt, ll. in W. und A., unl. in Ä., PAe. u. Bzl. Gibt mit Schwermetallen wl. Salze. — *Tetramethylester*, $C_{14}H_{20}O_8$. Neutrales Öl. — *Biglutaconsäure*, $C_{10}H_{12}O_8$, *vom F. 234°*. Mikrokrystallinisches Pulver aus Aceton, wl. in k. Aceton; sonst von gleicher Löslichkeit, wie die isomere Säure. — $C_{10}H_8O_8Ag_4$. Lichtbeständig, amorph. — *Tetramethylester*, $C_{14}H_{20}O_8$. Prismen aus h. W. oder Ä. oder Methylalkohol, F. 76—77°.

Der vorher beschriebene *Cyclobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäure-2,4-dimalonoctoäthylester* liefert bei der Verseifung mit *Alkali Glutaconsäure*, mit Natrumalkoholat in der Kälte die Na-Verb. des *Dicarboxylglutaconsäureesters*, beim Erhitzen mit Anilin *Malonanilid*, $C_{15}H_{14}O_2N_2$ (Blättchen aus A., F. 22°), und den schon bekannten *β-Anilinoäthylen-α-dicarbonsäureester*, mit alkoh. NH_3 analog *Malonamid* u. *Aminoäthylendicarbonsäureester*, mit Zink und Jodäthyl *Dicarboxylglutaconsäureester* und *Diäthylmalonsäureester*. Leitet man in den Cyclobutanester bei 130—135° Chlor ein, so entstehen folgende beiden Chlorverbb. nebeneinander, die sich durch hochsiedenden PAe. trennen lassen. — *Pentachlorverb.* $C_{27}H_{35}O_{14}Cl_5 = C_6Cl_5(COOC_2H_5)_7$,

wl. in PAe. Nädelchen aus absol. A., F. 204—205°. Gegen 200° geringe Erweichung; ll. in Bzl., Chlf., zwl. in k. A. und Eg., wl. in Ä. und PAe. — *Hexachlorverb.* $C_{18}H_{22}O_8Cl_6 = C_6H_2Cl_6(COOC_2H_5)_4$; zll. in PAe., Prismen aus absol. A., F. 178—180°. Läßt man auf *Äthantetracarbonsäureester* Chlor einwirken, so entsteht unter CO_2-Abspaltung anscheinend ein Gemisch von Tetrachlorbernsteinsäureester und Trichloräthenyltricarbonsäureester. — *Tetramethylen-1,1,3,3-tetracarbonsäureester* liefert bei 110—150° mit Chlor ohne Abspaltung von CO_2 *Tetrachlortetramethylencarbonsäureester*, $C_{16}H_{20}O_8Cl_4$, als zähen Sirup.

Cyclobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäure-2,4-dimalonoctoäthylester liefert in sd. Chlf. am Sonnenlicht mit Brom ohne weitere Zers. hauptsächlich ein *Monobromsubstitutionsprodukt*, $C_{30}H_{43}O_{16}Br = C_6H_3Br(CO_2C_2H_5)_8$. Derbe Prismen aus verd. A., F. 78—80°. Liefert mit Zinkstaub den Cyclobutanester zurück. Derselbe Ester liefert in sd. Chlf. mit Brom bei zerstreutem Tageslicht ein *Dihromsubstitutionsprodukt*, $C_{30}H_{42}O_{16}Br_2$. Schräg abgeschnittene Prismen aus A., F. 147—148°, ll. in Bzl. u. Chlf., wl. in Ä., k. A. und Eg. Auch diese Verb. liefert bei der Reduktion das Ausgangsmaterial zurück. Läßt man auf den Cyclobutanester in sd. Eg. Brom einwirken, so entsteht unter CO_2-Abspaltung ein *Pentabromderivat*, $C_{27}H_{35}O_{14}Br_5 = C_6Br_5(CO_2C_2H_5)_7$. Prismen aus Eg., F. 215—217°, ll. in Bzl., wl. in A. und Ä. — *Dicarboxylglutaconsäureester* liefert mit Brom in sd. Chlf. hauptsächlich ein Monobromsubstitutionsprod. — *Cyclobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäureester* hat bei 10-stündiger gleicher Behandlung noch nicht einmal die einem Monobromderivat entsprechende Brommenge aufgenommen.

Wenn man den Cyclobutan-1′,1′,3,3-tetracarbonsäure-2,4-dimalonsäureester vom F. 103° in Bzl.-Lsg. mit Piperidin bei gewöhnlicher Temp. stehen läßt, so entsteht ein *isomerer Cyclobutantetracarbonsäuredimalonsäureester*, $C_{30}H_{44}O_{16}$, von unbekannter Konstitution. Flache Tafeln aus Ä., F. 87—88°, ll. in Ä., A., Bzl. Wenn man diesen Ester durch 50-stünd. Kochen mit starker Salzsäure verseift, entsteht eine *isomere Cyclobutandicarbondiessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_8$. Krystalle aus Aceton, F. 184°, ll. in W. und A., swl. in Ä. und Bzl. Beim Verseifen mit Alkali liefert derselbe Ester Glutaconsäure und mit Natriumäthylat Dicarboxylglutaconsäureester. Läßt man äquivalente Mengen von Dicarboxylglutaconsäureester und Piperidin ohne Lösungsmittel zusammen reagieren, so entsteht unter Selbsterwärmung ein *Piperidiniumsalz des Dicarboxylglutaconsäureesters*, $C_{20}H_{33}O_8N$. Gelbe Nadeln aus Ä., F. 94°, ll. in A., Bzl., Chlf., wl. in Ä. Liefert mit Kupferacetat das grüne, neutrale Cu-Salz des Dicarboxylglutaconsäureesters, $Cu(C_{15}H_{21}O_8)_2$. Mit Diäthylamin entsteht in gleicher Weise ein *Diäthylammoniumsalz des Dicarboxylglutaconsäureesters*, $C_{19}H_{33}O_8N$. Gelbe Nadeln aus A., F. 131—132°.

Isaconitsäureester (*ω_2-Δ-ω_1-Propentricarbonsäureester*) geht beim Stehen mit wenig Piperidin oder Diäthylamin in ein Bimeres über. Dasselbe ist gleichfalls ein *Cyclobutantetracarbonsäuredimalonsäureester*, $C_{24}H_{36}O_8$. Dickflüssiges Öl. Derselbe liefert beim Kochen mit 10%ig. Salzsäure eine *Cyclobutan-1,3-dicarbonsäure-2,4-diessigsäure* vom F. 207°. $C_{10}H_{12}O_8$. Prismen aus W., F. 207°, ll. in W. u. A., unl. in Ä. und Bzl. Diese Säure ist identisch mit einer früher von v. PECHMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2301; C. **99**. II. 702) erhaltenen S. Bei der Verseifung mit Alkali liefert auch der eben beschriebene fl. Ester Glutaconsäure.

Dicarboxylglutaconsäuretetramethylester. Die Na-Verb., $C_{11}H_{13}O_8Na$, entsteht aus 34,9 g Natrium in 600 ccm absolutem Methylalkohol mit 100 g Malonsäuremethylester und 50—60 g Chlf. Gelbes Pulver, F. 247—248°, ll. in W., A. und Methylalkohol. 100 g Aceton lösen bei Zimmertemp. 1,375 g. Die wss. Lsg. gibt mit den meisten Metallsalzen keine Ndd. Nur Cu- und Hg-Salze geben krystalli. Fällungen. Cu-Verb., $(C_{11}H_{13}O_8)_2Cu$. Grüngelber Nd. aus wss., methylalkoh. Lsg. mit Kupferacetat, F. 245—246°, unl. in h. Bzl., l. in Chlf. u. Methylalkohol. Aus

beiden Lsgg. krystallisieren beim Erkalten mkr. Prismen. — Mercurichloridverb., $C_{11}H_{13}O_8HgCl$. Weißer, krystallinischer Nd. in wss. Lsg. der Na-Verb. mit $HgCl_2$, F. 178—180°, ll. in Chlf. und A. Prismen aus Bzl. — Mercuriacetatverbindung, $C_{11}H_{13}O_8Hg(C_2H_3O_2)$. Flockiger Nd. mit überschüssigem Mercuriacetat in wss. Lsg. Prismen aus Bzl. oder Amylalkohol, F. 147—148°, unl. in Ä., ll. in A. — Neutrale Hg-Verb., $(C_{11}H_{13}O_8)_2Hg$. Aus der Na-Verb. in W. mit weniger als der berechneten Menge Mercuriacetat in stark verd. Lsg. Krystallinischer Nd. Prismen vom F. 154 bis 156°. (Der *Äthylester* liefert in gleicher Weise eine ölige neutrale Hg-Verb., $C_{30}H_{42}O_{16}Hg$. Mit überschüssigem Mercuriacetat liefert der Äthylester eine kompliziert zusammengesetzte Mercuriacetatverb., $C_{21}H_{32}O_{17}Hg_4$. Feine, weiße Nädelchen oder mkr. Prismen.) — *Aci-Dicarboxylglutaconsäuremethylester*, $C_{11}H_{14}O_8$ (II.). Aus der vorher beschriebenen Na-Verb. mit verd. H_2SO_4. Dickfl. Öl. Gibt mit $FeCl_3$ intensive Blaufärbung. — *Methoxycumalindicarbonsäuremethylester*, $C_{10}H_{10}O_7$ (III.). Aus vorstehendem Aci-Ester durch Erhitzen bei 20 mm Druck bis auf 220°. Mkr. Prismen aus Lg., F. 128—129°, ll. in Chlf., Bzl. 1,2 g l. in ca. 500 ccm sd. Lg. Läßt man Dicarboxylglutaconsäuremethylester in wasserfreiem Ä. mit etwas Piperidin stehen, so entsteht durch Polymerisation ein *Cyclobutan-1,1,3,3-tetracarbonsäure-2,4-dimalonsäureoctomethylester*, $C_{22}H_{28}O_{16}$ (analog I.). Prismen aus Nitrobenzol oder Cumol, F. 221—222°, swl. in Chlf., Eg., Ä. und A. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 393—449. 29/10. 1909. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

B. Menschutkin, *Über Verbindungen des Aluminiumbromids mit Nitroderivaten des Benzols und seiner Homologen.* (Vgl. hierzu C. **1903**. II. 1237; **1906**. I. 334. 335. 646. 647. 1868. 1869; II. 1481. 1715. 1719. 1838. 1839. 1840; **1908**. I. 6. 1039; **1909**. II. 795.) Vf. hatte mit dem Studium der Löslichkeitsverhältnisse der Halogensalze des Aluminiums in organischen Verbindungen bereits 1903 angefangen, aber dieselben erst jetzt fortsetzen können. In vorliegender erster Mitteilung wird über *Systeme aus $AlBr_3$ und aromatischen Nitroverbindungen* berichtet. Wegen der außerordentlichen Hygroskopizität des $AlBr_3$ hatte Vf. statt der ALEXEJEWschen Methode der Löslichkeitsbest. folgendermaßen verfahren, daß Probierröhrchen, geschlossen mittels eines Korkes, in welchem sich ein Thermometer und ein Glasrohr zum Hineinbringen des $AlBr_3$ befanden, im Glycerinbade erhitzt waren, und die Tempp. des Verschwindens des Bodenkörpers beobachtet wurden. Diesen Beobachtungen stellten sich nicht geringe Experimentalschwierigkeiten sowohl wegen der großen Hygroskopizität der betreffenden Systeme, wie auch der leichten Verharzung u. Zers. derselben, die gegen 150° von plötzlichen Gasentwicklungen (HBr) begleitet waren. Trotzdem gelang es Vf., die Phasengleichgewichte dieser Systeme in den Temperaturintervallen zwischen FF. der Nitroverbb. und dem F. des $AlBr_3$ annähernd festzustellen, und damit auch die Frage nach den sich bildenden Molekularverbb. eindeutig zu beantworten.

Das *System Nitrobenzol + $AlBr_3$*. Um einer Verharzung des Nitrobenzols beim direkten Auflösen in demselben des $AlBr_3$ vorzubeugen, wurde $AlBr_3$ zu dem gefrorenen Nitrobenzol (F. 5,5°), das sich in einem Kühlbade aus Eis und Schnee befand, allmählich hinzugefügt und die erhaltenen konz. Lsgg. daraufhin auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Vf. beobachtete folgende Löslichkeits-, bezw. Erstarrungstempp. dieses Systems:

Mol.-% $AlBr_3$	0,0	9,2	15,7	20,8	25,0	26,7	29,6	31,3	33,0
Temp. . . .	5,5°	0°	—5°	—10°	—15°	0°	20°	30°	40°

Mol.-% $AlBr_3$	35,1	40,5	44,6	47,3	50,0	51,8	55,0	56,6	58,3
Temp. . . .	50°	70°	80°	85°	87°	85°	70°	60°	50°

Mol.-% $AlBr_3$	60,0	63,3	65,8	68,3	70,8	76,2	80,1	92,9	100,0
Temp. . . .	40°	20°	30°	40°	50°	70°	80°	93°	96°

Das aus diesen Zahlendaten konstruierte Erstarrungsdiagramm besteht aus drei besonderen Kurvenzweigen, nämlich der Löslichkeitskurve des Nitrobenzols, der Molekularverb. $C_6H_5NO_2 \cdot AlBr_3$ und derjenigen des $AlBr_3$. Es treten in demselben zwei Eutektika auf, das erste bei —15° entsprechend der Zus. $AlBr_3 \cdot 3\,C_6H_5NO_2$, das zweite bei 20° u. der Zus. $AlBr_3 \cdot 0{,}58\,C_6H_5NO_2$. Dazwischen liegt das Dysektikum bei 87°, entsprechend dem F. der *Additionsverb.* $AlBr_3 \cdot C_6H_5NO_2$, die bereits früher von Kohler (Amer. Chem. Journ. **24**. 395; C. **1900**. II. 1261) beschrieben wurde. Diese Verb. krystallisiert sehr gut sowohl aus Nitrobenzol wie aus CS_2 in hellgelben, nadelförmigen Blättchen, die, über ihren F. erhitzt, leicht verharzen.

Das System o-Chlornitrobenzol + $AlBr_3$. Die beobachteten Löslichkeitstempp. dieses Systems wiedergibt folgende Tabelle:

Mol.-% $AlBr_3$	0	7,1	14,1	19,6	24,8	26,1	30,8	34,1	37,4
Temp. . . .	32,5°	30°	25°	20°	15°	13,8°	30°	40°	50°
Mol.-% $AlBr_3$	40,8	44,2	48,5	50,0	51,4	54,2	57,0	59,6	62,2
Temp. . . .	60°	70°	80°	83,5°	80°	70°	60°	50°	40°
Mol.-% $AlBr_3$	64,8	67,0	71,1	73,4	75,8	78,2	89,3	93,2	100,0
Temp. . . .	30°	21°	40°	50°	60°	70°	90°	93°	96°

Sein Erstarrungsdiagramm ähnelt demjenigen des vorherigen Systems und besteht ebenfalls aus drei Kurvenzweigen, der Löslichkeitskurve des o-Chlornitrobenzols, der Additionsverb. $AlBr_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot Cl(NO_2)$ und derjenigen des $AlBr_3$. Es treten in ihm zwei Eutektika auf, und zwar das erste bei 13,8° entsprechend dem Gemisch $AlBr_3 \cdot 2{,}7\,O \cdot C_6H_4Cl(NO_2)$, das zweite bei ca. 21° u. der Zus. $AlBr_3 \cdot 0{,}5\,o\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$. Dazwischen liegt bei 83,5° ein scharf abgezeichnetes Dystektikum, entsprechend dem F. der *Additionsverb.* $AlBr_3 \cdot o\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$, die hellgelbe Krystalle bildet.

Das System m-Chlornitrobenzol + $AlBr_3$ zeigt folgende Erstarrungstempp.:

Mol.-% $AlBr_3$	0	8,7	12,0	15,0	18,5	20,0	23,9	28,0	32,3
Temp. . . .	44,5°	42°	40°	38°	35,5°	40°	50°	60°	70°
Mol.-% $AlBr_3$	36,7	41,4	47,0	50,0	52,2	56,3	59,5	64,4	66,8
Temp. . . .	80°	90°	100°	103,5°	100°	90°	80°	60°	50°
Mol.-% $AlBr_3$	69,0	70,9	73,0	75,7	79,7	82,8	87,3	92,0	100
Temp. . . .	40°	50°	60°	70°	80°	85°	90°	93°	96°

Sein Erstarrungsdiagramm, bestehend aus der Löslichkeitskurve des m-Chlornitrobenzols, der Additionsverb. $AlBr_3 \cdot m\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$ und des $AlBr_3$ weist zwei Eutektika auf, das eine bei 35,5° u. der Zus. $AlBr_3 \cdot 4{,}0\,m\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$, das andere bei 40° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 0{,}45\,m\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$. Das dazwischen liegende scharfe Dystektikum bei 103,5° entspricht dem F. der *Doppelverb.* $AlBr_3 \cdot m\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$, die in filzartigen langen, schwach gelblich gefärbten Nadeln auftritt.

Das System p-Chlornitrobenzol + $AlBr_3$ wies folgende Löslichkeitstempp. auf:

Mol.-% $AlBr_3$	0	5,5	16,3	25,4	29,2	33,0	37,3	41,7
Temp. . . .	83°	80°	70°	60°	70°	80°	90°	100°
Mol.-% $AlBr_3$	47,1	50,0	52,0	54,3	57,5	60,8	64,0	67,2
Temp. . . .	110°	115°	110°	100°	80°	60°	40°	20°
Mol.-% $AlBr_3$	72,4	77,4	80,0	83,1	88,9	92,5	100	—
Temp. . . .	40°	60°	70°	80°	90°	93°	96°	—

In seinem Erstarrungsdiagramm, das ebenso wie die vorhergehenden Systeme aus drei besonderen Kurvenzweigen besteht, treten zwei Eutektika auf, das eine bei 60°, entsprechend der Zus. $AlBr_3 \cdot 2{,}95 \cdot p\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$, das andere bei 20° und dem Konzentrationsverhältnis $AlBr_3 \cdot 0{,}48\,p\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$. Das dazwischenliegende Dystektikum bei 115° stellt den F. der *Doppelverb.* $AlBr_3 \cdot p\text{-}C_6H_4Cl(NO_2)$, die in blaßgelben Tafeln krystallisiert. Obige drei Doppelverbb. des $AlBr_3$ mit Chlornitrobenzolen krystallisieren ziemlich gut, am besten die Verb. mit p-, am schlechtesten mit o-Chlornitrobenzol. Ihre FF. steigen in derselben Reihenfolge wie die FF. der betreffenden Chlornitrobenzole, also von o- zur p-Verb.

Das System o-Bromnitrobenzol + $AlBr_3$ zeigte nachstehende Löslichkeitstempp.:

Mol.-% $AlBr_3$	0	15,7	24,4	27,9	31,4	34,9	38,6	42,3	46,1
Temp. . . .	38°	30°	21°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
Mol.-% $AlBr_3$	50,0	52,9	55,2	57,5	60,0	62,4	64,9	66,3	67,7
Temp. . . .	88,5°	80°	70°	60°	50°	40°	30°	24°	30°
Mol.-% $AlBr_3$	70,0	72,2	74,9	77,9	82,6	85,5	89,6	92,9	100
Temp. . . .	40°	50°	60°	70°	80°	85°	90°	93°	96°

Die beiden Eutektika dieses Systems entsprachen 21° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 3{,}1\,o\text{-}C_6H_4Br(NO_2)$, und 24° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 0{,}5\,o\text{-}C_6H_4Br(NO_2)$. Das Dystektikum bei 88,5° stellte den F. der *Doppelverb.* $AlBr_3 \cdot o\text{-}C_6H_4Br(NO_2)$ dar, die gelbe Krystalle bildete.

Das System m-Bromnitrobenzol + $AlBr_3$ ergab folgende Löslichkeitstempp.:

Mol.-% $AlBr_3$	0	9,0	15,5	20,6	28,1	42,6	48,6	50,0	50,9
Temp. . . .	54°	50°	45,5°	60°	80°	110°	120°	122°	120°
Mol.-% $AlBr_3$	57,6	63,0	68,5	73,7	75,6	80,9	88,8	92,2	100
Temp. . . .	100°	80°	60°	42°	60°	80°	90°	93°	96°

Es wies ebenfalls zwei Eutektika auf, und zwar das eine bei 45,5° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 5{,}4\,m\text{-}C_6H_4Br(NO_2)$, das andere bei 42° u. der Zus. $AlBr_3 \cdot 0{,}36\,m\text{-}C_6H_4Br(NO_2)$. Das zwischen ihnen liegenden Dystektikum bei 122° entsprach dem F. der *Doppelverb.* $AlBr_3 \cdot m\text{-}C_6H_4Br(NO_2)$, die in prachtvollen hellgelben Tafeln krystallisierte.

Das System p-Bromnitrobenzol + $AlBr_3$ hat folgende Löslichkeitstempp. aufgewiesen:

Mol.-% $AlBr_3$	0	7,8	15,0	20,3	24,8	28,1	29,2	33,2	37,2
Temp. . . .	124,5°	119°	115°	110°	105°	100°	98°	110°	120°
Mol.-% $AlBr_3$	41,7	46,8	50,0	52,5	56,2	58,9	65,7	68,4	69,9
Temp. . . .	130°	140°	144°	140°	130°	120°	80°	60°	50°
Mol.-% $AlBr_3$	70,6	71,9	74,7	78,3	82,9	85,9	90,5	94,3	100
Temp. . . .	45°	50°	60°	70°	80°	85°	90°	93°	96°

Seine Eutektika lagen bei 98° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 2{,}4\,p\text{-}C_6H_4Br(NO_2)$, und bei ca. 45° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 0{,}4\,p\text{-}C_6H_4Br(NO_2)$; das Dystektikum bei 144°, dem F. der *Doppelverb.* $AlBr_3 \cdot p\text{-}C_6H_4Br(NO_2)$, die in blaßgelben Nadeln krystallisiert. — Im allgemeinen ähneln die Erstarrungsdiagramme der Systeme mit Bromnitrobenzol denjenigen der Systeme mit Chlornitrobenzol. Nur die FF. der Doppelverbb. liegen durchweg höher als diejenigen der entsprechenden Doppelverbb. mit Chlornitrobenzol.

Das System p-Nitrotoluol + $AlBr_3$ zeigte folgende Erstarrungstempp.:

Mol.-% $AlBr_3$	0	5,4	12,5	18,9	24,5	30,5	36,6	42,8	46,6
Temp. . . .	53,5°	50°	45°	40°	35°	29°	50°	70°	80°

Mol.-% $AlBr_3$	50	55,2	60,3	65,8	71,7	78,6	85,8	93,7	100
Temp. . . .	88°	70°	50°	27°	50°	70°	85°	93°	96°

Es wies ebenfalls zwei Eutektika auf, das eine bei 29° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 2{,}77\,p\text{-}C_6H_4CH_3(NO_2)$, das andere bei 27° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 0{,}52\,p\text{-}C_6H_4CH_3(NO_2)$ und dazwischen das Dystektikum bei 88°, das dem F. der fast weißen Krystalle der *Doppelverb.* $AlBr_3 \cdot p\text{-}C_6H_4CH_3(NO_2)$ entsprach.

Für das *System m-Nitrotoluol + $AlBr_3$* beobachtete Vf. nachstehende Erstarrungstempp.:

Mol.-% $AlBr^3$	0	7,5	12,5	17,0	20,0	24,8	30,5	36,5
Temp. . . .	16°	12°	8°	4°	1°	20°	40°	60°
Mol.-% $AlBr_3$	43,0	46,9	50,0	53,2	55,4	59,2	63,0	65,8
Temp. . . .	80°	90°	96°	90°	80°	60°	40°	27°
Mol.-% $AlBr_3$	70,0	76,6	80,3	84,8	87,4	91,3	94,7	100
Temp. . . .	40°	60°	70°	80°	85°	90°	93°	96°

Es treten in diesem System ebenfalls zwei Eutektika auf, und zwar das eine bei 1° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 4{,}15\,m\text{-}C_6H_4CH_3(NO_2)$, das andere bei 27° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 0{,}52\,m\text{-}C_6H_4CH_3(NO_2)$, und zwischen ihnen ein Dystektikum bei 96°, dem F. der gut krystallisierenden *Doppelverb.* $AlBr \cdot m\text{-}C_6H_4CH_3NO_2$, die hellgelbe, meistenteils miteinander verwachsene Stäbchen bildet.

Für das *System o-Nitrotoluol + $AlBr_3$* wurden folgende Erstarrungstempp. beobachtet:

Mol.-% $AlBr_3$	0	3,5	4,6	5,4	7,0	10,0	14,5	23,9	32,1
Temp. . . .	—8,5°	—10°	—11°	0°	+10°	20°	30°	40°	42,5°
Mol.-% $AlBr_3$	37,8	43,0	46,7	50,0	53,2	54,6	56,5	59,3	62,1
Temp. . . .	60°	75°	85°	90°	85°	80°	70°	55°	40°
Mol.-% $AlBr_3$	66,1	70,6	74,3	78,3	81,7	84,4	88,5	92,2	100
Temp. . . .	19°	40°	55°	70°	80°	85°	90°	93°	96°

Sein Erstarrungsdiagramm unterscheidet sich insofern von den Erstarrungsdiagrammen aller vorgehenden Systeme, als es statt aus drei aus vier besonderen Kurvenzweigen zusammengesetzt ist, und zwar aus den Löslichkeitskurven des o-Nitrotoluols, der beiden Doppelverbindungen $AlBr_3 \cdot 2\,o\text{-}C_6H_4CH_3(NO_2)$ und $AlBr_3 \cdot o\text{-}C_6H_4CH_3(NO_2)$ und derjenigen des $AlBr_3$. Es zeigt zwei Eutektika, das eine bei —11° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 20{,}4\,o\text{-}C_6H_4CH_3(NO_2)$, das andere bei 19° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 0{,}51\,o\text{-}C_6H_4CH_3(NO_2)$. Zwischen diesen Eutektika liegt der F. und zugleich der Umwandlungspunkt der *Doppelverb.* $AlBr_3 \cdot 2\,o\text{-}C_6H_4CH_3(NO_2)$ und außerdem bei 90° ein Dystektikum, das dem F. der zweiten *Doppelverb.* $AlBr_3 \cdot o\text{-}C_6H_4 \cdot CH_3(NO_2)$ entspricht. Von diesen beiden Doppelverb. krystallisiert die erste in rhombischen Tafeln, die zweite dagegen in gelblichen Nadeln. — Die FF. der Doppelverbb. des $AlBr_3$ mit den isomeren Nitrotoluolen zeigen keinen Parallelismus mit den FF. der entsprechenden Nitrotoluole. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1053—89. 14/10. 1909. Petersburg. Chem. Lab. des Polytechnikums.) V. ZAWIDZKI.

B. Menschutkin, *Über Systeme, die vom Aluminiumchlorid und Aluminiumbromid mit aromatischen Kohlenwasserstoffen gebildet werden.* (Vgl. vorsteh. Referat.) Die Molekularverbb. des $AlCl_3$ und $AlBr_3$ mit aromatischen KW-stoffen bieten ein allgemeineres Interesse wegen ihrer praktischen Bedeutung für die chemische Synthese. Deshalb sind sie auch, seit ihrer Entdeckung von GUSTAVSON (Journ. Russ. Phys.-Chem. **10**. 296. 390. [1878]) und insbesondere seit ihrer Anwendung von FRIEDEL

und CRAFTS (Ann. Chim. et Phys. [6] **1.** 449; C. **84.** 455) für synthetische Rkk., mehrfach untersucht worden. GUSTAVSON hat in seinen ersten Arbeiten angenommen, daß beim Auflösen von $AlCl_3$ in Bzl. oder Toluol Molekularverbb. von der Zus. $AlCl_3 \cdot 3\,C_6H_6$, resp. $AlCl_3 \cdot 3\,C_6H_5CH_3$ gebildet werden, die er als Aluminiumchloridfermente bezeichnet hat. In seinen späteren Arbeiten (Journ. f. prakt. **68.** 209; **72.** 209; C. **1903.** 1. 1333; II. 1113; **1905.** I. 1379) schreibt er dem ersten dieser Fermente die Formel $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_3(C_2H_5)_3$ zu, u. außerdem nimmt er an, daß diese Verb. mit einem Überschuß des Bzl. zu größeren Additionskomplexen von der Formel $Al_2Cl_6 \cdot C_6H_3 \cdot (C_2H_5)_3 \cdot 6\,C_6H_6$ zusammentritt. Da nun diese vermeintlichen Molekularverbb. des $AlCl_3$ und $AlBr_3$ mit aromatischen KW-stoffen nur im fl. Zustande bekannt waren, u. ihre Zus. nur angenähert bestimmt war, so versuchte Vf., die Existenzbedingungen jener Komplexe mittels der thermometrischen Methode genauer festzustellen.

Systeme mit $AlCl_3$. Das $AlCl_3$ zeigte sich swl. in aromatischen KW-stoffen. So belief sich seine Löslichkeit in Bzl. bei 17° auf 0,12% und bei 80° auf 0,72%, und ebenso in Toluol auf 0,26% bei 17° und auf 0,92% bei 73°. Aus diesem Grunde wurden die betreffenden Systeme nicht näher untersucht.

Das System $AlBr_3$ und Benzol. Vf. bestimmte für dasselbe folgende Erstarrungs-, resp. Löslichkeitstemperaturen:

Mol.-% $AlBr_3$ . . .	0	3,2	6,8	9,9	13,5	20,4	29,6
Temp.	5,7°	4,5°	3,0°	1,8°	10°	20°	30°
Mol.-% $AlBr_3$ . . .	40,4	50,0	58,5	67,1	75,8	85,5	91,9
Temp.	40°	50°	60°	70°	80°	90°	94°

Das Erstarrungsdiagramm dieses Systems besteht aus zwei Kurven, die einander im eutektischen Punkte bei 1,8° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 9{,}1\,C_6H_6$ schneiden. Demnach bildet $AlBr_3$ mit Bzl. keine Molekularverbb. Dasselbe Bild bietet das *System $AlBr_3$ + Toluol*, für welches Vf. folgende Erstarrungstempp. beobachtet hat:

Mol.-% $AlBr_3$ . . .	6,7	7,1	9,7	14,0	20,3	30,4	43,0
Temp.	—15°	—10°	0°	10°	20°	30°	40°
Mol.-% $AlBr_3$ . . .	52,9	61,3	70,0	78,5	88,5	93,9	100,0
Temp.	50°	60°	70°	80°	90°	94°	96°

Ganz analoge Verhältnisse wurden auch für das dritte *System $AlBr_3$ + p-Xylol* beobachtet, dessen Erstarrungstempp. waren:

Mol.-% $AlBr_3$	0	4,8	11,8	18,1	26,5	38,5
Temp.	14°	12,5°	10,2°	20°	30°	40°
Mol.-% $AlBr_3$	50,7	60,8	78,3	89,2	94,7	100
Temp.	50°	60°	80°	90°	94°	96°

Sein Eutektikum entspricht etwa 10,2° und der Zus. $AlBr_3 \cdot 7{,}47 \cdot p \cdot C_6H_4(CH_3)_2$. Demnach bildet $AlBr_3$ mit keinem der genannten KW-stoffe Molekularverbb. Werden aber zu den Löslichkeitsbestst. feuchte KW-stoffe angewandt, oder leitet man durch obige binäre Systeme gasförmigen HBr hindurch, so trennen sich die homogenen Gemische in zwei Schichten, eine untere $AlBr_3$-reiche und eine obere $AlBr_3$-arme. GUSTAVSON hat diese unteren Schichten als bestimmte Molekularverbb. aufgefaßt, da ihre Zus. annähernd stöchiometrischen Verhältnissen entsprach, u. außerdem ihr Gehalt an $AlBr_3$ durch Temperaturerhöhung nur wenig geändert wurde. Wird nämlich durch das System $AlBr_3$ + Bzl. gasförmiger HBr hindurchgeleitet, so trennt es sich in zwei Schichten, die folgenden Gehalt an Br aufweisen:

untere Schicht . . . . bei 0° 46,81 % Br; bei 57,5° 47,97 % Br
obere Schicht . . . . bei 0° 16,68 % Br; bei 57,5° 19,88 % Br

Dasselbe beobachtete Vf. für das System $AlBr_3$ + Toluol, und zwar für:

untere Schicht . . . . bei 0° 44,86 % Br; bei 75° 46,38 % Br
obere Schicht . . . . bei 0° 0,327 % Br; bei 75° 0,569 % Br

Man hat also mit ternären Systemen zu thun, in denen die Zus. der einen fl. Phase sich wenig mit der Temp. ändert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1089 bis 1110. 14/10. 1909. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums.) v. ZAWIDZKI.

Treat B. Johnson und **Herbert H. Guest**, *Untersuchungen von Aminen. Synthese des Methylphenyläthylamins.* 1. Mitteilung. Unter den aromatischen Verbb., welche bei der Zers. von Proteinen entstehen, sind Phenyläthylamin, $C_6H_5CH_2CH_2NH_2$, p-Oxyphenyläthylamin, $HOC_6H_4CH_2CH_2NH_2$ und einige Derivate dieser Basen von besonderer Bedeutung. Am N methylierte Derivate dieser Basen sind noch nicht synthetisiert worden. Vff. beschreiben die Darst. und die Eigenschaften des *Methylphenyläthylamins*, $C_6H_5CH_2CH_2NHCH_3$. Benzylcyanid wurde nach LADENBURG (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 783) durch Reduktion mit Na u. A. in Phenyläthylamin und dieses durch Einw. von Benzolsulfochlorid bei Ggw. von Alkali in das Benzolsulfonderivat, $C_6H_5CH_2CH_2NHSO_2C_6H_5$, übergeführt. Wird das Na-Salz dieses Amids nach den Angaben von HINSBERG (LIEBIGS Ann. **265**. 183) mit CH_3J behandelt, so geht es in *Benzolsulfonmethylphenyläthylamin*, $C_6H_5CH_2 \cdot CH_2N(CH_3)SO_2C_6H_5$, über, aus dem beim Erhitzen mit HCl auf 150—160° quantitativ Methylphenyläthylamin entsteht. Methylphenyläthylamin ist eine starke Base von charakteristischem Amingeruch. Sie zieht CO_2 aus der Luft an, siedet bei vermindertem Druck bei praktisch derselben Temp. wie Phenyläthylamin, ist mit Wasser-, Alkohol- u. Ätherdämpfen flüchtig, wird aus der wss. Lsg. seines Hydrochlorids durch Alkaloidreagenzien wie Phosphorwolframsäure und $HgCl_2$ gefällt, und gibt mit Kaliumwismutjodid einen dicken, ziegelroten Nd. Das Pikrat, Picrolonat und Pt-Doppelsalz sind in W. wl. und haben bestimmte und scharfe FF.

Experimentelles. *Phenyläthylamin.* Die Ausbeuten bei der Reduktion des Benzylcyanids betrugen 30,5—43,7 % der Theorie. Versetzt man eine äth. Lsg. der Base mit der äquimol. Menge CH_3J, so scheidet sich Phenyläthylaminhydrojodid, $C_8H_{11}N \cdot HJ$, zunächst als Öl aus. Platten (aus absol. A. durch Ä. gefällt), bräunt sich oberhalb 190° und zers. sich bei 235—236°, sll. in W., A., unl. in Ä. Aus dem äth. Filtrat scheidet sich bei langsamem Verdunsten *Trimethylphenyläthylammoniumjodid*, $(CH_3)_3(C_6H_5CH_2CH_2)NJ$, aus. Platten (aus A.), F. 227° ohne Aufbrausen. Bei Einw. von α-Naphthylisocyanat entsteht *1-Phenyläthyl-2-α-naphthylharnstoff*, $C_{19}H_{18}ON_2 = C_6H_5CH_2CH_2NHCONHC_{10}H_7$. Verfilzte Nadeln (aus 95 %ig. A.), F. 209—210° ohne Aufbrausen. — *Benzolsulfonphenyläthylamin*, $C_{14}H_{15}O_2NS$, entsteht in praktisch quantitativer Ausbeute, wenn man äquimol. Benzolsulfochlorid und Phenyläthylamin in Bzl. löst und die Lsg. mit einer wss. Lsg. von 1,5 Mol. KOH schüttelt. Sechsseitige Tafeln (aus A.), F. 68—69°. — *p-Toluolsulfonphenyläthylamin*, $C_6H_5CH_2CH_2NHSO_2C_6H_4CH_3$, entsprechend dargestellt aus Phenyläthylamin und p-Toluolsulfochlorid, Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 65—66°, sll. in A., Aceton, Chlf., Bzl. — Versetzt man eine alkoh. Lsg. von Benzolsulfonphenyläthylamin mit NaOH, so scheidet sich das Na-Salz in farblosen Krystallen aus. Nach Zusatz der äquimol. Menge CH_3J geht dieses Na-Salz bei gewöhnlicher Temp. in *Benzolsulfonmethylphenyläthylamin* (Öl) über, aus dem man bei 2-stünd. Erhitzen mit konz. HCl auf 150—160° *Methylphenyläthylamin*, $C_9H_{13}N$, erhält. Öl, $Kp._{36-40}$ 112,5—115°. $HgCl_2$-Doppelsalz, F. 172—173° ohne Zers. Hydrochlorid, $C_9H_{13}N \cdot$

$HCl \cdot 2H_2O$, Platten (aus A. + Ä.), F. 152—153°. Pikrat, $C_9H_{13}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, prismatische Krystalle, F. 141° ohne Aufbrausen. Picrolonat, Büschel schlanker Prismen oder Nadeln (aus W., bei schnellem Abkühlen), große Tafeln (aus W., bei langsamem Abkühlen), F. 217—218° unter geringer Zers. Pt-Salz, $(C_9H_{13}N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, charakteristische, scharfkantige Prismen (aus W.), F. 212° unter Aufbrausen. Saures Oxalat, $C_9H_{13}N \cdot C_2H_2O_4$, Platten (aus W.), F. 183—184° unter Zers. — Löst man in einer wss. Lsg. von Methylphenyläthylaminhydrochlorid überschüssiges Kaliumcyanat und verdampft auf dem Wasserbade, so entsteht *1,1-Methylphenyläthylharnstoff*, $C_6H_5CH_2CH_2(CH_3)NCONH_2$. Platten (aus W.), F. 141° ohne Aufbrausen. — Bei Einw. von Phenylisocyanat auf Methylphenyläthylamin entsteht *1,1-Methylphenyläthyl-2-phenylharnstoff*, $C_6H_5CH_2CH_2(CH_3)NCONHC_6H_5$. Rechtwinklige Platten (aus 95%ig. A.), F. 104—105° ohne Aufbrausen, unl. in W., sll. in h. A., Bzl. — *1,1-Methylphenyläthyl-2-α-naphthylharnstoff*, aus Methylphenyläthylamin u. α-Naphthylisocyanat. Rosetten mkr. Nadeln (aus 95%ig. A.), F. 105 bis 106°, sll. in Bzl., A., wl. in W., unl. in PAe. — *1,1-Methylphenyläthyl-2-phenylthioharnstoff*, $C_6H_5CH_2CH_2(CH_3)NCSNHC_6H_5$, entsteht in quantitativer Ausbeute aus Phenylisothiocyanat und Methylphenyläthylamin. Bündel langer Prismen (aus 95%ig. A.), F. 113—114°, wl. in W. (Amer. Chem. Journ. **42**. 340—53. Oktober. [Juli] 1909. New-Haven. Conn. Sheffield Lab. of Yale Univ.) ALEXANDER.

George Barger und **George Stanley Walpole**, *Weitere Synthesen des p-Oxyphenyläthylamins.* (Vgl. BARGER, Journ. Chem. Soc. London **95**. 1123; C. **1909**. II. 834.) Zur Synthese des *p-Oxyphenyläthylamins* kann man vom Phenyläthylamin ausgehen, das nach dem Benzoylieren nitriert, reduziert u. diazotiert wird. Nach einem zweiten Verf. verwandelt man Anisaldehyd in p-Methoxyphenylpropionsäure, deren Amid zu p-Methoxyphenyläthylamin abgebaut wird, worauf man letzteres mittels HBr entmethyliert. — *Benzoyl-p-nitrophenyläthylamin*, $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus 8 g Benzoylphenyläthylamin bei langsamem Eintragen in 40 g rauchender HNO_3 bei weniger als 5° und Aufgießen des Prod. auf Eis, Nadeln aus A., F. 162°, zl. in sd. A., wl. in k. A. — *Benzoyl-p-aminophenyläthylamin*, $C_{15}H_{16}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus 13,5 g der Nitroverb., in 100 ccm A. suspendiert, und 11 g Zinnfolie bei langsamem Zusatz von 50 ccm konz. HCl; nachdem anfangs die Temp. unterhalb 50° gehalten wurde, erhitzt man schließlich auf dem Wasserbade, filtriert, entfernt den A. mit Wasserdampf, macht die Lsg. alkal. und äthert aus; Krystalle, F. 134°; Chlorhydrat, $C_{15}H_{16}ON_2 \cdot HCl$, Krystalle aus W., F. oberhalb 280° (Zers.), swl. in W. — *Benzoyl-p-oxyphenyläthylamin*, $C_{15}H_{14}O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus dem Amin, in sd. verd. H_2SO_4 gel., bei langsamem Zusatz von 1 Mol. $NaNO_2$ in W. gel., hexagonale Tafeln aus A., F. 162°; liefert beim Erhitzen mit 20%ig. HCl auf 140° *p-Oxyphenyläthylamin*, nach SCHOTTEN-BAUMANN dessen Dibenzoylderivat, F. 170°. — Beim Nitrieren von Acetylphenyläthylamin entsteht *Acetyl-p-nitrophenyläthylamin*, $C_{10}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$, Krystalle aus Methylalkohol, F. 142°, das in analoger Weise weiter verarbeitet werden kann, doch ist es weniger leicht als die Benzoylverb. rein zu erhalten. — *p-Nitrophenyläthylamin*, $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, aus Benzalphenyläthylamin, F. ca. 70°, beim Nitrieren in H_2SO_4 mit 1 Mol. KNO_3; die über die Benzoyl- oder Acetylverb. gereinigte Base ist ein gelber, in organischen Fll. ll. Sirup, der aus der Luft CO_2 anzieht; $C_8H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$, Blättchen, F. 214°.

Unter Anwendung eines Verf. von PERKIN und ROBINSON (Journ. Chem. Soc. London **91**. 1073; C. **1907**. II. 601) wurden 100 g Anisaldehyd mit 245 g Essigester durch 24,5 g feinverteiltes Na kondensiert; nach 1 Stde fügt man 102 g KOH in Methylalkohol gel. hinzu, destilliert A. ab u. reduziert die Lsg. mit 3000 g 2½%ig.

Na-Amalgam. Die entstandene *p-Methoxyphenylpropionsäure*, Krystalle aus W., F. 104°, liefert mit 1 Mol. PCl_5 in Chlf. *p-Methoxyphenylpropionsäurechlorid*, $Kp._{15}$ 161—165°, das sich beim Einleiten von NH_3 in seine äth. Lsg. zu *p-Methoxyphenylpropionsäureamid*, $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, Prismen aus A., F. 124°, umsetzt. — Das Amid (27 g) liefert bei Einw. einer Lsg. von 7,9 ccm Brom in einer Lsg. von 36,5 g NaOH in 150 ccm W. bei höchstens 55° *p-Methoxyphenyläthylamin*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, farbloses Öl, $Kp._{20}$ 138—140°, swl. in W.; Chlorhydrat, $C_9H_{13}ON \cdot HCl$, Krystalle aus der äth. Lsg. der Base durch HCl abgeschieden, F. 206°; liefert bei 4-stdg. Erhitzen mit HBr (D. 1,4) auf 160° p-Oxyphenyläthylamin. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1720—24. Nov. 1909. London. Herne Hill. The Wellcome Physiolog. Research Lab.) FRANZ.

Bertram Haward Buttle und **John Theodore Hewitt**, *Die Konstitution der Polynitrophenole in alkalischer Lösung.* Unter der heute fast allgemein anerkannten Annahme, daß die gefärbten Salze der Nitrophenole eine chinoide Konstitution besitzen, läßt sich aus den von BALY, EDWARDS und STEWART (Journ. Chem. Soc. London **89**. 514; C. **1906**. I. 1820) ermittelten Absorptionsspektren des *o-* und *p-Nitrophenols* in saurer, neutraler und alkal. Lsg. eine Bestätigung der für den Zusammenhang zwischen Schwingungszahl u. Länge der Kette konjugierter Doppelbindungen einer Molekel (HEWITT, MITCHELL, Journ. Chem. Soc. London **91**. 1251; C. **1097**. II. 1076) aufgestellten Regel herleiten. Diese *Absorptionsspektren* können ferner dazu dienen, die *Konstitution* solcher *Polynitrophenole*, die in alkal. Lsg. in p- u. o-chinoider Form auftreten können, zu bestimmen. So ist das Spektrum einer alkal. Lsg. von *2,6-Dinitrophenol* dem des o-Nitrophenols sehr ähnlich, unterscheidet sich aber sehr wesentlich von dem des *2,4-Dinitrophenols* in alkal. Lsg., das seinerseits dem Spektrum des p-Nitrophenols näher steht als dem der o-Verb. Hieraus ist zu ersehen, daß die Alkalisalze des 2,4-Dinitrophenols in p-chinoider Form vorliegen. In saurer Lsg. gleicht die Absorption des 2,4-Dinitrophenols der des *2,4-Dinitrophenetols* so sehr, daß es in saurer Lsg. als wahres Dinitrophenol vorliegen muß. Bei der *Pikrinsäure* besteht praktisch kein Unterschied zwischen der Absorption in saurer oder alkal. Lsg., was bei der starken Dissoziation der S. verständlich ist. Ein Bild der Absorption des wahren Trinitrophenols gewinnt man aus dem Spektrum des *Trinitroanisols*, $C_7H_5O_7N_3$, durch energische Nitrierung des Anisols dargestellt, Krystalle aus A., F. 68°. Die große Ähnlichkeit der Absorption der alkal. Lsg. des 2,4-Dinitrophenols u. der der Pikrinsäure läßt den Schluß zu, daß die Ionen beider Körper hauptsächlich aci-p-Nitrophenolstruktur haben. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1755—60. Nov. 1909. East London College.) FRANZ.

B. Rassow, *Studien über Hydrazoverbindungen.* IV. **B. Rassow** und **O. Baumann**, *Über Reaktionen des Hydrazobenzols mit aliphatischen Aldehyden und Benzoylchlorid.* Die Vff. setzen die von RASSOW und LUMMERZHEIM (Journ. f. prakt. Ch. [2] **64**. 131; C. **1901**. II. 921) begonnenen Verss. mit Aldehyden von höherem Molekulargewicht fort. Aus *Önanthol* und Hydrazobenzol konnte nur der aus je 2 Mol. beider Komponenten entstandene ringförmige Tetrazinkörper, nicht aber ein Zwischenprod. mit offener Kette erhalten werden, während mit Propionaldehyd je nach den Bedingungen entweder *Propylidenbishydrazobenzol* oder der entsprechende Tetrazinring entsteht. Mit Isobutylaldehyd u. gewöhnlichem Valeraldehyd konnten keine Kondensationsprodd. erhalten werden. Ebenso gelang es nicht, das früher beschriebene *Methylenbishydrazobenzol* mit Acetaldehyd zu einem unsymmetrisch substituierten Tetrazinring zu schließen. Mit Chloral liefert Hydrazobenzol nur ein Prod., das nicht aufgeklärt werden konnte.

Experimenteller Teil. *3,6-Dihexyl-1,2,4,5-tetraphenylhexahydro-1,2,4,5-*

tetrazin, $C_{38}H_{48}N_4$ (I.). Aus 5 g Hydrazobenzol in 10 g h. A. mit 3,5 g Önanthol. Gelblichweiße Krystalle aus A. F. 128—131°. Farblose Täfelchen vom F. 133° aus k. Aceton + W.; ll. in Chlf., Bzl., Ä.; unl. in W. Unter Zers. l. in h. Bzl. oder A. — *Propylidenbishydrazobenzol*, $C_{27}H_{28}N_4 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH[N(C_6H_5)—NHC_6H_5]_2$. Aus 5 g Hydrazobenzol und 1,8 g Propionaldehyd unter Selbsterwärmung. Läßt sich nicht ohne Zers. umkrystallisieren. Wird durch Extraktion mit Aceton gereinigt. Weißes Pulver vom F. 152°. — *3,6-Diäthyl-1,2,4,5-tetraphenylhexahydro-1,2,4,5-tetrazin*, $C_{30}H_{32}N_4$ (II.). Aus 2 g Hydrazobenzol in 10 g h. A. und 2 g Propion-

aldehyd. Hellgelbe Krystalle. F. nach öfterem Umfällen aus k. Aceton mit W. 193°. Feine Nädelchen aus A. — *Isobutyraldehyd* und *Valeraldehyd* liefern mit Hydrazobenzol keine Kondensationsprodd. Aus 10 g Hydrazobenzol, 5 g Magnesiumoxyd und 15 g Benzoylchlorid wurde in äth. Lsg. beim Kochen *Monobenzoylhydrazobenzol*, $C_{19}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$, gewonnen. Rhombische Tafeln aus Bzn. F. 136°; l. in Chlf., Bzl., Ä.; unl. in W. Die Einführung eines zweiten Benzoylrestes in das Hydrazobenzol gelingt nicht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 511—18. 11/11. 1909. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ. Technolog. Abteilung.)
POSNER.

A. Guyot und **A. Gry**, *Über einige neue Vanillinsynthesen.* Die kürzlich (S. 25) von GUYOT aufgefundenen allgemeinen Methoden zur Darst. der aromatischen Aldehyde liefern ein sehr reines Vanillin, frei von Isomeren und harzigen Nebenprodd., in einer Ausbeute von 70—80%. Trägt man in eine Lsg. von 250 g $ZnCl_2$ und 124 g Guajacol in 500 g Eg. ein g-Mol. eines Mesoxalsäure- oder α,β-Diketonsäureesters ein, so tritt sofort Kondensation ein. Nach 15-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. erhitzt man das Gemisch einige Stunden auf 50°, verd. mit W., äthert aus und entfernt etwa vorhandenes Guajacol durch Wasserdampfdest. Aus Mesoxalsäureester erhält man auf diese Weise *p-Oxy-m-methoxyphenyltartronsäuremethylester*, $(OH)(OCH_3)C_6H_3 \cdot C(OH)(COOCH_3)_2$, farblose, durchscheinende Prismen, F. 115°, bezw. *-äthylester*, farblose Nadeln, F. 64°, aus Diketobuttersäureester *p-Oxy-m-methoxyphenylacetylglykolsäureäthylester*, $(OH)(OCH_3)C_6H_3 \cdot C(OH)(COCH_3) \cdot COOC_2H_5$, farblose, durchscheinende Prismen, F. 61°, aus Benzoylglyoxylsäureester *p-Oxy-m-methoxyphenylbenzoylglykolsäureäthylester*, $(OH)(OCH_3)C_6H_3 \cdot C(OH)(COC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$, farblose Prismen, F. 139°.

Diese Kondensationsprodd. verwandeln sich bei der Oxydation quantitativ in *Vanilloylcarbonsäure*. Bei den Acetyl- und Benzoylglykolsäureestern genügt einfaches Erhitzen mit einer wss. Kupferacetatlsg., wobei sich oberhalb 80° kleine, braune Krystalle des basischen Cu-Salzes, gemischt mit Cu_2O abscheiden. Die Phenyltartronsäureester müssen zuvor durch überschüssige, wss. Kalilauge verseift werden; nach dem Erkalten der Fl. wird dieselbe angesäuert u. unter Zusatz von $CuCl_2$ von neuem zum Sieden erhitzt. Zwecks Zers. in Vanillin und CO_2 erhitzt man die Vanilloylcarbonsäure mit dem gleichen Gewicht Dimethyl-p-toluidin auf 170° bis zum Aufhören der CO_2-Entw.

Bei diesen Synthesen können die α,β-Diketonsäureester durch die korrespondierenden freien SS. ersetzt werden, indessen fallen die Ausbeuten hier weniger gut aus. So erhält man bei der Kondensation von Guajacol mit Dioxybernsteinsäure nur 15% Vanilloylcarbonsäure, berechnet vom angewandten Guajacol. Man löst 50 g des Na-Salzes, in der Färberei als dioxyweinsaures Na bekannt, in 300 g H_2SO_4, D. 1,82, unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung, setzt 20 g Guajacol

hinzu, rührt, bis Lsg. erfolgt ist, gießt auf Eis, äthert aus und erhitzt die in den Ä. übergegangene S. mit wss. Kupferacetatlsg. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 928—31. [22/11.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

J. Houben, A. Schottmüller und **R. Freund**, *Synthese aromatischer Aminosäuren durch Umlagerung. III. Alkyltoluidincarbonsäuren.* (II.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3729; C. **1909**. II. 1865.) Wenn man für die Aminosäuresynthese der Vff. dieselben Verhältnisse annimmt wie für die KOLBEsche Salicylsäure-, bezw. Oxybenzoesäuresynthese, so läßt sich das Endresultat darstellen durch:

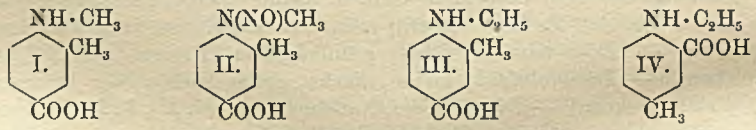
$$2\,C_6H_5\cdot N(R)MgHlg + CO_2 = C_6H_4{<}^{N(R)MgHlg}_{COO\cdot MgHlg} + C_6H_5\cdot N(R)H.$$

Die hiernach mögliche Maximalausbeute von 50% wurde praktisch fast erreicht. In gleicher Weise wie die Alkylaniline ließen sich Methyl- und Äthyl-o-toluidin in die p-Carbonsäuren verwandeln, allerdings mit nur geringer Ausbeute. Bei letzteren Synthesen entstanden stets nur sekundäre Aminosäuren, die meist durch Überführung in Nitrosaminsäuren sich charakterisieren ließen. Häufig leistet hierfür auch die Überführung in das Acetylderivat (durch Schütteln der S. mit Acetanhydrid) gute Dienste:

$$R{<}^{NH_2}_{COOK} + (CH_3\cdot CO)_2O = R{<}^{NH\cdot CO\cdot CH_3}_{COOH} + CH_3\cdot COOK.$$

Durch Zusatz von wenig HCl fällt aus der erhaltenen Lsg. das Acetylderivat, während etwa vorhandene tertiäre SS. gelöst bleiben. — Als Nebenprodd. bei der Darst. der Toluidincarbonsäuren bildeten sich harnstoffartige Verbb. — Statt Methyl-o-toluidin konnte auch ein Gemisch von o-Toluidin und Dimethyl-o-toluidin verwendet werden. — Die Überführung eines sekundären Anilins mit besetzter p-Stellung gelang ebenfalls.

Zur Synthese der *p-Methylamino-m-methylbenzoesäure* (N-Methyl-o-toluidin-p-carbonsäure) (I.) löst man Mg mittels Jodäthyl in Ä., setzt ein Gemisch von o-Toluidin und o-Dimethyltoluidin hinzu, leitet nach Aufhören der Äthanentw. bei 200° CO_2 ein und zers. schließlich mit Ä. und Salmiaklsg.; lange, weiße Nadeln aus W.; F. 201°; ll. in den meisten organischen Solvenzien. — Beim Behandeln der Lsg. in k., verd. H_2SO_4 mit $NaNO_2$ gewinnt man *p-Methylnitrosamin-m-methylbenzoesäure* (p-Methylnitrosamin-m-toluylsäure) (II.); gelbliche Nadeln aus Lg.; F. 153°; wl. in h. W., sonst l. — Eine bei obiger Synthese als Nebenprod. ertstandene Verb. $C_{16}H_{18}O_2N$ ist vielleicht als *Methylditolylharnstoff*, $CH_3\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot CO\cdot N(CH_3)C_6H_4\cdot CH_3$, aufzufassen; Krystalle aus A.; F. 238°; wl. in W.; unl. in Ä. — *p-Äthylamino-m-methylbenzoesäure* (p-Äthylamino-m-toluylsäure (III.); man läßt Äthyl-o-toluidin (Kp. 215°) zu Mg + C_2H_5J zutropfen, gibt, nachdem die Rk. vorüber ist, nochmals Äthyltoluidin hinzu, leitet 24 Stdn. lang bei 225° CO_2 hindurch und zers. dann mit NH_4Cl-Lsg. + Ä.; kleine, weiße Nadeln aus W.; F. 169—170°; ll. in A.; l. in Aceton und Bzl.; wl. in PAe. und Lg. Die S. bildet sowohl mit Alkalien wie mit Mineralsäure Salze und läßt sich leicht und glatt in eine Nitrosaminsäure überführen.



Daß bei der Synthese wirklich die p-Säure sich gebildet hat, ist nicht zu bezweifeln; denn die m-Stellung kommt kaum in Betracht, und die entsprechenden

o-Säuren zeigen andere Eigenschaften; sie sind, ähnlich der Anthranilsäure, durch eine intensive blauviolette Fluorescenz ihrer Lsgg. ausgezeichnet. — Zur Charakterisierung der S. ist die Überführung in *N-Acetyl-N-äthyl-o-toluidin-p-carbonsäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)C_6H_3(CH_3)COOH$, besonders geeignet. Man löst die S. in der berechneten Menge verd. NaOH und schüttelt mit so viel Acetanhydrid, daß deutlich saure Rk. eintritt. Durch HCl fällt die acetylierte S. in Flocken; Krystalle aus W.; F. 228°. — *p-Äthylnitrosamin-m-toluylsäure*, $C_2H_5 \cdot N(NO)C_6H_3(CH_3)COOH$, durch Einw. von $NaNO_2$ auf p-Äthylamino-m-toluylsäure in verd. H_2SO_4; lange, gelbliche Nadeln aus Lg.; F. 135°; ll. in A.; wl. in Lg.; unl. in PAe. — Als Nebenprod. bei der Darst. der p-Äthylamino-m-toluylsäure wurde wieder ein Harnstoff(?) erhalten; lange, weiße Nadeln; verkohlt beim Erhitzen.

Um das Carboxyl zu zwingen, o-Stellung zum Stickstoff einzunehmen, ging man bei einer weiteren Synthese vom Äthyl-p-toluidin aus und erhielt eine Aminosäure, deren Äthylamino- und Carboxylgruppe aller Wahrscheinlichkeit nach einander benachbart sind. Darauf weist besonders die anthranilsäureartige Fluorescenz der Lsgg. hin. Die erzielte Ausbeute ist schlecht; die o-Aminosäuren bilden sich beträchtlich schwerer als die p-Aminosäuren. — Zur Darst. der *N-Äthyl-p-toluidin-o-carbonsäure* (IV.) bringt man p-Äthyltoluidin, C_2H_5J und Mg zur Rk., leitet bei 225° 12—15 Stdn. CO_2 hindurch und zers. mit NH_4Cl-Lsg. und Ä.; gelbliche Blättchen aus W.; F. 191°. Die wss. u. besonders die alkoh. Lsgg. fluorescieren sehr stark blauviolett; schon auf Zusatz von verd. Essigsäure verschwindet die Fluorescenz (Salzbildung?). Vielleicht wird die Basizität der Äthylaminogruppe durch das p-ständige Methyl gesteigert, denn Äthylanthranilsäure bildet mit verd. Essigsäure noch kein Salz. — Das *Nitrosamin*, $C_{10}H_{12}O_3N_2$, fällt aus der k., schwefelsauren Lsg. der S. durch $NaNO_2$ in gelbweißen Flocken u. läßt sich aus W. umkrystallisieren; F. 184°. — Die neben der Äthyltoluidincarbonsäure entstehende Verb. $C_{17}H_{20}ON_2$ könnte die Konstitution eines *Äthylditolylharnstoffs* $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot N(C_2H_5)C_6H_4 \cdot CH_3$, haben; grau, unl.; pulverförmig aus h. A.; F. 283°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4488—96. 11/12. [16/11.] 1909. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) Jost.

W. J. Karslake und **R. C. Huston**, *6-Nitro-3-methyl-4-sulfobenzoesäure und einige ihrer Derivate.* (Vgl. Karslake, Bond, Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 405; C. **1909**. I. 1323.) Saures K-Salz, $(NO_2)(CH_3)C_6H_2(SO_3K)(CO_2H) + H_2O$; Platten; verliert das Krystallwasser beim Erhitzen auf 150°. — Neutrales K-Salz, $K_2 \cdot C_8H_5O_7NS + H_2O$; aus dem sauren K-Salz u. KOH oder K_2CO_3; gelbe, prismatische Platten, verlieren das Krystallwasser unter 210°; ist in W. viel leichter l. als das saure Salz. — *Chlorid*, $(NO_2)(CH_3)C_6H_2(SO_2Cl)(COCl)$; aus 20 g saurem K-Salz und 30 g PCl_5 nach 1 Stde. auf dem Wasserbad; prismatische Platten (aus CCl_4 und Chlf.); F. 90,2° (korr.), ll. in Chlf. und Ä., wl. in CCl_4 und Bzl., unl. in W.; gibt beim Kochen mit W. nach etwa 4 Stdn. die *freie Säure* $(NO_2)(CH_3)C_6H_2(SO_3H)(CO_2H) + H_2O$; farblose, flache Nadeln, schmilzt wasserhaltig bei 34—37°, verliert das W. bei 110° und schmilzt dann bei 150,7° (korr.); sll. in W. und den meisten organ. Lösungsmitteln. — *Amid*, $(NO_2)(CH_3)C_6H_2(SO_2NH_2)(CONH_2)$; aus dem Chlorid in Chlf. u. trockenem NH_3; kleine, prismatische Platten (aus 50%ig. A.), F. 273—274°; l. in Ä. u. A., wl. in W. — *Dianilid*, aus dem Chlorid in Chlf. u. Anilin; kleine, gelbe, rechteckige (?) Platten (aus 70%ig. A.), F. 244,8° (korr.); l. in wss. Lsgg. von fixen Alkalien, unl. in W. und SS. — *Di-o-toluidid*, feine, grünlichgelbe Prismen (aus 70%ig. A.); F. 238,7° (korr.). — *Di-m-toluidid*, kleine, flache, gelbe Nadeln oder Prismen (aus verd. A.), F. 208,8° (korr.). — *Di-p-toluidid*, Nadeln (aus verd. A.), F. 241,8° (korr.). — *Dimethylester;* aus dem Chlorid u. Na in Methylalkohol; weiße Fasern; verkohlt, ohne zu schm., bei 302—305°; sll. in W., ll. in Methylalkohol, A., Chlf., CCl_4, Bzl. und Lg. — Neutrales Ag-Salz, $Ag_2 \cdot C_8H_5O_7NS$; aus dem sauren K-Salz in h. W. und

Silbernitratlsg.; feine, farblose Nadeln. — Neutrales Na-Salz, $Na_2 \cdot C_8H_5O_7NS + 3H_2O$; aus dem Ag-Salz und NaCl; kleine, dünne, längliche, fast farblose Platten, verlieren das Krystallwasser unter 210°; gibt mit HCl das saure Na-Salz, $Na \cdot C_8H_6O_7NS + 4H_2O$; Prismen. — Neutrales Ca-Salz, $Ca \cdot C_8H_5O_7NS + 2H_2O$; hellgelbe Prismen; gibt mit HCl das saure Ca-Salz, $Ca(C_8H_6O_7NS)_2 + H_2O$; kleine, farblose Platten aus warmen konz. Lsgg.; breite, gelbe, viereckige Platten aus kalten verd. Lsgg. — Neutrales Ba-Salz, $Ba \cdot C_8H_5O_7NS + 2H_2O$; durchscheinende, in Gruppen hellgelb erscheinende Prismen. — Saures Ba-Salz, $Ba(C_8H_6O_7NS)_2 + 4H_2O$; aus der Lsg. des sauren K-Salzes und $BaCl_2$; weiße Nadeln. — Neutrales Sr-Salz, $Sr \cdot C_8H_5O_7NS$; kleine, farblose Nadeln. — Saures Sr-Salz, $Sr(C_8H_6O_7NS)_2 + H_2O$, lange, dünne, farblose Platten aus warmen konz. Lsgg., glänzende, gelbe Oktaeder (?) aus kalten verd. Lsgg. — Neutrales NH_4-Salz, $(NH_4)_2C_8H_5O_7NS$, feine, farblose Nadeln. — Neutrales Mg-Salz, $Mg \cdot C_8H_5O_7NS + 4H_2O$, kleine, farblose Prismen, sll. in W. — Neutrales Zn-Salz, $Zn \cdot C_8H_5O_7NS + 3H_2O$, kurze, sll. Nadeln. — Neutrales Cu-Salz, $Cu \cdot C_8H_5O_7NS$, hellblaue Nadeln, l. in W. — Neutrales Pb-Salz, $Pb \cdot C_8H_5O_7NS + 2H_2O$; aus dem sauren K-Salz und überschüss. $Pb(NO_3)_2$; kleine, farblose, rechteckige (?) Platten. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1057—60. 31/9. [7/7.] 1909. Chem. Lab. State Univ. Iowa-City. Iowa.) BLOCH.

C. Liebermann und **H. Trucksäß**, *Über die Allo- und Isozimtsäuren.* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1027; C. **1909**. I. 1326.) Die *Allozimtsäure* (F. 68°), wie auch die beiden, bei 42, bezw. 58° schm. *Isozimtsäuren* sind zwar an sich nicht besonders unbeständig und lassen sich auch unter günstigen Umständen jede für sich lange Zeit unverändert aufbewahren, andererseits beobachtet man aber häufig ohne erkennbare Ursache Umwandlungen der tief schmelzenden SS. in die Allosäure, so daß es sich empfiehlt, die einzelnen SS. immer nur in Mengen von 0,5—1 g in getrennten Gefäßen aufzubewahren. — Beim Experimentieren mit diesen empfindlichen Substanzen sind ferner folgende allgemeine *Vorsichtsmaßregeln* streng zu beachten: Wegen der Infektiosität der S. vom F. 68° u. — wie Vff. feststellten, auch der Isosäure vom F. 58° — muß man bei der Darst. und bei allen Verss. mit der S. vom F. 42° die Laboratoriumsräume fortwährend wechseln und am besten nur unter Abzügen arbeiten. Ferner müssen die Hände mit A. und — ohne Anwendung von Handtüchern — zuletzt mit Ä. gereinigt werden. Alle Glasapparate, ebenso die Filter u. Korke werden in gleicher Weise gesäubert u. dann bei 105° getrocknet, bezw. sterilisiert. Auskrystallisierte Präparate werden rasch vom Filter entfernt, auf sterilem Ton getrocknet und dann in einen zuvor ebenfalls sterilisierten Exsiccator aus dunklem Glase gebracht. — Aber trotz sorgfältiger Beobachtung aller dieser Vorsichtsmaßregeln war es nicht zu vermeiden, daß bisweilen die Entstehung der einen oder anderen S. besonders begünstigt erschien, was sehr zugunsten der BILMANNschen „Impftheorie" spricht; im übrigen wurden auch die experimentellen Angaben BILMANNs — bis auf wenige Punkte, die weiter unten erwähnt sind — bei der Nachprüfung bestätigt gefunden.

Darst. der Isozimtsäure vom F. 42°. — Für die Umwandlung der Allosäure durch $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 105° verwendet man am besten nicht mehr als 0,5 g; das Prod. kann aus W. — selbst unter Zuhilfenahme von etwas A. oder Essigsäure — umkrystallisiert werden, wobei man äußerst dünne, rhombische Blättchen erhält. Besser ist jedoch die Anwendung eines zwischen 30—50° sd. Lg., das gut ausgebildete rhombische Täfelchen liefert. Auch die Anwendung eines höher, etwa von 60—70° sd. Lg. ist nicht ausgeschlossen, obwohl BILMANN hierbei mehrfach die Umwandlung in S. vom F. 58° festgestellt hat. — Über noch

bequemere chemische Methoden zur Gewinnung der S. vom F. 42° vgl. weiter unten.

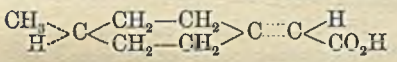
Darst. der Isozimtsäure vom F. 58°. — Diese S. bereitet man am besten direkt aus der bei 42° schm. oder aus einer vollständig umgewandelten Allosäureschmelze; weniger gut nach BIILMANN aus einer Lsg. der Allosäure in Bzn., die man mit Krystallen der gewünschten S. impft. Einen ganz sicheren Weg zur Gewinnung dieser S. gibt es jedoch noch nicht; meist führt aber die Zerlegung der Anilinsalze (vgl. weiter unten) gerade zu dieser S. — Die Isosäure vom F. 58° scheidet sich aus Lg. in sternförmig gruppierten Nadeln oder prismatischen, tafelförmig ausgebildeten Krystallen ab, die weit härter sind als die der S. vom F. 42°.

Allozimtsäure vom F. 68°. — Größere Mengen dieser S. lassen sich durch Erhitzen auf 105° nicht allzu leicht in die S. vom F. 42° überführen; schon bei 0,5—1 g reichen 20—25 Min. nicht immer aus. — Die Angabe BIILMANNS, daß sich die Umwandlung schon bei 72° innerhalb $^1/_2$—1 Min. vollzieht, gilt nur für ganz minimale Substanzmengen, die man in Haarröhrchen von etwa 0,14 mm lichter Weite erwärmt. — Beim Pulvern wird die Allosäure besonders stark elektrisch u. verstäubt dementsprechend viel stärker als die beiden Isosäuren; hiermit hängt wahrscheinlich ihre schon erwähnte, eminente Infektiosität für alle Laboratoriumsräume zusammen.

Überführung der Säuren in Salze und Wiederfreimachen der Säuren. — Eine Entscheidung der Frage, ob bei den drei SS. Isomerie oder, im Sinne BIILMANNS, lediglich Polymorphie vorliegt, war dann zu erwarten, wenn die Zerlegung der Salze immer wieder zu der ihnen zugrunde liegenden S. oder aber stets zu ein und derselben S. führte. Die in dieser Richtung angestellten Verss. gaben zum Teil einander widersprechende Ergebnisse, stützen aber weit mehr die Auffassung, daß tatsächlich nur *Polymorphie* vorliegt. — Die durch Schütteln der SS. mit W. und Marmorpulver dargestellten *Ca-Salze* wiesen im Aussehen und in der Löslichkeit keine Unterschiede auf u. lieferten in der Regel bei der Zerlegung mit verd. HCl die ursprünglichen SS. wieder zurück. Als aber eine Lsg. des Ca-Salzes der S. vom F. 58° im Exsiccator langsam eintrocknete, u. die Krystalle dann 3 Monate liegen blieben, verwitterten diese porzellanartig und gaben dann bei der Zers. mit HCl die S. vom F. 42°, während sich die Nadeln des Ca-Salzes der letzteren S. unter den gleichen Bedingungen im wesentlichen unverändert erhalten hatten und auch bei der Zerlegung mit HCl die S. vom F. 42° zurücklieferten. — Das ersterwähnte Verhalten der drei Ca-Salze besitzt jedoch aus dem Grunde wenig Beweiskraft für das Vorliegen von Isomerie, weil die drei SS. nur ziemlich schwach saure Natur haben und deshalb die Salze in den Lsgg. partiell hydrolytisch gespalten sein müssen; die demnach in den Lsgg. der Salze anzunehmende freie S. wird dann beim Freimachen der Hauptmenge aus dem Salz impfend wirken und so das Wiederauskrystallisieren der für den betreffenden Vers. ursprünglich benutzten Modifikation zur Folge haben. — In der Geschichte der Allo- u. Isozimtsäuren haben die *Anilinsalze* eine besondere Rolle gespielt, da sie ausgezeichnet krystallisieren und auch die Abtrennung dieser SS. von anderen (z. B. Benzoe-, Zimt- und Hydrozimtsäure) ermöglichen. Vff. haben deshalb diese Salze nochmals dargestellt, wobei sie weder im F. (83—84°), noch in der Löslichkeit und der Art des Krystallisierens aus Lg. Unterschiede bemerken konnten. Beim Zufügen von HCl zur konz., h., wss. Lsg. lieferten alle drei Salze die S. vom F. 58°, während nur einmal aus dem Anilinsalz der Allosäure die Isosäure vom F. 42° gewonnen wurde. — Wurden die trockenen Salze mit stark verd. HCl verrieben, so schwankten die Resultate von Versuch zu Versuch. — Beim Zerlegen mit Alkalien wurde aus der Allosäure die *S. vom F. 42°* erhalten; aus dieser Beobachtung entwickelte sich dann folgende *bequemste Methode zur Darst.* dieser S.: Man nimmt 1 Mol. Allo-

säure in 3 Mol. *n.* NaOH auf, säuert nach 2—3-stdg. Stehen unter schwachem Kühlen mit HCl der D. 1,1 an und bringt dann die milchige Trübung durch stärkeres Abkühlen zum Erstarren. — Eine Lsg. der Allosäure in Barytwasser verhielt sich ebenso. — Auch die Isosäure vom F. 58° ergab bei gleicher Behandlung die bei 42° schm. S. — Letztere erhält man ferner, wenn man die beiden anderen SS. in h. W. löst, wenig HCl hinzugibt, aufkocht und dann im verschlossenen Gefäß erkalten läßt. — Hiernach muß es jetzt als wahrscheinlich gelten, daß sich bei genügender Vorsicht regelmäßig zunächst die bei 42° schm. Isosäure bildet, wie dies PAAL und HARTMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3930; C. **1909**. II. 1807) ja auch bei der katalytischen Reduktion der Phenylpropiolsäure in Ggw. von kolloidalem Palladium festgestellt haben. Hiermit stimmt ferner überein, daß sich die Allosäure schon durch 20 Min. langes Kochen mit W. in die bei 42° schm. S. verwandeln ließ, und daß diese Umwandlung bei der S. vom F. 58° sogar noch leichter eintritt, allerdings manchmal auch zur Allosäure führt. — Schließlich erwähnen Vff. noch einige Verss., die zeigen, daß die einzelnen SS. auch beim Aufbewahren in sterilen zugeschm. Capillarröhrchen sich freiwillig umwandeln können; besonders leicht entsteht hierbei aus der Allosäure die S. vom F. 42° und umgekehrt. — Die *Reduktion der Phenylpropiolsäure* mit Zink und A. ergab ebenso, wie bei Anwendung von Eg., gewöhnliche *Zimtsäure*. — Den Vorschlag BIHLMANNS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1444; C. **1909**. I. 1928), alle drei malenoiden Zimtsäuren als Allozimtsäuren zu bezeichnen und sie nur durch die Beifügung ihres F. zu unterscheiden, hält LIEBERMANN noch für verfrüht, zumal man hierdurch auch mit der älteren Originalliteratur in Konflikt geraten würde, in welcher diese Bezeichnung oft in bewußtem Gegensatz zu der Benennung Isosäuren gebraucht worden ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4659—74. 11/12. [22/11.*] 1909. Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) STELZNER.

William Henry Perkin, William Jackson Pope und **Otto Wallach**, *Optisch-aktive Substanzen ohne asymmetrisches Atom. 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure.* Nach VAN'T HOFF ist die optische Aktivität amorpher Substanzen durch Enantiomorphie der molekularen Konfiguration bedingt, die sich in der Regel, aber keineswegs notwendig, auf die Anwesenheit eines asymm. Atoms in der Molekel zurückführen läßt. Bisher kennt man aber noch keine aktive Substanz, deren Konstitutionsformel nicht wenigstens ein asymm. Atom enthielte. Dies gilt auch für den Inosit, der, obwohl er oft als Ausnahme hingestellt wird, zweifellos 6 asymm. C enthält. Dagegen hat nun die von PERKIN u. POPE (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1075; C. **1908**. II. 509) synthetisierte *1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure* (vgl. hierzu noch HARDING, HAWORTH, PERKIN, Journ. Chem. Soc. London **93**. 1943; C. **1909**. I. 286 u. HOPE, PERKIN, Journ. Chem. Soc. London **95**. 1360; C. **1909**. II. 1053) kein einziges Symmetrieelement und doch kein asymm. Atom, wie man aus der Konstitutionsformel erkennen kann, in welcher die punktierten Valenzen in einer Ebene liegen, die senkrecht zur Ebene der anderen steht. In Übereinstimmung mit der Theorie läßt sich nun diese Säure entsprechend ihrer enantiomorphen Konfiguration in zwei optische Antipoden zerlegen. Der hiermit geführte Nachweis der Existenz *optisch-aktiver Substanzen ohne asymm. Atom* ist ein unabhängiger Beweis für die hohe Zuverlässigkeit, die den Konstitutionsformeln als Bildern der wahren Atomverknüpfung in den Molekeln zukommt.



Die nach WALLACH (LIEBIGS Ann. **365**. 266; C. **1909**. I. 1815) darzustellende 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure ist wegen ihrer schwach sauren Natur nicht leicht zu spalten. Am besten arbeitet man so, daß man zu einer k., wss. Lsg. von

2 Mol. des Na-Salzes eine h., wss. Lsg. von etwas weniger als 1 Mol. salzsauren Brucins hinzugibt und durch eine gerade ausreichende Menge A. jede Abscheidung verhindert. Beim Abkühlen u. Kratzen mit einem Glasstab krystallisiert das Salz der l-Säure, aber, wie aus den stark schwankenden Drehungswerten der einzelnen Fraktionen hervorgeht, in Form einer festen Lsg., die nur durch häufiges, systematisches Krystallisieren aus sehr verd. A. zerlegt werden kann. — *l-1-Methylcyclohexyliden-4-essigsaures Brucin*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_9H_{14}O_2$, rechtwinklige Prismen mit $2H_2O$ aus verd. A., F. 97—100°, beginnt nach dem Trocknen bei 85° bei 74° zu schm.; $[\alpha]_D = -58{,}1°$ (0,1553 g in 20,05 ccm der absol., alkoh. Lsg.); die spez. Drehung nimmt mit steigender Konzentration ab; $[\alpha]_D = -78{,}6°$ (0,1683 g in 20,05 ccm der Lsg. in Methylal); $[\alpha]_D = -38{,}6°$ (0,1458 g in 20,05 ccm der wss. Lsg.). Bei der fraktionierten Zers. des Salzes durch verd. HCl erhält man zuerst eine Säure von $[\alpha]_D = -73{,}7°$, zuletzt eine Säure von $[\alpha]_D = -81{,}1°$; das Salz ist also immer noch nicht rein; anscheinend krystallisiert das Salz der l-Säure zuerst rein, worauf sich dann ein Salzgemisch auf diese Krystalle als Kern absetzt. Auf die Drehung des Brucinsalzes hat die Verunreinigung durch das Salz der d-Säure praktisch keinen Einfluß. — *d-1-Methylcyclohexyliden-4-essigsaures Brucin*, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot C_9H_{14}O_2$, farblose Nadeln mit $2H_2O$ aus verd. A., F. 85—86°, beginnt wasserfrei sehr unscharf bei 76° zu schm.; $[\alpha]_D = -11{,}5°$ (0,2348 g in 20,05 ccm der alkoh Lsg.); $[\alpha]_D = +2{,}4°$ (1,0404 g in 20,05 ccm der alkoh. Lsg.); $[\alpha]_D = -22{,}1°$ (0,1404 g in 20,05 ccm der Lsg. in Methylal); $[\alpha]_D = -2{,}9°$ (0,1404 g in 20,05 ccm der wss. Lsg.).

l-1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure, farblose Krystallschuppen; F. 52,5—53°; ist nur schwer umzukrystallisieren; $[\alpha]_D = -81{,}1°$ (0,1459 g in 20,05 ccm der alkoh. Lsg.); die spez. Drehung nimmt mit zunehmender Konzentration ab; $[\alpha]_D = -74{,}4°$ (0,1616 g in 20,05 ccm der äth. Lsg.). — *d-l-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure*, F. 52,5 bis 53°, $[\alpha]_D = +81{,}4°$ (0,1453 g in 20,05 ccm der alkoh. Lsg.). Unter geeigneten Bedingungen geht d,l-1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäure in 1-Methyl-Δ^3-cyclohexen-4-essigsäure über, die ein asymm. C enthält; ebenso müssen durch Additionsrkk. Verbb. mit asymm. C entstehen. Es soll an den aktiven 1-Methylcyclohexyliden-4-essigsäuren untersucht werden, welchen Einfluß die Enantiomorphie der Stammverbb. auf die Konfiguration der Umwandlungsprodd. hat. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1789—1802. Nov. 1909. Manchester. Univ. Cambridge. Univ. Göttingen. Univ.) FRANZ.

F. W. Semmler und **Endre Schoßberger**, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle (I. Über Terpinolen, $C_{10}H_{16}$, und II. zur Richtigstellung über „Terpinen“)*. Obgleich das *Terpinolen* ein bei vielen Rkk. auftretendes Terpen ist, sind dessen physikalische Konstanten noch nicht vollkommen sicher bekannt. Andererseits besitzen diese aber für die „*Terpinenfrage*“ große Wichtigkeit, da sowohl das 1,3-Dihydrocymol (Carvenen, α-Terpinen), als auch das 1,4-Dihydrocymol (Isocarvenen, γ-Terpinen) häufig von Terpinolen begleitet wird. — Zur *Gewinnung von reinem Terpinolen* empfehlen Vff. dessen bei 115—116° schm. *Tetrabromid*, das allerdings von dem bei 125° fl. werdenden Dipententetrabromid vollkommen frei sein muß. Für die Regenerierung des KW-stoffs aus dem Tetrabromid ist die Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig nach BAEYER nicht geeignet, da hierbei leicht ein innerhalb weiter Grenzen sd. Gemisch gewonnen wird, in welchem, wie die Nitrositbildung zeigt, auch Terpinen vorhanden ist. Die Invertierung des Terpinolens zu Terpinen kann man jedoch vermeiden, wenn man das Tetrabromid mit Zinkstaub und Alkohol behandelt, das Prod. wieder in das Tetrabromid überführt und dann nochmals in gleicher Weise reduziert. Mehrere so hergestellte Proben hatten im Mittel folgende Konstanten: $Kp._{10}$ 67—68°, $D._{20}^{20}$ 0,854, $n_D =$

1,484; hieraus berechnet sich die Mol.-Refrakt. zu etwa 45,5, während die Theorie für $C_{10}H_{16}\overline{=}_2$ 45,2 verlangt. Es ist mithin auch hier ein auf die Doppelbindung zwischen Seitenkette und Kern zurückzuführendes Inkrement nachweisbar. — Das Terpinolen hat unter den monocyclischen Terpenen demnach den höchsten Kp. und die größte Dichte, was für seinen Nachweis in den Terpinenen von Wichtigkeit ist; das Carvenen unterscheidet sich von ihm u. a. durch das weit stärkere n_D = 1,4991.

Die „Richtigstellung über Terpinen" bezieht sich auf die letzte Notiz von AUWERS (S. 101); aus ihr sei hervorgehoben, daß nach SEMMLERS Beobachtungen das *Carvenondichlorid* bei der Dest. im Vakuum zwar langsam, aber vollständig 1 Mol. HCl abspaltet. Für die *Darst. des Chlorcarvenens* kommt es also in erster Linie auf die richtige Ausführung dieser Dest. an. Vff. haben nach ihrer Methode bereits mehrere Hundert Gramm des Monochlorids hergestellt, wobei ihnen 16 g Carvenon im Durchschnitt 13 g Chlorcarvenen lieferten. — Das Volumengew. von 0,834, das AUWERS bei seinem α-Terpinen aus o-Kresol fand, erscheint SEMMLER für ein 1,3-Dihydrocymol zu niedrig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4644—47. 11/12. [Ende Nov.] 1909. Breslau. Techn. Hochschule.) STELZNER.

James Ernest Marsh und **Robert de Jersey Fleming Struthers**, *Einige Quecksilberderivate des Camphers.* (Kurze Reff. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. **1908**. I. 1181; **1909**. I. 1852.) (Forts. von Journ. Chem. Soc. London **87**. 1878; C. **1906**. I. 657.) *Dimercuricampherdijodid*, $C_{10}H_{14}OJ_2Hg_2$, entsteht beim Auflösen von 13,5 g HgJ_2 in einer Lsg. von 1,5 g K in 50 ccm A., zu der 9 g Campher gegeben sind; beim Eingießen in W. erhält man ein fast farbloses, amorphes Pulver, unl. in A. und anderen neutralen Fll.; dasselbe Prod. erhält man, wenn man den beim Schütteln von 50 ccm n. KOH mit 6,7 g HgJ_2 und einer Lsg. von 0,75 g Campher in wenig Petroleum entstehenden, fast farblosen Nd. mit wss. KJ behandelt. Demgegenüber reagiert aber eine alkal. Lsg. von K_2HgJ_4 in der Kälte nicht mit Campher; erhitzt man aber Campher mit dieser Lsg. auf dem Wasserbade, wobei man, am besten von wenig KJ ausgehend, den Campher und das HgJ_2 in kleinen Portionen einträgt, so erhält man in guter Ausbeute *Tetramercuritricampherdijodid*, $C_{30}H_{42}O_3J_2Hg_4 = (C_{10}H_{14}O)_3Hg_4J_2$, als gelbliches, amorphes Pulver, wl. in A., CS_2; wird durch wss. KJ nur langsam, durch KJ in Aceton sehr schnell zers.; Halogenwasserstoffsäuren und HCN spalten in Mercurisalz u. Campher; Sauerstoffsäuren wirken nur wenig oder gar nicht ein; konz. HNO_3 oxydiert zu Camphersäure; konz. H_2SO_4 scheidet HgJ_2 ab; k. Eg. spaltet den Körper in l. Mercuricampheracetat u. Dimercuricampherdijodid (s. o.). Letzteres sublimiert unzers. und löst sich in Ggw. von KJ in A. oder Aceton.

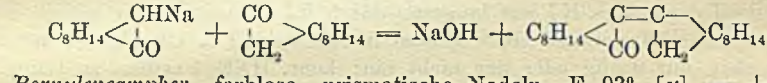
Beim Kochen von $C_{30}H_{42}O_3J_2Hg_4$ mit Eg. tritt völlige Lsg. ein; nach dem Abfiltrieren des in der Kälte auskrystallisierten HgJ_2 enthält die Lsg. wahrscheinlich Mercuricampheracetat, denn aus der mit W. verd. Lsg. fällt KJ *Mercuricampherjodid*, $C_{10}H_{15}O \cdot HgJ$, in Form eines Doppelsalzes mit HgJ_2, $C_{10}H_{15}OHgJ \cdot HgJ_2$, das sich in überschüssigem KJ wieder auflöst. Um nun die in Ggw. von Essigsäure offenbar eintretende, an der B. des Doppelsalzes zu erkennende Zers. durch KJ zu verhindern, fällt man die essigsaure Lsg. mit einer Lsg. von HgJ_2 in KJ und entzieht dann dem Nd. durch wss. KJ das HgJ_2; das so dargestellte Jodid bildet sehr kleine, farblose Krystalle aus Essigester, F. 184°, und wird durch Eg. zers. — Mercuricampherbromid, $C_{10}H_{15}O \cdot HgBr$, aus 10 g $C_{30}H_{42}O_3Hg_4J_2$ bei 1-stdg. Behandeln mit k. Eg. und Zusatz von KBr zur filtrierten u. mit W. verd. Lsg., farblose Krystalle aus Eg., F. 220—221°, unl. in W., l. in Eg. — Mercuricampherchlorid, $C_{10}H_{15}O \cdot HgCl$, Krystalle aus Eg., F. 222°. — *Mercuricampheroxyd*, $C_{20}H_{30}O_3Hg_2 = (C_{10}H_{15}OHg)_2O$, aus der wie für die Darst. des Bromids bereiteten Lsg. des Acetats

durch wss. NaOH gefällt, weißer, körniger Nd., ll. in A., CS_2, krystallisiert nicht; verliert oberhalb 100° Campher, wobei anscheinend $(C_{10}H_{14}O)_2Hg_3O$ (s. u.) entsteht. — *Dijodcampher*, $C_{10}H_{14}J_2$, aus 12 g $(C_{10}H_{14}O)_3Hg_4J_2$ beim Behandeln mit einer k. Lsg. von 8 g Jod in Bzl., gelbliche Krystalle aus Lg., F. 109°, $[\alpha]_D$ = ca. +28° (p = 2,8 in Chlf.), zers. sich leicht unter Abgabe von Jod.

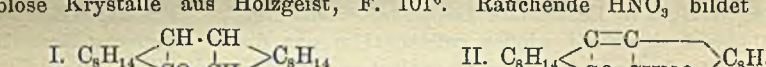
Erhitzt man $(C_{10}H_{14}O)_3Hg_4J_2$ mit KJ-haltigem KOH, so sinkt der J-Gehalt; erhitzt man längere Zeit mit KOH, das immer erneuert wird, solange es noch J enthält, so kommt man zur farblosen *Verb.* $C_{20}H_{28}O_3Hg_3 = (C_{10}H_{14}O)_2Hg_3O$. — Durch Verminderung der Menge des KJ bei der Darst. des Ausgangsmaterials kann man jodärmere Verbb. gewinnen. So entsteht *Verbindung* $C_{50}H_{70}O_5J_2Hg_6 = (C_{10}H_{14}O)_5Hg_6J_2$ aus 3 g Campher, 5,3 g HgJ_2 und 1 g KJ; es wird den Prodd. durch A. entzogen.

Bekanntlich löst sich HgJ_2 in einer wss. Lsg. von 2 Mol. KJ; in einigen organischen Fll. löst sich HgJ_2 in Ggw. von 1 Mol. KJ, so daß hier das Salz $KHgJ_3$ anstatt K_2HgJ_4 gebildet wird. Eine wss. Lsg. des letzteren gibt an Ameisensäureester und Essigester $KHgJ_3$ ab; die Menge des letzteren ist annähernd durch die Gleichung: $3K_2HgJ_4 = 2KHgJ_3 + (KJ)_4HgJ_2$ gegeben. Fügt man eine alkoh. Lsg. von Campher zu einer wss. Lsg. von HgJ_2 in KJ, so scheidet sich ein krystallinisch erstarrendes Öl der Zus. $4\,C_{10}H_{16}O \cdot KHgJ_3$ ab; löst man die drei Bestandteile im entsprechenden Mengenverhältnis in wenig A., so erstarrt die M. zu Krystallen, F. 65°, die an der Luft zerfallen und die Rotation des Camphers zeigen. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1777—89. Nov. 1909. Oxford. Univ.-Lab.) FRANZ.

Marcel Guerbet, *Über einige Kondensationsprodukte des Camphers.* Erhitzt man das Prod. der Einw. von Na auf eine Toluollsg. von Campher im Rohr auf 280°, so erhält man nach MONTGOLFIER (Ann. Chim. et Phys. [5] **14**. 101) neben Campholsäure neutrale, ölige Prodd., die angeblich in der Hauptsache aus Kolophenen, $(C_{10}H_{16})_n$, bestehen. Die nähere Unters. der öligen Prodd. ergab, daß sie sämtlich zuviel O enthalten, um als Kolophene angesprochen werden zu können. Die Fraktion vom Kp. 326—335° lieferte 2 feste Prodd., den Bornylencampher, $C_{20}H_{30}O$, und den Bornylcampher, $C_{20}H_{32}O$. Die B. des Bornylencamphers dürfte nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein:



Bornylencampher, farblose, prismatische Nadeln, F. 93°, $[\alpha]_D$ = +69° 2′ in alkoh. Lsg., wird durch $KMnO_4$ in 2 Mol. Camphersäure zerlegt, addiert 1 Mol. HBr unter B. der *Verb.* $C_{20}H_{31}OBr$, farblose Krystalle aus A., F. 202—203°. Durch nascierenden H wird der Bornylencampher zu *Bornylcampher* (I.), farblose Nadeln aus PAe., F. 77,5°, reduziert. Der Bornylencampher addiert kein Brom, sondern reagiert mit letzterem in CS_2-Lsg. unter Entw. von HBr u. B. der *Verb.* $C_{20}H_{29}OBr$, farblose Krystalle aus Holzgeist, F. 101°. Rauchende HNO_3 bildet mit dem



Bornylencampher, am besten bei 40—50°, *Nitrobornylencampher* (II.), farblose, rhombische Tafeln aus A., F. 204° unter schwacher Färbung, vereinigt sich mit Basen zu Salzen. $C_{20}H_{28}O_3NNa \cdot 3H_2O$, farblose Blättchen aus h. W., wl. in k. W. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 931—33. [22/11.* 1909.].) DÜSTERBEHN.

G. Perrier und **A. Fouchet**, *Über das ätherische Öl aus Rhus Cotinus oder Färbersumach.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 1074—75. 20/11. 1909. — C. **1909**. II. 2086.) DÜSTERBEHN.

R. Fosse, *Aromatische Alkohole. Über das Tetramethyldiaminobenzhydrol. Ersatz des Hydroxyls durch Methylenreste.* Theoretischer Teil. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 643; **146**. 1039. 1277; C. **1907**. I. 1696; **1908**. II. 64. 326.) Die Hydroxylgruppe des Tetramethyldiaminobenzhydrols vereinigt sich sehr leicht mit einem Methylenwasserstoffatom des Acetessigesters, Benzoylessigesters, Acetylacetons, Benzoylacetons, der Malonsäure und deren Ester unter Austritt von einem Mol. W. und B. einer neuen Reihe von Tetramethyldiaminobenzhydrylmethylenverbb.: $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CHOH + HCHXY = H_2O + [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CHXY$.

Der gleiche Vorgang vollzieht sich auch bei den Alkylmethylenradikalen:

$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CHOH + HCRXY = H_2O + [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CRXY.$$

Der molekulare Zerfall dieser beiden Reihen von Verbb. führt zu den SS. und Ketonen der allgemeinen Formeln:

$$\equiv CH \cdot CH_2 \cdot COOH, \text{ bezw. } \equiv CH \cdot CHR \cdot COOH,$$
$$\equiv CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot R, \text{ bezw. } \equiv CH \cdot CHR \cdot CO \cdot R.$$

Die beste Methode zur Darst. dieser neuen Verbb. besteht darin, das Hydrol mit der Methylenverb. ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbade in Ggw. einiger Tropfen Essigsäure zu erhitzen. Die Rk. vollzieht sich in wenigen Augenblicken unter starker Wärmeentw. Die Ggw. einer geringen Menge freien Ätzalkalis verzögert dagegen die Rk. beträchtlich.

Die neuen Hydrylmethylenverbb. lösen sich in k. Essigsäure farblos auf; mit der Zeit färben sich diese Lsgg. auch bei Lichtabschluß schmutzig grünviolett oder blau, beim Erhitzen in wenigen Augenblicken intensiv blau. Das Mol. wird unter diesen Bedingungen in Hydrol und Methylenverb. gespalten. — Beim Erhitzen der Hydrylmethylenverbb. mit Dimethylanilin in essigsaurer Lsg. erhält man die *Leukobase des Hexamethylvioletts:*

$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CHXY + H_2O = CH_2XY + [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CHOH,$$
$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CHOH + C_6H_5N(CH_3)_2 = H_2O + [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3CH.$$

Malonsäure überführt die Hydrylmethylenverbb. in essigsaurer Lsg. auf dem Wasserbade in *Tetramethyldiaminobenzhydrylessigsäure:*

$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CHXY + H_2O = CH_2XY + [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CHOH,$$
$$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CHOH + COOH \cdot CH_2 \cdot COOH =$$
$$H_2O + CO_2 + [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot COOH.$$

Im letzten Abschnitt der vorliegenden Abhandlung beweist Vf. auf theoretischem Wege die Richtigkeit seiner Auffassung über die Konstitution der Hydrylmethylenverbb. (Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 400—30. Nov. 1909.) Düsterbehn.

C. S. Hudson und **H. S. Paine**, *Die Hydrolyse von Salicin durch das Enzym Emulsin.* In wss. Lsg. wird *Salicin* durch starke SS. zu Glucose u. Salicylalkohol hydrolysiert: $C_{13}H_{18}O_7 + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_7H_8O_2$. Denselben Reaktionsverlauf kann man bei der Einw. des *Emulsins* auf Salicin erwarten. Es wird gezeigt, daß die Glucose, welche durch Emulsin aus Salicin entsteht, die Polarisationsebene um 15—25° dreht, in Übereinstimmung mit der bekannten Drehung der β-Glucose, 20°, u. sehr verschieden von dem Drehungswinkel 110° der α-Glucose. Also liegt *β-Glucose* vor. Die Mutarotation von Glucose beeinflußt die polariskopischen Ablesungen der Salicinlsgg. während der Hydrolyse durch Emulsin, u. ist eine Hauptquelle des Irrtums für Henri (Lois générales de l'action des diastases, S. 102) gewesen, der gefunden hatte, daß die Hydrolyse nicht von einmolekularer Ordnung ist. Noyes und Hall (Ztschr. f. physik. Ch. **18**. 240; C. **95**. II. 1148) waren zu

dem entgegengesetzten Resultat gekommen, weil bei ihren Versuchsbedingungen in Anbetracht der starken S. und der hohen Temp. (95°), welche sie anwandten, der Betrag der Mutarotation, im Vergleich zu dem Betrag der Hydrolyse, verschwand.

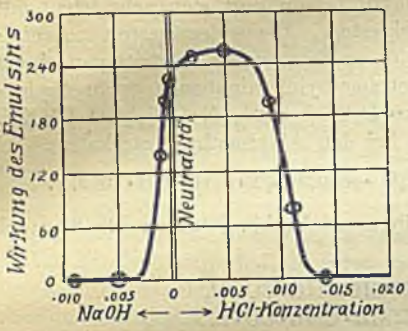
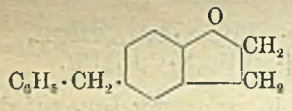


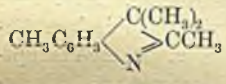
Fig. 5.

Vff. haben den wirklichen Betrag der Hydrolyse von Salicin durch Emulsin bei 0 und 30° gemessen, indem sie die Lsg. vor dem Ablesen des Polariskopes leicht alkal. machten, und haben gefunden, daß dieser Betrag einer Rk. einmolekularer Ordnung entspricht. Emulsin ist aktiv in einer sauren u. alkal. Zone von nur geringem Umfange nahe bei dem Neutralpunkt (vgl. Kurve Fig. 5). (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1242—49. Nov. [20/9.] 1909. U. S. Dep. of Agriculture, Bureau of Chem.) LEIMBACH.

Charles Marschalk, *Über das p-Benzylcumaran.* Die bei der Einw. von Säurechloriden auf Cumaran in Ggw. von $AlCl_3$ entstehenden *Acylcumarane* (vgl. v. KOSTANECKI, LAMPE, MARSCHALK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3660; C. **1907**. II. 1419; HELLER, v. KOSTANECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1324; C. **1908**. I. 1983) lassen sich mit Zinkstaub zu den entsprechenden *Leukoverbb.* reduzieren; von diesen Substanzen war jedoch gerade das Prod. aus dem p-Benzoylcumaran nicht krystallisiert zu erhalten und deshalb zu weiterer Unters. ungeeignet. Da es aber andererseits auf die Gewinnung des *p-Benzylcumarans* der nebenstehenden Formel, das nach der Ansicht von v. KOSTANECKI die *Muttersubstanz der Catechingruppe* ist, besonders ankam, so hat Vf. die direkte *Reduzierbarkeit den Benzoyl- zur Benzylverb.* studiert, die auch mit Na + A. gelang; sie ist jedoch nur dann ergiebig (20 g aus 45 g Keton), wenn man die sehr mühsame u. verlustreiche Isolierung des Benzoylderivates umgeht und wie folgt arbeitet: Die aus Cumaran, $C_6H_5 \cdot CO \cdot Cl$ und $AlCl_3$ in CS_2 erhaltene Doppelverb. wird mit Eis zerlegt, das Prod. mit Wasserdampf behandelt, der zähe Rückstand in Ä. aufgenommen, mit verd Alkali gewaschen und direkt reduziert. Das Benzylderivat, das sich, wie Vf. feststellte, aus Cumaran und Benzylchlorid oder -bromid nicht darstellen läßt, hatte nach dem Umkrystallisieren aus verd. A. den F. 61° und löste sich in konz. H_2SO_4 mit gelber, nach dem Zusatz von $FeCl_3$ grüner Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4485—87. 11/12. [9/11.] 1909. Bern. Medizin.-chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.



G. Plancher und **O. Carrasco**, *Über einige Reaktionen des Bz-3-Methyl-Pr-3,3,2-trimethylindolenins.* Im Anschluß an frühere Mitteilungen von PLANCHER (Rendiconti della Soc. Chim. di Roma **3**. 152) und von KONSCHEGG (Monatshefte f. Chemie **26**. 937; **27**. 253; C. **1905**. II. 1183; **1906**. II. 55) berichten Vff. über das *3-Bz-Methyltrimethylindolenin*, $C_{12}H_{15}N$, nebenstehender Formel; farbloses, sich an der Luft rötendes Öl, Kp.$_{30}$ 137° und Kp.$_{13}$ 124°. B. 10 g Methylisopropylketon und 13 g p-Tolylhydrazin wurden bei etwa 100° erhitzt; das gebildete gelbe, an der Luft sich bräunende *Tolylhydrazon*, Kp.$_{38}$ 175°, wurde nach FISCHER bei 180° mit 5 Tln. $ZnCl_2$ kondensiert, oder aber, besser, 20 g des Tolylhydrazons



werden zu 70 g $ZnCl_2$ in 48 g absol. A. gefügt und am Rückflußkühler 36 Stdn. im H-Strome auf dem Wasserbade erhitzt. *Pikrat*, $C_{12}H_{15}N \cdot C_6H_3O_7N_3$, nadelförmige Krystalle, die unter A. sich allmählich in rhombische Krystalle verwandeln, F. 197—198°. *Benzoylprod.*, $C_{19}H_{21}O_2N$. B. aus der Base durch C_6H_5COCl neben ganz geringen Mengen einer noch nicht reinen *Verb.* $C_{19}H_{19}ON$, feine Nadeln (aus Lg.), F. 158—160°. Farblose Prismen (aus PAe.), $C_{19}H_{21}O_2N$, F. 107°. *Oxim.* B. bei Einw. einer gesättigten wss. Lsg. von KNO_2 im Überschuß auf 2 Tle. der Base in 10 Tln. Eg. unter starker Eiskühlung. Gelbliche, nadelförmige Krystalle (aus Bzl.), $C_{12}H_{14}ON_2$, F. 214°. *Acetylprod. des Oxims*, $C_{14}H_{16}O_2N_2$. B. bei gelindem Erwärmen von 5 g Oxim mit 25 g Acetanhydrid. Farblose Prismen (aus A.), F. 129—130°. — *Bz-p-Methyldimethylindolenin-α-formnitril*, $C_{12}H_{12}N_2$. B. bei etwa 36-stdg. Kochen von 18 g des Oxims mit 130 g Acetanhydrid am Rückflußkühler. Farblose, rhombische Tafeln (aus Bzl.), F. 50—51°, Kp.$_{13}$ 144—145°, sll. in den gewöhnlichen Solvenzien. Liefert (2 g) in etwa 100 ccm alkoh. W. mit 2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,5 g Natriumcarbonat bei 50—70° das *p-Bz-Methyl-β,β-dimethyl-α-formamidoxim*, $C_{12}H_{12}N_2H_2NOH$, farblose Krystalle (aus A.), F. 172—173°. Beim 12-stdg. Kochen von 9 g Nitril mit 50 ccm 20%ig. alkoh. KOH am Rückflußkühler wurde das entsprechende *Indolinon*, $C_{11}H_{13}ON$, feine Nadeln (aus PAe.), F. 81—82°, sowie ein *Isomeres*, farblose Prismen (aus A.), $C_{11}H_{13}ON$, F. 146—147°, das nicht die BRUNNERsche Rk. mit H_2SO_4 u. Dichromat gibt, erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 274—78. 17/10.* 1909.) ROTH-Cöthen.

K. Auwers und **H. Voss**, *Über den Einfluß der Konstitution auf die Umwandlung von Phenylhydrazonen ungesättigter Verbindungen in Pyrazoline.* Wie AUWERS u. MÜLLER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4230; C. **1909**. I. 183) gefunden haben, werden die *Phenylhydrazone ungesättigter Aldehyde* u. *Ketone* mit α-ständiger Doppelbindung durch sd. Eg. meist leicht u. glatt in die isomeren Pyrazoline umgelagert. Mit Hilfe dieser Methode versuchen die Vff. festzustellen, ob zwischen der Konstitution der Hydrazone und ihrer Neigung zur Pyrazolinbildung gesetzmäßige Beziehungen bestehen. Bisher sind von Verbb. vom Typus R·CH:CH·CO·R′ Phenylhydrazone nur dann isoliert worden, wenn R ein aromatisches Radikal war, während bei den aliphatischen Verbb. immer gleich die betreffenden Pyrazoline erhalten wurden. Die Vff. studieren zunächst nur das Umlagerungsvermögen der Phenylhydrazone ungesättigter aromatischer Aldehyde u. Ketone. Die im experimentellen Teil beschriebenen Verss. haben ergeben, daß in erster Linie nicht die Schwere, sondern die Struktur von R′ eine wichtige Rolle spielt. Ist R′ ein primärer aliphatischer Rest, so ist die Neigung der Hydrazone zur Umlagerung gering; ist dagegen R′ ein sekundärer oder tertiärer aliphatischer oder ein aromatischer Rest, so tritt alsbald Umlagerung in ein Pyrazolin ein. Der Ersatz des mit einem * bezeichneten Wasserstoffes in der Formel R·CH:CH*·CO·R′ durch Methyl zeigte keine sonderliche Wrkg., dagegen üben Substituenten in einem der beiden Benzolkerne deutliche Wrkgg. aus. So verstärkt o-Hydroxyl- oder o-Methoxylsubstitution die Umlagerungsfähigkeit der Phenylhydrazone bedeutend, während m- und p-Nitrosubstitution die Beständigkeit erhöht. Noch stärker wird die Pyrazolinbildung gehemmt, wenn eine Nitrogruppe in den Rest des Phenylhydrazins eintritt. Ein Ersatz des aromatischen Restes R durch den Furfuranrest zeigte keine Änderung. Eine Unters. des Cinnamylidenacetophenons zeigte, daß diese Verb. im Gegensatz zum Benzalaceton ein beständiges Phenylhydrazon liefert, daß also die Wrkg. des Benzylidenrestes durch seine größere Entfernung abgeschwächt wird. Manche von den beobachteten Regelmäßigkeiten wird man vielleicht auf sterische Einflüsse zurückführen können. Abgesehen von den im experimentellen Teil näher beschriebenen Fällen, kann man aus den be-

obachteten Gesetzmäßigkeiten folgern, daß das sogenannte *p-Toluylidenacetophenonphenylhydrazon* von HANZLIK und BIANCHI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2284; C. **99**. II. 706), sowie das sogenannte *Phenylhydrazon des p,p-Dichlorbenzalacetophenons* von STRAUS u. ACKERMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1813; C. **1909**. II. 130) die entsprechenden isomeren Pyrazoline sind.

Experimenteller Teil. Die Phenylhydrazone wurden im allgemeinen aus 1—2 g Aldehyd oder Keton in wenig A. mit der berechneten Menge Phenylhydrazin und für je 1 g Hydrazin 1 ccm Eg. in der Kälte dargestellt. Die Konstitution wurde außer durch die KNORRsche Pyrazolinrk. durch das Verhalten gegen Natriumamalgam in alkoh. essigsaurer Lsg. geprüft, wobei alle Hydrazone Anilin liefern, während die Pyrazoline unverändert bleiben. Schließlich wurde das Verhalten gegen sd. Eg. geprüft, das, mit Ausnahme eines p-Nitrophenylhydrazons, alle Hydrazone vollständig in Pyrazoline umwandelte.

p-Bromphenylhydrazon des Zimtaldehyds, $C_{15}H_{13}N_2Br$. Gelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 139—140°. Liefert beim Kochen mit Eg. *1-p-Bromphenyl-5-phenylpyrazolin*, $C_{15}H_{13}N_2Br$. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 140°, ll. in A. — *p-Nitrophenylhydrazon des Zimtaldehyds* lagert sich beim Kochen mit Eg. nicht in Pyrazolin um. — *Phenylhydrazon des Benzalacetons* liefert beim Erwärmen mit Eg. glatt *3-Methyl-1,5-diphenylpyrazolin*. Blättchen vom F. 115—116°. — *Phenylhydrazon des α-Benzalmethyläthylketons*, F. 104—105°. Liefert durch Umlagerung ein öliges Pyrazolin. — *Phenylhydrazon des γ-Benzalmethyläthylketons*, F. 104—105°. liefert beim Kochen mit Eg. *3,4-Dimethyl-1,5-diphenylpyrazolin*, $C_{17}H_{18}N_2$. Nadeln aus Methylalkohol, F. 82—83°, ll. in A. KNORRsche Rk. intensiv blauviolett. — *Phenylhydrazon des α-Benzalmethyl-n-propylketons* lieferte beim Kochen mit Eg. anscheinend ein Pyrazolin, das aber nicht krystallisiert erhalten wurde. — *α-Benzalmethylisopropylketon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Aus 6 g Methylisopropylketon, 8 g Benzaldehyd u. 6 g 10%ig. Natronlauge in 50 ccm A. durch 8-tägiges Stehen. Gelbliches Öl, Kp.$_{11}$ 147°. Das *Phenylhydrazon* wurde scheinbar einmal als Prod. vom F. 155°, später aber niemals wieder erhalten. Das genannte Keton lieferte dann mit Phenylhydrazin immer direkt *3-Isopropyl-1,5-diphenylpyrazolin*, $C_{18}H_{20}N_2$. Weiße Nadeln aus A., F. 88,5°, ll. in A., sll. in Bzl. und Ä. — *α-Benzalmethyl-n-butylketon*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_4H_9$. Aus 10 g Methylbutylketon, 13 g Benzaldehd, 5 g 10%ig. Natronlauge u. 150 ccm W. durch 8-tägiges Schütteln. Weiße Krystallmasse, F. 38—39°, Kp.$_{11}$ 159—167°. — *Phenylhydrazon*, $C_{19}H_{22}N_2$, Platten oder Nadeln aus A., F. 97,5—98,5°. — *α-Benzalmethyl-tert.-butylketon* liefert mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, sondern sofort *3-tert.-Butyl-1,5-diphenylpyrazolin*, $C_{19}H_{22}N_2$. Nadeln aus A., F. 108—108,5°. — *Phenylhydrazon des α-Benzalmethyl-n-nonylketons*, $C_{24}H_{32}N_2$. Verfilzte Nadeln aus A., F. 76—77°. Liefert beim Kochen mit Eg. anscheinend *3-Nonyl-1,5-diphenylpyrazolin*. Braune Krystalle aus Methylalkohol, F. 60°. — *Benzalaceton* liefert mit Phenylhydrazin auch bei vorsichtigstem Arbeiten kein Phenylhydrazon, sondern direkt 1,3,5-Triphenylpyrazolin.

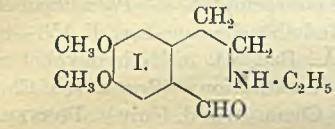
Phenylhydrazon des o-Oxybenzalacetons lagert sich ziemlich schwierig in 3-Methyl-1-phenyl-5-o-oxyphenylpyrazolin um. — *α-o-Oxybenzalmethyläthylketon*, $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. Aus 30 g Salicylaldehyd in 84 g 10%ig. Natronlauge durch allmähliches Eintragen von 30 g Methyläthylketon und 150 ccm 10%ig. Natronlauge unter dauerndem Schütteln. Weiße Krystalle aus Bzl., F. 118—119°. Liefert mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, sondern direkt *3-Äthyl-1-phenyl-5-o-oxyphenylpyrazolin*, $C_{17}H_{14}ON_2$. Weiße Nadeln aus verd. A., F. 134°. Das von HARRIES u. BUSSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 376) als *Phenylhydrazon des α-o-Oxybenzalmethyl-n-propylketons* beschriebene Prod. vom F. 119° ist *3-Propyl-1-phenyl-5-o-oxyphenylpyrazolin*. Dasselbe oxydiert sich beim Kochen mit Eg. anscheinend zu dem entsprechenden Pyrazol. Ebenso ist das vermeintliche *Phenylhydrazon des o-Oxy-*

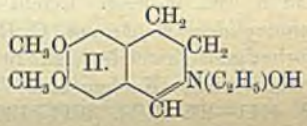
benzalacetophenons von HARRIES u. BUSSE (l. c.) in Wirklichkeit *1,3-Diphenyl-5-o-oxyphenylpyrazolin*, F. 136°. — *Benzoylverb.* $C_{28}H_{22}O_2N_2$. Mit Benzoylchlorid u. Pyridin. Weiße Krystalle aus A., F. 172°. — *α-o-Methoxybenzalmethyläthylketon*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_2H_5$. Aus Oxybenzalmethyläthylketon in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat. Gelbliches Öl. Liefert mit Phenylhydrazin kein Hydrazon, sondern nur *3-Methyl-1-phenyl-5-o-methoxyphenylpyrazolin*, $C_{18}H_{20}ON_2$. Gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 87—88°, sll. in Bzl. und Lg., ll. in A. — *Phenylhydrazon des p-Nitrobenzalacetons*, $C_{16}H_{15}O_2N_3$. Rote Krystalle aus A., F. 195—196°. Liefert beim Kochen mit Eg. — *3-Methyl-1-phenyl-5-p-nitrophenylpyrazolin*, $C_{16}H_{15}O_2N_3$. Goldgelbe Nädelchen aus A., F. 112—113°. — *Phenylhydrazon des m-Nitrobenzalacetophenons*, $C_{21}H_{17}O_2N_3$. Aus dem Keton und Phenylhydrazin in einer Mischung von Chlf. und Eg. dargestellt. Gelbe Krystalle aus A., F. 101—103°. Liefert mit sd. Eg. *1,3-Diphenyl-5-m-nitrophenylpyrazolin*, $C_{21}H_{17}O_2N_3$. Bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 122—123°. — *Phenylhydrazon des p-Nitrobenzalacetophenons*, $C_{21}H_{17}O_2N_3$. Wird analog dargestellt. Rote Nadeln aus A., F. 138—139°. Liefert beim Kochen mit Eg. *1,3-Diphenyl-5-p-nitrophenylpyrazolin*, $C_{21}H_{17}O_2N_3$. Bräunlichgelbe Nadeln aus A., F. 113—114°. — *Phenylhydrazon des Furfuralacetons*, $C_{14}H_{14}ON_2$. Gelbe Nadeln aus A., F. 131—132°. Liefert beim Kochen mit Eg. *3-Methyl-1-phenyl-5-furylpyrazolin*, $C_{14}H_{14}ON_2$. Weiße Nadeln aus A., F. 102—103°, sll. in Bzl. und Ä., ll. in A., wl. in PAe. Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen. — *Phenylhydrazon des Cinnamylidenacetophenons*, $C_{29}H_{26}N_2$. Gelbe Nadelbüschel aus Lg., F. 156—158° nach vorherigem Erweichen, sll. in Chlf., zll. in Ä., Bzl., wl. in Methylalkohol und PAe. Liefert beim Kochen eine Verb. fraglicher Konstitution. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4411—27. 20/11. [9/11.] 1909. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

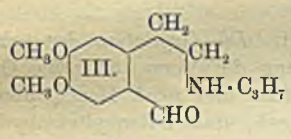
Frank Lee Pyman, *Isochinolinderivate.* Teil III. *Die Oxydation der substituierten 1-Benzyltetrahydroisochinoline.* Die Fortsetzung der Verss. über die Oxydation substituierter Isochinolinderivate mit Braunstein und verd. H_2SO_4 (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1610; C. **1909**. II. 2178) ergab, daß 1-Benzyltetrahydroisochinolin und seine Substitutionsderivate zu dem der substituierten Benzylgruppe entsprechenden Aldehyd und einem basischen Spaltungsprod. oxydiert werden; letzteres ist bei der Oxydation eines 1-Benzyl-2-alkyltetrahydroisochinolins ein 2-β-Alkylaminoäthylbenzaldehyd, der mit SS. Salze des entsprechenden 2-Alkyl-3,4-dihydroisochinoliniumhydroxyds liefert; ist dagegen die Iminogruppe des Ausgangsmaterials frei oder acyliert, so ist das basische Oxydationsprod. ein substituiertes 3,4-Dihydroisochinolin. 1-Alkyltetrahydroisochinoline unterliegen dieser oxydativen Spaltung nicht; ebenso ist 1,2-Dihydropapaverin unter diesen Bedingungen beständig, obwohl es die 1-Benzylgruppe enthält. In einigen Fällen werden aber auch in 1 nichtsubstituierte 2-Alkyltetrahydroisochinoline, z. B. Hydrokotarnin, Hydrohydrastinin und 6,7-Dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin zu den entsprechenden 2-β-Alkylaminoäthylbenzaldehyden aufgespalten.

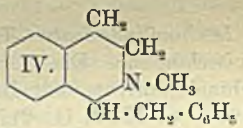
Experimentelles. *N-Äthyltetrahydropapaverin*, $C_{22}H_{29}O_4N$, entsteht, wenn man 100 g Papaverin und 50 g C_2H_5J mit 250 g absol. A. 10 Stdn. kocht, die Lsg. eindampft, das Jodäthylat, in 1,7 l sd. W. gel., mit 47 g frischem AgCl behandelt, die Lsg. filtriert, zum Sirup eindampft und nach Zusatz von 400 ccm konz. HCl und 400 ccm A. 16 Stdn. mit 200 g Sn digeriert; nach dem Verjagen des A. zers. man das Zinndoppelsalz, in sd. W. gel., mit H_2S u. macht die filtrierte Lsg. alkal.; weiße Nadeln aus A., F. 89° (korr.), unl. in W., zwl. in k. A. — Pikrat, $C_{22}H_{29}O_4N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe, monokline Prismen aus A., F. 167—170° (korr.), wl. in W., k. A. — *4,5-Dimethoxy-2-β-äthylaminoäthylbenzaldehyd* (I.), aus 60 g N-Äthyltetrahydropapaverin in verd. H_2SO_4 und 36 g 80%ig. Braunstein, ist amorph; bildet Salze des isomeren *6,7-Dimethoxy-2-äthyl-3,4-dihydroisochinoliniumhydroxyds* (II.).

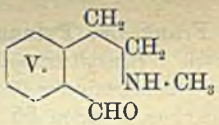
Chlorid, $C_{13}H_{18}O_2N \cdot Cl$, gelbe Nadeln mit $2H_2O$ aus einem Gemisch von 1 Tl. A. u. 9 Tln. Essigester, F. 91—92° (korr.), zers. sich nach dem Trocknen bei ca. 190° (korr.), ll. in W., A.; die gelben, neutralen Lsgg. fluorescieren blau bei hinreichender Verdünnung. — $C_{13}H_{18}O_2N \cdot AuCl_4$, braune Nadeln aus A., F. 138—139° (korr.), swl. in W., k. A. — Pikrat, gelbe Stäbchen aus A., F. 139—140° (korr.). — Durch h. wss. NaOH wird der Aldehyd in ein Gemisch von *1-Keto-6,7-dimethoxy-2-äthyltetrahydroisochinolin*, $C_{13}H_{17}O_3N$, farblose, monokline Tafeln aus einem Gemisch von Xylol und PAe., F. 95° (korr.), und *6,7-Dimethoxy-2-äthyltetrahydroisochinolin*, $C_{13}H_{19}O_2N$, Nadeln aus PAe., F. 34—35° (korr.), Kp.$_{37}$ 218° (korr.), ll. in k. W., swl. in sd. W., sll. in organischen Fll. außer k. PAe.; Chlorhydrat, $C_{13}H_{19}O_2N \cdot HCl$, weiße Nadeln aus feuchtem Essigester, F. 237—239° (korr.), ll. in W., A., verwandelt. — [*6,7-Dimethoxy-2-methyltetrahydroisochinolin*, Kp.$_{40}$ 210° (korr.), wird durch h. verd. Chromsäure zu 4,5-Dimethoxy-2-β-methylaminoäthylbenzaldehyd oxydiert.] — *Bis-(4,5-dimethoxy-2-β-äthylaminoäthylbenzal)aceton*, $C_{29}H_{40}O_5N_2$, aus 4,5-Dimethoxy-2-β-äthylaminoäthylbenzaldehyd in verd. wss. NaOH und Aceton, farbloses Öl. Dichlorhydrat, $C_{29}H_{40}O_5N_2 \cdot 2HCl$, Krystallpulver mit 1 oder $2^1/_2H_2O$ bei sehr schnellem Umkrystallisieren aus Wasser, zers. sich unter Orangefärbung bei ca. 197° (korr.), swl. in k. W., A.; beim Erhitzen mit W. entsteht 6,7-Dimethoxy-2-äthyl-3,4-dihydroisochinoliniumchlorid.

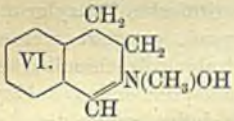


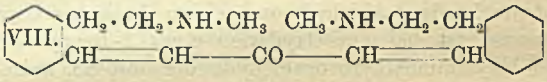


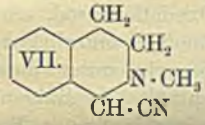


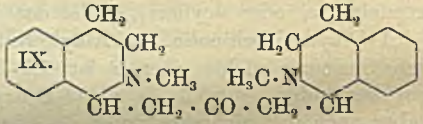












N-Propyltetrahydropapaverin, $C_{23}H_{31}O_4N$, durch Reduktion von Papaverinchlorpropylat erhalten, ist amorph. Pikrat, $C_{23}H_{31}O_4N \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbe Prismen aus A., F. 122—125° (korr.), wl. in W., k. A. — *4,5-Dimethoxy-2-β-propylaminoäthylbenzaldehyd* (III.), entsteht bei der Oxydation von N-Propyltetrahydropapaverin; konnte nur amorph erhalten werden; bildet Salze des *6,7-Dimethoxy-2-propyl-3,4-dihydroisochinoliniumhydroxyds*, $C_{14}H_{20}O_2N \cdot Cl$, gelbe Nadeln mit $2H_2O$ aus einem Gemisch von 1 Tl. A. und 9 Tln. Essigester, F. 78—79° (korr.), ll. in W., geht beim Trocknen in ein zerfließliches Harz über; die verd. wss. Lsg. fluoresciert blau. — Pikrat, $C_{20}H_{22}O_9N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 148—149° (korr.), nach dem Sintern bei 146°, swl. in W., wl. in A. — *1-Keto-6,7-dimethoxy-2-propyltetrahydroisochinolin*, $C_{14}H_{19}O_3N$, monokline Tafeln aus einem Gemisch von Bzl. und PAe., F. 77° (korr.) nach dem Erweichen bei 75°, ll. in W. und organischen Solvenzien, außer PAe. — *6,7-Dimethoxy-2-propyltetrahydroisochinolin*, $C_{14}H_{21}O_2N$, gelbliches

Öl; Chlorhydrat, $C_{14}H_{21}O_2N \cdot HCl$, mkr. Nadeln mit $^1/_2 H_2O$ aus wss. Aceton, F. 224° (korr.), ll. in W., wl. in k. A., verliert das $^1/_2 H_2O$ bei 150° noch nicht ganz.

18 g *1-Benzyl-2-methyltetrahydroisochinolin* (IV.) (FREUND, BODE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1763; C. **1909**. II. 34) liefert bei der Oxydation mit 16,6 g 80%ig. Braunstein in verd. H_2SO_4 Benzaldehyd und *2,β-Methylaminoäthylbenzaldehyd*, $C_{10}H_{13}ON$ (V.), farblose Prismen aus Ä., Aceton oder Bzl., F. 110—111°, swl. in W., PAe., wl. in k. Aceton, zl. in Ä., Bzl., ll. in A., Essigester, Chlf.; bildet mit SS. Salze des *2-Methyl-3,4-dihydroisochinoliniumhydroxyds* (VI.): Das Chlorid ist zerfließlich. $C_{10}H_{12}N \cdot J$, gelbe Nadeln aus A., die bei ca. 115° erweichen und sich orange färben und bei 125—128° (korr.) zu einer roten Fl. schm., ll. in W., wl. in A.; die wss. Lsg. ist farblos. $C_{10}H_{12}N \cdot AuCl_4$, goldene Nadeln aus A., F. 145° (korr.), swl. in W., k. A. Pikrat, $C_{16}H_{14}O_7N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 145° (korr.) nach vorhergehendem Sintern, wl. in W., k. A. — *1-Cyan-2-methyltetrahydroisochinolin*, $C_{11}H_{12}N_2$ (VII.), aus 2-Methyl-3,4-dihydroisochinoliniumjodid in W. u. wss. KCN, Nadeln aus Ä., F. 77—78° (korr.), unl. in W., ll. in A., Ä. — *Bis-(2,β-methylaminoäthylbenzal)aceton*, $C_{23}H_{28}ON_2$ (VIII., IX.), aus 2-Methyl-3,4-dihydroisochinoliniumchlorid in W. auf Zusatz von Aceton und wss. NaOH, farblose Nadeln aus Ä., F. 105—106° (korr.), unl. in W., ll. in A., zll. in Ä. — $C_{23}H_{28}ON_2 \cdot 2HJ$, Nadeln aus der Lsg. der Base in Aceton beim Neutralisieren mit HJ, zers. sich unter Orangefärbung bei ca. 180° (korr.), swl. in W., A. — Aus 10 g *1-Benzylhydrokotarnin* erhält man bei der Oxydation mit 7 g 80%ig. Braunstein *Kotarnin*; dagegen liefern *1-Propylhydrokotarnin* und *1-Äthylkotarnin* kein Kotarnin, sondern werden zum großen Teil unverändert zurückgewonnen. — *Tetrahydropapaverin* geht bei der Oxydation in 6,7-Dimethoxy-3,4-dihydroisochinoliniumsalz über, *1,2-Dihydropapaverin* bleibt fast unverändert, ohne ein krystallisiertes Abbauprod. zu liefern. H. H. DALE und P. P. LAIDLAW haben einige dieser Di- und Tetrahydroisochinoliniumchloride auf ihre physiologischen Wrkgg. untersucht. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 1738—52. Nov. 1909. Dartford, Kent. The WELLCOME Chemical Works.) FRANZ.

Physiologische Chemie.

A. Goris und **M. Mascré**, *Über die Existenz von zwei neuen, durch ein Enzym spaltbaren Glucosiden in der Primula officinalis Jacq.* (Vgl. GORIS u. DUCHER, Bull. d. Sciences Pharmacol. **13**. 536; C. **1907**. I. 1058.) Die frischen Wurzeln von Primula officinalis Jacq. entwickeln beim Zerquetschen mehr oder weniger rasch einen zuerst an Anis, weiterhin an Salicylsäuremethylester erinnernden Geruch. Einen anisartigen Geruch entwickeln ferner: Primula capitata, megasaefolia, Poissonii, denticulata, rosea, mollis, verticillata, Forsterii, japonica u. Dodecatheon Meadia, einen solchen nach Salicylsäuremethyl- oder -amylester: Primula longiflora, frondosa, elatior, vulgaris, acaulis, cordusoides, obconica, einen solchen nach Coriander: Primula auricula, pannonica, Palinuri. — Die nähere Unters. der Wurzel von Primula officinalis führte zur Auffindung eines anscheinend spezifischen Enzyms, der *Primverase* und zweier Glucoside, des Primverins und Primulaverins. Das genannte Enzym findet sich besonders reichlich im Blumenkelch und kommt auch in anderen Primulaceen, wie Samolus Valerandi, Lysimachia vulgaris, L. nemorum, L. nummularia, Anagallis arvensis, Hottonia palustris, Glaux maritima, Androsace carnea, A. sarmentosa, A. lanuginosa, Cyclamen latifolium, vor. Das Enzym ist mit Emulsin, Myrosin u. Betulase nicht identisch; auch die Aspergillusfl. bewirkt nicht die Entw. des Anisgeruches.

Zur Isolierung der beiden Glucoside sterilisiert man die Wurzeln von Pri-

mula officinalis nach dem Verf. von PERROT u. GORIS, kocht sie darauf mit 90%ig. A. in Ggw. von $CaCO_3$ aus, destilliert den A. im Vakuum ab, bringt den Rückstand über H_2SO_4 zur Trockne und verreibt das Extrakt mit starkem A., wobei eine gewisse Menge von Volemit und Cyclamin zurückbleibt. Man dampft die filtrierte alkoh. Fl. ein, erschöpft das Extrakt mit wasserhaltigem Essigester, destilliert das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand mit wasserfreiem Essigester wieder auf und fraktioniert die sich abscheidenden Krystalle aus absol. Essigester, wodurch die beiden Glucoside getrennt werden. Beide Glucoside sind l. in W. u. A., aber ungleich l. in absol. A. u. absol. Essigester.

Primverin, weiße Krystalle, F. 172—173°, $[\alpha]_D = -60° 24'$, reduziert FEHLINGsche Lsg. schwach. — *Primulaverin*, weiße Nadeln, F. 160—161°, $[\alpha]_D = -66° 86'$, reduziert FEHLINGsche Lsg. schwach, Emulsin ist diesen Glucosiden gegenüber wirkungslos. Durch verd. sd. H_2SO_4 werden sie gespalten unter Entw. eines kräftigen Anisgeruches. In beiden Fällen lieferte die Reaktionsfl. ein krystallinisches Osazon und das Ätherextrakt auf Zusatz von $FeCl_3$ beim Primverin eine lebhaft blaue, beim Primulaverin eine blauviolette Färbung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 947—50. [22/11.* 1909].) DÜSTERBEHN.

K. Andrlik und **J. Urban**, *Die Zusammensetzung der Reinasche der Wurzeln und des Krautes der Zuckerrübe und ihr Zusammenhang mit dem Zuckergehalte.* II. *Das Kraut.* Wie die Zus. der Wurzelasche (vgl. Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **33**. 418; C. **1909**. I. 1587) zeigt auch die der Krautasche einen gewissen Zusammenhang mit dem Zuckergehalt der Wurzel. So enthält die Asche der Blattstiele und der Blattsubstanz zuckerhaltigerer Rüben mehr Kalium- und Phosphorsäure und weniger Natron. Im Vergleich zu den Wurzeln enthalten die Blätter weniger, die Stiele am wenigsten Kalium; die Verteilung des Natrons ist gerade umgekehrt. Während des Reifens geht der Alkaligehalt der Asche zurück; dagegen nimmt die Menge des Kalkes und der Magnesia zu; die Menge der Phosphorsäure scheint abzunehmen. Einem größeren Zuckergehalt der Wurzel scheint ein geringerer N-Gehalt des Krautes zu entsprechen. Bei mäßiger, salpeterfreier Düngung ist der erwähnte Zusammenhang zwischen Zuckergehalt und Zus. der Krautasche nicht zu beobachten. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen **34**. 75—93. November 1909. Prag. Vers.-Station für Zuckerindustrie.) FRANZ.

L. Gentil, *Zuckerbildung. Beitrag zum Studium des Vorkommens des Formaldehyds in den Pflanzen. — Rüben. Beobachtungen über die technische Gärung der Rübensäfte.* Für die Annahme, daß die *Kohlenhydrate* in den Pflanzen als Prodd. der Polymerisation des *Formaldehyds* entstehen, müßte der Nachweis des Formaldehyds in den Pflanzen eine wichtige Stütze sein. Tatsächlich kann man nun bei sehr langsamem Abdestillieren eines kleinen Teiles der Fl. eines Breies von Pflanzenteilen der Zuckerrübe u. sehr verd. Sodalsg. im Destillat eine kleine, aber meßbare Menge von Formaldehyd nachweisen. Die Zuckerrübe enthält zu jeder Zeit der Vegetation in den Blättern u. in der Wurzel Formaldehyd, u. zwar in den ersteren mehr als in der letzteren; werden die Blätter nach erreichter Reife gelb, so verschwindet nun der Formaldehyd fast völlig. Die Menge des Formaldehyds ist aber nicht ausreichend, um die *Gärung der Rübensäfte* durch seine desinfizierende Wrkg. irgendwie zu hemmen. Eine solche Vermutung läge nahe, da man oft die Gärung erst nach dem Aufkochen des Saftes in Gang bringen kann, was so aussieht, als wenn man einen flüchtigen, die Gärung störenden Körper, also den Formaldehyd, verjagen müßte. Die wahre Ursache des Ausbleibens dürfte darin zu sehen sein, daß die Brennereihefen manchmal ihr Inversionsvermögen nahezu oder ganz verlieren; diese Arbeit muß also der Hefe ab-

genommen werden. Dies geschieht nun bei dem Aufkochen des Saftes; denn während die allgemein dem Saft zugesetzte Menge Schwefelsäure bei 30° eine kaum merkliche Inversion bewirkt, führt sie dieselbe beim Kochen in wenigen Minuten zu Ende. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 169—79. Sept. 1909.) FRANZ.

O. Treboux, *Stärkebildung aus Sorbit bei Rosaceen.* Sorbit kann ebenso, wie es früher (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **27**. 428; C. **1909**. II. 1479) für Adonit nachgewiesen ist, bei der Assimilation als Stärkequelle dienen u. in mancher Richtung den Zucker vertreten. Die Stärkebildung aus Sorbitlsgg. ist eine weit energischere, als aus Glycerin und Zucker. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **27**. 507—11. 25/11. [24/10.] 1909. Charkow. Pflanzenphysiol. Lab.) LÖB.

W. Manchot, *Untersuchungen über die Sauerstoffbindung im Blute.* Auf Grund der früher (Verhandl. d. Physik.-Med. Ges. zu Würzburg [2] **39**. 215; C. **1908**. I. 1026; LIEBIGS Ann. **350**. 368; C. **1907**. I. 608 u. LIEBIGS Ann. **359**. 100; C. **1908**. I. 1767) gemachten Studien über das Verhalten ungesättigter Metallsalze gegen verschiedene Gase untersucht Vf. jetzt die Gasbindung im Blute. Der Dissoziationsgrad von Gasverbb. ungesättigter Metallsalze wie $FeSO_4$, NO oder CuCl, CO, $2H_2O$ hängt vom Druck, von der Temp., von der Konzentration der Metallsalzlsg., von anderweitigen Rkk. der Metallsalze und von der Natur des Lösungsmittels ab. Vf. studiert zunächst hauptsächlich die Wrkg. des Druckes und der Konzentration des Blutfarbstoffs im Blute, den Reduktionsverlauf, die Wrkg. der Kohlensäure, das Verhalten mehrerer Gasarten gegen den Blutfarbstoff und die Beziehung zwischen Eisen und Gasbindung. Es zeigt sich von neuem die Ähnlichkeit zwischen dem Blutfarbstoff und den ungesättigten Metallsalzen. Der *Blutfarbstoff* bindet nicht nur Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickoxyd, sondern auch Äthylen und Acetylen. Der Dissoziationsgrad erwies sich als von denselben Faktoren bedingt, von denen er bei den ungesättigten Metallsalzen abhängt. Bei der Verdünnung mit Serum u. isotonischen Lsgg. oder W. bindet das Blut erheblich mehr Gas als in unverd. Zustande. Das Bindungsvermögen überschreitet den Wert von einem Mol. Gas auf 1 Atom Fe bedeutend u. nähert sich bei 8—10-facher Verdünnung dem Grenzwert von 2 Mol. auf ein Fe. Bei noch größerer Verdünnung nimmt das Bindungsvermögen wieder ab. Die HÜFNERsche Ansicht, daß ein Fe 1 Mol. O_2 oder CO bindet, ist also nicht richtig. Beim Reduzieren von Blut mittels Wasserstoff nimmt das Gasbindungsvermögen noch zu, weil die entgegenwirkende Kohlensäure entweicht. Die Hypothese von BOHR, daß eine spezifische Sauerstoffkapazität existiere, und das Blut vier verschiedene Hämoglobine in wechselnden Mengen enthalte, ist entbehrlich. Das bei normalem Druck (150 mm) mit Sauerstoff gesättigte Blut enthält zwar öfters ungefähr ein Mol. O_2 auf ein Fe, aber diese Zahl repräsentiert nur den Gleichgewichtszustand unter den genannten Bedingungen.

Das unter den gewöhnlichen Lebensbedingungen mit Sauerstoff „gesättigte" Blut enthält noch einen großen Teil (30—50%) des Blutfarbstoffs, welcher nicht an Sauerstoff gebunden ist. Dieser Überschuß könnte erst bei einem Sauerstoffdruck von vielen Atmosphären völlig verschwinden. Der Überschuß an freiem Blutfarbstoff dient zur Erzielung der erforderlichen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Sauerstoff und Blut. (Sitzungsber. der Physik.-Med. Ges. zu Würzburg **1909**. Sep. vom Vf.) POSNER.

Walther Löb und **Shigeji Higuchi**, *Zur Kenntnis der Placentaenzyme.* Die blutfreie Placenta enthält im frischen und trockenen Zustande *Katalase* u. *Oxydase*, sowie Stärke und Glykogen spaltende *Diastase*. *Inulase* u. *Invertase* sind hingegen

nur im frischen Placentabrei wirksam, nicht im trockenen Pulver. *Lactase, glykolytische* und *lipolytische* Enzyme von der Wirkungsart des Pepsins sind im Brei u. Pulver, solche, die Eiweiß bis zum *Tyrosin* abbauen, nur im ersteren enthalten, während Enzyme vom Typus des Erepsins, der Urease und Desamidase fehlen. (Biochem. Ztschr. **22**. 316—36. 17/11. [26/9.] 1909. Chem. Abt. des VIRCHOW-Krankenhauses. Berlin.) LÖB.

Shigeji Higuchi, *Zur Kenntnis des Fibrinenzyms der Placenta.* Die Placenta enthält ein Fibrinenzym, das sich mit W. und physiologischer NaCl-Lsg., wenn auch unvollkommen, extrahieren läßt, das noch im trockenen Zustand stark wirksam und gegen höhere Temp. und h. A. sehr empfindlich ist. Bezüglich des Fibrinenzyms besteht zwischen Normal-, Eklampsie- und Luesplacenten kein Unterschied. Der frische, blutfreie Placentabrei zeigt gegenüber Milch deutliche Labwrkg. (Biochem. Ztschr. **22**. 337—40. 17/11. [26/9.] 1909. Chem. Abt. des VIRCHOW-Krankenhauses. Berlin.) LÖB.

Shigeji Higuchi, *Ein Beitrag zur chemischen Zusammensetzung der Placenta. II. Mitteilung. Aschenbestandteile.* Die Placentaasche enthält am reichlichsten Na; ihm folgen in abnehmender Menge Ca, K, Fe und Mg. K, Na, Ca, Mg sind bei weiblichen Föten in der Placenta reichlicher vorhanden, als bei männlichen, während Fe gerade in der entgegengesetzten Richtung Unterschiede zeigt. Während der Mittelwert sämtlicher nicht gewaschenen Placenten nach der Überführung in Pulverform 0,071% ist, erniedrigt sich dieser Wert durch Auswaschen im trockenen Pulver auf 0,0136%. Wahrscheinlich entspricht diese Differenz dem Eisengehalt des ausgewaschenen Blutes. (Biochem. Ztschr. **22**. 341—44. 17/11. [12/10.] 1909. Chem. Abt. des VIRCHOW-Krankenhauses. Berlin.) LÖB.

C. Gerber, *Das Labferment der Basidiomyceten.* Vf. hat 86 Arten u. Abarten von Basidiomyceten auf die Ggw. von Lab untersucht, wobei stets frischer, ausgepreßter Saft von jungen, gesunden Exemplaren benutzt wurde. Die Ergebnisse waren folgende. Die Basidiomyceten enthalten allgemein ein oxyphiles und calciphiles Lab. Während die Säfte gewisser Arten (Trametes, Dedalea, Polyporus, Tricholoma, Cortinarius) den stark koagulierenden Säften der höheren Pflanzen u. Tiere gleichwertig sind, besitzen diejenigen anderer Arten (Lactarius, Russula, Coprinus) im allgemeinen nur geringe Aktivität, die bisweilen nicht einmal ausreicht, um 5 ccm gekochte Milch, die mit 10 Millimol. HCl pro l angesäuert ist, durch 0,5 ccm Saft bei 40° innerhalb 150 Min. zu koagulieren. Die Arten ein und derselben Gattung zeigen oft untereinander eine große Verschiedenheit in ihrem Koagulierungsvermögen. So ist von 9 untersuchten Amanitaarten nur eine, nämlich Amanita phalloides Fr., fähig, pro ccm Saft 5 ccm gekochte oder rohe, nicht sensibilisierte Milch bei 55 und 40° zum Gerinnen zu bringen, während alle übrigen Arten in $2^1/_2$ Stdn. noch wirkungslos sind. Die gegenüber gekochter, angesäuerter Milch wirksamsten Amanitaarten (A. phalloides, mappa und citrina) sind auch die giftigsten.

Bei den Agaricaceen und Gasteromyceten ist das Hymenium wirksamer als der übrige Teil des Hutes, während bei den Aphyllophoraceen umgekehrt der Hut wirksamer als die Hymenialschicht ist. — Hinsichtlich ihrer Widerstandsfähigkeit gegen Hitze lassen sich die Labfermente der Basidiomyceten in zwei Klassen einteilen. Die eine Gruppe verliert ihr Koagulierungsvermögen bei 50° in 5 Minuten völlig, die andere bei 85° noch nicht völlig in 10 Min. Zur ersten Gruppe gehören die stark calciphilen, zur zweiten die wenig calciphilen Labfermente; die Pilze der

ersten Klasse sind in der Hauptsache Baumparasiten, diejenigen der zweiten Klasse Saprophyten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 944—47. [22/11.* 1909.].)
DÜSTERBEHN.

Baudran, *Über ein Tuberkuloseendotoxin mit albumoseähnlichen Eigenschaften.* Zur Gewinnung des Giftes werden die virulenten Bakterien sukzessive mit 95 %ig. A., Ä., Chlf. und Toluol extrahiert. Der Rückstand wird in W. gel., filtriert, mit einigen Tropfen $^1/_{100}$-n. H_2SO_4 angesäuert, konzentriert, mit A. aufgenommen, neutralisiert, filtriert und zur Trockne gedampft. Die erhaltene toxische Substanz zeigt Albumoseneigenschaften, fällt mit gesättigter $(NH_4)_2SO_4$ und $K_4Fe(CN)_6$ und gibt MILLONS Rk. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 941—42. [22/11.* 1909].)
GUGGENHEIM.

Yves Delage, *Die wirklichen Ursachen der sogenannten elektrischen Parthenogenese.* Die Wiederholung der früher (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 553—57; C. **1908**. II. 1450) ausgeführten Verss. zur *künstlichen Befruchtung von Seeigeleiern durch elektrische Ladungen* ergab bei Anwendung absolut dichter Kondensatoren ein negatives Resultat. Wenn man durch Anwendung nicht polarisierbarer Platten ($ZnCl_2$ und Zn) die elektrolytischen Effekte der strömenden Elektrizität ausschließt, so bewirkt auch diese keine Parthenogenese. Nur bei gleichzeitig stattfindender Elektrolyse bewirkt der elektrische Strom eine Segmentierung des unbefruchteten Eies, und zwar wird diese durch das Auftreten von Alkali und Säure, resp. H und OH-Ionen bedingt. Geringe Mengen von Metallsalzen, speziell $CuSO_4$ und $ZnCl_2$, befördern die Parthenogenese bedeutend. In größerer Quantität sind diese Salze sehr schädlich. Geringe Mengen von SS. erhöhen ihre Aktivität. Auf diese Tatsachen gründet sich die früher (l. c.) beobachtete experimentelle Parthenogenese durch elektrische Ladungen von Kondensatoren.

Die ersten Vorgänge der *Parthenogenese* beruhen nach den Feststellungen des Vfs. (C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 218; C. **1907**. II. 826) auf einer Membranbildung = Koagulationsvorgang und auf einer Lsg. der Kernmembran = Verflüssigung. Diese Ansicht wird durch Anwendung verschiedener koagulierender Substanzen ohne Säure- oder Basencharakter bestätigt. Formol und Alaun sind in dieser Hinsicht sehr aktiv. — Kolloidales $Fe(OH)_2$ ist in unendlich kleinen Dosen — besonders bei Ggw. geringer Säuremengen — ein wirksames parthenogenetisches Agens für Seeigeleier, die sich in passender Nährlsg. befinden; in unwesentlich erhöhter Konzentration ist es äußerst schädlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 890—96. [22/11.* 1909].)
GUGGENHEIM.

E. V. McCollum und **W. A. Brannon**, *Das Verschwinden von Pentosanen im Verdauungstraktus des Rindes.* Da das Rind sehr viel Rauhfutterstoffe verzehrt, haben Vff. an Rindern Verss. angestellt, um die wichtige Frage nach der Resorption der im Heu etc. enthaltenen Pentosane aufzuklären. Die verwendeten Rinder wurden jedes mit Futter, das nur von einer Pflanzenart stammte, gefüttert. Etwa 9 Monate nach Beginn dieser Fütterung wurden die Exkremente aufgefangen und untersucht. Die Versuchsreihe wurde ein Jahr später wiederholt. Zur Fütterung verwendeten Vff. Roggen, Weizen u. Hafer.

Die Pentosane bestimmten Vff. nach der A. O. A. C.-Methode, indem die Pentosane durch Dest. mit 12 %ig. HCl in Furfurol verwandelt u. dies als Phloroglucid gewogen wurde. Die Methylpentosane wurden nach der Methode von ELLET und TOLLENS (Journ. f. Landw. **53**. 1; C. **1905**. I. 834) bestimmt.

Die Verss., deren Einzelheiten im Original einzusehen sind, zeigen, daß die Furfurol liefernden Verbb. des Roggens viel stärker resorbiert werden, als die des Weizens und Hafers, ferner daß die Methylpentosane besonders stark angegriffen werden. Der Nährwert der Futterrationen war der gleiche, der calorische Wert

annähernd gleich. Da die Enzyme des Verdauungstraktus die Pentosane nicht angreifen (SLOTZOW, Ztschr. f. physiol. Ch. **34**. 161. 181; C. **1902**. I. 302) haben Vff. die Einw. der Fäcalbakterien des Rindes auf die Pentosane des Futters untersucht. Die Pentosane werden von künstlichen Kulturen ebenso stark zerstört, wie im Verdauungskanal des lebenden Tieres. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1252—60. Nov. 1909. Wisconsin. Lab. of Agricultural Chem. of the Univ.) ALEXANDER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Otto Hübner, *Nahrungsmittelchemie.* Bericht über den Stand vom 1. Februar bis 1. Juli 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **1**. 346—51. 15/11. 1909.) BLOCH.

Wilhelm Morres, *Über die einfachste Bereitungsweise von Yogurtmilch in Dampfmolkereien.* Flüssige Reinkulturen sind trockenen (Mayapulver) vorzuziehen. Am besten wird ein bei 80—90° $^1/_4$ Stde. erhitztes Gemenge von 2 Tln. Vollmilch und 1 Tl. Magermilch verwendet, das nach Zusatz von 1—2% der Milchmenge an Yogurt in Flaschen gefüllt wird. Die Temp. soll während der Gerinnung, die in 3—4 Stdn. beendet sein muß, nicht unter 40° sinken, dann wird rasch abgekühlt und kühl aufbewahrt. (Vgl. Vf. Milch-Ztg. **38**. 497; C. **1909**. II. 1885.) (Milch-Ztg. **38**. 579—80. 4/12. 1909. Friedland i. B.) RÜHLE.

F. Bordas und **F. Touplain**, *Künstliches Eigelb.* (Vgl. BORDAS, Ann. des Falsifications **2**. 238; C. **1909**. II. 1149.) Zwei Proben eines unter der Bezeichnung „pulverisiertes Eigelb" im Handel befindlichen Prod. erwiesen sich als Casein, welches durch Teerfarbstoffe gelb gefärbt worden war. Erhitzt man diese Kunstprodd. gelinde in einem Glase mit eingeschliffenem Stöpsel, so entwickelt sie den charakteristischen Geruch nach saurer Milch, während das Naturprod. sich durch seinen spezifischen Geruch zu erkennen gibt. (Ann. des Falsifications **2**. 370—72. August 1909.) DÜSTERBEHN.

Blarez, **Carles** und **Gayon**, *Analytische Untersuchung der weißen Kabinettweine der Gironde.* Vff. haben im Auftrage verschiedener Körperschaften eine Reihe von weißen Kabinettweinen der Gironde aus dem Jahre 1907 auf ihren Gehalt an freier und gebundener SO_2, an K_2SO_4, reduzierendem Zucker, S. und A. untersucht und die Resultate mit Weinen der Jahrgänge 1904, 1905 und 1906 verglichen. Aus den erhaltenen Zahlen ergeben sich folgende Mittelwerte:

	1907	1904—1906		1907	1904—1906
A.	12° 4′	13° 45′	Freie SO_2 . . .	50,7	49,5 mg
Zucker	22,8	87 g	Gesamt-SO_2 . . .	260,6	203,0 mg

Die Weine des nassen Jahres 1907 enthalten weit mehr Gesamt-SO_2, als die der Jahre 1904—1906, vermutlich deshalb, weil im Jahre 1907 das Abziehen u. Schwefeln der Weine häufiger wiederholt werden mußte, als sonst üblich ist. Während von den Weinen der Jahrgänge 1904—1906 keiner die Grenze von 350 mg Gesamt-SO_2 pro l erreichte, enthielten 4 Weine des Jahrganges 1907 aus den besten Lagen 357—406 mg und drei weitere überschritten 300 mg. Vff. sind der Ansicht, daß man für Weine ähnlicher Jahrgänge wie 1907 entweder die Grenze der Gesamt-SO_2 auf 400 mg oder wenigstens die der freien SO_2 auf 100 mg pro l erhöhen sollte. (Ann. des Falsifications **2**. 375—78. Aug. 1909.) DÜSTERBEHN.

Rinaldo Binaghi, *Die Oberflächenspannung und die kolloidalen Substanzen im Wein als direkte Ursachen seiner Aphrosität.* Vf. bezeichnet mit *Aphrosität* die Eigenschaft der Fll., beim kräftigen Schütteln einen Schaum zu bilden. Zu diesen Fll. gehören u. a. auch die Weine. Schüttelt man dieselben mit Ä., Bzl., Xylol oder Chlf., so bildet sich, wie beim Harn unter den gleichen Bedingungen, eine gelatinöse Emulsion, die proportional der D. des Weines und der Intensität seiner Färbung ist u. durch freies Alkali verstärkt, durch freie S. etwas verringert wird. Dieser Schaum wird hervorgerufen durch die im Wein enthaltenen kolloidalen Substanzen, wie Önotannin und Farbstoffe. Die gelatinöse Emulsion kann entscheiden, ob ein Wein künstlich gefärbt ist oder nicht. Bei natürlichen Weinen ist die Emulsion von matter, schmutzig violetter Farbe; an der Oberfläche des Koagulums ist der Schaum farblos, und seine Färbung nimmt in dem Maße zu, wie man sich der Weinschicht nähert. Bei den künstlich gefärbten Weinen zeigt die Emulsion dagegen eine glänzende, gleichförmige, rosaviolette Färbung. (Ann. des Falsifications **2**. 319—26. Juli 1909. Cagliari. Hygien. Inst. der Univ.)
DÜSTERBEHN.

W. Bremer und **R. Beythien**, *Über die Verwendung von schwefliger Säure bei Hackfleisch und über die Zusammensetzung einiger Konservierungssalze.* Es wird empfohlen, dem Hackfleisch bei der Nahrungsmittelkontrolle unausgesetzte Aufmerksamkeit zu widmen, da es sich gezeigt hat, daß die Verwendung von SO_2 in Gestalt verschiedener Hacksalze noch sehr ausgedehnt ist. Bei 62, in der Zeit vom 15/7.—27/9. 1909 entnommenen Hackfleischproben (Rind- und auch Schweinefleisch) schwankte der Gehalt an SO_2 (mg in 100 g Fleisch) von 1,6—385,6 mg entspr. 6,5—1518,5 mg $Na_2SO_3 + 7H_2O$. Bei 2 Proben war SO_2 nur qualitativ nachweisbar. Vff. sind der Überzeugung, daß es den Fleischern bei der Sulfit-„beize" des Hackfleisches weniger auf Erhaltung der frischen Farbe als auf Verdeckung der Anzeichen längeren Aufbewahrens oder beginnender Zers. ankommt. Von verschiedenen SO_2-haltigen Hacksalzen enthielt das Hacksalz „Natron" 76% Na-Sulfit, 23% Na-Sulfat, 1% NaOH. Von SO_2-freien Hacksalzen enthielt das Hacksalz „Benevolin" 33% Na-Sulfat, 14% Salpeter, 21% NaCl, 9% Rohrzucker, 11% Na-Phosphat, 12% Na-Benzoat; ein anderes („Caril") enthielt 64% NaCl, 34% KNO_3, 2% W.; ein weiteres 40% NaCl, 47% Salpeter, 9% Zucker, 3% W. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 593—600. 15/11. [30/9.] 1909. Harburg a. E. Chem. Unters.-Amt der Stadt.)
RÜHLE.

Eug. Collin, *Verfälschung von Safran.* Vf. beschreibt unter Beifügung von Abbildungen das mkr. Bild des Safran- und Safflorpulvers und lehrt, wie Beimengungen von Safranstaubfäden, Griffeln des Mais, Blütenblättern der Ringelblume, Safflor, Cap-Safran, Arnika, Campecheholz, Gartenpfeffer oder Curcuma u. Mkr. zu erkennen sind. (Ann. des Falsifications **2**. 378—83. August 1909.)
DÜSTERBEHN.

J. M. Hamill, *Der Reis.* Vf. gibt einen kurzen Überblick über den Anbau, die Ernte und die weitere Bearbeitung des Reises unter Benutzung der Arbeit von BUCHANAN u. erörtert sodann die Frage, ob das Schönen des Reises durch Polieren, Glasieren etc. als eine betrügerische, bezw. gesundheitswidrige Manipulation betrachtet werden muß. Vf. ist der Ansicht, daß durch diese Bearbeitung der Mineralgehalt des Reises nicht über 0,5% steigen darf. (Ann. des Falsifications **2**. 333 bis 337. Juli [20/5.] 1909.)
DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

J. Koenigsberger, *Nachtrag zu „Vorrichtung zur Erkennung und Messung geringster Doppelbrechung."* Eine Besprechung der an dem (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1908.** 729; **1909.** 249; C. **1909.** I. 118. 1828) beschriebenen App. möglichen Fehler und ihrer Erkennung. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909.** 746—47. 1/12. 1909. Freiburg i. Br.) ETZOLD.

Hilda Gerhart, *Über die Veränderungen der Krystalltracht von Doppelsulfaten durch den Einfluß von Lösungsgenossen.* Vf. untersuchte die CO-, Mn-, Cd- u. Fe-Salze in derselben Weise wie früher (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. **24.** 359; C. **1906.** I. 1184) die von Zn, Ni, Mg u. Cu. Als Resultate beider Arbeiten ergab sich folgendes: 1. Die Salze der Metalle Zn, Ni, Mg, Co, Mn u. Cd scheinen hinsichtlich ihrer Beeinflussung durch Lösungsgenossen sehr nahe verwandt. — 2. Die Salze von Cu und Fe weichen ab, sind aber untereinander wieder sehr ähnlich. — 3. K- u. NH_4-Salze werden im allgemeinen durch gleiche und analoge Lösungsgenossen nicht gleich beeinflußt. a) K-Salze (ohne Cu- u. Fe-Salz): Vorhandensein von freier H_2SO_4 beeinflußt nur Zinkkaliumsulfat, indem es eine Flächenvermehrung bewirkt. Überschuß des Alkalisulfates bedingt Abplattung nach der *c*-Fläche. Überschuß des Schwermetallsulfates hat den entgegengesetzten Effekt, nämlich Streckung nach der Vertikalachse, außerdem ist Flächenarmut bemerkbar. b) NH_4-Salze (ohne Cu- u. Fe-Salz): Mutterlaugen mit freier H_2SO_4 erzeugen Krystalle, die sich von denen aus reiner Lsg. so wenig unterscheiden, daß keine deutliche Beeinflussung konstatiert werden kann. Ausgenommen ist Co- und Cd-Salz, von welchen das erstere die *c*- und *x*-Flächen, das letztere die *x*- und *a*-Flächen zusammenrücken läßt, während die Prismenflächen auseinandertreten. Überschüssiges Ammoniumsulfat bedingt Flächenreichtum, besonders in der Prismenzone u. starke Abplattung nach dem Orthodoma. Überschuß von Schwermetallsulfat bewirkt beim Mg- und Mn-Salz deutliche Streckung nach der Vertikalachse, beim Ni- und Co-Salz Flächenarmut. c) Cu- und Fe-Salze: Alle angewandten Lösungsgenossen bewirken starke Veränderungen. d) Cd-Salze: H_2SO_4 als Lösungsgenosse verursacht, daß die Zone der negativen Pyramiden sich besonders stark ausbildet. Ähnlich wirkt Kaliumsulfatüberschuß, aber nicht überschüssiges Schwermetallsulfat. e) Ammoniumsalze: Freie H_2SO_4 bedingt starke Abplattung nach dem Orthodoma. Überschüssiges Ammoniumsulfat hat ähnliche Wrkg. Schwermetallsulfat als Lösungsgenosse verursacht zwar auch ein relativ nahes Zusammenrücken der *d*-Flächen, gleichzeitig aber auch ein sehr starkes Hinaustreten der Pyramiden. Der Einfluß des Cu-Sulfates ist größer als der des Fe-Sulfates. Eine Tabelle mit den Messungen ist beigegeben. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **28.** 347—68.) ETZOLD.

W. Wenk, *Über die Beeinflussung der Krystallisationsgeschwindigkeit und des Krystallhabitus des Kaliumsulfates durch Lösungsgenossen.* Die angestellten Unterss. (die Arbeitsmethoden siehe im Original) führten zu folgenden Ergebnissen: 1. Die von MARC angewendete Gleichung: $dx : dt = k\,(a-x)^2$ (Ztschr. f. physik. Ch. **61.** 385; C. **1908.** I. 1134) stellt den Krystallisationsvorgang beim Kaliumsulfat befriedigend dar. — 2. Gewisse, anorganische Stoffe (z. B. KCl, K_2CO_3, NaCl, Na_2CO_3 etc.) beeinflussen die Krystallisationsgeschwindigkeit merklich, ohne den physikalischen Zustand der Lsg. merklich zu ändern. Die Viscosität wurde durch die Zusätze nicht verändert, so daß auch eine indirekte Beeinflussung der Diffusion ausgeschlossen erscheint. Damit ist ein weiterer Einwand gegen die unbegrenzte Anwendung der Diffusionstheorie auf den Vorgang der Krystallisation gegeben. — 3. MARCS Be-

obachtungen haben es wahrscheinlich gemacht, daß die Adsorption bei der Krystallisation eine Rolle spielt. Da nach FREUNDLICH ein Zusammenhang zwischen Adsorption und Oberflächenspannung flüssig-gasförmig besteht, u. ein Analogieschluß auf die Oberflächenspannung flüssig-fest nicht fernliegt, wurde versucht, die durch die Zusätze eventuell bewirkte Änderung der Oberflächenspannung des W. zu messen. Eine merkliche Beeinflussung konnte nicht festgestellt werden. — 4. Es wurden Krystallisationsgeschwindigkeitsverss. mit Kaliumsulfatlsg. angestellt, der Farbstoffe zugesetzt waren. Hierbei zeigte sich ein deutlicher Einfluß. — 5. Zwischen Krystallisationsgeschwindigkeit u. Größe der spontan entstehenden Krystalle konnte ein Zusammenhang nicht festgestellt werden. — 6. Messungen an spontan ausgeschiedenen Kaliumsulfatkrystallen aus Lsgg. mit anorganischen Zusätzen ergaben keinen Anhalt dafür, daß der Habitus der Krystalle in gesetzmäßiger Weise mit der Krystallisationsgeschwindigkeit zusammenhängt. — 7. Die verwendeten anorganischen Zusätze hatten an aus gesättigter Kaliumsulfatlsg. gezüchteten Krystallen scheinbar keine neuen Formen hervorgebracht. — 8. Die Farbstoffe ergaben einen doppelten Parallelismus zwischen Krystallisationsgeschwindigkeit, Krystallhabitus und Adsorption, d. h. Färbung der Krystalle durch den Farbstoff, insofern als die Farbstoffe, die die Krystallisationsgeschwindigkeit stark beeinflussen, den Habitus stark verändern und den Krystall stark färben, also stark adsorbiert werden; daß die Farbstoffe, die merklich auf die Krystallisationsgeschwindigkeit wirken, auf den Habitus wenig oder gar nicht wirken und den Krystall nur schwach färben; daß endlich Farbstoffe, die die Krystallisationsgeschwindigkeit nur wenig oder nicht beeinflussen, den Habitus unverändert lassen und den Krystall auch nicht färben. — 9. Aus den angeführten Tatsachen geht hervor, daß die Diffusion bei dem Vorgange der Krystallisation nicht von entscheidendem Einfluß ist, sondern daß vielmehr die Adsorption dabei wesentlich beteiligt ist. (Ztschr. f. Krystallogr. **47**. 124 bis 162. 23/11. 1909. Jena.) ETZOLD.

Helge Baklund, *Rhombischer Pyroxen aus einem „Hypersthengneis"*. Der aus dem „Hypersthengneis" vom Oberlauf der Anabara (Sibirien) isolierte rhombische Pyroxen muß nach seinen optischen Eigenschaften dem hypothetischen Endgliede $FeSiO_3$ nahestehen. Das noch mit einem Plagioklas ($Ab_{42}An_{58}$) und Quarz durchwachsene Material hat Zus. 1, woraus nach einem Abzug für den Plagioklas und den Quarz die Zahlen unter 2 hervorgehen. Die Formelberechnung lieferte 50,23 $FeSiO_3$, 1,97 $MnSiO_3$, 13,88 $MgSiO_3$, 32,84 $MgAl_2SiO_6$, 1,08 $MgFe_2SiO_6$, worin $R_2^{II}Si_2O_6 : R^{II}R_2^{III}SiO_6 = 1 : 1$. Spaltbarkeit nach den drei Pinakoiden deutlich, nach (110) unvollkommen; Pleochroismus selbst in dünnen Schliffen kontrastreich (himmelblau-hyacinthrot-strohgelb):

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	$H_2O < 110^0$	P_2O_5
1.	49,58	18,22	0,61	19,54	0,76	7,88	2,33	1,12	0,14	0,07	Sp.
2.	44,35	10,95	0,36	25,11	0,99	18,24	—	—	—	—	—.

(Bull. Acad. sc. St. Petersbourg **1**. 467—70; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 16—17. 24/9. 1909. Ref. DOSZ.) ETZOLD.

R. Brauns, *Die Brechungsexponenten einiger künstlicher Edelsteine.* Auf Grund eingehender optischer Unterss. ergibt sich, daß die synthetischen Korundvarietäten mit den entsprechenden echten in bezug auf die Lichtbrechung durchaus übereinstimmen, und daß der *synthetische* sogenannte *Alexandrit* gleichfalls *Korund* ist Vom Standpunkt des Mineralogen sind die Kunstprodd. als höchst gelungene Nachbildungen der echten Steine zu bezeichnen. In bezug auf die physikalischen Konstanten, insbesondere die Brechungsexponenten besteht innerhalb der sehr kleinen

Fehlergrenzen völlige Gleichheit. Der synthetische Rubin unterscheidet sich vom echten durch größere Reinheit, das Fehlen feinster mikroskopischer Einschlüsse und zum Teil deswegen durch etwas grellere Färbung und das Fehlen des zarten, die echten Steine auszeichnenden Schimmers, der für den erfahrenen Juwelier ein untrügliches Erkennungszeichen ist. Mikroskopisch feine Luftbläschen sind in den synthetischen Steinen nicht immer aufzufinden. Farbloser *echter* und *synthetischer Saphir* sind sich so gleich, daß Vf. nicht glaubt, beide in geschliffenem Zustande unterscheiden zu können. Die bei der optischen Prüfung erhaltenen Zahlen siehe im Original. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 673—77. 15/11. 1909. Bonn.) ETZOLD.

R. Brauns, *Der Einfluß von Radiumstrahlen auf die Färbung von Zirkon, Sanidin und Quarz. Krystallform des Zirkons aus Sanidinit vom Laacher See.* Sanidin vom Leilenkopf entfärbte sich durch Erhitzen, nahm aber durch Bestrahlung mit Radiumfluorid die ursprüngliche braune Farbe wieder an. — In Drusenräumen des Sanidinits vom Laachersee sitzender Zirkon verliert seine fleisch- bis rosenrote Farbe rasch am Licht. Ein gegen letzteres geschützter Krystall färbte sich unter Einfluß des Radiums viel dunkler, ziegel- bis braunrot, ein entfärbter nahm seine ursprüngliche Farbe wieder an. Vom tasmanischen Hyacinth hat SIMON bereits die Entfärbung durch Erhitzen und die Wiederfärbung durch Radiumbestrahlung nachgewiesen, dagegen bleibt der farblose Zirkon vom Pfitschtal auch unter dem Einfluß des Ra farblos, entsprechend verhält sich der Rauchquarz, bezw. farblose Bergkrystall, so daß in den gefärbten Mineralvarietäten ein fremder, durch Radiumemanationen die dilute Färbung bewirkender Stoff vorausgesetzt werden muß. Wird die Ggw. eines solchen zur Färbung disponierenden Stoffes angenommen, so lassen sich Erscheinungen, wie sie KOENIGSBERGER vom Protoginquarz beschreibt, ungezwungen erklären. Die Protoginquarze sind nämlich bis zu 1400 m Seehöhe farblos und nehmen dann allmählich Farbe an, bis bei 2900 m der dunkle Morion erscheint. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 721—28. 1/12. 1909. Bonn.) ETZOLD.

J. F. Sacher, *Über den Glühverlust des Schwerspats.* (Vgl. VAUBEL, Chem.-Ztg. **33**. 1168; C. **1909**. II. 2095.) Die Beobachtung, daß nach dreistündigem Glühen im Verbrennungsofen noch nicht sämtliche CO_2 entwichen war, spricht eher für die Anwesenheit von organischer Substanz als von gasförmigem, bezw. verflüssigtem CO_2. (Chem.-Ztg. **33**. 1268. 4/12. [23/11.] 1909. Düsseldorf.) BLOCH.

J. Koenigsberger, *Beryll aus dem Valsertale.* Säulenförmige Berylle, deren blaue Färbung, da Cr u. Mn fehlen, jedenfalls einer Eisenoxydulverb. zuzuschreiben ist, sitzen mit rauchbraunem Quarz in einer Kluft des zersetzten Adulargneises, D. 2,75. Deutliche basale Spaltbarkeit. Härte zwischen 7 und 8. (Eclog. geol. Helvet. **9**. 3; Ztschr. f. Krystallogr. **47**. 202. 23/11. 1909. Ref. WEBER.) ETZOLD.

F. Cornu und **A. Himmelbauer**, *Untersuchungen am Apophyllit und den Mineralien der Glimmerzeolithgruppe.* Es wird *Gyrolith* beschrieben vom Mückenhanberg im böhmischen Mittelgebirge (D. 2,397, Zus. 1), vom Scharfenstein bei Benzen (D. 2,343), von Kreibitz bei Rumburg, von den Hebriden und Faroer (V. von Storr auf Skye, Zus. 2.), Grönland, Brasilien (Mogy Guassû) und Poonah in Indien (vgl. CORNU, TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **25**. 513; C. **1907**. II. 1509). Die Ergebnisse sind: Der Gyrolith ist eine selbständige Gattung, deren nächste Verwandte der Reyerit und Zeophyllit sind. Er krystallisiert trigonal, hat Härte zwischen 3 und 4, D. rund 2,4, Brechungsindex 1,545. Die Analysen führen auf die Formel $6SiO_2 \cdot 4CaO \cdot 5(HKNa)_2O$. Wie seine Verwandten (Apophyllit, Reyerit und Zeophyllit unterliegt der Gyrolith einer Zers. (Albinisierung) in Ca-Carbonat.

Der Paragenesis liegt offenbar das Gesetz zugrunde, daß die wasserärmsten Zeolithe zuerst ausgeschieden werden, und dann immer wasserreichere folgen. Der Gyrolith kommt nur in Basalten vor, seine Synthese ist bis jetzt nicht gelungen:

	SiO_2	$Al_2O_2 + Fe_2O_3$	CaO	H_2O	Summe
1.	52,55	0,80	32,35	13,01	98,26
2.	51,99	—	32,02	12,80	96,81.

(Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **116**. I. 1213; Ztschr. f. Krystallogr. **47**. 202—4. 23/11. 1909. Ref. WEBER.) ETZOLD.

Johannes E. Barnitzke, *Über das Vorkommen der Porzellanerde bei Meißen und Halle a. S.* Nach einer Beschreibung der geographischen Verbreitung der *Kaoline* in der Gegend von Meißen und Halle zeigt Vf., daß deren Beschaffenheit und Gehalt an wesentlichen und akzessorischen Gemengteilen lediglich von der Natur des Muttergesteines abhängt, daß der Grad der Kaolinisierung mit der Tiefe ständig abnimmt, und die Vorkommnisse Überreste großer Kaolindecken sind, welche nach unten zu ganz allmählich in das feste Muttergestein übergehen. Mit WÜST wird die erfolgte Kaolinisierung sowohl bei Meißen, wie bei Halle in das früheste Tertiär verlegt. Verss., unter Druck (erhöhte Temp.) und durch Einw. von SS. und W. die Muttergesteine zu Kaolin zu zersetzen, führten zwar nicht zu ein endgültiges Urteil ermöglichenden Ergebnissen, zeigten aber auch nichts, was für die Kaolinbildung durch Pneumatolyse sprechen könnte. Eine unserem Klima entsprechende atmosphärische Verwitterung kann nicht Ursache der Kaolinbildung sein, denn bei derselben entsteht aus den Feldspäten vorwiegend Sericit, wird das Fe als Oxyd fixiert, werden Kalk, Magnesia und Alkalien ungleich und verhältnismäßig langsam gelöst, und wiegt der mechanische Zerfall vor der chemischen Zers. vor, auch erleiden schwach kaolinisierte Gesteine die nämliche Verwitterung wie frische. Andererseits können aber auch nicht, wie STREMME will, auflagernde Braunkohlenflöze in oligocäner oder miocäner Zeit die Kaolinisierung bewirkt haben, da letztere, wie sich an verschiedenen Stellen beweisen läßt, ein höheres Alter besitzt als die Braunkohle. Wie weit das eigenartige Klima der Eocänzeit als solches zur Kaolinbildung beigetragen hat, oder ob es etwa nur die B. kaolinisierender Gewässer in eocänen Sümpfen, Braunkohlenmooren etc. begünstigte, ist eine Frage, die zur Entscheidung noch nicht reif ist. Vielleicht tragen Unterss. in den Tropen oder unter anderen klimatischen Verhältnissen zu ihrer Lösung bei. (Ztschr. f. prakt. Geologie **17**. 457—73. November 1909.) ETZOLD.

F. Reichert, *Die Lagerstätten der Borate und anderer nutzbarer Mineralien im Gebiete der Anden (Puna de Atacama). Boronatrocalcit* ist sehr verbreitet, bildet meist runde, aus einer Mischung von krystallisierten Kalk- und Natriumboraten bestehende Massen, die auf der Bruchfläche faserig und seidenglänzend sind. Im natürlichen Zustande ist das Material nie rein, sondern stets hauptsächlich durch Gips, Glaubersalz und Steinsalz verunreinigt. Der Boronatrocalcit besteht aus 44,08 Borsäureanhydrid, 7,80 Natrium, 14,11 Kalk, 34,01 Wasser. Unter dem Einflusse des W. erfolgt Zers. in l. und unl. Borate. Die Lagerstätten bilden teils stark poröse, der Auslaugung stark ausgesetzte Bänke, teils dichtere, darum widerstandsfähigere, jedenfalls sekundär entstandene Nester, ihre Entstehung wird in erster Linie auf die vulkanische Natur dieser Stätten, in zweiter auf unterirdische Salzlager zurückgeführt, in der Hauptsache wird an folgende Rk. gedacht:

$$Na_3BO_3 + CaSO_4 = CaNaBO_3 + Na_2SO_4.$$

Das Hauptvorkommen von *natürlicher Soda* befindet sich bei Antofagasta, das

dortige Rohmaterial besteht aus: 8,87 Unlöslichem, 15,71 NaCl, 18,22 Na_2SO_4, 34,05 Na_2CO_3, 2,55 $MgSO_4$, 3,85 $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ und 16,98 H_2O. Die Entstehung kann erfolgen 1. durch Zers. der Na-Silicate der Eruptivgesteine, 2. unterirdisch von Alkalichloriden und -sulfaten aus, wobei durch empordringende w. Quellen und CO_2 der nötige kohlensaure Kalk geliefert wird, 3. durch den Einfluß der Vegetationszone in der Umrandung. Durch die Zers. der organischen Substanz entsteht alsdann aus Na-Sulfat das Na-Sulfid, das weiterhin aus der Luft oder durch die Tätigkeit der Mikroorganismen die nötige CO_2 bezieht. — Die *Alaunlagerstätte* von Antofagasta (neben 19% Aluminiumsulfat etwa 35% schwefelsaures Magnesium) ist entweder durch Einw. der schwefligen S. auf die Lava oder durch Oxydation der Schwefelkiese entstanden. (Annal. d. Minist. f. Landwirtsch. d. Republik Argentinien **2.** Heft 2. 1907; Ztschr. f. Krystallogr. **47.** 205—7. 23/11. 1909. Ref. WEBER.) ETZOLD.

F. Becke, *Die Entstehung des krystallinen Gebirges.* In dem vor der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Salzburg 1909 gehaltenen Vortrag wird davon ausgegangen, daß die Auffassung der krystallinen Schiefer als „Urgebirge" nicht mehr aufrecht zu erhalten ist, indem dieselben nachgewiesenermaßen zum Teil sogar jurassisches Alter besitzen. Hierauf werden an dem bekannten BECKEschen Dreieck die Gesetzmäßigkeiten und Unterschiede im chemischen und mineralischen Bestand der *Erstarrungs- und Sedimentgesteine* erörtert und in Parallele zu den krystallinen Schiefern gesetzt unter Hinweis auf das die letzteren beherrschende Volumengesetz, nach welchem die Stoffe den Verbb. mit der größten D. zustreben. Schließlich führen Darlegungen über die Struktureigentümlichkeiten der *krystallinen Schiefer* hinüber zu Spekulationen über deren Entstehung, bei welcher Pressung, Faltung, Gebirgsdruck, tektonische Vorgänge, hohe Temp., Lösungsmittel (Wasserdampf) und besonders magmatische Intrusion in der mannigfaltigsten Weise ineinandergreifen und wirksam werden. (Naturw. Rundsch. **24.** 597—600. 15/11. 609—11. 2/12. 1909. Wien.) ETZOLD.

L. Ubbelohde, *Bemerkungen zu einigen Arbeiten Rakusins über das geologische Alter und über die optische Aktivität des Erdöls.* Der Vf. kritisiert RAKUSINS Ansichten über das geologische Alter der Erdöle und dessen „physiko-chemische Erdölgeologie". Über die Kritik des Vfs. bezüglich der Ansichten RAKUSINS über die optische Aktivität des Erdöls vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42.** 3242; C. **1909.** II. 1586). (Petroleum **4.** 1394—97. 15/9. [Juli] 1909. Chem.-techn. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

Hans Leitmeier, *Die Absätze des Mineralwassers von Rohitsch-Sauerbrunn in Steiermark.* Vf. ließ bei verschiedenen, zwischen 0 und 20° liegenden Tempp. W. der Rohitscher Quellen verdunsten und studierte die jeweils entstandenen Ausscheidungen. Als Resultat ergab sich folgendes: *Lansfordit* bildet sich nur bei niederen Tempp. und dürfte mit dem *Magnesiumcarbonatpentahydrat* identisch sein. Er ist monoklin-prismatisch von hoher positiver Doppelbrechung. D. 1,688. Das *Magnesiumcarbonattetrahydrat* dürfte ebenfalls mit dem Lansfordit identisch sein. Bei höherer Temp. bildet sich das rhombische *Magnesiumcarbonattrihydrat*, der *Nesquehonit.* Es hat ebenfalls hohe Doppelbrechung, ist aber optisch negativ. D. 1,854. Der sehr unbeständige Lansfordit geht rasch in den etwas beständigeren Nesquehonit über, neben beiden kommt als drittes wasserhaltiges Magnesiumcarbonat nur noch das Magnesiumhydroxycarbonattrihydrat, der *Hydromagnesit*, vor. Mag das aus den Rohitscher Quellen abgeschiedene Mineral mit dem Lansfordit nun identisch sein oder eine gesonderte Stellung einnehmen, es zeigt die phenologische

Erscheinung, daß es sich nur in Gebieten bilden kann, die eine Temp. von wenigstens +6° längere Zeit erhalten können. Von der Temp. der einzelnen Gebiete hängt es ab, ob wir den Lansfordit oder den Nesquehonit finden, ferner wird sich ersterer im Winter bilden und in der wärmeren Jahreszeit in Nesquehonit übergehen, welch letzterer aber auch noch nicht stabil ist. Für den Lansfordit sind die Existenzbedingungen bei uns äußerst ungünstig, deswegen hat man ihn wohl in Europa noch nicht gefunden, der Nesquehonit aber kann wohl mit dem sehr ähnlichen Aragonit verwechselt worden sein. (Ztschr. f. Krystallogr. **47**. 104—23. 23/11. 1909. Wien.) ETZOLD.

Alexander Lang, *Zur Bestimmung der Durchlässigkeit grundwasserführender Schichten.* Einen Maßstab zur Beurteilung und zum unmittelbaren Vergleich der Durchlässigkeit an den einzelnen Bohrlöchern erhält man am besten in der spezifischen Ergiebigkeit (Ergiebigkeit bei 1 m Senkung des natürlichen Spiegels), die durch Pumpversuche festgestellt wird. Es ist dabei von großer Wichtigkeit, daß alle derartigen Pumpverss. mit den gleichen Einrichtungen und Maßnahmen durchgeführt werden. (Journ. f. Gasbeleuchtung **52**. 1076. 4/12. 1909. Oberhausen, Rheinland.) HEIDUSCHKA.

Analytische Chemie.

A. Berthold, *Neuer Destillationsaufsatz zur Ammoniakbestimmung.* Die Vorrichtung wird besonders für die Analyse konz. Ammoniakwassers empfohlen. Sie besteht darin, daß in den üblichen Kugelaufsatz ein Laugetrichter mit in den Trichterhals eingeschliffenem Verschlußstopfen angeschmolzen ist. Infolgedessen braucht die Lauge erst nach Zus. des ganzen App. zugegeben zu werden, wodurch NH_3-Verluste vermieden werden. Zu beziehen von Dr. LOHMANN u. Dr. KIRCHNER in Essen, Ruhr, Herkulesstr. (Chem.-Ztg. **33**. 1292. 11/12. 1909.) RÜHLE.

Paul Liechti und **Ernst Ritter**, *Apparat zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Ammoniakgehalte in großen, sich rasch bewegenden Luftmengen.* Der App. diente zur Best. von aus landwirtschaftlichen Kulturböden in die Luft entweichendem NH_3 und bestand in dem zur Absorption bestimmten Teile aus mehreren, mittels Gummischlauches miteinander verbundenen Glasröhren von wechselndem Querschnitte. (Chem.-Ztg. **33**. 1265—66. 4/12. 1909. Bern. Schweiz. agrikulturchem. Anst. Vorstand: Dr. PAUL LIECHTI.) RÜHLE.

G. Pinchbeck, *Die Ermittlung und Bestimmung von Blei in Trinkwasser.* Vf. berichtet über einen Fall von *Bleivergiftung* durch Trinkwasser in Rochdale und beschreibt näher die von ihm angewandte bekannte Bleibestimmungsmethode mittels H_2S. (Pharmaceutical. Journ. [4] **29**. 663. 27/11. 1909.) HEIDUSCHKA.

F. M. Litterscheid und **J. Bornemann**, *Über Anwendungen der arsenigen Säure in der Maßanalyse.* I. Mitteilung. *Glucosebestimmung, insbesondere im Harn, nach der Arsenjodmethode.* Das Verf. beruht darauf, daß das durch zuckerhaltige Lsgg. aus alkal. Cu-Oxydsalzlsg. ausgeschiedene Cu_2O sowie noch unverändertes Cu-Oxydsalz in essigsaurer Lsg. und bei Ggw. von arseniger S. durch KJ quantitativ in Cu_2J_2 übergeführt werden, während das bei der Einw. von Cu-Oxydsalz auf KJ in essigsaurer Lsg. freiwerdende Jod (vgl. LITTERSCHEID Chem.-Ztg. **33**. 263; C. **1909**. I. 1197) die arsenige S. oxydiert. Da Cu-Oxydsalz und arsenige S. stets in äquivalenter Menge verwendet werden, so gibt die Menge der

nicht durch das freigewordene Jod oxydierten arsenigen S. einen Maßstab für die Menge des in Cu_2O übergeführten Cu-Oxydsalzes und somit für die Menge des vorhandenen Traubenzuckers. Es hat sich gezeigt, daß für Traubenzuckerlsgg. unter 1% am geeignetsten Lsgg. von 49,948 g $CuSO_4 \cdot 5$ aqua und 9,9 g As_2O_3, je in 1 l gel., zur Erzielung bester Ergebnisse sind. Zur Ausführung einer Best. werden 50 ccm $CuSO_4$-Lsg. mit 20 ccm der üblichen Seignettesalzlsg. in einem Maßkölbchen von 200 ccm zum Sieden erhitzt, dann mit 25 ccm der höchstens 1%ig. Traubenzuckerlsg. versetzt und genau 2 Min. gekocht. Dann werden sofort 50 ccm Arsenigsäurelsg. und dann 30 ccm Essigsäure von 96% zugefügt, abgekühlt und 7 g KJ allmählich zugesetzt. Nun wird aufgefüllt, nach 10 Min. abfiltriert u. in 100 ccm Filtrat die noch vorhandene As_2O_3 mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. titriert. Diese Titration kann sowohl in bicarbonatalkal. als auch in schwach essigsaurer Lsg. geschehen. 1 ccm $^1/_{10}$-n. Jodlsg. = 0,5 ccm Lsg. der arsenigen S. = 0,00636 g Cu. Unter den von den Vff. eingehaltenen Arbeitsbedingungen zeigen diese 0,00636 g Cu an: 0,00327 g Traubenzucker. Zur Erzielung genauester Werte wurde die Aufstellung einer nur für dieses Verf. gültigen Traubenzuckertabelle erforderlich (vgl. Original). Von der Verwendung der üblichen FEHLINGschen Lsg. ist abzuraten.

Bei *Best. des Traubenzuckers im Harn* sind zunächst Eiweiß und H_2S zu entfernen; hochgestellte und dunkle Harne sind mit wenig Blutkohle zu entfärben. Durch eine *Vorprüfung* ist dann zunächst zu ermitteln, ob der Harn mehr oder weniger als 1% Traubenzucker enthält. Dazu werden je 5 ccm der beiden FEHLINGschen Lsgg. mit etwa 40 ccm W. zum Sieden erhitzt, 4,7—4,8 ccm des Harnes zugefügt, 2 Min. gekocht, filtriert und das Filtrat auf Cu geprüft. Fällt diese Rk. positiv aus, so kann der Harn unmittelbar wie oben angegeben untersucht werden, andernfalls ist er entsprechend zu verdünnen. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 2423 bis 2427. 10/12. [7/9.] 1909. Hamm [Westf.] Städt. Unters.-Amt.) RÜHLE.

St. J. Thugutt, *Fehlerquellen bei der Bestimmung des Wassergehaltes der Zeolithe.* An einer Serie von 26 Zeolithen wird die Abhängigkeit des Wassergehaltes derselben von der Oberflächenenergie vorgeführt und zugleich der Homogenität der untersuchten Stoffe eine besondere Aufmerksamkeit zugewendet. In dieser Hinsicht wurden speziell der *Natrolith* und der *Apophyllit* untersucht, als Vertreter von zwei Kategorien von Stoffen, die beim Feinpulvern W. aus der Luft aufnehmen, resp. abgeben. Der scheinbar sehr reine Natrolith von Leitmeritz erwies sich mikrochemisch als diaspor-, hydrargillit-, siderit- u. calcithaltig. Nach Abzug dieser Stoffe zeigte der zurückgebliebene Natrolith vollkommene Übereinstimmung mit der theoretischen Formel $Na_2Al_2Si_3O_{10} \cdot 2H_2O$. Der Apophyllit von Guanajuato unterlag beim Zerreiben einer chemischen Veränderung. Zwischen der ursprünglich vorhandenen und der neu aufgenommenen Menge W. der Zeolithe besteht kein inniger Zusammenhang. Das neu aufgenommene W. wird nicht adsorbiert, sondern chemisch gebunden. Die Menge des aufgenommenen W. ist eine Funktion der Oberflächenenergie des Silicats, der Tension des Wasserdampfes der Atmosphäre (TAMMANN) und der Expositionsdauer. Die Gesetze von PROUST und von DALTON behalten für die Zeolithe ihre volle Gültigkeit, solange man mit homogenem und nicht zu fein gepulvertem Material operiert. Die kontinuierliche Wasserabgabe der Zeolithe, scheinbar so verschieden von derjenigen der n. Hydrate, erklärt sich nach JOHNSEN durch gewisse Struktureigentümlichkeiten der Silicatmoleküle, welche, mit oder ohne W., ihre Lage im Krystallmolekül immer festhalten, während bei n. Hydraten bei Wasserabgabe das Krystallgebäude einstürzt. Das W. muß in den Zeolithen und überhaupt in wasserhaltigen Silicaten zweimal bestimmt werden, einmal im groben, dann im feinen zur Gesamtanalyse

bestimmten Pulver. Die Ergebnisse der Analyse sind proportional der im groben Pulver ermittelten Wassermenge umzurechnen. Das Trocknen der Zeolithe vor der Analyse bei 100° ist nicht zulässig, weil manche schon bei 54° ihr W. teilweise abgeben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1909**. 677—86. 15/11. 1909.) ETZOLD.

Ettore Selvatici, *Bestimmung des Gesamtschwefels in der Tierkohle.* Die übliche Methode leidet darunter, daß mit dem $BaSO_4$ Bariumphosphat ausfällt trotz Ansäuerns der Lsg. mit HCl. — Der Vf. verfährt folgendermaßen: Er erhitzt die M. (0,5—1 g) Tierkohle mit Soda-Salpeter zuerst langsam, dann schneller u. schneller bis zum Schmelzen, hält sie in diesem Zustand etwa eine Viertelstunde, laugt die M. nach dem Abkühlen mit kochendem W. aus, wäscht bis zum Verschwinden der alkal. Rk., fügt zum Filtrat HCl, erhitzt bis zur vollständigen Austreibung von CO_2, dampft zum Vertreiben der HNO_3 bis zur Trockne ein, nimmt mit W. auf, filtriert von SiO_2, fällt im Filtrat die Phosphorsäure mit Magnesiamischung, filtriert, säuert das Filtrat mit HCl an und fällt mit $BaCl_2$. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 1164. Juni 1909.) BLOCH.

F. W. Gill und **H. S. Grindley**, *Stickstoffbestimmung nach der Koberschen Methode.* Vff. haben die von KOBER (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1131; C. **1908**. II. 1122) angegebene Methode an Heu, Roggen, Roggenmehl, Speiseresten, Faeces, Harn, Harnstoff, Acetanilid u. α-Naphthylamin nachgeprüft. Das Verfahren gibt gute Resultate, wenn die Substanz nicht größere Mengen von Mg und H_3PO_4 enthält. Auch im letzteren Falle werden genaue Werte erhalten, wenn die Lsg. in den Kjeldahlkolben während des $1^1/_2$ stdg. Durchleitens von Luft warm gehalten wird. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1249—52. Nov. 1909. Urbana, Illinois. Dep. of Animal Husbandry, Univ. nf Illinois. Lab. of Physiol. Chem.) ALEXANDER.

Ed. Lücker, *Über Chlorkalk.* (Vgl. auch JACOBSEN, Apoth.-Ztg. **24**. 893). Bei der Wertbest. muß man den Chlorkalk peinlich genau im Ausgußmörser verreiben, dabei setzt man $^2/_3$ der vorgeschriebenen Wassermengen aufeinmal zu und spült mit kleineren Wassermengen die letzten Anteile von Kalk ins Becherglas. Der Zusatz von KJ kann in Substanz erfolgen. Da nach der Formel:

$$Ca(OCl)_2 + 4HCl = CaCl_2 + 2H_2O + 4Cl$$

1 Cl = $^1/_4$ $Ca(OCl)_2$ u. $^1/_4$ von 143 = 35,7, das ist fast die Atomgewichtszahl des Cl, so kann man auch sagen, der Chlorkalk soll mindestens 25% $Ca(OCl)_2$ enthalten. (Apoth.-Ztg. **24**. 930. 11/12. 1909.) HEIDUSCHKA.

Max Widemann, *Zur Kupferammoniumchloridätzung.* (Vgl. HEYN, Stahl u. Eisen **28**. 1827; KRUFT, Stahl u. Eisen 517; C. **1909**. I. 1605.) Vf. taucht den geätzten und im fließenden W. abgespülten Schliff noch in eine 30%ig. auf 50° erwärmte KCN-Lsg. (1—10 Min. unter Bewegen), um etwa anhaftendes Cu zu entfernen, spült abermals und trocknet dann wie gewöhnlich. Auf diese Weise ist die Kupferammoniumchloridätzung auch *bei Eisensorten mit höherem Kohlenstoff- und Graphitgehalt* gut anwendbar. (Stahl u. Eisen **29**. 1823—24. 17/11. 1909. Berlin C 19. Vereinigte chem.-metallurg. und metallograph. Labb.) GROSCHUFF.

J. Fromme, *Die titrimetrische Eisenoxydulbestimmung durch Kaliumpermanganat in Silicaten mit Hilfe von Flußsäure und die titrimetrische Bestimmung von Borsäure in den Borosilicaten Axinit und Datolith.* Die *Best. des Eisenoxyduls* in Silicaten nach PEBAL-DOELTER läßt sich dadurch vereinfachen, daß man die Flußsäure nicht verdampft, sondern in Kieselfluorwasserstoff verwandelt. Etwa 0,3 bis 0,5 g des feinen Silicatpulvers werden in einem großen und tiefen Platintiegel, der

auf einer Asbestplatte erwärmbar ist, unter ständigem Überleiten von CO_2 mit 5—10 ccm konz. H_2SO_4 angerührt und mit so viel Flußsäure übergossen, als zur Lsg. des Mineralpulvers erforderlich ist. Durch schwaches Erwärmen erfolgt schnelle Klärung oder bei reichlichem Kalkgehalt Zers. desselben unter Abscheiden von Calciumsulfat. Nach wenigen Minuten wird, immer unter CO_2, so viel Kieselsäurebrei zugefügt, daß der Flußsäureüberschuß in Kieselfluorwasserstoff umgewandelt wird, den Überschuß an Kieselsäure erkennt man am Trübwerden der Mischung. Nach einigen Minuten schüttet man den Tiegelinhalt in ein Becherglas mit so viel H_2O, daß die Gesamtflüssigkeit 200—300 ccm beträgt, und titriert mit Kaliumpermanganat von bekanntem Titer. Die erste, nur ganz kurze Zeit stehen bleibende Rötung wird als Ende der Rk. angesehen. Vf. benutzt Kaliumpermanganat 1 : 1000 und titriert unter CO_2. Das Weitere siehe im Original.

Quantitative Best. der Borsäure. 0,5 g fein gepulverter Datolith (darin 0,105 g B_2O_3) oder 1,0 g Axinit (darin 0,06 g B_2O_3) wird mit der 8-fachen Menge frisch ausgeglühten gepulverten Kaliumnatriumcarbonats im Platintiegel innig gemischt und vorsichtig geschmolzen. Die Schmelze wird mit h. W. eingeweicht, ausgelaugt, die Lsg. filtriert, der Rückstand h. ausgewaschen. Von der nunmehrigen Abwesenheit der Borsäure im Rückstand überzeugt man sich durch Prüfung mit Kaliumbisulfat und Flußspat am Platinöhr. In die borsäurehaltige Lsg. wird CO_2 eingeleitet und dann auf etwa 20 ccm eingeengt. Nach dem Erkalten wird verd., die SiO_2 abfiltriert und ausgewaschen, das Filtrat aber erneut auf ca. 10 ccm eingeengt und unter einem Uhrglas mit konz. HCl deutlich angesäuert. Hierauf wird die CO_2 völlig durch Zusatz von 20 ccm A. (96%) entfernt. Nach dem Klären der Fl. von ausgeschiedenen Kieselsäureresten wird filtriert und mit CO_2-freiem W. nachgewaschen. Das Filtrat (100—120 ccm) wird nun mit Dimethylaminoazobenzol (noch geeigneter ist Methylrot von E. Rupp u. R. Loose [Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3905; C. **1909**. I. 43]) tingiert und mit CO_2-freier Natronlauge $\left(\text{ca. } \frac{n}{2}\right)$ bis zur eben eintretenden Gelbfärbung versetzt. Die HCl ist nun gebunden, B_2O_3 aber noch frei (ev. kann noch einmal mit HCl angesäuert und diese durch Natronlauge wieder gebunden werden). Die fertige Lsg. wird für 2 Verss. geteilt. Zu einer Hälfte werden 15 ccm absol. neutrales Glycerin gebracht, dann wird mit Phenolphthalein tingiert und mit CO_2-freier $^1/_{10}$-n. Natronlauge bis zum Eintritt der Rosafärbung titriert. Zur Kontrolle fügt man noch einmal 10 ccm Glycerin zu, verschwindet die Rosafärbung, so titriert man weiter bis zum Bestehenbleiben derselben. Die Lauge muß unter ähnlichen Verdünnungsverhältnissen auf Borsäure, nicht z. B. auf HCl eingestellt sein, da ihr Sättigungsvermögen ein etwas abweichendes ist. Unter diesen Umständen entspricht 1 ccm $^1/_{10}$-n. Natronlauge 0,0035 g B_2O_3($B_2O_3 + 2NaOH = 2NaBO_2 + H_2O$). Wichtig ist das völlige Fehlen von CO_2 u. Ammoniumsalzen. 0,25 g Datolith erforderten beispielsweise 14,85 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge, entsprechend 20,79% B_2O_3. 0,50 g Axinit erforderten 9 ccm $^1/_{10}$-n. Lauge, entsprechend 6,3% B_2O_3. Den stöchiometrischen Berechnungen wurden die internationalen Atomgewichte zugrunde gelegt. Die DD. wurden an kleinsplitterigem Material im Pyknometer bestimmt. (Tschermaks min. u. petr. Mitt. [2] **28**. 329—33. Egeln.) Etzold.

J. F. Sacher, *Die schnellste Bleibestimmung auf nassem Wege.* Das Titrierverf. mit Ammoniummolybdat nach Alexander (Lunge-Böckmann, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. **1900**. II. 258) läßt sich insofern wesentlich vereinfachen, als das zeitraubende Abrauchen der HNO_3 mit H_2SO_4 nach dem Lösen der Substanz umgangen werden kann, da sich eine salpetersaure Bleinitratlsg. nach Fällung mit NH_3 im Überschusse und Ansäuern mit Essigsäure mit Ammoniummolybdatlsg.

fehlerfrei titrieren läßt. Die auf Pb bezogene Konzentration und das Volumen der Pb-Lsg. müssen der Konzentration und dem Volumen der zur Titerstellung benutzten Pb-Lsg. ungefähr gleichen, anderenfalls ist eine entsprechende Korrektur anzubringen. Als Titersubstanz dient aus reinstem Weichblei und HNO_3 hergestelltes und bei 140° getrocknetes Bleinitrat; erforderlich ist weiter eine Ammoniummolybdatlsg. (1 ccm = 0,01 g Pb) und 0,3%ig. Tanninlsg. Das Verf. ist besonders geeignet zur Best. des Pb-Gehaltes von Bleiglätte, Mennige, Bleiweiß, Bleisand, Trommelblei, Kammerresten, Bleiaschen, Bleisalzen, Lötzinn u. a. Mennige wird am besten mit HNO_3 und Formaldehyd in Lsg. gebracht (Vf., Chem.-Ztg. **32.** 62; C. **1908.** I. 673). Größere Mengen Fe können störend wirken. (Chem.-Ztg. **33.** 1257—58. 2/12. 1909.) RÜHLE.

F. Glaser und **A. Isenburg**, *Über den Nachweis von Quecksilber in Harn.* Statt mit Eiweiß nach STUCKOWENKOW-BARDACH (vgl. BARDACH, Chem.-Ztg. **33.** 431; C. **1909.** I. 1835) kann das Hg auch mit Tonerde quantitativ gefällt werden. Dazu werden 250 g Harn mit 5 g Aluminium sulfuricum puriss. cryst. Merck versetzt und in der Wärme mit NH_3 gefällt. Der abgesaugte Nd. wird in Ggw. einer Kupferspirale auf sd. Wasserbade mit konz. HCl $^3/_4$ Stde. behandelt und das Hg als HgJ_2 nachgewiesen. (Chem.-Ztg. **33.** 1258. 2/12. 1909. Wiesbaden. Chem. Lab. Dr. F. GLASER.) RÜHLE.

Joseph Knox, *Die volumetrische Bestimmung des Quecksilbers und die Bestimmung des Silbers in Gegenwart von Quecksilber.* Die Titration des *Quecksilbers* mit Rhodanammonium in Ggw. von viel HNO_3 nach RUPP u. KRAUSS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35.** 2015; C. **1902.** II. 156) gibt mit reinen Mercurinitratlsgg. richtige Resultate. Bereitet man sich aber die Mercurinitratlsg. durch Auflösen von HgO in k., verd. HNO_3, so findet man zu niedrige Zahlen, weil diese Lsg., besonders nach längerem Stehen, Mercuronitrat enthält. Ebenso erhält man mit diesem Verf. richtige Resultate, wenn man Hg und Ag zusammen bestimmen will. Dagegen ist die Best. des *Silbers* neben Mercurinitrat in der von RUPP u. KRAUSS angegebenen Weise ganz unmöglich, wie es ja denn auch schon lange bekannt ist, daß die Ag-Best. nach GAY-LUSSAC in Ggw. von Hg versagt (vgl. hierzu HEWITT, BUTTLE, Journ. Chem. Soc. London **93.** 1405; C. **1908.** II. 1771). Um das Ag unter diesen Bedingungen volumetrisch zu bestimmen, fällt man dasselbe mit verd. HCl als AgCl, löst letzteres nach dem Filtrieren in überschüssigem KCN auf und titriert den Überschuß mit Ag-Lsg. zurück; man erhält hierbei etwas zu hohe Werte, weil anscheinend etwas HCN während des Auflösens des AgCl verloren geht. Richtiger und auch bequemer ist die gravimetrische Best. des gefällten AgCl. Die notwendige Bedingung für beide Wege ist natürlich die quantitative Fällung des AgCl durch HCl in Ggw. von Mercurinitrat, die sowohl von FRESENIUS, wie auch von MENSCHUTKIN bestritten wird. Es läßt sich aber zeigen, daß man bei tropfenweisem Zusatz von HCl zu einer schwach salpetersauren Lsg. von $AgNO_3$ und $Hg(NO_3)_2$, bis nach erfolgter Klärung durch Umrühren auf dem Wasserbade in der Kälte keine Trübung mehr auftritt, und Filtrieren der k. Fl. durch einen GOOCHschen Tiegel eine quantitative Best. des Ag durchführen kann. (Journ. Chem. Soc. London **95.** 1768—72. Nov. 1909. Univ. of Aberdeen. Chemical Department.) FRANZ.

Georg Lockemann und **Fritz Croner**, *Ein Formaldehydbestimmungsapparat für sehr schnell reagierende Gemische (Apparat B).* Die Hauptänderung gegenüber dem App. A (S. 59) besteht darin, daß das Becherglas, welches bei App. A über den Entwicklungsbecher gestülpt wird, hier durch eine tubulierte Glocke ersetzt ist, und daß der Tubus des Deckels des äußeren Gefäßes an Stelle des Gummi-

ballons in einem doppeltdurchbohrten Stopfen einen Hahntrichter und ein T-Rohr trägt, dessen einer Schenkel mit Gummischlauch und Hahnrohr mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden wird, während der andere zu einem Quecksilbermanometer führt. In dem Tubus der Glasglocke (einer unten abgesprengten und geradgeschliffenen Literflasche) ist ein Gummistopfen angebracht, durch dessen Bohrung das Abflußrohr des Hahntrichters von oben so weit durchgeschoben ist, daß es 2—3 cm unten hervorragt; dieses Ende wird mit einem gläsernen Brausekopf verbunden. Sobald der App. mit der Absorptionsflüssigkeit (Hydroxylaminchlorhydrat und Natronlauge), sowie mit der abgewogenen Menge des Reaktionsgemisches beschickt ist, wird er mit dem fertig montierten Deckel fest verschlossen, wozu Klemmschrauben dienen, und der Hahntrichter mit der für die Rk. notwendigen Wassermenge versehen. Der App. wird so weit evakuiert, daß das Manometer ca. 200 mm Unterdruck zeigt. Die Hähne werden dann geschlossen und der Hahn des Trichters geöffnet, während sein Glasstopfen verschlossen bleibt. Das in ihm enthaltene W. wird infolge der Druckdifferenz in das Innere des App. gesogen und durch die Öffnungen des Brausekopfes in dünnen Strahlen auf das Reaktionsgemisch verteilt; der Hahn des Trichters wird dann sofort wieder geschlossen. Auf diese Weise kann die Rk. einsetzen, ohne daß ein Entweichen von Gasen zu befürchten ist. An dem Wiedereintreten des Vakuums läßt sich die vollendete Absorption erkennen. Durch abwechselndes Öffnen der Hähne am Trichter u. an dem zur Absaugung der Luft dienenden Rohr läßt man während des Absorptionsvorganges von Zeit zu Zeit Luft eintreten, bis schließlich ein unveränderter Stand des Manometers den Schluß der Absorption anzeigt. Nach etwa 2-stdg. Stehen öffnet man den App. und nimmt die Beststt. in der früher angegebenen Weise vor. (Desinfektion **2.** 670—73. Dezember 1909. Berlin. Chem. Abtlg. d. Inst. f. Infektionskrankh.) PROSKAUER.

Giuseppe Testoni, *Über die Bestimmung des Saccharins in den verschiedenen Nahrungsmitteln.* Bei Ggw. von *Benzoesäure* neben Saccharin in Nahrungsmitteln wird man stets im Ä-, A.-, Bzl.- oder Chlf.-Extrakt ein Gemisch dieser beiden Verbb. vorfinden. Zu ihrer Trennung empfiehlt Vf., den Ä.-Extrakt auf ein kleines Volumen abzudestillieren, dann in einem kleinen Porzellantiegel zur Trockne zu verdampfen und in einem Lufttrockenschrank bei 110—115° zur Gewichtskonstanz zu erhitzen. Das verbleibende Saccharin kann direkt gewogen werden. Bei größeren Mengen von Saccharin u. Benzoesäure destilliert man zweckmäßig im H_2O-Dampfstrome und extrahiert aus dem Rückstand nach Aussalzung mit Na_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$ mit Ä. Auch läßt sich Saccharin direkt bei Ggw. von Benzoesäure durch $AgNO_3$ als *Silbersaccharinat*, $C_7H_4O_3SNAg$, weißes Pulver, unl. in A. u. Ä., swl. in k., mehr l. in w. W., mit SS. sich leicht zers., bestimmen, u. diese Methode ist dem Sublimationsverf. vorzuziehen, falls nur solche Stoffe neben Saccharin sich finden, die mit $AgNO_3$ keinen Nd. geben. In Wein, Bier, kohlensauren Getränken und dergl. genügt eine Oxydation des Ätherextraktes mit $KMnO_4$ u. Extraktion des Saccharins aus der zurückbleibenden, gut eingeengten und ausgesalzenen Fl. Bei Ggw. größerer Mengen *Wein-* oder *Citronensäure* müssen diese beiden SS. nach bekannten Methoden abgeschieden, die anderen noch vorhandenen Verunreinigungen nötigenfalls durch $KMnO_4$ entfernt und das Saccharin dann in gewohnter Weise extrahiert werden. Bei Ggw. von *Salicylsäure* wird Saccharin entweder direkt nach Entfernung der Salicylsäure mit Brom durch Extraktion mit der Äthermischung, oder aber bequemer maßanalytisch (vgl. v. GENERSICH, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **16.** 209; C. **1908.** II. 1127) bestimmt. Bei Ggw. von Fetten, Fruchtessenzen, Parfüm und überhaupt von schwefel- und ammoniakfreien Substanzen, d. h. also bei Unters. von Sirupen, Schokolade, Kakao, Sorbet und dergl. auf Sac-

charin empfiehlt sich die Oxydation des Ätherextraktes durch Schmelzen mit der 10-fachen Menge eines Gemisches gleicher Teile Soda und Salpeter, und Best. der entstandenen H_2SO_4 auf maßanalytischem Wege (vgl. F. RASCHIG, Ztschr. f. angew. Ch. **16**. 617. 818; C. **1903**. II. 462. 771); aus der gefundenen Menge H_2SO_4 berechnet man das Saccharin. Sirupe, süßes Backwerk, Gefrorenes, aber nicht Kakao und Schokolade kann man auch derart auf Saccharin prüfen, daß man den durch Extraktion mit Ä. erhaltenen Rückstand mit HCl, D. 1,1, im Autoklaven bei 120 bis 130° erhitzt, unter Kühlung rasch mit der nötigen Menge KOH bis zur alkal. Rk. versetzt, destilliert und aus der Menge des NH_3-Stickstoffs das Saccharin berechnet. — Vf. weist noch nach, daß, wenn auch käufliches Saccharin durchaus nicht rein ist, doch bei der Extraktion mit einer Mischung gleicher Teile Ä. und PAe. nur das vorhandene Saccharin, und zwar dieses vollständig extrahiert wird. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 577—87. 15/11. [26/9.] 1909. Bologna. K. Chem. Lab. der Zollverwaltung.) ROTH-Cöthen.

M.-Emm. Pozzi-Escot, *Eine neue, empfindliche Reaktion auf Rohrzucker und auf Zucker im allgemeinen.* Beim Unterschichten einer mit etwas *Ammoniummolybdat oder Molybdänsäure* versetzten Zuckerlsg. mit *konz.* H_2SO_4 entsteht an der Berührungsstelle ein blauer Ring; die Rk. ist noch empfindlicher als die kürzlich (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 1078; C. **1908**. II. 729) beschriebene. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 179—80. Sept. 1909. Lima, Peru. Mikrobiologisches Lab.) FRANZ.

Arm. Le Docte, *Bestimmung des Zuckers in frischen oder erschöpften Rübenschnitzeln durch wässerige Digestion nach H. Pellet mittels des in der Wärme angewandten Verfahrens von Sachs-Le Docte.* Das Verf. von SACHS-LE DOCTE kann durch Ausführung der wässerigen Digestion in der Wärme hinsichtlich der Schnelligkeit u. Zuverlässigkeit wesentlich verbessert werden. Die für das modifizierte Verf. erforderlichen apparativen Einrichtungen sind im Original abgebildet. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 180—90. Sept. 1909.) FRANZ.

Eduard Spaeth, *Über den Nachweis künstlicher Farben in Würsten und Wursthüllen.* Auch Vf. hat wie KICKTON und KOENIG (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 433; C. **1909**. I. 2023) gefunden, daß das in der amtlichen Anweisung hierfür vorgeschriebene Verf. sich nicht in allen Fällen bewährt. Die von KLEIN (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 364; C. **1909**. II. 1486) für dieses Verf. gebrauchte Bezeichnung als SPAETHsches Verf. muß Vf. ablehnen. Bestens bewährt hat sich dagegen das vom Vf. früher (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **4**. 1020) beschriebene Verfahren mittels wässriger Na-Salicylatlösung. Die nach dem Bundesratbeschluß vom 4/7. 1908 von dem Verbot des Färbens der Wursthüllen ausgenommene Gelbfärbung, soweit sie herkömmlich und als künstlich ohne weiteres erkennbar ist, geschah früher ausschließlich mittels Safrans. Dieser wird hierbei nicht allein wegen seiner Färbekraft, sondern besonders wegen seines Geschmackes verwendet, dient also vor allem als Gewürz. Neuerdings werden aber auch gelbe Teerfarbstoffe verwendet, was nicht herkömmlich ist und somit verboten sein sollte. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **18**. 587—92. 15/11. [1/10.] 1909. Erlangen. Lab. der Kgl. Unters.-Anst. f. Nahrungs- u. Genußmittel.) RÜHLE.

Julius Brunn, *Die Verwendung der Guajacmethode zur quantitativen Peroxydasenbestimmung.* Vf. beobachtet bei bestimmten Konzentrationsbedingungen die Zunahme der Bläuung in H_2O_2-Lsgg. unter Verwendung von *Guajaconsäure* in be-

stimmten Zeitintervallen. Der geschwinderen Bläuung entspricht ein größerer Peroxydasengehalt. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **27**. 505—7. 25/11. [23/10.] 1909.) Löb.

E. **Rupp**, *Zur Hydrastinbestimmung in Extraktum Hydrastis fluidum.* Vf. schlägt folgende Arbeitsweise vor: Man mischt 10 g Extrakt mit 20 g W. u. dampft über dem Drahtnetz mäßig kochend, auf 9—11 g ein. Nach dem Abkühlen säuert man mit 1,5 g verd. HCl an und ergänzt das Gesamtgewicht mit W. auf 20 g. Nach Zusatz von 1 g Talkum wird 1 Min. lang geschüttelt, 10 g abfiltriert u. dazu 4 g Salmiakgeist und 20 g Ä. gegeben. Nachdem man nun einige Minuten kräftig durchgeschüttelt hat, gibt man 20 g PAe. zu und schüttelt nochmals gehörig durch. Hierauf versetzt man mit 1,5 g Traganth und bringt dieses durch ca. 50 kräftige Schüttelstöße zur Ballung. Von der so geklärten Fl. werden alsbald 32 g auf dem Wasserbade erwärmt und der Rückstand (Alkaloidgehalt von 4 g Substanz) bis zur Gewichtskonstanz getrockuet. (Apoth.-Ztg. **24**. 922—23. 8/12. 1909. Königsberg. Pharmaz.-chem. Inst. d. Univ.) Heiduschka.

Richard Kissling, *Bestimmung des Asphaltgehalts in Zylinderölen.* Den Asphaltgehalt (vom Vf. Kokzahl genannt) bestimmt der Vf. auf folgende Weise, die befriedigend genaue Werte gibt: Man bringt in einen mit Glasstopfen verschließbaren Glascylinder etwa 100 ccm PAe., von denen etwa 60% zwischen 40 und 60° sd. sollen, gießt dann eine genau gewogene, etwa 20 g betragende Menge des betreffenden Öles hinzu und füllt so viel PAe nach, daß sich die Gewichtsmenge des Öles zu der des PAe. wie 1 : 7 verhält. Man läßt nach Herst. einer homogenen Mischung durch Schütteln über Nacht absitzen und filtriert durch ein gewogenes Filter aus Normalfiltrierpapier. Das Auswaschen des Filters ist beendet, wenn die letzten 10 ccm des Filtrats keinen öligen Rückstand mehr hinterlassen. — Der Vf. fand, daß der aus indischem Rohöl gewonnene PAe. die asphaltartigen Stoffe weniger löst, als der pennsylvanische und dieser weniger, als die aus der nämlichen Rohölsorte gewonnenen höher sd. Benzinfraktionen, ferner, daß die letzteren innerhalb der Siedegrenzen 60—140° überdest. drei Fraktionen (60—100°, 90—120°, 100—140°) nahezu gleiches Lösungsvermögen zeigen, daß das Lösungsvermögen des Kahlbaumschen Normalbenzins für asphaltartige Stoffe größer ist, als das der in gleichen Temperaturgrenzen sd. Benzinfraktion aus pennsylvanischem Erdöl. — Eine Probe Zylinderöl gab mit Kahlbaums Normalbenzin 0,13% Hartasphalt nach Holdes, 0,44% nach des Vf. Methode. Nach Holde werden nur die in Bzl. l., nach Kissling sämtliche in Bzn. unl. Bestandteile bestimmt. Es liegt aber kein Grund vor, die in Bzl. unl. Stoffe unbestimmt zu lassen. Der Vf. zeigt auch noch den Einfluß des Verdünnungsgrades auf die gefundene Menge Asphalt und Kok. (Chem.-Ztg. **33**. 1203—4. 13/11. 1909.) Bloch.

Rosenthal, *Über die Wasser- und Schmandbestimmung in Erdölen.* Der Vf. beschreibt eine Kurbelzentrifuge mit 4 Prüfern für obenstehende Zwecke. Es werden 2 oder 4 Prüfer mit je 50 oder 100 ccm Öl so lange zentrifugiert, bis keine Zunahme der abgeschiedenen Schicht mehr zu beobachten ist, bei dünnflüssigen Ölen in der Regel 1—2, bei dickflüssigeren etwa 5 Minuten. Dickflüssigere Öle verd. man vorher zweckmäßig mit dem gleichen Volumen eines leichten KW-stoffes (Bzn. oder Bzl.). Die Zentrifugen werden auch heizbar geliefert, weil durch Erwärmen die Abscheidung der Fremdkörper beschleunigt wird. Zum Abmessen des Öles hat der Vf. Sicherheitspipetten von $12^1/_2$, 25, 50 und 100 ccm konstruiert. Ein flaches Skalenrohr der Prüfer ermöglicht ein scharfes Ablesen. Bei einem Wassergehalt von mehr als 5% muß das Öl vor dem Schleudern entsprechend verd. werden. Die Zentrifugenmethode gibt für die Praxis genügend

genaue Resultate und zwar, da neben dem W. auch alle anderen Fremdkörper ausgeschieden werden, höhere Werte als das Destillationsverf. — Die App. sind zu beziehen von der Firma „Apparate für die Erdölindustrie, Berlin N 4, Kesselstr. 9". (Chem.-Ztg. **33**. 1259. 2/12. 1909.) BLOCH.

Technische Chemie.

Siegfried Barth, *Kammersystem „Moritz"; Verbesserung der Konstruktion von Bleikammern.* Der Vf. beschreibt u. skizziert Bleikammern dieses Systems. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1937—40. 1/10. [6/8.] 1909. Düsseldorf-Oberkassel.) BLOCH.

A. Messerschmitt, *Bau der Kupolöfen, Schmelzvorgang und Begichtung.* Vf. bespricht eingehend Bau und Betrieb von Kupolöfen. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Stahl u. Eisen **29**. 1182—1190. 4/8. 1384—91. 8/9. 1558—62. 6/10. 1730—38. 3/11. 1887—96. 1/12. 1909. Wiesbaden.) GROSCHUFF.

Franz Peters, *Metallurgie, einschließlich Elektrometallurgie.* Bericht über den Stand im ersten Halbjahr 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik. u. phys. Chemie **1**. 279—301. 15/10. 1909.) BLOCH.

E. Adamson, *Versuche mit Gußeisen.* Vf. stellte Vergleichsverss. (Einzelheiten s. im Original) an, um die Gründe für die *Festigkeitsverschiedenheiten* bei wechselnder Herstellungsart festzustellen. Bearbeitete Stäbe sind besser als solche mit Gußhaut. Si allein ist nicht ausschlaggebend für die Umwandlung des gebundenen C in Graphit. Dagegen werden die Eisenkrystalle größer und damit der Bruch grobkörniger mit zunehmendem Si-Gehalt; gleichzeitig nehmen Zugfestigkeit und Biegungsfestigkeit ab. (Metallurgie **6**. 716—20. 22/11. 1909. SHEFFIELD. Meeting of the Iron and Steel Inst.) GROSCHUFF.

H. F. Rugan und **H. C. H. Carpenter**, *Über das „Wachsen" von Gußeisen nach wiederholten Erhitzungen.* Erhitzen auf 900° ist für das „Wachsen" am günstigsten. Reine Kohlenstofflegierungen zeigen nach wiederholtem Erhitzen keine bleibende Ausdehnung, sondern schwinden etwas, jedoch nur, solange sie weiß bleiben; sobald C (als Graphit oder Temperkohle) ausgeschieden wird, findet Volumenvermehrung statt. Bei einem Gehalt bis zu ca. 6% Si nimmt die maximale bleibende Ausdehnung bei konstantem C-Gehalt ungefähr proportional dem Si-Gehalt zu, und zwar mehr als der Umwandlung von gebundenem in freiem C entspricht. Annähernd parallel mit der Volumenvermehrung geht eine Gewichtsvermehrung. Das größte Wachstum würde bei Legierungen, die allen C als Graphit enthielten, gefunden. Das Wachstum ist bedingt 1. durch den Druck des Gases, welches in gegossenen unbehandelten Proben enthalten ist; 2. durch den Einfluß der äußeren Luft (Aufnahme von CO_2, CO u. N_2). Dabei wird allmählich alles Si zu SiO_2 (Gewichtsvermehrung) oxydiert. Außerdem erfolgt eine teilweise Oxydation des C (Gewichtsverminderung), welche mit zunehmendem Si-Gehalt geringer wird und bei 6% Si vollständig verschwindet. Weitere Einzelheiten s. im Original. (Metallurgie **6**. 706—16. 22/11. 1909. Meeting of the Iron and Steel Inst.) GROSCHUFF.

Oscar Leyde, *Brikettierung von Metallspänen und deren Wert für die Eisen- und Bronzegießereien.* (Vortrag auf der 11. Versammlung deutscher Gießereifachleute.) Vf. berichtet über Verss. seitens mehrerer Fabriken, Metallspäne zu

brikettieren und durch darauffolgendes Umschmelzen zu verwerten. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. — *Sägemehl* läßt sich durch Brikrettieren zu Brennmaterial oder Feueranzündern verarbeiten. (Stahl u. Eisen **29**. 1881—85. 1/12. Wilmersdorf bei Berlin.) GROSCHUFF.

Thomas Swinden, *Die Konstitution von Kohlenstoffwolframstählen.* Vf. fand früher (Journ. of the Iron and Steel Inst. **1907**. Nr. 1. 291), daß diese Stähle unter einer gewissen Initialtemp. beim Abkühlen Rekalescenzpunkte, ähnlich wie die Kohlenstoffstähle, zeigen, daß ein Erhitzen über diese bestimmte Initialtemp. eine Erniedrigung von Ar_1 bis zu einem bestimmten tieferen, von W-Gehalt abhängigen Punkt zur Folge hat, während Ar_2 praktisch nicht beeinflußt und Ar_3 anscheinend allmählich in seiner normalen Lage unterdrückt wird, aber in einer relativ ähnlichen Lage oberhalb des erniedrigten Punktes Ar_1 wieder erscheint. In den Stählen mit 0,35—0,90% C, in den Ar_2 und Ar_3 zu einem Punkt zusammenfallen, wird dieser bei Erhöhung der Initialtemp. erniedrigt und folgt Ar_1. Bei 0,9% und mehr C befindet sich ein einziger Punkt bei niedriger Temp., wenn man von einer Temp. jenseits der erniedrigenden abkühlt. In dem Maße, wie der C-Gehalt zunimmt, ist eine höhere Initialtemp. erforderlich, um eine erniedrigende Wrkg. auf die Punkte zu erzielen, aber der erniedrigte Punkt Ar_1 ist durch alle Serien hindurch praktisch bei 570° konstant. Die eutektische Zus. ist praktisch unverändert, die Struktur ist jedoch feiner als bei den Kohlenstoffstählen. Die Abkühlungsgeschwindigkeit beeinflußt die Lage der Punkte nicht, wenn die Anfangserhitzung über die erniedrigende Temp. hinaus stattgefunden hat.

Vf. teilt zahlreiche neue Verss. mit, welche die früheren Ergebnisse bestätigen. Vf. nimmt an, daß das W in den n. 3%ig. W-Stählen in Form eines *Eisenwolframids*, vielleicht Fe_3W auftritt und mit dem Eisen zunächst keine Lsg. bildet, und dann bei der erniedrigenden Temp. in Lsg. geht, wobei auch Fe_3C gel. wird. Fe_3W scheidet sich erst wieder ab, wenn der untere Punkt erreicht wird, worauf sofort das Fe_3C sich ebenfalls ausscheidet. Einzelheiten s. im Original. (Metallurgie **6**. 720—31. 22/11. 1909. SHEFFIELD. Meeting of the Iron and Steel Inst.) GROSCHUFF.

Ed. Viewegh, *Über die Arbeit mit Bariumsaccharat.* Der Vf. beschreibt die Verwertung der Melasse mit Hilfe von Bariumhydroxyd, wie sie in Italien durchgeführt wird. Von Interesse sind die dabei angewendeten Verff. zur billigen Darst. u. Wiedergewinnung des *Bariumhydroxyds.* Bei dem Verf. nach A. JAHL wurde $BaCO_3$ in BaS verwandelt u. dieses mit NaOH umgesetzt zu Ätzbaryt. Mit dieser Bariumlauge wurde die auf 45—50° erhitzte Melasse vermischt. Das Saccharat wurde mit Gasen aus dem Rauchkanal saturiert und hierauf auf Pressen gepumpt; das hier aufgefangene Carbonat wurde wiederum zur Darst. des Sulfides benutzt. — Die Umsetzung des $BaCO_3$ in Sulfid erfolgt nach:

a) $\left.\begin{array}{l} BaCO_3 + 2S + C = BaS + CO + SO_2 \\ BaCO_3 + S + 2C = BaS + 3CO \end{array}\right\} + CO_2$ aus der Kohle,

b) Zers. des BaS durch Wasser: $2BaS + H_2O = Ba(OH)_2 + Ba(SH)_2$,

c) B. von $Ba(OH)_2$ aus Sulfid: $Ba(SH)_2 + 2NaOH = Ba(OH)_2 + 2NaSH$.

Bei der Saturation entstehen aus:

$$\left.\begin{array}{l} Ba(OH)_2 \\ Ba(SH)_2 \end{array}\right\} + 2CO_2 = \left\{\begin{array}{l} 2BaCO_3 \\ 2H_2S \end{array}\right. .$$

Aus $2NaSH$ (aus H_2S) $+ 2SO_2$ (aus a) $= Na_2S_2O_3 + 2S + H_2O$,
ferner: $2NaSH + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2S$; $H_2S + O_3 = SO_2 + H_2O$;
$BaCO_3 + SO_2 = BaSO_3 + CO_2$; $2BaSO_3 + 3C = 2BaS + 3CO_2$.

Nach der Saturation und teilweisen Konzentration wird die aussaturierte Lauge filtriert; auf den Filtern verbleibt $BaCO_3$ + S (vgl. a). Die filtrierte Lauge, in welcher $Na_2S_2O_3$, verschiedene andere Salze und organische Substanzen enthalten sind, wird konzentriert, worauf alles zu Na_2CO_3, $CaCO_3$ u. SO_2 verbrannt wird. Die Carbonate dienen wieder zur Darst. von NaOH mittels Kalk (vgl. c). — Ferner wird die Barytregeneration aus $BaCO_3$ in elektrischen Öfen durchgeführt. — Weitere Einzelheiten siehe im Original. (Ztschr. f. Zuckerind. in Böhmen **34**. 38—44. Okt. 1909. Branovîc.) BLOCH.

A. **Aulard**, *Anwendung von flüssiger schwefliger Säure in der Zuckerindustrie. Die Sulfitation im allgemeinen und die Sulficarbonation von J. Weisberg.* Der Vf. schildert die Eigenschaften der fl. schwefligen S. und — auch historisch — ihre ausgezeichnete Verwendbarkeit in der Zuckerindustrie, besonders auch das Verf. der Sulficarbonation nach WEISBERG mit fl. SO_2. Er warnt vor dem Zurückgreifen auf die gasförmige schweflige S., was einen großen Rückschritt für die Fabrikation bedeuten würde. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 1175—83. Juni 1909.) BLOCH.

R. **Dutilloy**, *Die Hydrosulfite und die Arbeit auf Zucker und Melasse in zwei Kesseln.* Der Vf. legt dar (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **25**. 913; C. **1908**. II. 647), wie die Arbeit der Krystallisation durch Anwendung von Hydrosulfit (REDO) vereinfacht wird, u. wie sie den kleinen u. mittleren Fabriken erlaubt, eine ebenso große Ausbeute an Zucker bei einer mindestens ebenso erschöpften Melasse zu erreichen, wie die bedeutendsten Zuckerfabriken. Ferner bespricht er die Kontrolle über die nötige Menge Hydrosulfit, welche durch das Verhältnis Organisches : Asche = 2—2,20 gegeben ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 1051—55. Mai 1909.) BLOCH.

H. **Pellet**, *Über den Verlust von Kalium während der Verbrennung von Melassen.* Die Verflüchtigung von Kaliumsalzen während der Verbrennung von Melassen kann eine direkte sein, ohne daß hierzu, wie BAUER annimmt, eine Reduktion des Sulfats u. Reoxydation des Sulfids erforderlich ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 215—17. Sept. 1909.) FRANZ.

C. J. **Lintner**, *Einiges über den kolloidalen Zustand der Braustoffe und seine Bedeutung für die Brauerei.* Zusammenhängende Schilderung von kolloidalen Zustandsänderungen, welche Stärke und Eiweiß der Gerste und des Malzes unter dem Einfluß von W. und Temp. darbieten. Der kolloidale Zustand der Gerstenbestandteile erscheint nicht minder wichtig als deren chemische Zus. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 633—38. 20/11. 1909. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) BRAHM.

Jung, *Die Aufschließung schwer angreifbarer Malzbestandteile durch Kochen unter Druck.* Vf. schildert ein Verf., welches gestattet, die in den Trebern noch vorhandenen Stärketeilchen völlig auszunutzen. Er bedient sich dazu eines Autoklaven mit schnelllaufendem Rührwerk. Die Ausbeute beträgt im Mittel $3^3/_4$ über Feinmehl. Die Analysen und Tabellen sind im Original nachzulesen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **32**. 539—541. 9/10. 553—57. 16/10. 1909. München. Wissenschaftl. Stat. f. Brauerei.) BRAHM.

G. **Gimel**, *Befreiung des Weins von schwefligem Geschmack.* Der Vf. erwidert POZZI-ESCOT (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 986; C. **1909**. II. 567), daß die Anwendung von Kupferspänen nicht nur ihm, sondern auch anderen

die besten Resultate gegeben hat. In der Kälte greift der Wein das Cu, z. B. der Gefäße zu seiner Gewinnung, nicht an, dagegen werden diese bei dem von POZZI-ESCOT empfohlenen Verf. mit schwefliger S. sofort angegriffen und bedecken sich mit einer schwarzen Schicht von in Wein unl. Sulfid. Das Verf. mit Cu ist noch der Vervollkommnung fähig, praktisch, sehr rasch wirksam und dabei unschädlich. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 1083—84. Mai 1909. Inst. JACQUEMIN.) BLOCH.

B. Lach, *Ein neues Bleichverfahren für Fettsäuren und Glycerin.* Bei der Autoklavenspaltung fallen die Fettsäuren durch oxydierende Wrkg. des O des Spaltungsmittels oder auch des sich spaltenden W. leicht zu dunkel aus. Die Badische Anilin- und Sodafabrik empfiehlt daher den Zusatz eines Reduktionsmittels, *Decrolin*, das sich bereits als Bleichmittel bewährt hat. Decrolin ist eine beständige Sulfoxylsäure, unl. in W., die erst in der Hitze ihre stark reduzierenden Eigenschaften zeigt. Bei der Autoklavenspaltung setzt man das Decrolin gleichzeitig mit den Spaltmitteln (Zink, Zinkoxyd, Magnesiumoxyd) den Fetten oder Ölen zu, wobei man es zuvor mit etwas W. anrührt und die erhaltene Suspension gut mit dem Fette vermischt (auf 1000 kg Fett verwendet man, je nach der Farbe, 1—2 kg Decrolin). Ebenso verfährt man bei dem fermentativen Fettspaltungsverf., während man bei dem TWITCHELLschen Verf. erst den Kochprozeß unter Zusatz des Reaktives für sich durchführt und dann zweckmäßig etwa $^3/_4$ Stdn. vor der Neutralisation (mit $BaCO_3$ oder dergl.) etwa 0,2% Decrolin vom angewandten Fettmaterial zufügt, wobei das Decrolin vorher ebenfalls mit W. angerührt wird. Außer bei der Fettspaltung kann Decrolin auch bei Glycerin selbst oder Glycerin enthaltenden Unterlaugen zur Entfärbung angewandt werden. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1498—99. 8/12. 1909.) ROTH-Cöthen.

Ernst Luksch, *Vereinfachte Carbonatverseifung.* Das zum Patent angemeldete Verf. des Vfs. besteht aus drei Teilen: a) Spaltung mit den bekannten Spaltmitteln, besonders mit Ätznatron, im Autoklaven unter Druck und Verseifung der Autoklavenmasse ohne vorangegangene Zers. der Metallseifen. b) Spaltung von Neutralfetten und -ölen, welche mindestens 10% freie Fettsäuren enthalten, mit Soda im Autoklaven unter Druck; Spaltung und Bleichung durch Zusatz von Superoxyden vor der Spaltung. c) Trockene Neutralisation der nach a) und b) dargestellten Gemische von Fettsäure, Seife und Neutralfett mit calcinierter Soda. Dieses Verf., das allerdings noch der Ausarbeitung und näheren Prüfung bedarf, bietet folgende Vorteile: Ersparnis an Alkali, da mit demselben Mittel gespalten wird, das selbst brauchbare Seife liefert; die Seife wird nicht aus der Fettsäure entfernt, wodurch das Zersetzen vermieden wird. Ferner bleibt die Seife in der Fettsäure gel. und trennt sich leicht von dem Glycerinwasser. Die gleichzeitige Bleichung u. Spaltung mit Superoxyden ist bei schwach gefärbten Ölen, bei Tran und Palmöl zu empfehlen, wenn auch vielfach die Anwendung der Superoxyde sich zu teuer stellen dürfte. Der Vorteil liegt in der bedeutend energischeren Wrkg. der Superoxyde unter Druck als im offenen Kessel. Es bilden sich intermediär Superoxyde der Fettsäuren, die infolge ihrer Fettlöslichkeit eine bessere Ausnutzung des aktiven Sauerstoffs gestatten. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1436—37. 1/12. 1909. Frankfurt a/M.) ROTH-Cöthen.

H. Mann, *Die Verwendung künstlicher Riechstoffe zur Parfümierung von Cocosseifen.* Vf. führt die sich für die Parfümierung von Cocosseifen besonders eignenden, sowie auch die ungeeigneten Riechstoffe im einzelnen auf. Einzelheiten vgl. Original. (Seifensieder-Ztg. **36**. 1439—40. 1/12. u. 1501. 8/12. 1909.) ROTH-Cöthen.

Ewald Pyhälä, *Die nadelförmigen Paraffinkrystalle und ihre Bedeutung für das schottische Schwitzverfahren.* Der Vf. bespricht ausführlich das trockene Schwitzverf. zur Reinigung von Paraffin. Hierbei muß das Paraffin in Nadeln krystallisieren, Krystallblättchen sind schädlich. Das aufgebrachte geschmolzene Rohparaffin überzieht sich beim Erstarren an der Oberfläche mit einer dünnen Haut, während sich an der Unterseite eine Krystallkruste bildet. Von beiden Seiten schießen dann 15—20 mm lange u. 0,5—1 mm dicke, blendend weiße, nadelförmige Hartparaffinkrystalle an, welche die ganze M. durchdringen, während die Zwischenräume mit erstarrten Ölen und Weichparaffinen erfüllt sind. Beim darauffolgenden Erwärmen schmelzen zunächst die erstarrten Öle, fließen zwischen den nadelförmigen Hartparaffinkrystallen durch die poröse untere Krystallkruste und das Drahtnetz ab. Dann schmelzen die weiteren Paraffine, dann fließen die Krystalle zusammen, was abpressend wirkt auf die öligen Beimengungen, die schneller abtropfen. Zurück bleibt ein durchaus homogenes Paraffin von fast einheitlichem F., welches beim Schmelzen und weiterer Reinigung ein vollkommen weißes, transparentes, fertiges Prod. ergibt, das ohne jede ölige Beimengung, ohne Geruch und Geschmack ist, Vorzüge, die durch keine andere Raffinationsmethode erreicht werden. Die ablaufenden Paraffinmassen neigen zur nadelförmigen Krystallbildung und geben beim wiederholten Schwitzen nochmals Hartparaffin.

Eine in Blättchen (Schuppen) krystallisierende Paraffinmasse erstarrt dagegen bei schnellem Abkühlen durchaus homogen, ohne Krystallbildung. Erwärmt man dann, so kann man die Schwitztemperatur bis nahe an den F. der M. steigern, ohne daß sich überhaupt ablaufende Fraktionen zeigen. Die M. wird vielmehr weich und schmierig. Lassen sich beim Kneten zwischen den Fingern die öligen Bestandteile herauspressen, so daß ein kompaktes, härtereres, reines Prod. zurückbleibt, so krystallisiert das Paraffin in Nadeln und ist schmelzbar, und eine solche M. fühlt sich sandig an. Dagegen bleibt eine nicht in Nadeln krystallisierende M. trocken, d. h. Öle und Paraffine trennen sich nicht und bilden ein gleichmäßiges, fettartiges Prod. — Die Krystallform des Paraffins läßt sich demnach beliebig beeinflussen. (Petroleum **4**. 1392—94. 15/9. [Mai*] 1909. Baku-London.) BLOCH.

Jean Meunier, *Über die Bedingungen, welche notwendig sind, um das Platin im Inneren des Bunsenbrenners glühend zu erhalten.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 292; C. **1909**. I. 1052.) Bringt man einen glühenden Platindraht in das Innere eines entzündeten Bunsenbrenners, so behält er seinen Glanz, wie tief man ihn auch in die Flamme hineinführt. Reinigt man den Platindraht aber zuvor durch verd. HCl und erhitzt ihn dann von neuem, so verliert er die erwähnte Eigenschaft, und das Leuchten verschwindet in dem Maße, wie der Draht in den Schornstein des Brenners eingeführt wird. Zieht man den gereinigten Platindraht aber vor dem Erhitzen durch die Finger, so bleibt er im Inneren des Brenners wieder leuchtend. Wäscht man die Finger vorher mit angesäuertem, destilliertem W., so können dieselben dem gereinigten Platindraht seine Leuchtkraft nicht wiedergeben, wohl aber, wenn sie mit gewöhnlichem W. und Seife gewaschen wurden. — Weitere Verss. haben ergeben, daß die eingangs erwähnte Erscheinung von einer Ablagerung einer salzartigen Substanz auf der Oberfläche des Platindrahtes herrührt, und daß die Zeitdauer des Leuchtens von einer gewissen Grenze ab von dem Gewicht dieser Ablagerung abhängig ist. Ein Platindraht, dessen glühende Oberfläche 15 qmm betrug, und der zuvor mit gewöhnlichem W. mit 1,070 g Trockenrückstand pro l benetzt worden war, behielt seine Leuchtkraft 15 Min., wenn er mit einem Gemisch aus gleichen Teilen dieses W. und destilliertem W. benetzt worden war, nur 6 Min. und 30 Sekunden etc. Der Trockenrückstand des W. bestand in der Hauptsache aus $CaSO_4$. Nicht das Pt ruft dem-

nach das Erglühen und die Verbrennung unter den obigen Bedingungen hervor, sondern die auf demselben abgelagerte Substanz. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 924—26. [22/11.*] 1909.) DÜSTERBEHN.

H. Dautriche, *Verhalten der Sicherheitsexplosivkörper aus Ammoniumnitrat in Gegenwart von Kohle, Papier und Paraffin.* (Vgl. Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **4**. 204; C. **1909**. II. 1181.) Die aus Ammoniumnitrat hergestellten Sicherheitsexplosivstoffe mit niedriger Detonationstemp. entwickeln bei ihrer Detonation freien O. Es fragt sich nun, ob derartige Explosivstoffe, wenn sie in Kohlenlagern benutzt werden, wo sie von Kohlenstaub umgeben sein können, durch den sich entwickelnden O diesen Kohlenstoff verbrennen und dadurch die Temp. und die Explosivkraft erhöhen. Zu den Verss. diente ein Sprengstoff aus 93% Ammoniumnitrat u. 7% Trinitrotoluol. Die 200 g Sprengstoff enthaltenden Patronen waren in dem einen Fall von 40 g Holzkohlenpulver umgeben, im anderen Falle bestand die Patronenhülse aus 5 g Papier und 5 g Paraffin. Die Versuchsergebnisse zeigten, daß unter diesen Bedingungen der die Patrone umgebende Kohlenstoff bei der Explosion verbrannt wird, und daß der O völlig in CO übergeht. Dagegen ist die Verbrennung des Papiers und Paraffins vom Durchmesser der Patrone abhängig; bei den 30 mm weiten Patronen ist die Verbrennung eine nur geringe, bei den 40 mm weiten dagegen eine beträchtliche. Bei den letzteren scheint der Endzustand hauptsächlich vom Gewicht der Hülse abhängig zu sein, so daß entweder freier O übrig bleiben kann, oder ausschließlich CO gebildet wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 926—28. [22/11.* 1909].) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 216746 vom 23/9. 1908. [30/11. 1909].

Ottokar Serpek, Niedermorschweiler bei Dornach i. E., *Verfahren zur Herstellung von Aluminiumnitrid.* Es wird mit Kohle übersättigtes Eisen, somit *Eisencarbid*, durch einen *Generatorgasstrom*, der in geeigneten, wie ein Umlaufejektor wirkenden Anordnungen zur Geltung kommt, in Zirkulation erhalten. Die Temp. wird dabei so hoch gehalten, daß das Eisencarbid recht dünnflüssig ist. Bringt man dann auf dieses heiße Eisencarbid ein Gemisch von *Tonerde* und Kohle, so tritt sehr rasch die B. von fast reinem *Aluminiumnitrid* ein, welches, bei ununterbrochener Zugabe des Tonerdekohlegemisches an dem einen Ende des Umlaufkanals, am anderen Ende ununterbrochen abgeschlackt werden kann.

Kl. 12i. Nr. 216768 vom 10/11. 1908. [30/11. 1909].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch Einwirkenlassen von Alkalilauge auf Silicium.* Man kann bei dem Mengenverhältnis $^3/_4$ Mol. NaOH zu 1 Mol. *Silicium* eine stürmische Wasserstoffentw. und fast theoretische Ausbeute an *Wasserstoff* erzielen, wenn man diese Rk. bei gleichzeitiger Ggw. von Ätzkalk vor sich gehen läßt. Es wird dabei das primär gebildete Natriumsilicat unter B. von Calciumsilicat kaustifiziert. Es tritt Deckschichtbildung durch Calciumsilicat dabei ebensowenig störend auf wie die zu befürchtende Ausfällung des NaOH in Form von Kalk-Natronsilicat. Man kann das Calciumhydroxyd ganz oder zum Teil durch CaO oder auch durch calciumhaltige Verbb. ersetzen, welche in der Fl. Ätzkalk unter gleichzeitiger Entbindung von Wasserstoff erzeugen, wie z. B. Calciumwasserstoff oder Calciumsilicium.

Kl. 12i. Nr. 216824 vom 20/11. 1907. [3/12. 1909].

Leopold Sarason, Berlin, *Verfahren zur Herstellung haltbarer Aufschwemmungen, bezw. kolloidaler Lösungen von Schwefel.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Lsgg. von *Thiosulfaten* in *Glycerin*, event. unter Beigabe von Verdickungsmitteln, wie Gelatine, mit SS. versetzt werden. Für viele Zwecke, z. B. zur Herst. von Schwefelbädern, ist die gleichzeitige Anwesenheit der bei der Rk. mitentstehenden Salze, bezw. der schwefligen S., die man natürlich auch neutralisieren kann, unerheblich und eine Beseitigung, z. B. durch Dialyse, überflüssig.

Kl. 12i. Nr. 216825 vom 12/9. 1908. [3/12. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216824 vom 20/11. 1907; vorstehend.)

Leopold Sarason, Berlin, *Verfahren zur Herstellung haltbarer Aufschwemmungen, bezw. kolloidaler Lösungen von Schwefel und Selen.* Die weitere Ausgestaltung des Verf. des Hauptpatents hat ergeben, daß man das Verf. ganz allgemein für die Herst. von kolloidalem *Schwefel* auf nassem Wege unter Verwendung von *Glycerin* verwenden kann, sowie daß man in völlig analoger Weise haltbare Aufschwemmungen, bezw. kolloidale Lsgg. von Selen erzielt. Man läßt beispielsweise auf eine gesättigte Schwefelwasserstofflsg. in Glycerin schweflige S. oder auf eine gesättigte Selenwasserstofflsg. selenige S. einwirken und gelangt zu kolloidalen Lsgg. der betreffenden Körper, die den Vorzug haben, frei von Beimischungen zu sein.

Kl. 12n. Nr. 216798 vom 11/6. 1907. [3/12. 1909].

Bernard Diamand, Idaweiche, O.-S., *Verfahren zum Neutralisieren wässeriger Metallsalzlösungen.* Die Neutralisation gelingt ohne Ausscheidung von Ndd., wenn dem Neutralisiermittel Abfallauge der *Sulfitcellulose*fabrikation in entsprechender Menge zugesetzt wird. Die Abfallauge der Sulfitzellstoffabrikation wird mit W. verd. und unter Umrühren und Erwärmen mit Soda bis zur stark alkal. Rk. versetzt: von dem entstehenden Nd. wird abfiltriert. Um nun z. B. eine Imprägnierlsg., die zum Konservieren von *Holz* dienen soll, herzustellen, werden in der erhaltenen alkal. Fl. *Eisenvitriol*, *Aluminiumsulfat* u. *Fluornatrium* im Verhältnis von 6 : 1 : 1 gelöst. Um an Soda zu sparen, kann man auch zunächst gelöschten Kalk u. dann erst Soda zugeben. Es ist möglich, die Lsg. bis zur Trockne abzudampfen und das so in fester Form gewonnene Gemisch von neuem zu lösen, ohne daß Ndd. entstehen.

Kl. 12o. Nr. 216715 vom 9/4. 1905. [30/11. 1909].

Badische Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von in der Seitenkette halogensubstituiertem 2-Methylanthrachinon oder dessen kernsubstituierten Derivaten.* Es wurde gefunden, daß durch Behandeln von *2-Methylanthrachinon* und dessen Derivaten mit Halogenen neue Halogenderivate entstehen, die im Gegensatz zu den bisher bekannten Halogenderivaten der Anthrachinonreihe das Halogen in der Seitenkette enthalten. Je nach der Menge des angewandten Halogens findet eine mehr oder weniger weitgehende Substitution statt. Die Verbindungen bilden wichtige Ausgangsmaterialien einerseits zur Darstellung neuer Farbstoffe, andererseits zur Darst. der noch nicht bekannten Aldehyde der Anthrachinonreihe etc. — *2-Brommethylanthrachinon*, aus 2-Methylanthrachinon und Brom unter Druck bei 170°, krystallisiert aus Eg.; F. 200—202°. — *2-Chlormethylanthrachinon* ist in A. sll. — *2-Dichlormethylanthrachinon* krystallisiert aus Eg.; F. 200°; in A. wl. — *1-Chlor-2-methylanthrachinon* gibt mit Brom bei 160—170° ein in der Seitenkette bromiertes Prod. — Das *ω*-Bromderivat von *4-Brom-1-oxy-2-methylanthrachinon* krystallisiert aus Eg. in goldglänzenden, verfilzten Nädelchen.

Kl. 12o. Nr. 216716 vom 21/3. 1907. [30/11. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 209268 vom 4/11. 1906; früheres Zus.-Pat. 210502; C. **1909**. II. 78.)

Georges Imbert und **Konsortium für Elektrochemische Industrie**, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Erzeugung von Monohalogenessigsäuren.* Es wurde gefunden, daß bei Einw. eines Wasserüberschusses auf *Monohalogenessigester* die Hydrolyse zunächst in der Alkoxylgruppe angreift, weil die Verseifungsgeschwindigkeit für die letztere sehr viel größer ist als für das Halogenatom. Die Rk. verläuft demnach in zwei wohl unterscheidbaren Phasen. Zuerst entsteht durch Verseifung der Estergruppe *Monohalogenessigsäure*, die erst nach viel längerer Zeit u. energischerer Einw. in *Oxyessigsäure* übergeht. Es gelingt also, vom *Dihalogenvinyläther* oder Monohalogenessigester ausgehend, mit einem Wasserüberschuß Monohalogenessigsäure in guter Ausbeute und befriedigender Reinheit zu gewinnen, indem man die Einw. unterbricht, sobald das vorher zweiphasige Reaktionsgemisch eben homogen geworden ist. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Chloressigsäure* aus *Dichlorvinyläthyläther* und von *Bromessigsäure* aus *Dibromvinyläthyläther.*

Kl. 12o. Nr. 216917 vom 17/9. 1908. [4/12. 1909].

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Glycerinmono- und -dilactat.* Man erhitzt *Glycerin* mit *Milchsäure*; je nach den Mengenverhältnissen entsteht *Glycerinmono-* oder *-dilactat.* Letzteres wird auch aus *Dichlorhydrin* und milchsauren Salzen erhalten. Die Glycerinlactate sind fl.; sie können fast ohne Zers. auf ziemlich hohe Tempp. erhitzt werden, lassen sich aber nur in sehr hohem Vakuum einigermaßen unzers. destillieren. Sie sind mit W. u. alkoh. Fll. mischbar; Äther lösen sie nur sehr schwer, Schwefelkohlenstoff, Lg. u. ähnliche Lösungsmittel dagegen nicht. Schon durch reines W. zerfallen sie in der Kälte langsam, rascher in der Wärme, in ihre Komponenten; ebenso durch sehr schwach saure oder alkal. Lsgg. Die neuen Verbb. sollen besonders in der Therapie an Stelle der Milchsäure selbst verwendet werden, vor welcher sie den Vorteil der Reizlosigkeit und einer länger dauernden gleichmäßigen Wrkg. voraushaben.

Kl. 21f. Nr. 216785 vom 3/6. 1906. [2/19. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 194348 vom 25/7. 1905; C. **1908**. I. 1007.)

Hans Kužel, Baden b. Wien, und **Julius Pintsch**, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Erzeugung von Glühkörpern für elektrische Glühlampen.* Die als Bindemittel zu verwendenden Kolloide, beispielsweise jene von Platin, Osmium Uran etc., zeigen ein der kolloidalen Goldlsg. ähnliches Verhalten, d. h. sie lassen sich nur in äußerst niedriger Konzentration darstellen und werden sehr leicht irreversibel koaguliert. Diesem Mangel wird dadurch begegnet, daß man den als Bindemittel zu verwendenden Kolloiden der Metalle, Metalloide und der Oxyde oder Hydroxyde der ersteren organische, sogenannte Schutzkolloide zusetzt, beispielsweise Gelatine, Tragant, Gummi arabicum, Lysalbinsäure u. dgl.

Kl. 21f. Nr. 216800 vom 6/10. 1908. [3/12. 1909.]

Gebrüder Siemens & Co., Lichtenberg b. Berlin, *Bogenlichtelektrode mit Leuchtzusätzen von Molybdaten und Wolframaten.* Als wesentlicher Bestandteil der Leuchtzusätze dienen die *Molybdate* oder *Wolframate* der *seltenen Erden.* Die Molybdate oder Wolframate der seltenen Erden können auch ersetzt werden durch solche Zusätze, die beim Brennen der Elektroden in der Nähe des Lichtbogens oder im Lichtbogen selbst solche Molybdate oder Wolframate der seltenen Erden bilden. Es kommen vor allen Dingen in Betracht Cer-, Lanthan- oder Didymmolybdat oder

die entsprechenden Wolframate oder Gemische dieser Molybdate oder Wolframate oder die Oxyde der seltenen Erdmetalle in Mischung mit Wolframsäure oder wolframsauren Salzen der Alkalien und Erdalkalien oder anderen wolframsauren Salzen, die mit den seltenen Erden Wolframate oder Molybdate der seltenen Erden bilden. Diese Leuchtzusätze zeichnen sich durch hohe Lichtausbeute u. angenehme, dem Sonnenlichte ähnliche Lichtfarbe aus. Es hat sich gezeigt, daß die Lichtausbeute noch erhöht werden kann, wenn außerdem eine Eisenverb. zugesetzt wird, beispielsweise Eisenwolframat. Sehr vorteilhaft ist auch die in Verbindung mit anderen Leuchtzusätzen bereits bekannte Beimengung von Fluoriden, insbesondere die Beimengung von Fluoriden der seltenen Erden oder der Erdalkalien.

Kl. 21f. Nr. 216903 vom 16/6. 1905. [6/12. 1909].

Johann Lux, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Glühfäden aus Wolfram- oder aus Molybdänmetall für elektrische Glühlampen.* Man stößt eine Sauerstoffverb. der Metalle, und zwar für *Wolfram* das *Wolframdioxyd*, und bezw. für *Molybdän* das *Molybdänsesquioxyd* mit organischen Bindemitteln, wie ammoniakalischer Caseinlsg., Hausenblaselsg. oder Lävulose, Gummi etc., zu einer plastischen, knetbaren M. an und preßt daraus Fäden. Die gepreßten Fäden werden getrocknet u. unter Luftabschluß einer trockenen Dest. unterworfen, wobei der Kohlenstoffgehalt des zugesetzten Bindemittels in Kohlenoxyd oder Kohlensäure umgewandelt u. die verwendete Sauerstoffverb. des betreffenden Metalles reduziert wird, so daß der bereits nach dem Carbonisieren erhaltene Faden zum größten Teile ein reiner Metallfaden ist. Die so erhaltenen Fäden werden sodann zwecks vollständiger Reduktion des eventuell in ihnen noch vorhandenen Oxyds und zum Zwecke der Sinterung unter Luftabschluß durch hindurchgeschickten elektrischen Strom geglüht.

Kl. 22a. Nr. 216685 vom 1/7. 1908. [30/11. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Disazofarbstoffen.* Wenn man *m-* oder *p-Diaminodiphenylharnstoff* mit 1 Mol. *m-Phenylen-* oder *Toluylendiaminsulfosäure* und 1 Mol. der unsulfierten m-Diamine kombiniert, erhält man direkt färbende Farbstoffe, die eine vorzügliche Affinität zur Baumwolle besitzen und sich zur Herst. voller brauner Töne durch Nachbehandlung mit diazotiertem p-Nitranilin auf der Faser eignen. Die so erhaltenen Färbungen zeichnen sich durch ihre Fülle, ihren schönen Gelbstich und bei guter Waschechtheit durch vorzügliche Ätzbarkeit aus. An Stelle des m-Diamins einerseits kann man mit demselben Erfolg m-Aminophenol, Aminokresol oder Resorcin verwenden. An Stelle der Sulfosäuren der m-Diamine andererseits lassen sich auch die Sulfosäuren des m-Aminophenols oder seiner Homologen u. Analogen verwenden.

Kl. 22a. Nr. 216801 vom 20/2. 1908. [3/12. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Beizenfarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß die bisher noch nicht beschriebenen Farbstoffe aus den Diazoverbb. von solchen o-Aminophenol-, bezw. o-Aminokresolderivaten, welche Nitrogruppen oder Halogen, oder beides, aber keine Sulfo- oder Carboxylgruppen enthalten, einerseits und 2,3-Dioxynaphthalin und β,β-Aminonaphtholen oder deren Alkyl- oder Arylderivaten andererseits die Fähigkeit besitzen, sich in einem Bade gleichzeitig ausfärben u. chromieren zu lassen u. dabei Nuancen von hervorragender Echtheit zu liefern. Die Patentschrift enthält ausführliche Beispiele für die Kombination der Diazoverb. von *4-Nitro-2-aminophenol* mit *2,3-Dioxynaphthalin*, sowie der Diazoverb. von *5-Nitro-3-amino-2-kresol* mit *2,7-Aminonaphthol.*

Kl. 22a. Nr. 216812 vom 12/12. 1908. [2/12. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 215264 vom 13/10. 1908; C. **1909**. II. 1604.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von beizenfärbenden Monoazofarbstoffen.* Bei der Kombination mit der Diazoverb. von o-Chlor-p-nitranilin wird die Salicylsäure durch o-Kresotin- oder p-Kresotinsäure ersetzt.

Kl. 22b. Nr. 216668 vom 8/11. 1908. [29/11. 1909].
Zus.-Pat. zu Nr. 162824 vom 30/10. 1903; vgl. C. **1905**. II. 1206.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von bordeauxfarbenen bis violetten Küpenfarbstoffen der Anthracenreihe.* Kondensiert man nach dem Verf. des Hauptpatents *p-Aminoalkoxyanthrachinone* mit *Halogenanthrachinonen* oder *p-Halogenalkoxyanthrachinone* mit *Aminoanthrachinonen*, so gelangt man zu neuen Farbstoffen, die Baumwolle in schönen, echten, bordeauxfarbenen bis violetten Nuancen anfärben, wie sie in gleicher Nuance und Echtheit bisher mit anderen Farbstoffen dieser Gruppe nicht erzielt wurden. So färben die aus p-substituierten Alkoxyanthrachinonen erhaltenen Dianthrachinonyle z. B. wesentlich blaustichiger als die in der französischen Patentschrift 390677 beschriebenen, aus heteronuclearen Derivaten der Alkoxyanthrachinone erhältlichen Prodd.

Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der Prodd. aus *1,4-Aminomethoxyanthrachinon + 2-Chloranthrachinon*, bezw. *1,4-Methoxybromanthrachinon + 2-Aminoanthrachinon*, ferner aus 2 Mol. *1,4-Aminomethoxyanthrachinon* + 1 Mol. *2,6-Dichloranthrachinon*, sowie aus 2 Mol. *1,4-Aminomethoxyanthrachinon* + 1 Mol. *2,7-Dichloranthrachinon*, aus *1,4-Aminomethoxyanthrachinon + 1,6-Methoxychloranthrachinon*, aus *1,4-Aminomethoxyanthrachinon + 1,6-Methylaminochloranthrachinon*, aus *1,8-Dimethoxy-4-aminoanthrachinon + 2-Chloranthrachinon*, sowie aus *1,8-Dimethoxy-4,5-diaminoanthrachinon* + 2 Mol. *2-Chloranthrachinon*.

Kl. 22b. Nr. 216773 vom 8/12. 1908. [2/12. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 195139 vom 5/3. 1907; C. **1908**. I. 1229.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Anthracenfarbstoffen.* Wenn man die Einw. von Alkylaminen auf 1,4-Dihalogenanthrachinonsulfosäuren, z. B. *1,4-Dichloranthrachinon-β-sulfosäure*, bei Gegenwart von Kupfer vornimmt, so erhält man blaue Farbstoffe von klarer Nuance.

Kl. 22b. Nr. 216891 vom 13/12. 1908. [4/12. 1909].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung eines blauen Farbstoffs der Anthracenreihe.* Während bei der Behandlung von *Indanthrenblau* mit rauchender Schwefelsäure gemäß Patentschrift 129847 (C. **1902**. I. 839) eine wasserlösliche Sulfosäure entsteht, welche die tierische Faser in echten blaugrünen Tönen anfärbt, wurde gefunden, daß eine hiervon wesentlich verschiedene *Indanthrensulfosäure* entsteht, welche besonders gleichmäßige, kräftige, und leuchtend blaue Färbungen liefert, wenn man die Sulfierung des Indanthrenblaus mit milde sulfierenden Mitteln, wie Schwefelsäuremonohydrat oder gewöhnlicher konz. Schwefelsäure von 66° Bé., zweckmäßig in Ggw. von Borsäure vornimmt. Die so erhaltene Sulfosäure ist in W. wl. und stellt, wie sich gezeigt hat, eine Monosulfosäure dar, während das in der Patentschrift 129847 beschriebene, ll. Sulfierungsprod. zum größten Teil aus *Indanthrendisulfosäure* besteht. Die Monosulfosäure bildet ein dunkelblaues, in W. mit rötlichblauer Farbe wl. Pulver; in Schwefelsäure von 66° Bé. löst es sich klar olivefarben, in 23%ig. Oleum

schmutzig olivebraun. Mit alkal. Hydrosulfitlsg. liefert es eine prachtvoll kornblumenblaue Küpe.

Kl. 22 f. Nr. 216698 vom 25/9. 1906. [30/11. 1909].

Karl Merz, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von ölunlöslichen Azokörperfarben.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man diazotierte *Anthranilsäure* oder beliebige Kernsubstitutionsprodd. derselben — mit Ausnahme von Sulfoanthranilsäuren — mit *2,3-Oxynaphthoesäure* kombiniert, und zwar in der Weise, daß man die Farbstoffsäure in Ggw. oder Abwesenheit eines Substrats entweder gleichzeitig in der für den jeweiligen Verwendungszweck bestgeeigneten Form als Metallsalze niederschlägt, oder daß man zunächst die Alkalisalze der Farbstoffsäure bildet und diese mit Metallsalzen umsetzt.

Kl. 22 h. Nr. 216721 vom 28/3. 1908. [1/12. 1909].

Chemische Fabrik Reisholz, G. m. b. H., Reisholz b. Düsseldorf, *Verfahren zur Herstellung dunkler und stark aromatischer Gummiharzlösungen und Balsame.* Wenn man *Gummiharze*, welche Zimt- oder Benzoesäure enthalten, und zähflüssige Balsame, wie z. B. *Tolubalsam*, über 180° erhitzt, so entwickeln sich, besonders bei 240—270°, stark reizende, erstickende Dämpfe. Der entwickelte starke Geruch der M. hält so lange an, wie sie noch heiß ist. Die erkaltete M. jedoch ist, wenn die Temp. des Erhitzens 240—270° betragen hat, geruchlos, wenn die Temp. 180 bis 240° gewesen ist, nahezu geruchlos. Sobald man jedoch die M. schmilzt und mit so viel des beim Erhitzen des Gummiharzes gewonnenen Destillates oder auch mit so viel Benzoesäure- oder Zimtsäurebenzyl oder Cinnamylester versetzt, daß die Lsg. nach dem Erkalten fl. (zäh- oder dünnflüssig) bleibt, so entwickelt der so gewonnene Balsam einen äußerst kräftigen, dem des *Perubalsams* gleichen aromatischen Geruch. Die nicht erhitzten Gummiharze entwickeln mit aromatischen Estern kein stärkeres Aroma.

Kl. 22 h. Nr. 216792 vom 26/8. 1908. [3/12. 1909].

Ferdinand Ephraim, Torreon, Mexiko, *Verfahren zur Nutzbarmachung der Ocotillapflanze.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Ocotillapflanze oder Teile derselben mit trockener Wärme behandelt, bis die Feuchtigkeit aus den Pflanzenteilen ausgetrieben ist, wodurch sich aus dem *Ocotillawachs* ein schellackartiger Gummi ausscheidet, der in an sich bekannter Weise durch Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln aus den gegebenenfalls zerkleinerten Pflanzenteilen extrahiert und durch Eindampfen in trockener Form gewonnen wird.

Kl. 23 e. Nr. 216828 vom 20/5. 1908. [4/12. 1909].

Walther Schrauth und **Walter Schoeller**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung desinfizierender Seifen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man dem Seifenkörper alkal. reagierende Alkalisalze komplexer *Quecksilbercarbonsäuren* der aliphatischen und aromatischen Reihe beimischt. Gegenüber der bekannten analogen Anwendung der neutralen quecksilbersubstituierten phenoldisulfosauren Salze wird eine höhere Desinfektionswirkung erzielt.

Kl. 29 b. Nr. 216669 vom 18/1. 1908. [30/11. 1909].

Giuseppe Guadagni, Fivizzano, Italien, *Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Kupferoxydammoniakcelluloselösungen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß zum Zweck leichterer Umsetzung bei niedriger Temp. die feuchte *Cellulose* über der SCHWEIZERschen Lsg. gelagert und Luft durch letztere geblasen

wird, die dann, mit Ammoniak beladen, durch die feuchte Cellulose hindurchgeführt wird, worauf letztere in die Lsg. eingebracht wird.

Kl. 40 a. Nr. 216653 vom 29/8. 1906. [30/11. 1909].

Hermann Mühlinghaus, Wiesbaden, *Verfahren zur Gewinnung von Zinnoxyd.* Das Verf. zur Gewinnung von *Zinnoxyd* aus zinnhaltigen Materialien aller Art, vorzugsweise aus mindergehaltigen Zinnerzen oder Zinnschlacken ist dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsprod. in fein zerkleinertem Zustande, innig mit einem Reduktionsmittel gemischt, gegebenenfalls auch brikettiert, hierauf erhitzt u. das entstehende reduzierte Zinn unmittelbar einem oxydierend wirkenden Luftstrom ausgesetzt wird, der das fein verteilte *Zinn* in Form von Zinnoxyd fortführt, bevor es zusammenschmilzt.

Kl. 40 a. Nr. 216706 vom 17/11. 1907. [30/11. 1909].

Siemens & Halske Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von oxydfreiem Tantalmetall durch Reduktion der Tantalsäure mittels Kohlenstoffs.* Es hat sich gezeigt, daß ein sehr reines Metall durch Reduktion der Sauerstoffverbb. des Tantals mittels Kohle erzielt werden kann, wenn man bei der Reduktion vollständig den Luftzutritt ausschließt. Dies kann geschehen durch Vornahme der Reduktion in einem Wasserstoffstrom. Es ist dabei darauf zu achten, daß die Kohle nicht im Überschuß vorhanden sein darf. Auch muß möglichst Kohlensäurebildung verhindert werden. Man wird also die Kohlenstoffmenge so wählen, daß nur Kohlenoxyd entsteht, beispielsweise nach der Gleichung:

$$Ta_2O_5 + C_5 = 2Ta + 5CO.$$

Die Reduktion erfolgt bei verhältnismäßig hoher Temp. (Weißglut). Der von dem *Tantal* aufgenommene Wasserstoff kann durch nachfolgendes Schmelzen der Metallmasse in dem bekannten elektrischen Vakuumofen wieder vollständig ausgetrieben werden.

Kl. 42 i. Nr. 216830 vom 13/10. 1907. [3/12. 1909].

Max Arndt, Aachen, *Verfahren zum Prüfen von Gas oder Luft durch Hindurchleiten des Gases oder der Luft durch eine dabei ihre Farbe verändernde Flüssigkeit.* Das Verf. besteht darin, daß das Hindurchleiten des Gases oder der Luft durch eine saugende Glockenpumpe bewirkt wird, die zugleich an einer Skala den Verschlechterungsgrad anzeigt, oder daß man statt dessen eine Fl. aus einer mit einer Reinheitsskala versehenen Flasche ausfließen läßt, die ihrerseits das Gas oder die Luft ansaugt.

Kl. 89 c Nr. 216634 vom 4/10. 1907. [29/11. 1909].

Jean Charles Grière, Grevenbroich, Rhld., *Diffusionsverfahren und Apparat zur Gewinnung von Zuckersaft.* Der Saft des mit frischen Schnitzeln beschickten und gemaischten Diffuseurs wird in bekannter Weise einem Umlauf zwecks Anwärmung unterworfen, wobei jedoch eine Gegendrucksaftsäule von gleichbleibender Druckhöhe geschaffen wird, während gleichzeitig das Abziehen des Saftes aus dem vorher dem Umlauf unterworfenen Diffuseur erfolgt und das Einmaischen des mit frischen Schnitzeln beschickten Diffuseurs durch einen dünneren Saft, der bei der Diffusionsarbeit aus dem zweiten vorhergehenden Diffuseur gewonnen ist, vorgenommen wird. Die Dauer des Maischens und die dabei eingehaltene Temp. werden ganz unabhängig von der Diffusionsarbeit und dem Umlauf geregelt. Es wird also ein konz., heißer Saft aus dem Betriebe entnommen, das Einmaischen mit einem dünneren Saft, dessen Temp. beliebig eingestellt werden kann, vor-

genommen u. bei dem Einmaischen wie auch bei dem Umlaufen des Saftes bereits eine starke Auslaugung der frischen Schnitzel erreicht, so daß die Diffusionszeit verkürzt wird, und daher die Batterie verkleinert werden kann. Hierbei tritt keine Mischung der verschieden konz. Säfte ein.

Kl. 89c. Nr. 216836 vom 26/2. 1908. [4/12. 1909].

Hermann Steckhan, Breslau, *Verfahren zum Anwärmen der Rübenschnitzel bei der Diffusion.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Saft des zuletzt eingemaischten Diffuseurs unabhängig von dem auf der Batterie ruhenden Wasserdruck außer durch diesen Diffuseur und den Vorwärmer noch durch einen oder mehrere der vorhergehenden Diffuseure umlaufen läßt und während dieses Vorganges aus einem anderen vorhergehenden Diffuseur, z. B. dem dritten, Saft abzieht.

Bibliographie.

Bahrdt, W., Stöchiometrische Aufgabensammlung. Leipzig 1909. (Sammlung Göschen.) kl. 8. 140 SS. geb. Mark 0,80.

Beihefte, Kolloidchemische (Ergänzungshefte zur „Kolloid-Zeitschrift"). Monographien zur reinen und angewandten Kolloidchemie. Herausgegeben von **W. Ostwald.** Band I. Heft 1 u. 2. Dresden 1909. 8. Jedes Heft Mark 1,20.

Berichte der Verbandes der Laboratoriumsvorstände der Deutschen Hochschulen. Leipzig 1909. gr. 8. 82 SS. Mark 2.

Biltz, H. and **W.**, Laboratory Methods of Inorganic Chemistry. London 1909. 8. cloth. Mark 12,80.

Escales, R., Die Explosivstoffe, mit besonderer Berücksichtigung der neueren Patente. (In etwa 7 Heften.) Heft 4: Ammonsalpetersprengstoffe. Leipzig 1909. gr. 8. VI und 293 SS. mit Figuren. Mark 8.

Heft 1 (Schwarzpulver und ähnliche Mischungen). 1904. 114 SS. mit Fig. (Mark 2.) Vergriffen. — Heft 2 u. 3 (Schießbaumwolle; Nitroglycerin u. Dynamit). 1905—1909. 316 und 342 SS. mit 1 Bildnis u. Fig. Mark 21.

Gebbing, J., Chemische Untersuchungen von Meeresboden-, Meerwasser- u. Luftproben der Deutschen Südpolarexpedition, 1901—1903. Berlin (D. Südpol.-Exp.) 1909. gr. 4. 160 SS. mit 17 Figuren. Mark 20.

Hansen, A., Repetitorium der Pharmakognosie. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1909. 8. XVI und 245 SS. Leinenband. Mark 3,50.

Jacoby, H., Über die Bildung von Kalkstickstoff. Dresden 1908. 8. 96 SS. Mark 2.

Jahrbuch für Photographie und Reproduktionstechnik für das Jahr 1909, herausgegeben von **J. M. Eder.** Jahrgang 23. Halle 1909. 8. 628 SS. mit 19 Tafeln (2 koloriert) und 201 Figuren. Mark 8.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig und H. Kopp, herausgegeben von **W. Kerp** und **J. Troeger.** Für 1902. Heft 10. Braunschweig 1909. gr. 8. SS. XLV—XCVIII und 2113—2360. Mark 16.

Jahrgang 1902, jetzt vollständig, 2457 SS. Mark 124.

— Derselbe. Für 1905—1908. Heft 1. Braunschweig 1909. gr. 8. SS. 1—240. Mark 12.

Jones, H. C., and **Anderson, J. A.**, The Absorption Spectra of Solutions. Washington 1909. 8. 116 pg. with 81 plates. Mark 18.

Kellas, A. M., Introduction to Practical Chemistry, for Medical, Dental and general Students. Oxford 1909. 8. 270 pg. cloth. Mark 3,70.

Kippling, P. S., and **Perkin, W. W.**, Inorganic Chemistry. Part I. London 1909. 8. 320 pg. cloth. Mark 3,70.

Kohlrausch, F., Lehrbuch der praktischen Physik. 11., stark vermehrte Auflage des Leitfadens der praktischen Physik. Leipzig 1910. 8. XXXII u. 730 SS. mit 400 Figuren. Leinenband. Mark 11.

Lockemann, G., Die Beziehungen der Chemie zur Biologie und Medizin. Heidelberg 1909. 8. Mark 0,80.

Nahrungsmittelbuch, Deutsches. Herausgegeben vom Bunde Deutscher Nahrungsmittelfabrikanten. 2. erweiterte Auflage. Heidelberg 1909. gr. 8. VII und 408 SS. Mark 1010.

Remsen, I., Einleitung in das Studium der Chemie. Deutsche Ausgabe von **E. Seubert**. 4. Auflage. Tübingen 1909. 8. XVI u. 437 SS. mit 2 Tafeln und 49 Figuren. Leinenband. Mark 6.

— Anorganische Chemie. Deutsche Ausgabe von **E. Seubert**. 4. Auflage. Tübingen 1909. gr. 8. XVI u. 513 SS. mit 2 Tafeln u. 21 Figuren. Mark 9,40.

Rüdorff, F., Grundriß der Chemie für den Unterricht an höheren Lehranstalten. Ausgabe A. 15. Auflage, von **H. Böttger**. Berlin 1909. gr. 8. XII. und 591 SS. mit 1 Spektraltafel und 293 Figuren. Mark 5,20.

Daraus einzeln: Teil I: Anorganische Chemie. XII und 511 SS. mit 1 Spektraltafel und 287 Fig. Mark 4,40.

Schmidt, W. A., Erkennung von Blutflecken und Unterscheidung von Menschen- u. Tierblut in der Gerichtspraxis, zugleich Schilderung der Haupteigenschaften des Blutes sowie der Blutsverwandtschaft unter den Tieren. Leipzig 1909. gr. 8. 31 SS. mit 1 Figur. Mark 0,80.

Schneider, W. v., Mineralische Düngemittel und Ernteerträge. Riga 1909. 8. Mark 1,80.

Schubert, M., Die Holzstoff- und Holzschliffabrikation. 2., vermehrte Auflage von T. Knösel. Berlin 1909. gr. 8. 215 SS. mit 107 Figuren. Mark 5.

Schürmayer, C. B., Harnuntersuchungen und ihre diagnostische Verwertung. 2., umgearbeitete und vermehrte Auflage. Wiesbaden 1910. 8 XX u. 349 SS. mit 7 Tafeln (1 koloriert) und 70 Figuren. Leinenband. Mark 7,20.

Stewart, A. W., Recent Advances in Physical and Inorganic Chemistry. London 1909. 8. 282 pg. cloth. Mark 7,80.

Stock, A., und **Stähler, A.**, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Berlin 1909. 8. 160 SS. mit 37 Figuren. Leinenband. Mark 4.

de Walque, F., Manuel de Manipulations chimiques ou de Chimie opératoire. 5. édition. Paris 1909. 8. 616 pg. av. 444 figures. Mark 9.

Wien, W., Über Elektronen. 2. Auflage. Leipzig 1909. 8. 39 SS. Mark 1,40.

Wiener, O., Über Farbenphotographie und verwandte naturwissenschaftliche Fragen. Leipzig 1909. 8. 88 SS. mit 3 farbigen Tafeln. Mark 2,40.

Zipser, J., Die textilen Rohmaterialien und ihre Verarbeitung zu Gespinsten. (Materiallehre u. Technologie der Spinnerei.) 4. Auflage (2 Teile). Teil I: Die textilen Rohmaterialien. Wien 1909. 8. VIII und 101 SS. mit 40 Figuren. Mark 1,50.

Zuntz, N., und **Loewy, A.**, Lehrbuch der Physiologie des Menschen. Unter Mitwirkung von Exner, Nagel, Verworn u. a. Leipzig 1909. gr. 8. XII u. 763 SS. mit 2 Tafeln und 306 teilweise farbigen Abbildungen. Mark 24.

Schluß der Redaktion: den 3. Januar 1910.