Chemisches Zentralblatt.

1910 Band 1.

Nr. 6.

9. Februar.

Apparate.

Kehler, Universalgestell. Die Firma BACH & RIEDEL und die Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, bringen ein im Original abgebildetes Universalgestell nach Kehler für den Laboratoriumstisch in den Handel. (Apoth.-Ztg. 24. 894. 27/11. 1909.)

- H. Rebenstorff, Ein Hilfsmittel für das Festmachen von Stopfen. Der Vf. beschreibt eine "Stopfenkettung". Die Vorrichtung besteht aus einem federnden Metallbügel, den man über den Flaschenhals dicht unter der Mündung schiebt. In der Mitte des Bügels ist das eine Ende einer Kette befestigt, dicht neben einem senkrecht abstehenden Blechansatz, der einen Einschnitt hat, in den die Kette festgeklemmt wird. An den freien Enden des Bügels befinden sich zwei hörnerähnliche Stücke aus festem Draht. Mit dieser Vorrichtung (zu beziehen von Gustav Müller, Ilmenau) kann der Stopfen festgemacht werden. (Chem.-Ztg. 34. 3. 4/1. Dresden.)
- W. Roerdanß, Das ärztliche Thermometer. Vf. erklärt die verschiedenen Konstruktionen von ärztlichen Thermometern und gibt Ratschläge zur Beurteilung u. zum Gebrauch derselben. (Pharmaz. Ztg. 54. 929—31. 24/11. 1909. Charlottenburg.)

 ALEFELD.
- H. Hausrath, Die Galvanometer. Zusammenfassende Darst. der Konstruktionsgrundsätze und Ausführungsformen moderner Galvanometer mit tabellarischer Zusammenstellung ihrer wichtigsten Konstanten. (Helios, Z. f. Elektrotechnik 1909. Nr. 15, 19 u. 29. 26 SS. Sep.)

 BUGGE.
- W. K. Lewis, Eine Modifikation von Ostwalds Bromidvoltameter. Um Polarisation und die Möglichkeit einer Zellenwrkg. zu vermeiden, hat Vf. im Ostwaldschen Bromidvoltameter die Pt-Kathode durch Silber ersetzt, sie durch eine poröse Zelle von der Anode getrennt u. sie dann mit einer KBr-Lsg. von genau derselben Stärke umgeben, wie sie sich an der Anode befindet. In den Kathodenraum aber gibt er genügend AgBr-Nd., um die Elektrode völlig zu bedecken. Der App. gab auch mit sehr schwachen Strömen sehr gute Resultate. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1145—46. Okt. 1909.)
- E. B. Auerbach, Eine Sicherheitsvorrichtung gegen Explosionen verdichteter Gase und ihre Anwendung zur Verhütung der Selbstentzündung von Kohlenlagern. Angesichts der immer wiederkehrenden Nachrichten über Explosionen von CO₂-Flaschen u. ähnlichen sollten mehr als bisher Ventilkonstruktionen, wie sie an jede Druckflasche angebracht werden können, Anwendung finden. Eingehend beschrieben wird DRP. Nr. 129118. Die Bedeutung solcher mit Sicherheitsventil versehener CO₂-Flaschen, wenn man sie in Kohlen einlagert, welche der Selbstentzündung

XIV. 1. 27

ausgesetzt sind, ergibt sich leicht. (Wehschr. f. Brauerei 26. 666-69. 18/12. [Nov.] 1909. Niederschöneweide.)

Allgemeine und physikalische Chemie.

- E. Mulder, Chemische Zusammensetzung der Materie. (Vgl. Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 418; C. 1908. II. 1910.) Damit die Materie für die verschiedenen Körper die gleiche Attraktionskonstante besitzt, müssen die verschiedenen Formen der Materie aus den gleichen Atomen höchster Ordnung bestehen, u. es muß die Energie der Masseneinheit der verschiedenen Körper die gleiche sein. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 456. 15/12. 1909. Utrecht.)
- F. W. Hinrichsen und E. Kindscher, Atomgewichtsforschung. Bericht über die Veröffentlichungen vom 1. Februar bis 10. November 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 355—59. 15/12. 1909.)

 BLOCH.
- Ph. A. Guye, Über die Bedeutung der physikalischen Chemie für die Bestimmung der Atomgewichte. Vf. stellt zusammenfassend die Rolle der physikalischen Chemie in der exakten Atomgewichtsbest. dar, besonders die genaue Berechnung der Mol.-Geww. der Gase aus ihren DD., so z. B. für N2, N2O, NO, NH3 (vgl. Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 27. 557; C. 1909. II. 951). Weiter bespricht Vf. die noch zu erledigenden Aufgaben: nach der höchsten, auf chemischem Wege erreichbaren Reinheit der Substanzen Anwendung physikalischer Methoden, nun die noch unbekannten Verunreinigungen zu eliminieren. Ferner Vermeidung des früher gemachten Fehlers, Rkk. als vollständig anzusehen, die bei einem Gleichgewicht Halt machen. Vf. zeigt an einigen Beispielen, daß für die Mehrzahl der Atomgewichtsbestst. es bis heute unmöglich ist, eine größere absol. Genauigkeit, als + 1/10 000 zu garantieren, und weist schließlich auf die Überlegenheit der direkten Best. des Verhältnisses H:O, N:O u. Cl:O über die indirekten chemischen Methoden hin. (Ztschr. f. physik. Ch. 69. Arrhenius-Festband 315-36. Genf. Physik. chem. Lab. d. Univ.) Löb.
- Ph. A. Guye und N. Zachariades, Über die Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum bei Atomgewichtsbestimmungen. Bei der Revision ihrer früheren Beobachtungen (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 593; C. 1909. II. 1830) haben Vff. den Fehler gefunden, welcher durch die rechnerische Beziehung mittels der DD. der Substanz, der Luft und der Gewichte auf den luftleeren Raum entsteht. Durch direkte Messungen ermittelten sie, daß die Abweichung des berechneten Wertes von dem wahren bei krystallisierten und geschmolzenen Salzen kleiner als bei gepulverten Substanzen ist. Die Werte einiger Messungsreihen sind augegeben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1122—23. [13/12. 1909.].)
- E. Rengade, Über die theoretische Form der Abkühlungskurven binärer Gemische. Der Inhalt der rein theoretischen Diskussion über die einzelnen, voneinander verschiedenen Kurventeile entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 782—85. [8/11.* 1909.].)
- Max Trautz, Der Temperaturkoeffizient chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten. IV. Die Geschwindigkeitsisochore von Gasreaktionen, ihr Zusammenhang mit der von Reaktionen freier Atome und ihre Anwendung auf Messungen. (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. 67. 93; C. 1909. II. 883.) Für die Geschwindigkeit von Gasrkk. soll

jetzt eine noch allgemeinere Gleichung als früher (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 496; C. 1909. H. 89) aufgestellt werden, die unabhängig ist von der Gültigkeit der Gasgesetze für gesättigte Dämpfe beteiligter Stoffe, u. die schon an der Erfahrung geprüft werden konnte. Gegeben ist eine Gasrk. mit der Geschwindigkeit:

$$\frac{d c}{d t} = k_1(A_1)^{\nu_1}(A_2)^{\nu_2} \cdots - k_2(A_1')^{\nu_1'}(A_2')^{\nu_2'} \cdots$$

Man geht wieder aus von $K=k_2:k_1$ und der Van't Hoffschen Isochorengleichung:

$$\frac{d \ln K}{d t} = \frac{d \ln k_2}{d t} - \frac{d \ln k_1}{d t} = + \frac{Q}{R T^2}.$$

Q, bezw. Q_0 , d. h. bei Abkühlung der Ausgangsstoffe auf konstantes Volumen bei $T=0^{\circ}$, wird aber nicht als Summe der Zerfallswärme aller gasförmigen Stoffe in Atome aufgefaßt, sondern auf verschiedene Weise entsprechend verschiedenen Reaktionswegen in Teilwärmetönungen q_0 zerlegt. Es resultiert dann:

$$\frac{d \ln k}{d T} = -\frac{\sum \mu}{R T^2} \int_{0}^{T} c_v d T + \frac{\sum \mu q_0}{R T^2}.$$

c, ist die Molarwärme bei konstantem Volumen. Als Schlußgleichung ergibt sich bei Integration der letzten Gleichung und Weiterverarbeitung:

$$\begin{split} \mathcal{\Sigma} \mu \, q_0 &= \frac{T_1 \, T_0}{T_1 - T_0} \, [R \, \ln \, \varGamma_{1,0} \, + \, \mathcal{\Sigma} \, \mu \, (c_0 \, \ln \, \frac{T_1}{T_0} \, + \, \frac{c_1}{2} \, (T_1 - T_0))]. \\ \\ \text{Darin ist } \, \varGamma_{1,0} &= \frac{k_{T_1}}{k_{T_0}} = e^{-\frac{\mathcal{\Sigma} \, \mu \, q_0}{R} \, \frac{T_1 - T_0}{T_1 \, T_0} - \frac{\mathcal{\Sigma} \, \mu \, c_0}{R} \, \ln \, \frac{T_1}{T_0} - \frac{\mathcal{\Sigma} \, \mu \, c_1}{2 \, R} \, (T_1 - T_0), \\ \\ \text{wenn } k &= \varkappa \cdot e^{-\frac{\mathcal{\Sigma} \, \mu \, q_0}{R \, T} - \frac{\mathcal{\Sigma} \, \mu \, c_0}{R} \, \ln \, T - \frac{\mathcal{\Sigma} \, \mu \, c_1}{2 \, R} - \mathcal{\Sigma} \, \mu \, i. \end{split}$$

z ist physikalisch die von Konzentrations- und Temperatureinflüssen befreite chemische Reaktionsgeschwindigkeit und wohl für alle Rkk. sehr nahe gleich, obwohl es eine Funktion nicht nur der Atomzahl, sondern auch der Summe der mit den entsprechenden Molarkoeffizienten multiplizierten Molargewichte sein kaun.

Es ist
$$\varkappa = k \cdot e^{\frac{\sum \mu q_0}{R T}} + \frac{\sum \mu c_0}{R} \ln T + \frac{\sum \mu c_1 T}{2R} + \sum \mu i$$
.

Die Formeln wurden angewendet auf Bildung und Zerfall von Jodwasserstoff, Zerfall von Stickoxyd und von Phosphorwasserstoff. Für den Zerfall von HJ nach dem Reaktionsweg $2HJ \longrightarrow 2H + 2J \longrightarrow H_2 + J_2$ berechnet sich $\varkappa = 4,5 \cdot 10^{32}$ g-Mol./ccm-sec., für die B. aber $1,3 \cdot 10^{35}$ g-Mol./ccm-sec. Beide Werte sind also entsprechend NERNSTS Wärmetheorem innerhalb der Fehlergrenzen identisch. Auch die q_0 haben Werte ergeben, die in der Größenordnung durchaus wahrscheinlich sind. Aus ihrem Temperaturgang aber ergibt sich, wie dies auch schätzungsweise zu erwarten war, daß die wahren Werte größer sein müssen.

Für den Zerfall von Stickoxyd (2NO \longrightarrow) berechnet sich $\varkappa=2,2\cdot 10^{30}$ g-Mol./ccm-sec. und ist etwa um 5 Zehnerpotenzen unsicher. Immerhin aber stimmt es noch innerhalb der Fehlergrenzen mit den Werten für \varkappa bei HJ überein. Die Berechnungen für den Zerfall von PH₃ führen zu einem viel niedrigeren Wert: $\varkappa=3,8\cdot 10^{9}$ g-Mol./ccm-sec., was damit zusammenhängen kann, daß hier gar

keine chemische Reaktionsgeschwindigkeit, sondern entsprechend der NERNST-BRUNNERschen Theorie eine Diffusionsgeschwindigkeit vorliegt. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 295-315. 7/12. [16/7.] 1909. Freiburg i. Br. Physikal.-chem. Inst. d. Univ.)

- J. D. Van der Waals, Beiträge zur Theorie der binären Mischungen. (Vgl. Archives neerland. sc. exact. et nat. [2] 13. 17; 14. 181; C. 1908. II. 1758; 1909. II. 1188.) Forts. der mathematischen Betrachtungen über die ψ -Fläche. (Archives neerland. sc. exact. et nat. [2] 14. 389—465.)

 Groschuff.
- D. Gadaskin und A. Makowiecki, Erhaltung unzersetzt siedender Gemische mit Maximum des Dampfdruckes mittels der Destillation. Vff. zeigen an der Hand der Gemische des Diäthylenäthers mit W., deren Dampfdrucke von Makowiecki (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 40. 752; C. 1908. II. 1567) bestimmt wurden, daß mittels einer einzigen Destillation mit dem Gadaskinschen Dephlegmator (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 66; C. 1909. I. 1218) das Maximumgemisch aus jedem beliebigen Gemenge quantitativ abgeschieden werden kann. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1160—63. 24/11. 1909. Petersburg. Technologisches Institut.)
- A. Makowiecki, Bestimmung der Zusammensetzung unzersetzt siedender Gemische mit Maximum des Dampfdruckes und quantitative Ausscheidung dieser Gemische mittels der Destillation. (Vgl. vorst. Ref.) In einer früheren Abhandlung (Journ. Russ. Fhys.-Chem. Ges. 40. 1715; C. 1909. I. 977) hatte Vf. die Ansicht ausgesprochen, daß binäre Flüssigkeitsgemische mit Maximum des Dampfdruckes können als Systeme aufgefaßt werden, deren eine Komponente das Maximumgemisch bildet. Dieser Auffassung liegt zugrunde die Voraussetzung, daß von den tatsächlichen Komponenten A u. B eines derartigen Flüssigkeitsgemisches die eine dieser Komponenten zur B. des Maximumgemisches AB_m vollständig verbraucht wird. Die in vorangehender Abhandlung mitgeteilten Destillationsverss. mit Gemischen des Diäthylenäthers mit W. haben ergeben, daß unter jedem Dampfdruck aus den genannten Lsgg. das der betreffenden Temp. entsprechende Maximumgemisch quantitativ abgeschieden wird. Weitere Verss. des Vfs. mit wss Lsgg. des Diäthylenäthers, in denen durch Auflösen von K.CO. Schichtenbildung hervorgerufen wurde, hatten ergeben, daß, solange das K2CO3 in Lsg. bleibt, eine einmalige Dest. der Lsg. genügt, um aus ihr das Maximumgemisch quantitativ abzuscheiden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1171-75. 24/11. 1909. Petersburg. Technolog. Inst.) V. ZAWIDZKI.
- F. A. H. Schreinemakers, Gleichgewichte in quaternären Systemen. I. Das System Wasser-Natriumchlorid-Bariumchlorid-Kupferchlorid. (Gemeinsam mit Frl. W. C. de Baat. II. Die Systeme Kupferchlorid-Bariumchlorid-Ammoniumchlorid-Wasser und Kupfersulfat-Lithiumsulfat-Ammoniumsulfat-Wasser. III. Einige Ableitungen. (Archives néerland sc. exact. et nat. [2] 14. 478—504. C. 1909. I. 972; II. 328. 329.)
- I. Traube, Über den Zusammenhang der Oberstächenspannung mit dem Binnendruck und van der Waals' Größen a und b. Mitteilung zu der Abhandlung von P. Walden. (Ztschr. f. physik. Ch. 66. 385; C. 1909. II. 90.) Walden hat wohl übersehen, daß die Erkenntnis, zu der er jetzt erst gekommen ist, und wonach eine sehr enge Beziehung besteht nicht nur zwischen der Assoziation der Lösungsmittel, sowie ihrer dissoziierenden Kraft u. ihre DE., sondern auch zwischen diesen Konstanten und den Binnendrucken, eines der wesentlichsten Ergebnisse der Arbeiten des Vfs. ist. Die Abweichung seiner Binnendruckwerte von denen Winthers erklärt Vf. damit, daß Winther nicht beachtet hat, daß die Größe b eine Druck-

funktion ist. Zum weiteren Beweis der Gründlichkeit seiner Unters. veröffentlicht Vf. eine Tabelle der Werte $a_{273}\cdot 10^6$, $a_T\cdot 10^6$, $a_\times\cdot 10^6$, $\frac{a_N}{a_T}$, v_0 , b_{273} , v_{273} , b_T , v_T , b_\times , v_\times , t^0 , t_\times^0 , für Isopentan, Hexan, Octan, Äthyläther, Tetrachlorkohlenstoff, Zinntetrachlorid, Benzol, Fluorbenzol, Chlorbenzol, Methylformiat, Äthylacetat, Methylalkohol, Essigsäure, Wasser.

Zur Berechnung der Kovolumina hat Vf. als Erster darauf hingewicsen, daß man auch bei übereinstimmender Temp. nicht einfach unter Vernachlässigung des Kovolumens das Molekularvolumen gleich der Summe der Atomvolumina setzen dürfe, da v nicht = b, sondern = b + (v-b) ist. Und so weist Vf. noch in einigen weiteren Punkten seine Priorität nach, zum Schlusse aber teilt er in einer weiteren Tabelle zahlreiche Binnendrucke, sowie a- und b-Werte mit, die sich auf 0º beziehen und mit Hilfe der VAN DER WAALSschen Gleichung unter Benutzung der Landolt-Börnstein-Meyerhofferschen Tabellen berechnet sind. Es wurde bestimmt: a_{273} , b_{273} , a:b, v_{273} , $(v-b)_{273}$, a:v, $a:v^2$ Atm., $\sum \sqrt{A}$, $\sum \sqrt{A}:b$ für Octan, C8H18, Jodbenzol, C6H5J, Brombenzol, C6H5Br, Titanchlorid, TiCl4, Hexan, C6 H14, Zinnchlorid, SnCl4, Chlorbenzol, C6 H5 Cl, Toluol, C7 H8, Hevamethylen, C6 H12, Siliciumchlorid, SiCl4, i-Pentan, C5H12, Athylenbromid, C2H4Br2, Phosphoroxychlorid, POCl₃, Fluorbenzol, C₆H₅F, Arsenchlorür, AsCl₃, Äthylacetat, C₄H₈O₂, Benzol, C₆H₆, Tetrachlorkohlenstoff, CCl₄, Athyläther, C₄H₁₀O, Phosphorchlorür, PCl₃, Propylalkohol, C3H8O, Chloroform, CHCl3, Äthylenchlorid, C2H4Cl2, Methylacetat, C3H6O2, Athylformiat, C3H6O2, Aceton, C3H6O, Äthylalkohol, C2H6O, Essigsäure, C2H4O2, Äthylchlorid, C_2H_5Cl , Schwefelkohlenstoff, CS_2 , Methylformiat, $C_2H_4O_2$, Brom, Br_2 , Methylalkohol, CH, O, Ameisensäure, CH, O, Wasser, H, O.

Der Gang der Größen a, b und v ist nicht nur annähernd gleich, sondern die Verdampfungswärme a/v bei 0° und mehr noch die Quotienten a/b sind in erster Annäherung konstant. Konstitutive Einflüsse sind ja unter allen Umständen vorhanden, insbesondere ein geringer Einfluß des Kp. macht sich bemerkbar; aber wenn auch der Satz, daß die Kohäsionsgröße a dem Volumen des Moleküls proportional ist und die Wertigkeitssumme (Ann. der Physik. [4] 22. 519; C. 1907. I. 785. 923. 924), nur rohe Gültigkeit hat, so ist doch diese enge Beziehung der Größen a u. b der Zustandsgleichung höchst interessant. Nicht minder bemerkenswert sind die Werte für $\sum \sqrt{A} \cdot b$, welche besagen, daß die Summe der Quadratwurzeln der Atomgewichte der Summe der Atomvolumina proportional sind. Früher (Physikal. Ztschr. 10. 667; C. 1909. II. 1517) hat Vf. schon darauf hingewiesen, daß jene $\sum \sqrt{A}$ die Schwingungsperiode der Atome darstellt. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 289—94. 7/12. [24/7.] 1909.)

R. D. Kleeman, Einige Beziehungen zwischen den kritischen Konstanten und einigen anderen Größen der Capillaritätstheorie. (Vgl. Philos. Magazine [6] 18. 491; C. 1909. II. 1612.) In Fortsetzung seiner früheren Unters. kommt der Vf. zu folgender Formel: $p^{1/2}$ $\left(\frac{m}{\varrho}\right)^{7/a} = M \cdot \sum c_a$, p ist der kritische Druck, m das Mol.-Gew., e die Dichte, M ein für alle Stoffe gleiche Zahl, und $\sum c_a$ eine Summe von Atomkonstanten. Diese Gleichung wird für eine große Anzahl von Stoffen bestütigt. Ferner gelingt es dem Vf., ein von Young und Thomas empirisch gefundenes Gesetz theoretisch abzuleiten. Auf weitere Einzelheiten der theoretischen Unters. kann im Referat nicht eingegangen werden. (Philos. Magazine [6] 18. 901 bis 908. Dezember. [30/10.] 1909. Cambridge.)

Wilhelm Biltz und Arved von Vegesack, Über den osmotischen Druck der Kolloide. Erste Mitteilung: Über die Rolle der Elektrolyte bei der Dialyse von Kolloiden. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 357—82. — C. 1909. II. 1518.) Groschuff.

G. Tammann, Zur Überhitzung von Krystallen. In der Nähe des F. sind die Krystallisation- und die Schmelzgeschwindigkeit vorwiegend durch den Wärmefluß bedingt und bei gleichem Temperaturgefälle einander gleich, und zwar beim Temperaturgefälle 1 gleich dem Quotienten aus der Wärmeleitfähigkeit dividiert durch die auf die Volumeneinheit bezogene Schmelzwärme. Erst bei Überschreitung gewisser Entfernungen vom F. machen sich die spez. Geschwindigkeiten der beiden Prozesse geltend. Eine Überhitzung von Krystallen während des Schmelzens kann im allgemeinen eintreten, wenn der Wärmefluß zum Krystall genügend groß ist. Die Überhitzung tritt bei um so geringerem Wärmefluß ein, je kleiner die maximale lineare Krystallisationsgeschwindigkeit des Krystalls ist. Diese Überhitzung ist jedoch nicht als Analogon der Unterkühlung einer Schmelze aufzufassen. Denn Krystalle können oberhalb ihres F. nicht frei von Schmelze existieren, während Fll. häufig leicht unter den F. ohne Ausscheidung von Krystallen unterkühlt werden können. Dieser Unterschied kann darauf zurückgeführt werden, daß die Zahl der Punkte, in denen die Schmelzung im Krystall eintritt, im Vergleich zur Zahl der Punkte, in denen die Krystallisation in einer Fl. eintritt, außerordentlich groß ist. Die Tendenz, zu krystallisieren, ist jedenfalls ungleich geringer als die Tendenz, zu schmelzen, weil der Übergang von geordneter zu ungeordneter Molekularanordnung sich viel leichter als der umgekehrte Vorgang vollziehen muß.

Bei Krystallen, deren maximale Krystallisationsgeschwindigkeit kleiner als 3 mm pro Min. ist, (z. B. Betol, Formanilid) läßt sich der F. durch die Erhitzungskurve allein nicht mehr exakt bestimmen. Sicherer erfolgt die Bestimmung des Schmelzpunktes in diesen Fällen, indem man die Temp. des Gleichgewichtes zwischen den Krystallen und ihren Schmelzen aufsucht. Verss., an Lävulose diese Gleichgewichtstemp, mkr. zu ermitteln, ergaben, daß wohl das Wachsen der Krystalle messend zu verfolgen ist, daß aber das Schmelzen für die Messung zu ungleichmäßig erfolgt. F. der Lävulose, dilatometrisch bestimmt, 91,00 (Maximum der Krystallisationsgeschwindigkeit 1º tiefer); in der Schmelze findet mit der Zeit eine langsame Veränderung unter Erniedrigung des F., sowie der Krystallisationsgeschwindigkeit statt; nach 60-stdg. Erhitzen auf 95-100° konnte dilatometrisch keine Krystallisation mehr nachgewiesen werden. - Die abnorm kleine Krystallisationsgeschwindigkeit der Stoffe mit abnorm hoher Viscosität ist vielleicht durch einen langsam verlaufenden Vorgang (z. B. Spaltung oder B. von Polymolekeln) bedingt (die Viscosität allein reicht zur Erklärung nicht aus). Die Best. des Mol.-Gew. von amorphem Traubenzucker, bezm. Rohrzucker, Lävulose mittels der Gefrierpunktserniedrigung ergab, daß das Mol.-Gew. der in W. gel. amorphen Zuckerarten von dem der in W. gel. krystallisierten nicht wesentlich verschieden ist. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 257-69. 7/12. [6/10.] 1909. Göttingen. Inst. f. physik. Chemie.)

James W. Mc Bain, Der Mechanismus der Adsorption ("Sorption") von Wasserstoff durch Kohle. Unter Adsorption versteht man bisher jede Aufnahme von Gas oder gel. Stoff seitens eines festen Körpers. Es empfiehlt sich für diesen allgemeinen Begriff, der sowohl eine eigentliche Adsorption an der Oberfläche, als eine Absorption und Lösung im Inneren des festen Körpers umfassen kann, den Namen "Sorption" einzuführen. Dem Vf. ist es gelungen, die Sorption von Wasserstoff durch Kohle in eine rasch verlaufende Adsorption an der Oberfläche und die darauffolgende Diffusion des gel. Wasserstoffs in das Innere der Kohle hineinzutrennen. Die Verss. wurden bei verschiedenen Tempp. und Drucken mit Hilfe

eines Manometers ausgeführt. Gasfreie Cocosnußkohle nimmt in wenigen Min. Wasserstoff bis zu einem einige Zeit konstanten Gasdruck auf. Dann sinkt der Gasdruck infolge der langsamen Diffusion des Wasserstoffs in die Kohle, bis er nach etwa ½ Tage einen konstanten Endwert erreicht. Pumpt man jetzt das äußere Gas fort, so sinkt der Gasdruck zunächst sehr rasch, steigt aber dann langsam, da der gel. Wasserstoff abgegeben wird. Bei der Temp. der fl. Luft ist die eigentliche Löslichkeit in der Kohle proportional der Wurzel aus dem Gasdruck; mithin besteht der im Inneren der Kohle gel. Wasserstoff aus Atomen. Bei 19 mm Druck beträgt die Löslichkeit 4,1 ccm (korr.) in 1 g Kohle, bei gewöhnlicher Temp. ist sie viel geringer. Diese Ergebnisse stehen mit den Verss. von DAVIS über die Sorption von Jod durch Kohle im Einklang (Journ. Chem. Soc. London 91. 1666; C. 1908. I. 90). (Philos. Magazine [6] 18. 916—35. Dezember 1909. [27/7. 1908]; Ztschr. f. physik. Ch. 68. 471—97. 14/12. 1909. Univ. of Bristol.)

Albert Grumbach, Über die Kontaktelektrisierung. Der Vf. untersucht, ob die Kontaktelektrisierung eines Elektrolyten und eines isolierenden Körpers (z. B. Glas) beeinflußt wird, wenn man in der leitenden Fl. eine isolierende Substanz auflöst. Bekanntlich ruft ein fl. Leiter, der unter Druck durch ein Capillarrohr oder ein Diaphragma fließt, eine elektromotorische Kraft hervor. Wenn die Röhren lang und eng genug sind, so daß das Ausfließen der Fl. nach dem Poiseuilleschen Gesetz erfolgt, gilt für diese EMK. das HELMHOLTZSChe Gesetz $E=\mathfrak{M}\stackrel{\varrho}{=}P$ $(\rho = \text{Widerstand}, \eta = \text{Viscosität}, P = \text{Druckdifferenz}, \mathfrak{M} = \text{Moment der an der}$ Trennungsoberfläche von Flüssigkeit und Röhre auftretenden Doppelschicht). Die Änderung des Moments M konnte dadurch untersucht werden, daß man eine wässrige Lösung von KCl mit einer KCl-Lösung vom selben Titer verglich, der aber eine bestimmte Menge Phenol zugesetzt war. Auf die Einzelheiten der Versuchsanordnung kann hier nicht eingegangen werden. Es wurde gefunden, daß das Verhältnis der EMKK. zu den Drucken für eine bestimmte Fl. konstant bleibt, auch wenn man wiederholt dasselbe Glasrohr benutzt. Die elektrische Leitfähigkeit der beiden Lsgg. war, wie nach der Telephonmethode gefunden wurde, die gleiche. Das Verhältnis der Viscositäten betrug $\frac{\eta}{\eta_0} = 1,09$. Daraus ergibt sich für me (der Index , bezieht sich stets auf die nicht Phenol enthaltende Fl.) der Wert 0,80; eine zweite unabhängige Versuchsreihe ergab $\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{M}}$ = 0,78. Ein löslicher, nicht leitender Körper kann also die Kontaktelektrisierung an der Oberfläche zwischen Elektrolyt und isolierender Wand beeinflussen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 846-48. [15/11.* 1909.].) BUGGE.

D. Alexejew, Zur Frage nach der Elektrokatalyse. Das Tempo des Verlaufes elektrolytischer Reduktions- und Oxydationsprozesse kann katalytisch auf zweierlei Weise beeinflußt werden, durch Stoffe, die im Elektrolyt aufgelöst wurden, ebenso wie durch die Substanz der Elektroden selbst. Die katalytischen Wrkgg. erster Art, wie sie z. B. von den Salzen des Cers, Vanadins, Titans und anderer Sauerstoffüberträger ausgeübt werden, sind öfters untersucht worden. Dagegen sind die katalytischen Beeinflussungen seitens des Elektrodenmaterials noch wenig erforscht. Man vermutet, daß bei elektrolytischen Oxydationsprozessen das Elektrodenmaterial zuerst oberflächlich oxydiert wird, und dann die gebildete Oxydschicht ihrerseits oxydierend auf den Elektrolyt einwirkt. Um nähere Einsicht in den Mechanismus

dieser Elektrokatalysen zu gewinnen, hatte Vf. die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks an Bleiperoxydanoden bei Elektrolyse der (NH₄)₂SO₄-Lsgg. studiert. Es ergab sich, daß dabei Ammoniak zu Stickstoff u. Stickoxyd oxydiert wird. Weder NO, NO₂, noch die NO₂' u. NO₃'-Ionen wurden dabei nachgewiesen. Angesichts dessen stellt sich Vf. den Chemismus dieses Prozesses folgendermaßen dar: zunächst wird Ammoniak durch den elektrolytischen Sauerstoff zu Hydroxylamin und untersalpetriger Säure oxydiert, die weiterhin von der Bleisuperoxydanode zu N₂ u. N₂O oxydiert werden. In sauren Lsgg. überwiegt die B. von Stickoxyd:

$$(HNO)_2 = N_2O + H_2O,$$

dagegen aus alkalischen Lsgg. wird nur Stickstoff entwickelt:

$$2NH_2OH + (HNO)_2 = 2N_2 + 4H_2O.$$

Die Oxydation des Hydroxylamins an der Bleisuperoxydanode kann, je nach dem Mengenverhältnis dieser Substanzen, nach zwei Richtungen verlaufen: entweder nach der Gleichung: $2NH_2OH + PbO_2 = Pb + N_2 + 3H_2O$, oder entsprechend der Gleichung: $2NH_2OH + 2PbO_2 = 2Pb + N_2O + 3H_2O$. Tatsächlich werden auch verd. Lsgg. des Hydroxylamins durch festes Bleiperoxyd zu N_2 u. N_2O oxydiert. (Journ. Russ. Phys.-Chem. 41. 1155—60. 24/11. 1909. Moskau. Univ.-Lab.)

W. P. Fuller und H. Grace, Einfluß der Temperatur auf den Hysteresisverlust von Eisen in einem rotierenden Felde. Nach Bally durchläuft der Hysteresisverlust in einem rotierenden Felde bei wachsender Feldstärke ein Maximum. Der Vf. untersucht den Einfluß der Temp. auf diese Erscheinung. Die Verss. ergaben, daß bei den angewandten Feldstärken bis 18000 c g s-Einheiten nur bei Tempp. oberhalb 200° ein Maximum eintritt, während bei 100° ein stetiges Ansteigen des Energieverlustes stattfindet. Mit wachsender Feldstärke verschiebt sich die Lage des Maximums nach der Richtung kleinerer Induktionen. (Philos. Magazine [6] 18. 866—71. Dezember 1909. Applied Electricity Lab. of the Univ. of Liverpool.) SACKUR.

André Léauté, Über die zerstörenden Wirkungen oszillierender Entladungen von großer Frequenz. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148, 339; C. 1909. I. 1137.) VIOLLE ließ die Entladung einer RUHMKORFFschen Spule durch einen sehr feinen Metalldraht gehen, der über einer Glasplatte ausgespannt war. Er beobachtete hierbei auf der Glasplatte längs der Linie, die der Draht bezeichnete, einen durch Korrosion des Glases entstandenen Streifen; auf beiden Seiten dieser Linie und senkrecht zu ihr fand sich Metall in fein verteilten, regelmäßig angeordneten Ablagerungen. Der Vf. untersucht in ähnlicher Weise den zerstörenden Einfluß von oszillatorischen Entladungen hoher Frequenz, indem er die beiden Enden des Drahtes mit den Platten eines Kondensators von regulierbarer Kapazität verband. In den Stromkreis waren ferner ein Unterbrecher und eine kleine Selbstinduktion eingeschaltet. Es wurde gefunden, daß die auf dem Glas erzeugte Spur um so deutlicher war, je größer die Energie der Entladung war; ferner, daß die Selbstinduktion eine wichtige Rolle bei diesem Phänomen spielt. Die feinen Streifen, die auf der Platte wahrnehmbar siud, entstehen dadurch, daß die Metallteilchen verdampft u. vom Draht fortgeschleudert werden u. sich dann auf der Platte wieder kondensieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 849-51. [15/11.* 1909.].) Bugge.

Wilhelm Matthies, Über das H. Hertzsche Entladungsphänomen und die damit zusammenhängenden Erscheinungen der Aureole des Funken-, Glimm- und Bogenstromes. Die von Hertz 1883 beobachtete büschelförmige Lichterscheinung bei der Entladung in mäßig verd. Gasröhren steht in engstem Zusammenhang mit der Aureole, die jede Glimm-, Funken- und Bogenentladung begleitet oder begleiten kann. Diese Aureole wird durch die in der eigentlichen Strombahn ionisierten u. aus dieser durch Expansivkräfte ausgeschleuderten Gaswolken gebildet. Die Luminescenz rührt von der bei der Wiedervereinigung der Ionen freiwerdenden Energie her, doch können auch chemische Einflüsse zur Geltung kommen. Die Einzelheiten der Ergebnisse, sowie die Versuchsanordnung bieten nur physikalisches Interesse. (Ann. der Physik [4] 30. 633—96. 30/11. [24/8.] 1909. Königsberg i. Pr. u. Münster. Physikal. Inst.)

Hermann von Dechend, Spektralanalytische Untersuchung des Glimmlichts an Spitzen. Das an Spitzen von Platin oder Aluminium auftretende Glimmlicht wurde mittels eines Quarzspektrographen photographiert. Als Stromquelle diente eine Akkumulatorenbatterie von 5000 Volt u. für noch höhere Spannungen eine Vosssche Influenzmaschine. Die Spektren der elementaren Gase, Sauerstoff, Chlor u. Stickstoff, unterscheiden sich nicht wesentlich von den bekannten Spektren dieser Gase. Bei Wasserstoff tritt außer dem Leuchten in den Spitzen noch ein zweites Emissionsgebiet auf, daß sich in Gestalt eines leuchtenden Windes von der Kathode aus bewegt und, wie die magnetische Ablenkung beweist, negative Ionen enthält. Das Spektrum des leuchtenden Windes besteht aus unscharfen Linien, die mit keinem bekannten Spektrum zusammenfallen. Die Gase Chlorwasserstoff, Methan, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd erleiden in der Spitzenentladung eine Zers. HCl entsendet Cl2- und H2-Linien, CH4 Wasserstofflinien und das SWANsche Spektrum. Außerdem wurde eine Abscheidung von Kohle beobachtet. CO u. CO2, die im GEISSLERschen Rohre dasselbe Spektrum besitzen, verhalten sich im Spitzenstrom verschieden. In beiden Gasen finden sich sowohl bekannte Linien des CO-Spektrums, wie unbekannte Linien u. Banden. Auch der Funken in CO2 bei Atmosphärendruck gibt ein im wesentlichen unbekanntes Spektrum. (Ann. der Physik [4] 30. 719-45. 30/11. [17/9.] 1909. Freiburg i. Br. Physik. Inst. d. Univ.)

- E. Parr Metcalfe, Über die Ionisation der verschiedenen Gase. Nach Verss. früherer Forscher setzt sich in Gasen die Ionisation pro Molekel additiv aus den Ionisationen der einzelnen Atome, die die Molekel bilden, zusammen. Zur Prüfung dieses Ergebnisses untersucht der Vf. die Ionisation in homologen Reihen, nämlich Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd, ferner in den Kohlenwasserstoffen Methan, Äthan, Propan, Butan, in Helium, Chlorwasserstoff und Brom. Als Strahlenquelle dienten dünne Schichten von Uranoxyd. Es ergibt sich, daß der Beitrag eines Atoms zur molekularen Ionisation der Verb. nicht konstant ist, sondern von der Art der Bindung und der Natur der benachbarten Atome abhängt. Innerhalb einer homologen Reihe scheint allerdings ein additives Gesetz einigermaßen erfüllt zu sein. In verschiedenen Reihen trägt aber dasselbe Atom in abwechselndem Maße zur Gesamtionisation bei. (Philos. Magazine [6] 18. 878—89. Dezember. [18/12.] 1909. Cambridge. Cavendish Lab.-Bangalore.)
- P. Pawlow, Über den Dampfdruck der Körner einer festen Substanz. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 316—22. 13/1. C. 1909. II. 1299.) V. Zawidzki.
- T. Royds, Der Doppleressekt bei positiven Strahlen in Wasserstoff. Der Vf. hat nach der Methode von Paschen (Ann. der Physik [4] 23. 247; C. 1907. II. 513) den Doppleressekt der Kanalstrahlen in nicht zu verd. Wasserstoff untersucht. Aus den Berechnungen der Verss. folgt, daß die Minimumgeschwindigkeit für die verschiedenen Wellenlängen nicht konstant, sondern umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Wellenlänge ist. Vergleicht man die beobachtete Ge-

schwindigkeit der Strahlen mit der berechneten, so erhält man für ihr Verhältnis den gleichen Wert für die Minimumgeschwindigkeit vor der Kathode und die Maximumgeschwindigkeit hinter der Kathode. (Philos. Magazine [6] 18. 895—900. Dezember. [4. August.] 1909. Phys. Inst. Tübingen.)

Heinrich Willy Schmidt, Beitrag zur Frage über den Durchgang der β -Strahlen durch Materie. Wegen aller numerischen Einzelheiten u. der Versuchsanordnungen muß auf die ausführliche Publikation (Physikal. Ztschr. 10. 929) hingewiesen werden; die Formeln und einzelne Tabellen findet man in dem Auszuge (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 605). Der Vf. arbeitet mit RaE-haltigem Wismutoxychlorid (GIESEL) u. mit UX. Seine Resultate faßt er etwa folgendermaßen zusammen: 1. β-Strahlen erfahren beim Durchgang durch Materie einen geringen Geschwindigkeitsverlust, der um so größer ist, je niedriger das At.-Gew. der durchstrahlten Substanz ist u. je mehr die Strahlen aus ihrer ursprünglichen Richtung abgelenkt werden. — 2. Die Kurven für die hindurchgelassene Strahlung sind in weitem Maße von den Versuchsbedingungen abhängig. Sind in dem untersuchten Strahlbündel Strahlen, die vorher durch andere Materie beeinflußt sind, so ist die Durchdringungsfähigkeit kleiner als die eines unbeeinflußten Strahlenbündels. Besteht das Strahlenbündel aus "Parallelstrahlen", so ist seine Durchdringungsfähigkeit anfänglich größer als bei einem Strahlenbündel mit gleichmäßiger Strahlenverteilung. Doch ist dieser Effekt nur bei niedrigatomigen Substanzen zu erkennen, da sich bei hochatomigen die Unregelmäßigkeiten in der Strahlenverteilung, infolge der starken diffusen Streuung, sehr rasch ausgleichen. — 3. Ist $\frac{1}{\mu}$ die "Durchdringungsfähigkeit der

 β -Strahlen für Materie", D die D. der Substanz, x die Dicke der Schicht, v eine Konstante, so läßt sich die hindurchgelassene Strahlung für nicht zu kleine Filterdicken durch die Formel ausdrücken:

$$I_{(x,D)} = I_o \cdot e^{-\left(\frac{\mu}{D}\right)_o} x D - v (x D)^2,$$

die theoretisch unter der Annahme zustande kommt, daß die Durchdringungsfähig-

keit mit zunehmender Schichtdicke linear abnimmt. — 4. Die experimentell bestimmbaren Strahlungskonstanten $\frac{\mu}{D}$ und p (reziproke auf die Masseneinheit bezogene Durchdringungsfähigkeit u. maximale reflektierte Strahlungsenergie) hängen außer vom At.-Gew. der untersuchten Substanz nur von zwei der betreffenden Strahlenart charakteristischen Konstanten ab. — 5. Diese einfachen Gesetzmäßigkeiten erklären sich unter der Annahme, daß die β -Strahlen beim Durchgang durch Materie absorbiert und diffus zerstreut werden, und zwar muß der absorbierte Anteil proportional der Querschnittssumme der Atome der durchstrahlten Materie, der diffus zerstreute Anteil proportional dem von den Atomen wirklich eingenommenen Raume u. der Anzahl der an den Atomen haftenden Elektronen sein. - 6. Wasserstoff zeigt, auf Luft bezogen, unter dem Einfluß von β -Strahlen ein sehr hohes spezifisches Ionisationsvermögen. Diese Erscheinung erklärt sich unter der obigen Annahme über die Abhängigkeit der Absorption vom At.-Gew., daß nämlich die spezifische Absorption umgekehrt proportional der Kubikwurzel aus dem At.-Gew. ist, und unter der weiteren Annahme, daß in Luft u. Wasserstoff Ionisation und Absorption einander proportional sind. - 7. Bromdampf zeigt eine geringere spezifische Ionisation als Luft; doch ist sie nicht so klein, wie sie nach der Theorie unter den eben gemachten Annahmen sein müßte. (Physikal. Ztschr. 10. 929-48. 1/12. [19/10.] 1909; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 605-8. 15/11. [22/9.*] 1909. Gießen. Physik. Iust. Salzburg.) W. A. ROTH-Greifswald.

- C. V. Burton, Die scheinbare Dispersion des Lichtes im leeren Raum und die Kleinheit der Struktur des Äthers. Nach Beobachtungen von Nordmann und Tikhoff (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 266. 570) scheint eine Dispersion des Lichtes im Weltraum zu bestehen. Demnach müßte auch hier die Geschwindigkeit eine Funktion der Wellenlänge sein. Diese Erscheinung läßt sich theoretisch ableiten unter der Annahme, daß der Ä. kein homogenes, isotropes, elastisches Medium ist, sondern eine diskontinuierliche Struktur besitzt. Berechnet man jedoch aus den Verss. der genannten Autoren den Betrag dieser Diskontinuitäten, so kommt man zu weit größeren Werten als für den Durchmesser eines Elektrons. Dieses Resultat erscheint unwahrscheinlich und verlangt noch weiterer Bestätigung. (Philos. Magazine [6] 18. 872—77. Dezember. [15/6.] 1909. Kenington bei Oxford.)
- F. Paschen, Über die Seriensysteme in den Spektren von Zink, Cadmium und Quecksilber. Im Spektrum des Magnesiums sind drei verschiedene Systeme von Serien nachgewiesen worden. Es wäre interessant, die Existenz solcher Seriensysteme auch in anderen Spektren nachzuweisen. Es gelingt dem Vf., dies aus den Beobachtungen von Saunders (Phys. Rev. 20. 217. 1905) für die Elemente Zink, Cadmium und Quecksilber zu berechnen. (Ann. der Physik [4] 30. 746—54. 30/11. [19/9.] 1909.)

Theodore W. Richards, Neue thermochemische Untersuchungen. Nach einer allgemein gehaltenen Erörterung der Fortschritte im Gebiet der Thermochemie seit den ersten Arbeiten von Berthelot und Thomsen teilt Vf. mit, wie er den Hauptfehler der calorimetrischen Messungen, die kühlende Wrkg. der Umgebung des Calorimeters auf einfache Weise dadurch eliminiert hat, daß er das ganze Calorimeter in ein wasserdichtes Gefäß mit den nötigen Ablesvorrichtungen eingeschlossen und dieses dann in ein Bad von der gleichen Temp. versenkt hat. Die Bedeutung dieser Arbeitsweise wird für die verschiedensten thermochemischen Aufgaben dargelegt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1275—83. Dezember [17/9.] 1909. Cambridge, Mass. Harvard Univ.)

Philip Blackman, Eine leichte Methode der Dampfdichtebestimmung. Vf. berichtet über einige apparative Abänderungen des Journ. of Physical Chem. 13. 532; C. 1909. II. 1619 beschriebenen Verf. u. teilt Berichtigungen u. Druckfehler aus früheren Arbeiten mit. — Der App., welcher zur Ausführung des Chem. News 100. 13; C. 1909. II. 1620 erläuterten Verf. dient, wird geliefert von F. E. BECKER & Co., Ltd., 17—27 Hatton Wall, London, E. C. (Journ. of Physical Chem. 13. 606—8. Nov. 1909. London N. E. HACKNEY Techn. Inst.)

JOST.

G. W. La Ferla, Uber die oxydierenden Eigenschaften metallischer Fermente. Die Fähigkeit der metallischen Fermente, die Oxydationsprozesse, mittels deren der Organismus bakterielle Toxine verbrennt, zu beschleunigen, dürfte auf ihrer Eigenschaft, die Zers. von H₂O₂ zu begünstigen, beruhen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 347—50. 28/11. 1909.)

Anorganische Chemie.

H. Pick, Anorganische Experimentalchemie. Bericht über Veröffentlichungen vom 1. Februar bis 31. Juli 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 360-69. 15/12. 1909.)

BLOCH.

Roger C. Wells, Zur Nomenklatur des H_2S . Die Namen hydrogen sulphide und sulphuretted hydrogen sagen, abgesehen davon, daß sie schwerfällig sind, nichts über die saure Natur des H_2S aus. Der Vf. schlägt daher vor, sulphidric acid oder hydrosulphuric acid, abzukürzen in hydrosulphic, oder nach der neuesten Schreibweise in hydrosulfic acid, und empfiehlt diesen einfachsten Ausdruck zur allgemeinen Annahme. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1283—84. Dezember. 1909.) Bloch.

P. Pilipenko, Selen in Mineralien aus dem Altaigebirge. Es wurden mehrere Sorten Bleiglanz und Fahlerz (kobalthaltig) analysiert und dadurch festgestellt, daß erstere bis 1%, letztere 0,1% Selen enthielten. Vf. glaubt, dieses V. des Selens in Sulfiden durch isomorphe Mischungen mit Schwefel zu erklären. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1909. 1113—15. 15/11. [September] 1909. Tomsk. Mineral. Kabinett d. Univ.)

Kurt Vogel von Falckenstein, Die Dissoziation von HBr und HJ bei hohen Temperaturen. I. Mit einer zuerst von Löwenstein (Ztschr. f. physik. Ch. 54. 715; C. 1906. I. 1134) angewendeten statischen Methode unter Benutzung des heißen Pt als H₂-durchlässiges Metall hat Vf. in besonders gebautem App. aus Quarzglas den Dissoziationsgrad von Brom- und Jodwasserstoff bei hohen Tempp. (in absol. Zählung) experimentell bestimmt und gefunden: für HBr: $\alpha_{12070} = 0,50\,^{\circ}/_{0}$, $\alpha_{18310} = 0,73\,^{\circ}/_{0}$, $\alpha_{14950} = 1,08\,^{\circ}/_{0}$. Nach der Formel von Haber:

$$A = 12200 - R T \ln \frac{2 \cdot (1 - a)}{a} + 2 T$$

berechnet sich in guter Übereinstimmung der Dissoziationsgrad entsprechend zu 0,63, 0,84, 1,15%. Für HJ: $\alpha_{12950} = 32,9\%$, $\alpha_{14900} = 37,55\%$. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 270—80. 7/12. [21/6.] 1909. Eberswalde. Chem. Lab. der Forstakademie.) Leimbach.

F. Olivari, Über die Eigenschaften des Jods als kryoskopisches Lösungsmittel. Jod läßt sich ohne jede besondere Vorsicht in den gewöhnlichen BECKMANNschen App. als Lösungsmittel verwenden. Die Gefrierkonstante von Jod, F. 113,4°, wurde mit AsJ₃, PbJ₂, SnJ₄ und HgJ₂ im Mittel zu 213 ermittelt. [Beckmann (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 63; C. 1909. II. 789) bestimmte k zu 210, TIMMERMANS (Journ. de Chim. physique 4. 170; C. 1906. II. 197) zu 253,5. Unterss. mit organischen Substanzen, die der Einw. von geschmolzenem Jod widerstehen, d. h. also keine beständigen Verbb. bilden, ergaben, daß a) im allgemeinen die gefundenen Molekulargewichte höher waren als die berechneten und mit der Konzentration noch zunahmen, b) daß die Zunahme um so rascher ist; je mehr man von den KW-stoffen über die Halogenderivate, Ketone und Anhydride zu den SS. übergeht, c) daß das Mol.-Gew. in unendlicher Verdünnung sich für die KW-stoffe und ihre Halogenderivate dem n. Werte nähert. Unter Hinweis auf spätere Veröffentlichungen gibt Vf. in der vorliegenden kurzen Zusammenfassung nur ein graphisches Bild von den Bestst. mit Dibrombenzol, Diphenyl, Naphthalin, Phenanthrenchinon, Benzoesäureanhydrid, β-Jodpropionsäure und Benzoesäure. Der Umstand, daß in Jod die Mol.-Geww. anormal erscheinen, ist durch verschiedene Gründe zu erklären, so durch die assoziierenden Eigenschaften des Jods als Lösungsmittel, durch die B. komplexer Verbb. zwischen Jod und organischen Substanzen, bezw. Polymerisation der letzteren. Zum Schluß weist Vf. noch darauf hin, daß der Zustand der Elektrolyten in Jodlsg. charakterisiert ist durch eine beträchtliche Dissoziation und gleichzeitige Polymerisation, und betont, daß auch seine neueren Unterss. die Ergebnisse der früheren — Schwefel in Jod bildet das Mol.-Gew. Ss, in verd. Lsg. auch

niedrigere Werte liefernd, Selen bildet Se₂, Tellur verbindet sich mit geschmolzenem Jod zu TeJ₂ — vollauf bestätigen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 384—89. 7/11. 1909. Parma. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

E. Cornec, Über die Formel der Unterphosphorsäure. Vf. erörtert die Arbeiten von Salzer (Liebigs Ann. 187, 322; 211, 1; 232, 114, 271), Joly (C. r. d. l'Acaddes sciences 101, 1058, 1148; 102, 110, 259, 760, 1065; 118, 649), Rosenheim, Stadler und Jacobson (Ber. Disch. Chem. Ges. 39, 2837; C. 1906, II, 1302), Rosenheim und Pritze (Ber. Disch. Chem. Ges. 41, 2708; C. 1908, II, 1154) und kommt zu dem Schluß, daß die Frage nach der Formel der Unterphosphorsäure noch nicht als gelöst gelten kann. Vf. wird versuchen, die Entscheidung durch kryoskopische Unterss. der S. selbst und ihrer Salze herbeizuführen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5, 1081—84, 5/12, 1909, Rennes, Fakultät d. Wissenschaften.)

H. Grossmann, Chemische Komplexverbindungen. Bericht über Fortschritte auf diesem Gebiet (Cu-, Hg-Verbb., Halogensalze, Sulfate, Pyrophosphate, Metawolframate, Autokomplexverbb. u. organisch-anorganische Komplexverbb. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 250—61. 15/8. 1909.)

BLOCH.

Walter Peters, Affinitätsresiduum und Additionsvermögen. (II. Mitteilung: Ammoniakate.) Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3175; C. 1908. II. 1231. Bei der NH₃-Addition anorganischer Salze wurden ferner folgende Regelmäßigkeiten beobachtet: Das NH₃-Additionsvermögen der Platinkomplexsalze kann nicht als eine additive Eigenschaft der Einzelsalze aufgefaßt werden, d. h. Cadmiumplatinchlorid absorbiert nicht ebensoviele Moleküle NH₃ wie CdCl₂ u. PtCl₄ zusammen. Aber sowohl Kation wie Anion können bei demselben Salze NH₃-Addition bewirken. — Hinsichtlich der B. u. Konstitution lassen die Ammoniakate des Cu- und Cd-Platinchlorids zwei Auffassungen zu. Entweder äußert das addierende Molekül als Ganzes dem NH₃ gegenüber seine Affinität. Dann bilden die 6 Mol. NH₃, die das Komplexsalz im Vakuum behält, eine innere, die 12 Mol., die es verliert u. nachher von neuem aufnehmen kann, zwei äußere Zonen um das zentrale Salzmolekül (WERNER). Oder Kation wie Anion üben Anziehung auf NH₃ aus. Kaliumplatinchlorid z. B. addiert nichts, das Na-Salz dagegen 6 Mol. W. oder NH₃; also muß die Addition von Na ausgehen. Es würde demnach das Kation Cu oder

Cd eine Zone von 6 fester gebundenen, das Anion PtCl₆ zwei Zonen von je 6 loser gebundenen NH₈-Molekülen um sich scharen.

Die Salze des zweiwertigen Mangans zeigen eine weitgehende Ähnlichkeit mit jenen des Zinks; desgl. zweiwertiges Kupfer und Cadmium. — Metalle derselben Gruppe des periodischen Systems lassen ihr analoges Verhalten in gleichen oder zum mindest ähnlichen Molekülzahlen zum Ausdruck kommen, z. B. Pd und Pt, Co und Ni, K und Rb, Na und NH4. Barium, das elektropositivste der Erdkalimetalle, zeigt große Ähnlichkeit mit der benachbarten Gruppe der Alkalimetalle. — Urantetrachlorid läßt sich leicht in Uranylchlorid überführen, ist also weniger gesättigt als letzteres u. zeigt daher bei der Einw. von NH3 höhere Molekülzahlen. — Der an Ag u. Hg (l. c.) festgestellte Einfluß der Halogene auf die Neigung zur NH3-Addition konnte an anderen Salzen nicht beobachtet werden. Manganjodür behält sogar nach der Addition im Vakuum 3 Mol. mehr als das Chlorid; doch dürfte hier Zers. vorliegen, denn das Salz addiert kein NH3 mehr, obwohl es im luftleeren Raum 1 Mol. abgegeben hat. Ferner nehmen Platin- und Palladiumjodür ein weiteres Molekül auf, was bei den entsprechenden Chlorüren nicht der

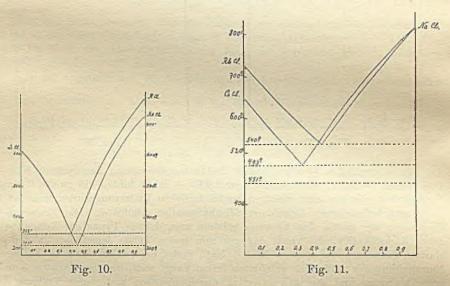
Fall ist. — Die nach Werners Oktaedertheorie von vielen Elementen bevorzugte Molekül- oder Koordinationszahl 6 oder deren Multipla werden von der Hälfte der untersuchten und in der folgenden Tabelle angeführten Salze erreicht, wenn nicht bei Zimmertemp., so doch in der Kälte (Pt, Pd). Die Zahl 6 würde noch bei mehr Elementen nachgewiesen werden können, wenn man das NH₃ bei tiefer Temp. tagelang einwirken lassen könnte.

Viele stark hygroskopische Salze verlieren diese Eigenschaft nach der Addition von NH₂. Das hygroskopische Verhalten ist nur eine Betätigung von Nebenvalenzen gegenüber der Luftfeuchtigkeit; sind die Residualvalenzen durch NH3 abgesättigt, so ist das Prod. luftbeständig. Bei Manganplatinchlorid z. B., das nach dem Trocknen bei 150° noch W. enthält, zeigt das Ammoniakat nach dem Stehen im Vakuum 6 statt 7 behaltene Moleküle NH, an, da es hier außer NH, auch W. abgibt; das Salz verliert also im Exsiccator den Rest W., den es im NH3-freien Zustande selbst bei 1500 noch festgehalten hatte. - Platinbromid, das infolge Wasseranziehung zuerst ein zu hohes Resultat gegeben hatte, zeigte nach dem Liegen im Vakuum genau den erwarteten Wert. - In der Tabelle steht unter a die Zahl der NH3-Mol., welche das Salz aufnimmt, unter b, wieviel Moleküle das Ammoniakat im Vakuumexsiccator behält, unter c wieviel dann wieder aufgenommen werden (a = b + c). Steht in a oder c die Summe zweier Zahlen, so bedeutet die erste die bei Zimmertemp. addierten Moleküle, die zweite die in der Kälte aufgenommenen. v ist eine von der Temp. abhängige Variable. Kolumne d enthält die Farbe des Salzes, e die Farbe nach dem Trocknen und f die nach der NH3-Absorption.

	a	b	С	d	e	f
Calciumplatinchlorid	12	6	6	orangerot	hellgelb	fast weiß
Bariumplatinchlorid	6	5	1	orange	stroligelb	grüngelb
Zinkplatinchlorid	11	7	4	,,	braun	schwachgelb
Manganplatinchlorid		7	4	"	"	grünbraun
Kupferplatinchlorid	18	6	12	blaugrün	dunkelbraun	blau
Cadmiumplatinchlorid	18	6	12	schwachgelb	hellgrau	hellgrau
Kobaltplatinchlorid			2 + 6		braungrün	hellrosa
Nickelplatinchlorid	12	10	2	grüngelb	dunkelbraun	schmutzigweiß
Natriumplatinchlorür	4	3	1	dunkelrot	"	graugrün
Natriumplatinbromid	6	5	1	rot	rotviolett	hellgelb
Platinjodür	5+1	4	1 + 1		schwarz	orange
Platinchlorid	6	5	1			
Platinbromid	6	5	1 1		schwarz	tiefgelb
Palladiumchlorür	5	4	1		dunkelbraun	weiß
Natriumpalladiumchlorür.	0	4	1		braun	17
Ammoniumpalladium-	21.		1 1		3 . 111	
chlorür	5+v 6(0°)	2			hellbraun schwarz	2)
Palladiumjodür	4	3	4 (0°)		dunkelrot	hellrot
Rutheniumchlorid		3	0		schwarz	schwarz
Rutheniumbromid	3 3 3	2	1		SCHWarz	senwarz
Kupferchlorür	2	2	2		weiß	dunkeloliy
Kupferjodür	3	ō				
Silbernitrat	3	2	1		"	graugrün weiß
Chromchlorür	6	3	1 3		hellgrau	grünblau
Urantetrachlorid	3	3	ő		grün	schwarz
Uranylchlorid	2	1	1		hellgelb	orange
Manganchlorür	6	2	4	rosa	weiß	weiB
Manganjodür	6	?5		1000	rotbraun	
Manganosulfat	6	2	4		weiß	"
manganosujat	6	2	4		weiß	22

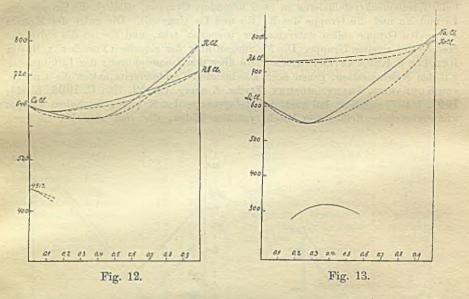
Entgegen der Angabe von Bonnsdorffs (Pogg. Ann. 17. 247 [1829]) ist Manganplatinchlorid wasserfrei nicht eitronengelb, sondern braun; Cadmiumplatinchlorid enthält nicht 6, sondern 3 Mol. Krystallwasser u. ist nur schwach gelb. Kupferplatinchlorid ist blaugrün, nicht olivgrün; Bariumplatinchlorid krystallisiert mit 6, nicht mit 8 Mol. H₂O. — Das durch Trocknen bei 160° aus Mangansulfat erhaltene MnSO₄, H₂O addiert nur 5 Mol. NH₃. — Additionen mit anderen Gasen. Chlorwasserstoff konnte im Ley-Wiegnerschen App. an kein getrocknetes anorganisches Salz addiert werden; desgleichen Phosphorwasserstoff. — Acetylen ließ sich nur an Kupferchlorür addieren. — Mit Äthylen gelang keine Addition; die Anlagerung an Eisen- und Platinchlorür in Ä., bezw. HCl erfolgt nur, wenn die Chlorüre vorher aus den entsprechenden Chloriden durch Reduktion entstehen. Auch Kohlenoxyd lagerte sich an kein Salz an. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4826—36. 30/12. [19/11.] 1909. Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.)

S. Shemtschushny und F. Rambach, Über die Schmelzen der Chloride der Alkalimetalle. Die Halogensalze der Alkalimetalle werden nach ihrem Verhalten beim Zusammenkrystallisieren in zwei besondere Gruppen, nämlich die Gruppe des Li und Na und die Gruppe des K, Rb und Cs eingeteilt. Die Salze der Metalle der ersten Gruppe sollen untereinander isomorph sein, und ebenso die Salze der Metalle der zweiten Gruppe. Die Meinungen aber der einzelnen Forscher (z. B. von Retgers u. Krickmeyer), insbesondere über den Isomorphismus der Lithiumsalze mit den Natriumsalzen, gehen noch auseinander. Andererseits hatten die Unterss. von Kurnakow, Shemtschushny (Ztschr. f. anorg. Ch. 52. 186; C. 1906. I. 526; 1907. I. 867) ergeben, daß auch die Halogensalze des K u. Na bei hohen Tempp. ununterbrochene Reihen von Mischkrystallen bilden, die sich aber bei niederen



Tempp. zersetzen. In Anbetracht dessen versuchten Vff., die Phasengleichgewichte binärer Gemische der Halogensalze der übrigen Alkalimetalle bei hohen Tempp., nach der thermometrischen Methode, festzustellen und zugleich auch die Bildungswärmen der in denselben auftretenden Mischkrystalle zu bestimmen. Die von ihnen ermittelten Erstarrungsdiagramme binärer Systeme der betreffenden Alkalichloride

lassen sich in zwei wesentlich verschiedene Gruppen einteilen. Zur ersten gehören die in Fig. 10 u. 11 wiedergegebenen Erstarrungsdiagramme der Systeme: LiCl -KCl, LiCl + RbCl, NaCl + RbCl und NaCl + CsCl, die aus zwei einzelnen, in dem eutektischen Punkte sich gegenseitig schneidenden Kurvenzweigen bestehen. Und zwar liegt das Eutektikum des ersten Systems bei 352° und der Zus. 0,405 KCl + 0,595 LiCl, des zweiten bei 312° und der Zus. 0,4475 RbCl + 0,5525 LiCl, des dritten bei 541° und der Zus. 0,5496 RbCl + 0,4604 NaCl und des vierten bei 4930 und der Zus. 0,655 CsCl + 0,345 NaCl. In dem Diagramm dieses letzten Systems tritt außerdem noch bei 451° eine Umwandlungslinie auf, welche dem Übergang der polymorphen α -Modifikation des CsCl in die β -Modifikation entspricht. Da die eutektischen Haltepunkte in allen diesen Systemen sich sehr weit, bis nahe an die reinen Salze, verfolgen lassen, so können die genannten Halogensalze miteinander keine festen Lsgg. bilden. - Zu derselben Gruppe gehört auch das Erstarrungsdiagramm des Systems LiCl + CsCl, dessen Eutektikum bei 316° u. der Zus. 0,6 LiCl + 0,4 CsCl liegt. Die Schmelzen der Gemische dieser beiden Salze werden beim Erkalten fast dunkelschwarz.



Die in Fig. 12 u. 13 abgebildeten Erstarrungsdiagramme der Systeme KCl + CsCl, LiCl + NaCl, RbCl + CsCl und KCl + RbCl bilden die zweite Gruppe. Sie bestehen alle aus einer einzigen kontinuierlichen Erstarrungskurve, was auf B. einer ununterbrochenen Reihe von Mischkrystallen hindeutet. Die Erstarrungsdiagramme der ersten drei Systeme gehören zum dritten Typus der Roozeboomschen Klassifikation, das vierte dagegen zum ersten Typus derselben. In den erstarrten Schmelzen des Systems LiCl + NaCl findet bei ca. 300° eine vollkommene Entmischung der anfänglich gebildeten festen Lsgg. statt, die thermometrisch festgestellt wurde, und die sich äußerlich durch plötzlich eintretende Trübung der klaren Schmelzen kundgibt. Dagegen die Schmelzen der übrigen Systeme bleiben auch beim längeren Aufbewahren ebenso klar und durchsichtig wie Schmelzen reiner Komponenten. In den Systemen CsCl + KCl und CsCl + RbCl konnten Vff. auch den Umwandlungspunkt des CsCl registrieren. Vergleicht man die Zeitdauer der Haltepunkte bei Erstarrung u. bei der Umwandlung des CsCl, so ergibt

sich hieraus die Umwandlungswärme der β -Modifikation des CsCl in die α -Modifikation zu 0,35 der Schmelzwärme dieser letzteren.

Weiterhin hatten Vff. aus den von ihnen bestimmten Erstarrungsdiagrammen die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen K für die genannten Salze berechnet.

Die betreffenden Zahlendaten sind nebst den gemessenen FF. der als Lösungsmittel fungierenden Salze in folgender Tabelle zusammengestellt worden:

Keine Mischkrystalle

Lösungsmittel .	LiCl, F. 614°	NaCl, F. 819°						
gel. Salz K	KCl RbCl CsCl 4,5—4,3° 4,3—4,1° 4,4—4,3°	RbCl CsCl 4,3—4,1° 4,2—4,1°						
	Keine Mischkrystalle. KCl, F. 790° KCl	RbCl, F. 726°						
	. LiCl AgCl K_2CrO_4 $K_2Cr_2O_5$. 4,9-4,8° 4,9° 4,7° 4,9°	LiCl NaCl 4,6—4,3° 4,4—4,0°						
Lösungsmittel .		chkrystalle. NaCl						
gel. Salz K		LiCl KCl 3,8—3,7° 2,7°						
Mischkrystalle.								
Lösungsmittel .	KCl, F. 790° RbCl, F. 7	726° CsCl, F. 646°						
gel. Salz K	. NaCl RbCl CsCl KCl C 2,6° 1,4 2,9—2,8° (0,11°) 1,6-	SCl KCl RbCl -1,5° 1,1° 1,6—1,5°.						

Wie man sieht, bewegen sich die Zahlenwerte der molekularen Depressionen für Salze, die keine festen Lsgg. bilden, in den engen Grenzen von 4,0—4,9°. Dagegen im Falle der Mischkrystallbildung sind sie bedeutend kleiner, und ihre Schwankungen bedeutend größer.

Aus den angeführten K-Werten und den FF. der betreffenden Salze berechnen Vff. ihre Schmelzwärmen nach der Van't Hoffschen Gleichung: $K=0.02\cdot\frac{T^4}{MQ^2}$ in welcher bedeuten, K die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, T die absolute Schmelztemp., M das Mol.-Gew. und Q die Schmelzwärme von 1 g des fraglichen

Für das Salz . . LiCl NaCl KCl RbCl CsCl 8870 10920 1063° 9990 9190 Q in Cal. 86 97 63 38 24

4693

5674

Salzes. Sie bekamen dabei folgende Werte:

3655

Bildungwärmen fester Lösungen. Aus den Messungen von Ostwald und Beketow, die später von Kurnakow und Shemtschushny (C. 1906. I. 526) bestätigt wurden, ergab sich, daß die B. fester Lsgg. der Alkalihalogensalze von bedeutenden Wärmenbsorptionen begleitet wird. Angesichts dessen latten Vff. die Lösungswärmen fester Lsgg. folgender Systeme: KCl + NaCl, KBr + NaBr, KJ + NaJ, KCl + RCl, KJ + KBr und KCl + KBr in W. (1 Mol. Salz pro 100 Mole W.) bestimmt und hieraus die betreffenden Bildungswärmen berechnet, die sich auszugsweise folgendermaßen darstellen: für 0,5 KCl, 0,5 NaCl —1046 cal., für 0,5 KJ, 0,5 NaJ —628 cal., für 0,5 KBr, 0,5 NaBr —712 cal., für 0,5 KJ, 0,5

28

4594

4044.

MQ . .

KBr —580 cal., für 0,25 KCl, 0,75 RbCl —190 cal. und für 0,5 KCl, 0,5 KBr —820 cal. Die B. fester Lsgg. wird also in den genannten Systemen von bedeutenden Wärmeabsorptionen begleitet, weshalb auch diese Systeme unstabile Gebilde darstellen, die sich mit der Zeit freiwillig zersetzen. Die kleinsten Bildungswärmen wurden für Mischkrystalle des Systems KCl + RbCl beobachtet. In Übereinstimmmung damit erwiesen sich diese feste Lsgg. recht stabil, und nach Verlauf von etwa 2½ Jahren konnte man in ihnen keine Spur von Trübung beobachten. (Iswiestja des Petersburger Polytechnischen Instituts 12. 349—82. 1/9. 1909; Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1785—1814. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums. Sep. v. Vf.)

Paul Eversheim, Wellenlängennormale im Eisenspektrum. Die Internationale Union hat die Aufgabe gestellt, Wellenlängennormalen zu bestimmen, die nicht weiter als 50 Å.-E. voneinander entfernt sind und auf wenige Tausendstel dieser Einheit gemessen werden können. Diesen Bedingungen genügt das Eisenspektrum. Der Vf. untersucht dasselbe nach einer von ihm schon früher beschriebenen Methode (Ztschr. f. wiss. Photographie 5. 152) u. diskutiert ausführlich die Fehlerquellen. Als Vergleichsnormalen dienten die von MICHELSON bestimmten beiden Cadmiumlinien im Rot und Grün. Die Resultate werden in Tabellenform mitgeteilt und mit den Resultaten von FABRY und BUISSON (Journ. de Physique März 1908) verglichen, mit denen sie sehr gut übereinstimmen. Sie erstrecken sich von der Wellenlänge 4282,408—6945,223. Zwischen 5660 u. 6100 besitzt das Fe-Spektrum nur sehr wenig Linien, die der Messung zugänglich sind. Deshalb wurden in diesem Gebiet einige Nickel- und Bariumlinien bestimmt. (Ann. der Physik [4] 30. 815—39. 30/11. [15/10.] 1909. Bonn.)

Siegfried Hilpert, Über die Sauerstoffabgabe des Eisenoxyds bei hohen Temperaturen. Die Angaben von Wüst (Metallurgie 1908. 11) über die Bildungstemp. verschiedener Oxyduloxyde sind viel zu niedrig. WALDEN fand, daß bei 13500 der Sauerstoffdruck über dem Eisenoxyd 1 Atm. beträgt. Dem Vf. gelang es nicht, die Tempp, festzulegen, bei denen die O2-Tension die Höhe von 760 oder 170 mm erreicht. Je nach Herst, und Vorbehandlung des Materials variierten die Resultate außerordentlich. Das Oxyd wurde im Heraeusschen Ofen in Luft oder O2 erhitzt und die Oxydulbildung durch Wägung u. Titration bestimmt. Oxydul bildete sich stets über 1200°, doch war vielstündiges Erhitzen nötig. Sogar die Art des Erhitzens war von Einfluß. An der Luft bei 1300° stieg der Oxydulgehalt nicht über 5%; erst über 1350° erfolgte weitere O2-Abgabe. Calciummetaferrit zeigte gleichfalls zwischen 1200 u. 1300° einen langsam steigenden Oxydulgehalt (KOHLMEYER). Wie langsam die O2-Entw. mit der Temp. steigt, konnte bei den Verss. über den F. des Eisenoxyds (vgl. S. 240) beobachtet werden. Trotzdem auf 1600° erhitzt wurde, stieg das Oxydul nur von 2,95 auf 3,1%, .- Alle diese Verhältnisse müssen berücksichtigt werden, wenn man den Beginn der Dissoziation feststellen will zu Rechnungen auf Grund des von NERNST aufgestellten Wärmethcorems. Wegen der bei hohen Tempp. fast überall vorhandenen Mischkrystallbildung ist das Einbeziehen der Lösungswärme erforderlich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4893—95. 30/12. [13/12.] 1909. Charlottenburg. Techn. Hochschule.)

J. P. V. Madsen, Die Streuung der β -Strahlen des Radiums. Verss, über die Streuung der β -Strahlen des Radiums führen zu ähnlichen Ergebnissen, wie sie der Vf. für die Sekundärstrahlen der γ -Strahlen erhalten hat (Philos. Magazine [6] 17. 423; C. 1909. II. 1140). Die Verteilung der gestreuten Strahlen ist unsymm. in bezug auf eine zur Fortpflanzungsrichtung senkrechten Ebene. Die beobachteten

Erscheinungen lassen sich durch Absorption, Streuung u. Erweichung der primären β -Strahlen erklären, und es ist unnötig, die Entstehung einer Sekundärstrahlung anzunehmen. Ferner erscheint es wahrscheinlich, daß die Energie eines Elektrons durch Zusammenstöße, die seine Bewegungsrichtung stark verändern, nicht wesentlich beeinflußt wird. (Philos. Magazine [6] 18. 909—15. Dezember. [5/1.] 1909. Univ. of Adelaide.)

H. C. Cooper, L. I. Shaw und N. E. Loomis, Bleisilicate: Thermische Analyse des Systems PbO—SiO₂. (Amer. Chem. Journ. 42. 461—73. — C. 1909. II. 1914.)

Margrete Bose, Bemerkungen zu der Arbeit der Herren G. Baborovsky und G. Kużma: Studie über das sogenannte elektrolytische Superoxyd des Silbers (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 48; C. 1909. II. 899). Verfasserin macht nachdrücklich auf ihre Arbeit: "Zersetzungsvorgänge an der Anode bei einigen Thallium-, Wismutund Silbersalzen" (Ztschr. f. physik. Ch. 44. 237; C. 1905. I. 1212) aufmerksam, welche wiederholt übersehen worden ist, in der aber bereits die Identität der aus Silbernitrat- und Sulfatlösungen erhaltenen Anodenprodd. wahrscheinlich gemacht worden war. (Ztschr. f. physik. Ch. 68. 383—84. 7/12. [16/10.] 1909. La Plata, Argentinien. Physikal. Inst. d. Univ.)

Werner Mecklenburg, Zur Isomerie der Zinnsäuren. Aus Betrachtungen über Darst., physikalisches und chemisches Verhalten von α - und β -Zinnsäure u. den langsamen Übergang der α - in die β -Säure zieht Vf. folgenden Schluß: Die eigentümlichen Isomerieerscheinungen der Zinnsäure lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Zinnsäure in saurem, alkal. und vermutlich auch in neutralem, wss. Medium kolloidale Lsgg. von verschiedener Teilchengröße bildet, aus denen die Teilchen unter Erhaltung ihrer Individualität ausgefällt werden können. Die größere Adsorptions- und Reaktionsfähigkeit und die engen Beziehungen zu den krystalloiden Zinnlsgg. weisen auf die verhältnismäßig feinteilige Struktur der α -Zinnsäure, die geringere Adsorptions- u. Reaktionsfähigkeit, die leichtere Fällbarkeit und das Fehlen direkter Beziehungen zu den krystalloidalen Zinnlsgg. auf die relativ grobkörnigere Struktur der β -Zinnsäure hin. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 368 bis 374. 17/11. [2/10.] 1909. Clausthal i. H. Chem. Lab. d. Bergakademie.)

Marcel Delépine, Über Metalliridodisulfate. Der Vf. hat Iridodisulfate des Kaliums, Natriums, Thalliums und Bariums dargestellt und diese Salze mit den Ammoniumsalzen (C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 557; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 359; C. 1909. I. 1149 und 1924) verglichen. Beim Kochen von Kaliumchloroiridit mit H_2SO_4 entsteht wohl ein komplexes Salz, das aber blau und nicht grün ist u. einer von den Iridodisulfaten sehr verschiedenen Reihe angehört. Für die Darstellung von solchen ist die Gegenwart von Ammoniumsulfat notwendig. Aus Kaliumchloroiridit entsteht in Gegenwart von $(NH_4)_2SO_4$ ein Iridodisulfat $[HO(H_2O)Ir(SO_4)_2](NH_4, K)_{1,5}H_{0,5}$.

Wie bei den NH₄-Salzen gibt es auch hier zwei Reihen von Salzen, grüne u. rotbraune. Die Umwandlung von —H₂O(OH) in —(OH)₂H bei den Salzen I. und II. ist eine wirkliche anorganische Tautomeric. Der Abkürzung wegen sei für das saure Radikal von I. das Zeichen [A"], für das saure Radikal von II. das Zeichen [A"] gebraucht.

I.
$$\left[\operatorname{Ir} \stackrel{(H_2O)OH}{\underset{SO_4}{=}} \right] H_2 \xrightarrow{+\operatorname{Basen}}_{+\operatorname{Säuren}} \quad \text{II.} \quad \left[\operatorname{Ir} \stackrel{(OH)_3}{\underset{SO_4}{=}} \right] H_3$$

Braunrote Iridodisulfate; sie zeigen den gleichen Typ wie die NH, Salze, [Ir(OH)2(SO4)2]M7/3H2/3, sind alkal. gegen Lackmus, werden durch viel W. dissoziiert zu sehmutziggrünen Lsgg., welche durch die CO2 der Luft bald reingrün werden. Zu ihrer einfachsten Darst gießt man in der Kälte in einen Überschuß der Base eine Lsg. des Ammoniumsalzes, besonders des Salzes [A'](NH₄)_{0,5}H_{1,5}, gel. in ¹/₁₀ Tl. W. [A''']K_{7/3}H_{2/3}·2H₂O; kleine, hellrosenrote bis braunschwarze Nadeln; entsteht auch bei Einw. von überschüssigem K2CO3, nicht aber von KHCO3. - [A"]Na7/3H2,3, 2 H2O und 3 H2O; parallelogrammartige Lamellen und zentrisch gruppierte, rotbraune Nadeln; sll. in W.; fällbar mit A. $-[A''']Tl_{7,4}(NH_4)_{7,12}H_{2,3}$ u. $[A''']Tl_{7,3}H_{2,3}$, A'', grünlichbraun; wird an der Luft leicht grün; wird allmählich in SS. unl. - Grüne Iridodisulfate; keines dieser Salze ist unl.; die Löslichkeit wird herabgesetzt durch die Ggw. eines Salzes vom gleichen Metall; sie sind unl. in A. u. Ä. Die Darstellungsweise variiert sehr. $-[A'']K_{4/3}(NH_4)_{1/6}H_{1/2}, \frac{1}{2}H_2O;$ grüne bis sehwarze Nadeln; l. in 303 Tln. W. von 18°. — $[A'']K_{4,3}H_{9,3}$, $\frac{1}{2}H_2O$; Nadeln; l. in 400 Tln. W. von 15°. — $[A'']K_{5,3}H_{1/3}$, $H_{2}O$; schiefe Würfel oder Oktaeder; entsteht durch Zusatz von $\frac{1}{3}$ KOH zum Salz $K_{4/3}(NH_4)_{1/6}$ in der Kälte; l. in 210 Tln. W. von 18°; gibt eine gegen Lackmus alkal. Lsg. — $[A'']K_2$, H_2O ; undurchsichtige, quadratische, dunkelgrüne, fast schwarze Krystalle; entsteht auf Zusatz von 2/3 KOH zum Salz $K_{4/3}(NH_4)_{1/3}$; die Lsg. reagiert alkal. — $[A'']K_{2/3}H_{4/3}\cdot 2H_2O$; tetraedrische oder dreicekige Krystalle; existieren nur in H2SO4 (1:2 Vol. W.) oder in einer konz. Lsg. von Iridodischwefelsäure; W. zerlegt es sofort in freie S. und Nadeln des Salzes K_{4/3}. — [A"]Na_{4/3}(NH₄)_{4/3}H_{1/2}·3H₂O; schwarze Krystalle mit fast quadratischem Schnitt; l. in weniger als dem gleichen Gewicht W. — $[A'']Tl_{7,0}(NH_4)_{1,3}H_{1,2}$ bis $[A'']Tl_{7/6}H_{5/6}H_2O$; kleine, grüne, rechteckig abgeschnittene Nadeln; l. in 4-5000 Tln. W. von 14°; färbt sich damit grün; es existiert außerdem ein tetraedrisches, schon durch H_2SO_4 (1:2 Vol. W.) dissoziierbares Salz. — $[A'']Ba_{2/3}H_{2/3}$. 4 H, O; lange, grüne Nadeln oder schwarze quadratische oder rechteckige Krystalle; 1. in 390 Tln. W. von 15°. — $[A'']Ba_{1/2}(NH_4) \cdot H_2O$; kleine, schwarze, undurchsichtige Tetraeder; entsteht besonders, wenn man das vorhergehende Salz mit NH, Cl behandelt; l. in weniger als 100 Tln. W. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 785-87. [8/11*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1084-88. 5/12. 1909. Ecole sup. de Pharm. Paris.) BLOCH.

Marcel Delépine, Chloroiridate und Chloroiridite des Silbers und Thalliums. (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 3. 901; C. 1908. II. 1337.) Chloroiridate. Der bei der Einw. von AgNO₃ auf Kaliumchloroiridat entstehende indigoblaue Nd., welcher sich rasch verfärbt und in das Silberchloroiridit, IrCl₆Ag₃, übergeht, besteht im Gegensatz zu der Ansicht von Claus (Journ. f. prakt. Ch. 42. 348) aus Silberchloroiridat, IrCl₆Ag₂. Arbeitet man nämlich mit berechneten Mengen von AgNO₃ oder Ag₂SO₄, so erhält man einen in verd. Lsg. über eine Stunde, in sehr konz. Lsg. über 2 Tage beständigen blauen Nd., der jedoch nicht analysenrein zu erhalten war. Überläßt man diesen Nd. in der Mutterlauge der spontanen Zers., so erfolgt sie im Sinne der Gleichung:

$$2\operatorname{IrCl}_{6}\operatorname{Ag}_{2} + \operatorname{IrCl}_{6}\operatorname{Ag}_{2} = 2\operatorname{IrCl}_{6}\operatorname{Ag}_{3} + \operatorname{IrCl}_{6} (= \operatorname{IrCl}_{6}\operatorname{H}_{2} + 0).$$

Auch das Thalliumchloroiridat, IrCl₆Th₂, besitzt eine andere Färbung, als die Alkalichloroiridate; es bildet sehr kleine, tief dunkelblaugrüne, nahezu schwarze, undurchsichtige, unl. Würfel. Läßt man diesen Nd. sich in verd. Lsg. bilden, so färbt sich die Fl. dabei beständig und ziemlich intensiv blaugrün, so daß diese Färbung als Farbenrk. der Thallosalze und Chloroiridate dienen kann. Durch sd. HCl wird das Thalliumchloroiridat in Thallochloroiridit, IrCl₆Th₃, zers., welches

beim Erkalten auskrystallisiert. Durch k. NH_3 wird das Thalliumehloroiridat entfärbt.

Chloroiridite. Die Angabe von Claus, daß das Silberchloroiridit sich in Ggw. von NH₃ in ein grünlichgelbes, krystallinisches Pulver verwandelt, ohne seine Zus. zu ändern, beruht auf einem Irrtum. In Wirklichkeit entsteht ein olivgrünes Diammoniumsilberchloroiridit, IrCl₀(NH₃·NH₃Ag)₃, welches beim Erhitzen nahezu sämtliches NH₃ verliert. Durch HCl wird das Silberchloroiridit in AgCl und Iridiumchlorür zers. — Das Thallochloroiridit erhält man als blaßolivfarbenes Pulver entweder in der oben angegebenen Weise oder durch Umsetzung eines Chloroiridits mit einem l. Thalliumsalz. Es löst sich in etwa 100 Tln. sd. HCl und krystallisiert daraus in bronzeglänzenden Blättchen, die in W. unl. sind und unter der Einw. von sd. HNO₃ in Thalliumchloroiridat übergehen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1072—74. [6/12.* 1909].)

W. Guertler, Metallographie. Bericht über den gegenwärtigen Stand nach den zusammenfassenden Vorträgen vor der Deutschen Bunsengesellschaft zu Aachen. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 369—76. 15/12. 1909.) Bloch.

W. Spring, Eine kurze Bemerkung gelegentlich einer Arbeit von Prof. G. Tammann: "Über die beim Zusammenpressen des Pulvers zweier Metalle erhaltenen Konglomerate". Vf. weist darauf hin, daß er in einer früheren Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. 15. 65; C. 94. II. 831) zu dem gleichen Ergebnis wie Tammann (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 447; C. 1909. II. 340) gekommen ist. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 984 bis 985. 15/12. [Nov.] 1909. Lüttich.)

W. v. Lepkowski, Über den Einfluβ der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Zusammensetzung gesättigter Mischkrystalle. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1137—49. — C. 1908. II. 1095.)

v. Zawidzki.

N. Kurnakow und S. Shemtschushny, Elektrische Leitfähigkeit und Flieβ-druck isomorpher Gemische des Bleics mit Indium und Thallium. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1182—1219. — C. 1909. II. 1970.) V. Zawidzki.

W. Broniewski, Über die elektrischen Eigenschaften der Aluminium-Kupfer-Legierungen. Der Vf. hat die elektrische Leitfähigkeit, den Temperaturkoeffizienten des Widerstandes, die thermoelektrische und die elektromotorische Kraft der ganzen Reihe der Aluminium-Kupfer-Legierungen unter-

Vol0/0	Leifä	Leifüh. bei 0° TempKoeffiz.			EM	IK.	Thermoelektr. Kraft bei 0°	
Cu	feucht	trocken	feucht	trocken	maxim.	minim.	feucht	trocken
0	38,5	40,0	0,00410	0,00425	1,20	1,10	2,92	2,95
. 2,78	22,1	27,9	0,00206	0,00343	1,01	0,99	2,26	2,51
10,6	18,5	23,2	0,00190	0,00304	1,01	0,99	2,54	2,79
23,1	(11,9)	16,5	0,00212	0,00252	1,01	0,98	(2,48)	3,08
37,9	11,5	13,0	0,00201	0,00211	0,92	0,79	0,51	-0,77
47,3	6,82	9,80	0,00091	0,00147	0,78	0,74	-0,42	0,60
54,4	3,54	3,46	0,00062	0,00065	0,73	0,68	-8,37	-8,92
64,7	8,35	6,33	0,00020	0,00091	0,71	0,63	4,10	5,20
73,3	6,85	8,47	0,00071	0,000113	0,62	0,59	0,55	1,10
86,0	9,62	10,05	0,00055	0,00081	0,59	0,58	0,71	0,73
94.0	17,5	17,1	0,00086	0,00085	0,59	0,58	0,64	0,64
100,0	64,0	65,0	0,00425	0,00428	0,58	0,57	0	. 0

sucht. Die Legierungen wurden durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter NaCl und KCl gewonnen. Der elektrische Widerstand wurde mit der Thomsonschen Brücke bei 0 und 100° gemessen. Die thermoelektrische Kraft wurde gegen Kupfer zwischen 0 u. +100° und zwischen 0 u. -80° bestimmt. Die EMK. der Legierungen in gesättigter NH₄Cl-Lsg. gegen eine mit MnO₂ depolarisierte Kohlenelektrode variierte merklich, so daß die kleinsten und größten Werte beobachtet wurden. Obige Tabelle gibt im Auszug die Resultate wieder.

Die Leitfähigkeit ist in dieser Tabelle in Mikroohm-em gegeben; die EMK. in Volt und die thermoelektrische Kraft in Mikrovolt (für 0°). Die "feuchte" Legierung wurde durch Abschrecken erhalten; die "trockene" durch 4—5-stdg. Erhitzen der Legierung im elektrischen Widerstandsofen im Vakuum auf ca. 30—50° unterhalb des Schmelzpunktes und langsames Erkaltenlassen. Die Potentialwerte

beziehen sich auf "trockene" Legierungen.

Die aus dem vorliegenden Zahlenmaterial erhaltenen Kurven lassen erkennen, daß vier definierte Verbb. existieren: Al₂Cu, AlCu, Al₂Cu₃ und AlCu₃. Von diesen ist Al₂Cu₃ bisher noch nicht nachgewiesen worden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 853—55. 15/11. [8/11.*] 1909.)

B. E. Curry, Einige Zinklegierungen. Antimon-Zink. Das vom Vf. neu aufgenommene Diagramm schließt sich größtenteils an das von Shemtschushny (Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 384; C. 1906. II. 414) an. Die Beobachtungen sind an gut abgekühlten, im Gleichgewicht befindlichen Proben mittels Erhitzungskurven ausgeführt worden; die Schwierigkeiten, welche hier die Abkühlungskurven bieten, lassen sich so beseitigen. Die von Shemtschushny im Zustandsfeld [ZnSb + Sb] gefundenen Zustandsänderungen treten dann nicht auf. F. von Zn 419°, Sb 631°, α -Zn₃Sb₂ 565°; Eutektikum [Sb + ZuSb] 22°/_o Zn u. 505°; Eutektikum [Zn₃Sb₂ + Zn] 97,5°/_o Zn und 411°; Übergangspunkt [ZnSb + Mischkrystall von Zn₃Sb₂] 35°/_o Zn und 546°. Die Verb. Zn₃Sb₂ existiert in 3 Modifikationen α , β und γ (Umwandlungspunkt von γ in β 405°, von β in α 437°), welche sämtlich feste Lsg. von 45—39°/_o Zn bilden (der Umwandlungspunkt von γ in β erhöht sich dabei bis 485°, von β in α bis 500°).

Zink-Zinn und Zink-Cadmium (vgl. HEYCOCK u. NEVILLE, Journ. Chem. Soc. London 71. 383; C. 97. I. 786. 1195). Nach mkr. Unterss. nimmt Sn bis 7°/₀ Zn (bei 180°), Zn bis 4°/₀ Cd (bei 217°), Cd bis 5°/₀ Zn (217°) in fester Lsg. auf.

Zink-Blei und Zink-Wismut (vgl. Heycock u. Neville, l. c.; Spring und Romanoff, Ztschr. f. anorg. Ch. 13. 29; C. 96. II. 858) bilden zwei fl. Schichten; kritischer Punkt (Zn + Pb) bei ca. 920°, (Zn + Bi) bei ca. 820°. Zn u. Pb scheiden sich aus den Schmelzen rein ab. Bi nimmt 4°/_o Zn in fester Lsg. auf. (Journ. of Physical Chem. 13. 589—605. Nov. 1909. Cornell-Univ.) Groschuff.

Organische Chemie.

W. Marckwald, Stereochemie und optisches Drehungsvermögen. Bericht über die jüngsten Fortschritte auf diesen Gebieten. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 1. 261—68. 15/8. [15/7.] 1909.)

BLOCH.

Nikolaus Prileschajew, Oxydalion ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. teilt in Anbetracht der Publikation von Gambarjan (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4003; C. 1909. II. 1926) in Kürze das faktische Material seiner seitherigen Unterss. über die Oxydation aliphatischer,

ali- u. heterocyclischer Verbb. und Terpene mit. Als brauchbares Oxydationsmittel erwies sich Benzoylhydroperoxyd, das mit ungesättigten Verbb. wie folgt reagiert:

$$C_0H_5CO \cdot O \cdot OH + > C : C < = C_0H_5COOK + > C - C <$$

Die Rk. wird unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Man löst das Superoxyd in einem neutralen Lösungsmittel (Ä., Chlf. etc.) auf, bestimmt die Menge des aktiven O der Lsg. durch Titration mit KJ und Thiosulfat und fügt zu der bis 0° abgekühlten Lsg. des Superoxyds eine berechnete Menge des oxydierbaren Stoffes hinzu. Nach beendeter Rk. neutralisiert man die Benzoesäure mit Alkali, destilliert das Lösungsmittel ab und erhält das Reaktionsprod. durch mehrmaliges Fraktionieren vollkommen rein.

Vf. hat so folgende Oxyde erhalten und charakterisiert: Octylenoxyd aus Octylen (Caprylen), Kp.₇₄₀ 157—158°; D.°₀ 0,8395; D.¹₁₅ 0,8272; n_D¹⁵ = 1,4165; Mol.-Refr. ber. 38,51, gef. 38,90. Bei der Hydratation wird ein Glykol erhalten, Kp.₂₀ 135—136°. — Diisobutylenoxyd aus Diisobutylen, Kp.₇₆₅ 138—139°; D.°₀ 0,8418; D.¹₁₆ 0,8290; n_D¹⁶ = 1,4157; Mol.-Refr. ber. 38,507, gef. 38,77. Bei der Hydratation werden zwei Glykole erhalten, von denen eines (F. 60—61°) dem Methylisoamyläthylen, das andere (F. 64,5—65°) dem Dimethyltertiärbutyläthylen entspricht. — Decylenoxyd aus Decylen, Kp.₅₀ 116—117°; D.°₀ 0,8465; D.¹₁₆ 0,8337; n_D¹⁶ = 1,4275; Mol.-Refr. berechnet 47,713, gefunden 48,09. Ein bei der Hydratation erhaltenes Glykol; Kp.₁₄ 151—152°. — Allylalkoholoxyd aus Allylalkohol, Kp.₇₅₁ 162—163°; D.°₀ 1,1270; D.¹₁₆ 1,1136; n_D¹⁶ = 1,4350; Mol.-Refr. ber. 17,013, gef. 17,337. Das Oxyd hydratisiert sich nicht zu Glycerin, gibt mit Chloracetyl ein Oxychloracetat; Kp.₁₇ 125—127°.

Geraniolmonooxyd, C10H18O2 (aus 1 Mol. Geraniol und 1 Mol. Benzoylhydroperoxyd). Kp.₂₅ 157—158°; D.°₀ 0,9716; D.¹°₁₀ 0,9610; n_D ¹° = 1,4681; Mol.-Refr. ber. 48,842, gef. 49,217. Bei der Hydratation wurden ein Triol (Glycerin), Kp.20 205 bis 207°, erhalten. — Geranioldioxyd (aus 1 Mol. Geraniol u. 2 Mol. Benzoylhydroperoxyd). Kp_{-25} 180—183°; $D.^{0}_{-1}$ 1,0587; $D.^{16}_{-16}$ 1,0472; $n_{p}^{-16} = 1,4653$; Mol.-Refr. ber. 48,815; gef. 49,15. Das Geranioldioxyd liefert bei der Hydratation keinen 5-atomigen Alkohol, sondern ein Glycerinoxyd (Trioloxyd); Kp. 15 220°; F. 137—138°. — Linaloolmonooxyd, $C_{10}H_{18}O_2$ (aus Linalool); Kp_{-25} 95°; $D._{0}^{0}$ 0,9660; $D._{10}^{10}$ 0,9507; $[\alpha]_D = -4,98^{\circ}$; $n_D^{16} = 1,4554$; Mol.-Refr. berechnet 48,842, gefunden 48,59. Die Hydratation führt nicht zum entsprechenden Triol, sondern zu einem Isomerisationsprod. desselben, einem zweifach ungesättigten Aldehyd. Kp.25 120—122°; D.° 0,8706; D.16 0,8573; np. 16 1,5038. Mol.-Refr. ber. 48,36, gef. 47,538; Semicarbazon des Aldehyds, F. 138,5°. - Linalooldioxyd (aus 1 Mol. Linalool und 2 Mol. Benzoylhydroperoxyd). Kp. 25 131—133°; D.° 1,0552; D.¹ 1,0423; $[\alpha]_p = +5,34°$; $n_p^{10} = 1,4616$; Mol.-Refr. ber. 48,815, gef. 49,02. Das Dioxyd liefert bei der Hydratation ein Trioloxyd. Kp₋₂₅ 210—212°. — Citraloxyd, C₁₀H₁₈O₂ (aus Citral). Kp₋₂₀ 146—148°; D.°₀ 1,0091; D. 16 0,9740; np 16 1,4604; Mol.-Refr. ber. 47,506, gef. 47,292. Bei der Hydratation erhält man einen Diolaldehyd. Kp.24 141—142°; D.0 1,0584; D.10 1,0325. - Citronellaloxyd (aus Citronellal), Kp.25 130-131°; D.0 0,9437; D.16 0,9344; n_p 16 = 1,4421; Mol.-Refr. ber. 47,898, gef. 48,187. Das Oxyd hydratisiert sich leicht zu einem Diolaldehyd. Kp. 180-182°. - Limonenmonooxyd, C10H10 (aus Limonen). Kp_{.50} 113—114°; D.°₀ 0,9435; D.¹°₁₀ 0,9303; $[\alpha]_D = -6,76°$; $n_D^{10} =$ 1,4693; Mol.-Refr. berechnet 45,213, gefunden 45,564. Das Monooxyd liefert bei der Hydratation leicht ein Glykol, F. 66,5-67,5°. - Limonendioxyd, C₁₀H₁₈O₂ (aus 1 Mol. Limonen u. 2 Mol. Benzoylhydroperoxyd). Kp. 50 146,5-1470; D. 0 1,0471; D_{10}^{10} 1,0338; $[\alpha]_{\rm p} = +52,23$; $n_{\rm p}^{10} = 1,4702$; Mol.-Refr. berechnet 45,192, gefunden 45,387. Das Dioxyd liefert bei der Hydratation einen amorphen Erythrit, Kp. 23 über 220°. — Pinenoxyd (aus Pinen). Kp. 102—103°; D. 0,9812; D. 10,10,10 (aug. Pinen). Kp. 102—103°; D. 0,9812; D. 10,10,10 (aug. Pinen). Kp. 10,10 (aug. Pin

Louis Henry, Über einige Heptylalkohole. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 444 bis 448. 15/12. 1909. — C. 1909. I. 1854.)

- A. Arbusow, Zur Frage über die Verseifung von Diäthylsulfit. Der Vf. beschäftigt sich hier eingehend nur mit dem Äthylester der schwefligen Säure. Die Resultate der Unters. sind bereits nach Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 429; C. 1909. II. 684 referiert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4690—93. 29/12. [27/11.] 1909.)
- L. Tschugajew, Über komplexe Verbindungen. V. Über nichtionisierte Kobaltidioximine. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1332—54. — C. 1907. II. 1600.) FRÖHLICH.
- L. Tschugajew, Über komplexe Verbindungen. VI. Über eine neue Reihe komplexer Säuren. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1355—68. C. 1908. II. 418.)
- A. J. Ultee, Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Acetoncyanhydrin. Läßt man auf Acetoncyanhydrin, (CH₃)₂C(OH)(CN), unter Eiskühlung trockenes HCl-Gas einwirken, so entstehen zwei durch fraktionierte Fällung mit W. voneinander trennbare Verbb., deren Zus. den Formeln C₁₂H₁₉O₅N und C₈H₁₄O₂N₂ entspricht. Die Verb. C₁₂H₁₉O₅N (I.), Krystalle aus PAe. + Bzl. vom F. 193°, ist ll. in Chlf., Aceton, zl. in A., Bzl., wl. in PAe., W.; sie löst sich in Alkalien, wird durch SS. aus alkal. Lsg. wieder ausgefüllt, zers. sich beim Kochen mit starkem Alkali unter Entw. von

III. $(CH_3)_2C(OH)\cdot C(:NH)\cdot O\cdot C(CH_3)_2\cdot CN$

NH₃ und gibt beim Erhitzen mit konz. HCl α -Isobuttersäure. Die Verb. $C_8H_{14}O_2N_2$ (II. oder III.) ist fast unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, läßt sich, ohne zu schm., auf 280° erhitzen, entwickelt beim Erhitzen mit Alkali NH₃ u. gibt ein gut krystallisierendes Chlorhydrat von der Zus. $C_8H_{14}O_2N_2 \cdot HCl + H_2O$; dasselbe ist ll. in W., unl. in überschüssiger HCl u. schm. unter Zers. bei 231°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 349—53. 15/12. 1909. Utrecht. Org.-chem. Univ.-Lab.) Henle.

Ludwig Ramberg, Zur Kenntnis der α -Brompropionsäuren. I. l- α -Brompropionsäure. Vf. hat gefunden, daß die bisher bekannte stärkstdrehende S. dieser Konstitution noch nicht ganz reine Linksform war, sondern noch $6,7\,^{\circ}/_{\circ}$ an inaktiver S. enthielt. Eine noch reinere S. konnte Vf. erhalten, indem er die bisher als rein geltende S. bei -8° krystallisieren ließ und bei derselben Temp. die Krystalle durch Zentrifugieren von Mutterlauge befreite. Durch Wiederholung dieses Verf. wurde eine S. mit folgenden Konstanten erhalten: D. 20 ₄ 1,7000, auf den leeren Raum reduziert. $[\alpha]_{\rm D}^{20} = -29,0^{\circ}$, $[\alpha]_{\rm D}^{25} = -28,5^{\circ}$. Die Autoracemisierung

dieser reinsten S. erfolgt sehr langsam. Nach 10 Tagen ist noch keine Änderung nachweisbar. Die spezifische Drehung des Äthylesters berechnet sich hieraus zu $[\alpha]_D^{20} = -35,5^{\circ}$. — II. Inaktive α -Brompropionsäure. Für die in gleicher Weise gereinigte S. wurden folgende Werte gefunden: F. 25,7° (korr.), D.²⁰, 1,7000, auf den leeren Raum bezogen. Vf. schließt aus dem Verlauf der Schmelzkurve, daß die S. vom F. 25,7° eine wahre Racemform ist, und daß eine zweite metastabile Form existiert, welche beim schnellen Abkühlen der fl. S. auf --30° erhalten wird. Der F. dieser Form ist -3,9° (korr.). Sie ist ziemlich beständig, wandelt sich aber beim Impfen momentan um. Auch diese Modifikation ist wahrscheinlich eine wahre Racemform. (LIEBIGS Ann. 370. 234-39. 24/11. [25/9.] 1909. Lund. Lab. d. Univ.)

E. Carlinfanti und M. Levi-Malvano, Über die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette. I. Binäre Gemische von Stearin-, Palmitin- und Ölsäure. Die
neueren Bücher über die Fette und Öle haben die modernen Anschauungen über
das Schmelzen und Festwerden von Gemischen nicht berücksichtigt. Darum unterwerfen die Vff. die in Frage kommenden Gemische einer systematischen thermischen
Analyse.

Die bisher angewandten Methoden zur Best. des F., des Erstarrungs- u. Tropfpunktes werden ganz ausführlich beschrieben. Jedenfalls empfiehlt es sich, nicht mit den Fetten, sondern mit ihren Säuren zu arbeiten, die manche Anomalitäten nicht aufweisen, die das Arbeiten mit Fetten schwierig macht.

Die vielfach widerspruchsvollen Angaben über die Reindarst. von hochmolekularen Paraffinsäuren, die sich nachher oft als Gemische herausstellten, werden rekapituliert, ebenso die neueren Arbeiten über die FF. etc. von Gemischen fetter SS.

Die Vff. stellen ihre Unterss. mit ca. 5 g der Gemische in einem Beckmannschen App. an, benutzen aber ein in $^{1}/_{10}$ o geteiltes Thermometer, das alle $^{1}/_{4}$ Min. abgelesen wird. Bei den Gemischen: Stearinsäure-Palmitinsäure, Stearinsäure-Ölsäure, Palmitinsäure-Ölsäure wurde niemals während der Krystallisation ein Stehenbleiben des Thermometers, das die Krystallisation einer eutektischen Mischung angezeigt hätte, beobachtet. Hingegen ergeben sich deutliche Beweise für die Existenz von festen Lösungen.

Die FF. der reinen SS. sind: Stearinsäure 68,2°, Palmitinsäure 61°, Ölsäure 9°. Der tiefste in dem Gemisch von Stearin- u. Palmitinsäure beobachtete F. liegt bei 54,7° (70°/₀ Palmitinsäure).

Die Schmelz- und Erstarrungskurven, die in jenem Minimum zusammenlaufen, treffen sich nochmals bei 56,00°, wo das aus gleichen Molekeln beider SS. bestehende Gemisch schmilzt. In der Nähe dieses zweiten Minimums liegt ein ganz schwaches Maximum (56,25°). Stearinsäure bildet mit dem Additionsprod. beider SS. nur eine einzige Reihe von festen Lsgg., Palmitinsäure hingegen drei Reihen. Ölsäure bildet ebenfalls mit den beiden anderen SS. feste Lsgg., aber in jedem binären System tritt nur eine einzige kontinuierliche Reihe auf.

Das Additionsprodukt von Stearin- und Palmitinsäure müßte der alten Margarinsäure u. der modernen Daturasäure entsprechen, eine Frage, die weiter untersucht werden soll. (Gaz. chim. ital. 39. II. 353—75. 16/11. 1909. Rom. Chem.-Pharmaz. Inst. d. Univ.)

W. A. Roth-Greifswald.

E. Carlinfanti und M. Levi-Malvano, Die Schmelz- und Erstarrungspunkte der Fette. II. Ternäre Gemische von Stearin-, Palmitin- und Ölsäure. Die bisherigen, meist recht umständlichen oder wenig exakten Methoden, die drei SS. nebeneinander zu bestimmen, werden behandelt. Die Vff. wollen den Krystallisations-

punkt jedes möglichen ternären Gemisches der drei SS. festlegen und den Gehalt an Ölsäure aus der Best. der Jodzahl ableiten, oder auch den an Stearinsäure nach HEHNER u. MITCHELL bestimmen.

Die Arbeitsmethode ist dieselbe wie früher (vgl. vorstehendes Referat). Stets bildet sich beim Erstarren der Gemische nur eine einzige feste Phase, eine feste Lsg., welche alle drei SS, enthält; diese sind also im festen Zustande vollständig mischbar. Die Resultate werden außer in Tabellen in dem üblichen Dreiecksdiagramm wiedergegeben, in dem die Anfangstempp. der Krystallisation eingetragen sind. Jede Temp. entspricht einer ganzen Reihe von binären und tertären Gemischen; daher muß zur Analyse von Gemischen noch eine der beiden genannten Bestst. zu der des F. hinzukommen. Mitunter ist noch eine zweite nötig, weil zwei ternäre Gemische mit verschiedenem Gehalt an Öl- oder Stearinsäure denselben F. haben können. — Die Vff. wollen Tabellen für den praktischen Gebrauch anfertigen, denen noch neue Bestst. zugrunde zu legen sind, da für die Praxis nur ein beschränktes Gebiet, das aber sehr genau untersucht sein muß, in Frage kommt. Verss. ergeben, daß man den Gehalt der ternären Gemische an Ölsäure genügend genau mittels der Jodzahl bestimmen kann. Die Vff. schlagen zur Bestimmung des Erstarrungspunktes von Gemischen fetter Säuren vor, so vorzugehen, wie sie selbst (s. vorstehendes Ref.) und den höchsten Punkt, der auf der Krystallisationskurve auftritt, als Erstarrungspunkt anzunehmen, da er auch bei älteren Gemischen konstant und charakteristisch ist.

Für eine Reihe von Säuregemischen, die nach Dalican aus Speisefetten und Speiseölen hergestellt sind, bestimmen die Vff. den Beginn der Krystallisation und die Jodzahl; in zwei Fällen wird die vollständige Krystallisationskurve gegeben. In einem Falle (Kuhnerol-Verona) scheint sich zuerst eine labile Form auszuscheiden, deren Umwandlung eine deutliche Wärmeentw. hervorbringt; solche Anomalitäten würden in der thermischen Analyse erheblich stören. (Gaz. chim. ital 39. II. 375 bis 385. 16/11. 1909. Rom. Chem. Pharmaz. Inst. d. K. Univ.) W. A. Roth-Greifsw.

Augustin Bistrzycki und August Landtwing, Das Verhalten der Chloride einiger höherer Fettsäuren beim Erhitzen. Diphenyl-p-tolylacetylchlorid, Methyldip-tolylacetylchlorid und Diphenylacetylchlorid spalten beim Erhitzen neben CO Chlorwasserstoff ab (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 686; C. 1908. I. 1394), während Palmitylchlorid wohl HCl, aber kaum Spuren von CO entwickelt. - Erhitzt man Palmitylchlorid langsam im trockenen Kohlensäurestrom, so färbt es sich von ca. 210° an bräunlich, wobei bald Entw. von HCl eintritt, die sich von ca. 250° ab ziemlich stürmisch gestaltet. Nach ca. 4-stdg. Erhitzen auf 250-275° ist die Rk. beendet; sie verläuft unter quantitativer Abspaltung von 1 Mol. HCl aus 1 Mol. Acylchlorid. Der Rückstand ist eine dunkelbraune, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Fl.; man verreibt mit verd. KOH und trocknet. Das Prod. ist trimolekular, (C16H30O3)3; vielleicht ist das primäre Reaktionsprod. ein Keten, CH3. (CH₂)₁₂·CH: CO, das sich sofort trimerisiert. Weiße, mkr., rundliche Blättchen (aus viel absol. A.), erweicht von 60° an, bei 72° völlig geschm.; ll. in k. Bzl. u. Chlf., zll. in sd. A., Aceton, Lg., Eg., zwl. in k. Ä., noch weniger in k. A. und CH,OH. Die Vff. nennen das Prod. vorläufig Tristetradecylketen. Durch 4-stdg. Erhitzen von Palmitinsäure selbst auf 280° im CO2-Strom entsteht es nicht. — Tristetradecylketen ist wenig reaktionsfähig; mit sd., alkoh. Phenylhydrazin, sowie mit Zn und Eg. reagiert es nicht; alkoh. Kali wirkt erst bei mehrstdg. Erhitzen auf 1500 ein, unter B. einer Verb. vom F. 89°.

Laurylchlorid spaltet bei $2^1/_2$ —3-stg. Erhitzen im CO₂-Strom auf 250—280° ebenfalls die äquimolekulare Menge HCl ab; das entstehende Trisdecylketen, ($C_{12}H_{22}O_{3}$ (Mol.-Gew. noch nicht bestimmt), bildet mkr., farblose Nadeln (aus absol.

A.), weicht von ca. 94° ab, ist bei 58° völlig geschm.; auch aus Aceton gut krystallisierbar. — Analog verhält sich *Pelargonylchlorid* bei mehrstdg. Erhitzen auf seinen Kp. (220° bei 749 mm) im CO₂-Strom; die Rk. wird durch schließliches Erhitzen auf 260—280° vollständig. Der Rückstand erstarrt beim Erkalten krystallinisch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4720—23. 29/12. [2/12.] 1909. Freiburg, Schweiz. I. Chem. Lab. d. Univ.)

M. Padoa, Versuch einer asymmetrischen Synthese mit zirkularpolarisiertem Licht. Nach WISLICENUS (LIEBIGS Ann. 272. 55) wirkt Brom auf überschüssige Angelicasäure verschieden im Dunkelu oder im Lichte:

Im ersteren Falle entsteht fast nur Angelicasäuredibromid, im letzteren Falle fast ausschließlich Tiglinsäuredibromid, im diffusen Lichte erhielt WISLICENUS dagegen 11,26% des ersteren und 88,74% des letzteren. Bei der photochemischen B. des Tiglinsäuredibromids entstehen zwei as. C-Atome; diese Rk. verläuft rascher als ähnliche andere, so daß die Gefahren der Racemisierung etwa gebildeter aktiver Körper ausgeschlossen erscheinen. Vf. hat daher die Bromierung sorgfältig gereinigter Angelicasäure, F. 45°, nach WISLICENUS behufs Darst. des Dibromids der Tiglinsäure versucht und dabei neben diesem, das vorherrschte, auch Dibromid der Angelicasäure erhalten. Sodann hat Vf. mittels einer besonderen Anordnung die Bromierung von 0,35 g Angelicasäure in 5 ccm CS2 in einem ganz kleinen Kölbchen versucht, in dessen Hals ein Rohr aus einem kleinen Glasgefäß mit Hals reicht, das eine Lsg. von 0,7 g Brom in 5 ccm CS, enthält. Das Kölbchen selbst befand sich in einer Holzschachtel u. wurde dann - bezüglich der Anordnung muß auf das Original verwiesen werden - der Einw. von zirkularpolarisiertem Lichte unterworfen. Aber auch in diesem Falle ließ sich am Polarimeter keine optische Ablenkung beobachten, so daß also das zirkularpolarisierte Licht für den angegebenen Zweck unwirksam ist, bezw. nur so wenig aktive Verb. entstanden ist, daß sie der Beobachtung entgehen mußte, oder aber schließlich doch noch Racemisierung eingetreten ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 390-92. 7/11. 1909. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

A. Sanin, Einfluß des Kochsalzes auf Brechweinstein und auf antimongerbsaures Salz. Die Erhöhung der Löslichkeit von Brechweinstein in W. durch Zusatz von NaCl beruht nicht auf der B. eines Doppelsalzes, sondern auf einer Umsetzung des Brechweinsteins mit NaCl unter B. von Na-Antimonyltartrat, welches in W. ll. ist. Es wird dies dadurch bewiesen, daß auch andere Na-Salze, wie NaNO3 u. NaClO3, die Löslichkeit des Brechweinsteins in W. erhöhen; ferner sprechen Bestst. des Gefrierpunktes von Mischungen von NaCl- und Brechweinsteinlsgg. gegen das Vorhandensein eines Doppelsalzes in der Lsg. Die für Reserven unter basischen Farbstoffen verwandten Mischungen von NaCl mit Brechweinstein können daher mit Vorteil durch Na-Antimonyltartrat ersetzt werden. — Vermischt man verd. Lsgg. von Tannin und Brechweinstein, so entsteht bekanntlich kein Nd.; fügt man aber NaCl zu der Mischung, so wird antimongerbsaures Salz quantitativ ausgefällt. Diese Eigenschaft des NaCl kann beim Beizen von Baumwolle vor dem Färben mit basischen Farbstoffen nutzbar gemacht werden; ein Zusatz von NaCl zum

Brechweinsteinbad wird die gründliche Befestigung des Tannins auf der Faser sichern.

Zum Nachweis von *Tannin* in wss. Lsg. empfiehlt sich eine Lsg. von 20 g Brechweinstein, 20 g NaCl, 40 g Na-Acetat und 5 g Na-Ditartrat in 100 ccm H₂O; dieses Reagens fällt nur Digallussäure, nicht aber Gallussäure aus wss. Lsg. aus und zeigt noch die Ggw. von 0,004 g 80°/₀ig. Tannins in 1 l W. an. (Ztschr. f. Farbenindustrie 8. 343—46. 15/11. 1909. Kiew. Polytechn. Inst.)

H. Staudinger und St. Bereza, Über Ketene. 14. Mitteilung. Äthylketencarbonsäureester. (13. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4249; C. 1909. II. 2069.) Den beiden bisher bekannten Gruppen der Ketenverbb., den Aldoketenen und Ketoketenen (STAUDINGER, KLEVER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 906; C. 1908. I. 1453) wird als neue Gruppe die der Ketencarbonsäurcester hinzugefügt. Es wurde der Äthylketencarbonsäurecster, CO: C(C₂H₅)·CO₂·C₂H₅, durch Behandeln von Äthylbrommalonsäurechlorid mit Zinkspänen in A. dargestellt. Verfährt man zur Isolierung des Esters in der beim Diphenylketen (LIEBIGS Ann. 356. 73; C. 1907. II. 1700) angegebenen Weise, so erhält man ihn nur in geringer Ausbeute, da er sich größtenteils zu dem Diketodiäthylcyclobutandicarbonsäureester (I.) polymerisiert. Letzterer Ester liefert bei der Dest. den monomolekularen Ketenester zurück, wodurch für diesen eine einfache Darstellungsmethode gegeben ist. In seinen Eigenschaften, wie Farblosigkeit, geringes Additionsvermögen, schließt sich der Ketenester an die Aldoketene an. - Das obige Cyclobutanderivat gibt mit Anilin das Äthylmalonestersäureanilid, C2H5.O.CO.CH(C2H5).CO.NH.C4H5, wodurch seine Konstitution bewiesen wird. — Das dimolekulare Polymerisationsprod. des einfachen Ketens wird von CHICK und WILSMORE (Journ. Chem. Soc. London 93. 946; C. 1908. II. 229) als ein Acetylketen, CH₂·CO·CH: CO, formuliert, dürfte aber eher als das 1-Oxy-3-ketocyclobutan, von der Formel II, bezw. einer ihr tautomeren aufzufassen sein. Die von den genannten Autoren mitgeteilten Mol.-Refr.-Werte stimmen besser auf die Formel II. als auf die von ihnen angenommene. Auch können die beoachteten Rkk. des dimolekularen Ketens auf diese Weise vollständig erklärt werden.

Die Athylmalonestersäure, C₇H₁₂O₄, wird durch Verseifen des Äthylmalonsäurediäthylesters mit alkoh. KOH (1 Mol.) erhalten. Sie zers. sich beim Erhitzen auf
120° unter Bildung von Buttersäureester. — Aus der Estersäure erhält man in Ä.
mittels PCl₅ das Äthylmalonestersäurechlorid, C₇H₁₁O₅Cl, als farblose Flüssigkeit
vom Kp₋₁₃ 75—77°. Das Chlorid liefert mit Anilin das Äthylmalonestersäureanilid,
C₁₃H₁₇O₅N; Nadeln aus Äther + Petroläther, F. 55—56°; gibt mit alkoh. KOH
die Äthylmalonanilsäure (F. 152°). — Aus dem Äthylmalonestersäurechlorid
und Br in sd. CS₂ entsteht das Äthylbrommalonestersäurechlorid, C₂H₄·O·CO·CBr(C₂H₅)·COCl; Kp₋₁₄ 95—102°. — Gibt man eine absol. äth. Lsg. dieses Chlorids
zu Zinkspänen so schnell, daß die heftige Rk. immer in Gang bleibt, kocht nochmals kurz auf, fällt das ZnCl₂ durch Hinzufügen von niedrigsd. PAe. und dest.
den Rückstand der Ä.-PAe.-Lsg. im absoluten Vakuum, so gehen bei Zimmertemp.
nur geringe Mengen Äthylketencarbonsäureester über, während die Hauptmenge
polymerisiert zurückbleibt. — Läßt man zu Zinkspänen eine absol. äth. Lsg. von
Åthylbrommalonestersäurechlorid hinzufließen und kocht nach Beendigung der
heftigen Rk. 4 Stdn., so erhält man den Diketodiäthylcyclobutandicarbonsäureester

(I.). Dicke, schwach riechende Fl., Kp. 113—116° im absol. Vakuum; mit organ. Lösungsmitteln mischbar; wird von A. auch beim Erhitzen im Rohr auf 130—140° nicht verändert; gibt mit Anilin auf dem Wasserbade das Äthylmalonestersäureanilid. — Erhitzt man das Cyclobutanderivat auf 180° bis schließlich 200° unter 15 mm Druck, so erhält man als Dest. den Äthylketencarbonsäureester. Leicht bewegliche Fl., Kp., 48°; raucht an der Luft; besitzt einen erstickenden Geruch; erstarrt bei —58° zu einer weißen Krystallmasse (F. —57,86°); polymerisiert sich bei gewöhnlicher Temp. schon nach einigen Stdn.; ist in Lsgg. etwas beständiger. Der Ester gibt mit W. die Äthylmalonestersäure, mit absol. A. den Äthylmalonsäurediäthylester und mit äth. Anilinlsg. das Äthylmalonestersäureanilid. Gegen O ist das Keten unempfindlich. Mit Chinolin und Chinon gibt es keine Rk. Mit Benzalanilin entsteht ein sehr zersetzliches, krystallinisches Anlagerungsprod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4908—18. 29/12. [13/12.] 1909. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.)

Emil Fischer und Geza Zemplen, Neue Synthese von Aminooxysäuren und von Piperidonderivaten. Während die Überführung von δ-Benzoylamino-α-bromvaleriansäure oder ihrer m-Nitrobenzoylverb. in die entsprechenden Oxyverbb. mittels Alkali Schwierigkeiten begegnet (vgl. E. Fischer, Zemplén, Ber. Disch. Chem. Ges. 42. 2989; C. 1909. II. 1345), fanden die Vff. in der Wrkg. des Calciumcarbonats auf die kochende, wss. Lsg. ein brauchbares Verf. zum Austausch des Broms gegen Hydroxyl. Die so über das gut krystallisierende Ca-Salz leicht rein herzustellende Nitrobenzoylamino-a-oxyvaleriansäure läßt sich durch HCl, sowie durch Ba(OH), hydrolysieren zur δ-Amino-α-oxyvuleriansäure, NH₂CH₂CH₂CH₂CHOH·CO₂H. Diese ist isomer zu der von Sörensen (Comp. rend. trav. Lab. de Carlsberg 6. 137; C. 1905. II. 399) erhaltenen α -Amino- δ -oxyvaleriansäure, geht aber nicht wie diese beim Kochen mit HCl teilweise in racemisches Prolin über, obwohl sie OH und NH, in der gleichen relativen Stellung, wenn auch in umgekehrter Reihenfolge, enthält. Wegen der Möglichkeit, daß die neue Aminosäure, welche zum Ornithin u. Arginin in so enger Beziehung steht, unter den Spaltprodd. der Proteine zu suchen ist, haben die Vff. ihr Verhalten bei der Veresterung studiert. Die Veresterung mit Methylalkohol u. HCl findet allem Anschein nach leicht statt; aber beim Vers., den Ester in Freiheit zu setzen, erhält man an seiner Stelle ein Anhydrid der Aminosäure, welches die Vff. als β -Oxy- α -piperidon (I.) betrachten. Dieselbe Verb. entsteht auch beim Schmelzen der Aminooxysäure. Unter den gleichen Bedingungen kann das Piperidon selbst aus der δ-Aminovaleriansäure über den Methylester erhalten werden, ebenso ein β-Amino-α-piperidon (II.) aus Ornithin. — Ähnlich wie die δ-Amino-α-oxyvaleriansäure läßt sich die ε-Amino-α-oxycapronsäure, NH₂CH₂. CH, CH, CH, CHOH·CO, H, aus der ε-Benzoylamino-α-bromeapronsäure darstellen. Sie gibt abweichend vom Valeriansäurederivat bei der Veresterung kein Lactam. Auch die γ-Phthalimino-α-brombuttersäure wurde von A. Göddertz auf die gleiche Art in die Oxyverb. übergeführt.

Das Calciumcarbonat läßt sich auch für die Umwandlung der gewöhnlichen α-Bromsäuren in die entsprechenden Oxysäuren benutzen, wobei der B. der Oxysäure die Entstehung des Ca-Salzes vorausgeht. So lassen sich α-Brompropionsäure in α-Milchsäure, α-Bromisovaleriansäure in α-Oxyisovaleriansäure, α-Bromisovapronsäure in α-Oxyisocapronsäure und α-Brom-β-phenylpropionsäure (α-Bromhydrozimtsäure) in α-Oxy-β-phenylpropionsäure mit einer Ausbeute von 70—90°/0 verwandeln. Bei der α-Brompropionsäure erreicht man mit Zinkoxyd noch eine bessere Ausbeute, weil das Zn-Salz der inaktiven Milchsäure sehr leicht krystallisiert. Das Verf. ist besonders dort geeignet, wo die Lsg. während des Vers. neutral bleiben muß.

Die Herst. eines Cu-Salzes auf die gewöhnliche Art aus der δ-Amino-α-oxy-

valeriansäure, ebenso aus der ε -Amino- α -oxycapronsäure ist den Vff. nicht gelungen; ebensowenig färbten sich die Lsgg. von γ -Aminobuttersäure u. ε -Aminocapronsäure mit CuO an. Wahrscheinlich ist danach die B. der blauen Cu-Salze auf die α - u. β -Aminosäuren (z. B. Serin, Isoserin, β -Aminopropionsäure) beschränkt, während sie bei γ -, δ - und ε -Aminosäuren fehlt. Diese Beobachtung ist wohl als diagnostisches Mittel für die Stellung der NH_2 -Gruppe zu benutzen; durch die Anwesenheit eines OH wird diese Regel nicht gestört.

δ-m-Nitrobenzoylamino-α-oxyvaleriansäure, NO₂C₀H₄CO·NH(CH₂)₃CHOH·CO₂H; aus 50 g δ-m-Nitrobenzoylamino-α-bromvaleriansäure, suspendiert in 5 l kochendem W., mit 50 g CaCO₃ entsteht das Ca-Salz, Ca($C_{12}H_{13}O_0N_2$)₂ + 4 H₂O (Mol.-Gew. 674,42); farbloser, krystallinischer Nd. (aus 15 Tln. h. W.); ist in trockenem Zustand hygroskopisch; schm. wasserhaltig gegen 80° im Krystallwasser, wird wieder fest und bleibt bei 200° ungeschmolzen. Die mit 1/1-n. H2SO4 daraus freigemachte Säure (gelbliches Öl) gibt mit Baryt oder HCl δ -Amino- α -oxyvaleriansäure, C₅H₁, O₅N (133,10); kleine, flache Prismen; schm. unter Gasentw. gegen 188-1910 (korr.) zu einer gelbbraunen Fl. und geht dabei größtenteils in Oxypiperidon über; sll. in W., swl. in k. Methylalkohol und A.; gibt, mit H2SO4 angesäuert, mit Phosphorwolframsäure sofort einen Nd. von mkr. farblosen Prismen, wahrscheinlich infolge Anhydrisierung. — β -Oxy- α -piperidon, $C_5H_9O_2N$ (115,08) = I., entsteht auch beim Einleiten von trockenem HCl-Gas ohne Kühlung in die Suspension von 1 g Aminosäure in 10 ccm trockenem Methylalkohol; farblose, lange Prismen; F. 141-1420 (korr.); ll. in W. und A., l. in Essigester, recht wl. in A. und Chlf. - Chloroplatinat; mkr. rhombenähnliche oder sechsseitige Täfelchen; schm. unter Zers. gegen 160°.

β-Amino-α-piperidon (II.); man kocht 5 g Monobenzoyl-dl-ornithin mit 50 ccm konz. HCl 6 Stdn. am Rückflußkühler, filtriert nach dem Erkalten die Benzoesäure ab, äthert aus und verestert den Rückstand mit Methylalkohol und trockener HCl ohne Abkühlung bis zur Sättigung; Krystalle, sll. in W., ll. in A., wl. in Essigester, recht wl. in Ä. - C₅H₁₀ON₂·HCl (150,56); farblose Prismen (aus h. A.), sintert gegen 220° und schm. vollständig bis 250° unter Braunfärbung u. Zers. — (C₃H₁₀ON₂)₂·H₂PtCl₆ + H₂O (655,98); seidenglänzende, blaßorangegelbe Nadeln; zers. sich zwischen 200 u. 205°. - Pikrat; gelbes, krystallinisches Pulver, F. 160 bis 162° (korr.). — Phosphorwolframsäure erzeugt in saurer Lsg. einen starken, krystallinischen Nd.; die mit Alkali versetzte Lsg. gibt mit NESSLERs Reagens eine farblose Fällung. Die Base scheint nicht stark giftig zu sein. Mit der zehnfachen Menge 20% ig. HCl bei 100% verwandelt sie sich in Ornithin (Dibenzoylverb. des Ornithins, F. 185-186°) zurück. - ε-Benzoylamino-α-oxycapronsäure, C13H17O4N (251,14) = C₀H₅CO·NH(CH₂)₄CHOH·CO₂H, aus 60 g ε-Benzoylamino-α-bromcapronsäure, gel. in 750 ccm h. 80% ig. A., 20 g CaCOs und 71 kochendem W.; aus dem Ca-Salz (krystallinisches, körniges Pulver) wird die S. durch 5/1-n. HCl freigemacht; kurze, flache Prismen (aus 2 Tln. kochendem W.); F. 107º (korr. 108º); sll. in A. und Aceton, wl. in A.; gibt beim Kochen mit der zehnfachen Menge 5/1-n. HCl ε-Amino-α-oxycapronsäure, C₀H₁₃O₃N (147,11); mkr. farblose Plättchen; schmelzen zwischen 220-225° (korr. 225-230°) unter Zers. und Braunfärbung; schmeckt schwach fade; sll. in W.; reagiert auf Lackmus schwach sauer; swl. in A. und Methylalkohol.

α-Oxyisocapronsäure; Ca-Salz; flache, schief abgeschnittene, ziemlich wl. Prismen. — α-Oxy- β -phenylpropionsäure, C₀H₁₀O₃ (166,08); die Darst. aus roher α-Brom- β -phenylpropionsäure durch Kochen mit W. und CaCO₃ dürfte die bequemste Darst.

sein; kleine, farblose Prismen. — $\text{Ca} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_6 + 3\,\text{H}_2\text{O}$ (424,32), farblose Nadeln, wl. in kaltem W.

Nachschrift: Die Vff. haben inzwischen aus den hydrolytischen Spaltprodd. der Gelatine durch den Veresterungsprozeß eine Substanz gewonnen, die in der Löslichkeit und dem Verhalten gegen CuO dem β -Oxy- α -piperidon gleicht, allerdings optisch-aktiv ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4878—92. 29/12. [13/12.] 1909. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.)

Walther Löb, Zur Kenntnis der Zuckerspaltungen. VII. Mitteilung. Walther Löb und Georg Pulvermacher, Die Umkehrung der Zuckersynthese. Die Arbeit enthält die genauen experimentellen Angaben über die Verss. der Einw. von Pb(OH), u. NaOH auf Traubenzucker. Vf. stellt die Resultate dieser und früherer Arbeiten (Biochem. Ztschr. 12. 78. 466; 17. 132. 343; 20. 516; C. 1908. II. 853. 1017; 1909. I. 1807, 1925; 1909, II. 1321; ferner S. 161) zusammen: 1. Die Zuckersynthese aus Formaldehyd ist ein umkehrbarer Vorgang. 2. Formaldehyd u. Pentose sind Phasen der Zuckerspaltung und Zuckersynthese. 3. Die nachweisbare Spaltung von Glucose in Formaldehyd und Pentose tritt in wss. Lsgg. ein, deren Alkalescenz etwa der des Blutes entspricht. 4. Sie tritt auch in sauren Lsgg. ein, wenn durch oxydierende oder reduzierende Agenzien der ursprüngliche Gleichgewichtszustand gestört wird. 5. Wie die Elektrolysen des Glykols und Glycerins zeigen, tritt auch in sauren Lsgg. eine Zuckersynthese aus den durch Spaltung des Zuckers entstehenden Aldehyden ein. (Biochem. Ztschr. 23. 10-26. 15/12. [20/10.] 1909. Berlin. Chem. Abt. d. VIRCHOW-Krankenhauses.) Löb.

J. Söll und A. Stutzer, Mitteilung über einige neue Verbindungen, die aus Guanylharnstoff und aus Diguanid erhalten wurden. (I. Mitteilung.) Vff. berichten in vorliegender Mitteilung über die Kondensation von freiem Guanylharnstoff mit Monochloressigsäure. Dabei erhielten sie zunächst ein Zwischenprod., dessen Unters. noch nicht abgeschlossen ist; beim Kochen mit W. wurde NH₃ und CO₂ abgespalten, und es bildete sich Guanidoessigsäure:

HN: $C(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + CH_2CI \cdot CO_2H \longrightarrow NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \xrightarrow{H_2O} NH_3 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot CH_3 \cdot CO_6H + CO_6 + NH_3.$

Bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf das saure Guanylharnstoffsulfat entstand unter Abspaltung von W. eine Guanylharnstoffsulfosäure, für welche die Formeln $\mathrm{NH_2 \cdot (NH :)C \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot SO_3H}$ und $\mathrm{SO_3H \cdot NH \cdot (NH :)C \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2}$ in Betracht kommen. Einer allgemeineren Verwendung scheint diese Sulfurierungsmethode nicht fähig zu sein.

Experimenteller Teil. Dicyandiamid erhält man am besten aus dem rohen Calciumcyanamid (Kalkstickstoff) durch kurze Zeit fortgesetztes Kochen, Anwendung konz. Lsgg. und Wiederbenutzung der Mutterlauge des ausgeschiedenen Dicyandiamids zum Ausziehen neuer Mengen von Kalkstickstoff; man gewinnt so $60-75^{\circ}/_{\circ}$ des im Kalkstickstoff enthaltenen Stickstoffs in Form von Dicyandiamid; es enthält ein wenig Kalk, von dem es leicht befreit werden kann. — Guanylharnstoff, $C_2H_0ON_4$, B. durch Einw. von Schwefelsäure auf Dicyandiamid auf dem Wasserbade, Schütteln des so erhaltenen sauren Sulfats mit Bariumhydroxyd bei ca. 40° und Eindampfen der wss. Lsg. im Vakuum (10—12 mm) zuerst bei Zimmertemp, dann bei 40°, glasglänzende Prismen, aus A., die ein Mol. Krystallalkohol enthalten, der im Exsiccator über Schwefelsäure verdunstet; zieht sehr schnell CO₂ und W. aus der Luft an; unl. in Bzl., Chlf., Ä., CS₂; wl. in k. A., ll. in w. A., wl. in w.

Amylalkohol, ll. in W. und Pyridin; F. 105°; bei ca. 160° beginnen NH₃-Dämpfe zu entweichen, bei noch höherer Temp. scheidet sich ein weißer, unl. Körper aus von der Zus. C 28,09, H 4,31, N 51,27; beim Erhitzen der wss. Lsg. zum Sieden wird schnell NH₃ abgespalten; die Lsg. in absol. A. zers. sich dabei nicht; in alkoh. Lsg. ist er leicht zu Kondensationen geneigt und hat zur Herst. zahlreicher Pyrimidinbasen Anwendung gefunden (vgl. z. B. DRP. 206 453; C. 1909. I. 806). Pikrat, C₂H₆ON₄, C₆H₉(NO₂)₃·OH, gelbe Blättchen, aus W., F. 265° nach vorhergegangenem Sintern zu einer trüben, gelben Schmelze, zers. sich gegen 285°; läßt sich nach Unterss. von Reis zur Best. von Guanylharnstoff benutzen; 0,0200 g l. in 100 cem W. von 15°. — Die Best. der molekularen Verbrennungswärme von Dieyandiamid ergab 329,2 K., von Guanylharnstoffnitrat 327,4 K.; da die HNO₃ fast vollständig in ihre Elemente zerfiel, wurde eine entsprechende Korrektur angebracht; um vollständige Verbrennung zu erzielen, wurde den Substanzen Naphthalin beigemischt; beide Verbb. finden Anwendung als Zusätze zu rauchlosem Pulver.

Guanylharnstoffsulfosäure, C2H0O8N4S, B. aus dem sauren Sulfat des Guanylharnstoffs durch 12-stdg. Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wenig Zinkacetat auf dem Wasserbade; in der Mutterlauge findet sich Acetylquanylharnstoff, der durch Übersättigen in wss. Lsg. mit NH, als Methyliminooxytriazin (vgl. Ostrogo-VICH, Gaz. chim. ital. 39. I. 540; C. 1909. II. 347) abgeschieden werden kann; die Sulfosäure ist wl. in allen Lösungsmitteln, zum Teil l. in großen Mengen h. W., daraus Prismen, zers. sich zwischen 220-230°; verwandelt sich beim Kochen mit W. in Guanylharnstoffsulfat; zeigt gegen Lackmus saure Rk.; gibt mit CuSO4 und NaOH keine Biuretrk.; gibt mit konz. H₂SO₄ und Salpetersäure in der Kälte Nitroguanylharnstoff. Ammoniumsalz, C2H5ON1.SO3(NH4): Prismen aus W. + A., F. 165—167° unter Gasentw., ll. in W., unl. in organ. Lösungsmitteln; (C₂H₅ON₄⋅ SO₃)₂Ca: zu Drusen verwachsene Prismen. Die S. geht bei Einw. von Essigsäureanhydrid und 1 Mol. H₂SO₄ auf dem Wasserbade unter B. von Acetylguanylharnstoff in Lsg. — Beim Erhitzen von Acetanilid mit Essigsäureanhydrid und H2SO4 auf dem Wasserbade tritt die Sulfogruppe in p-Stellung unter B. von Acetylsulfanilsaure, CH2 · CO · NH · C0H4 · SO3H, lange Nadeln, aus Eg., darin wl.

Bei ea. 2-stdg. Erwärmen von 5 Tln. Guanylharnstoff in wss. Lsg. mit 1 Tl. Monochloressigsäure auf dem Wasserbade entsteht, vermutlich durch Zers. eines Zwischenprod. (vgl. den theoretischen Teil), anscheinend eine dimolekulare Guanidoessigsäure, [(NH:)C(NH₂)·NH·CH₂·CO₂H]₂; unl. in A., wl. in k., l. in h. W.; Täfelchen, zers sich bei ca. 300°; Pikrat, C₀H₄O₄N₆, zu Drusen verwachsene Tafeln, aus W., F. 235—237°, sintert vorher zusammen, zwl. in W., swl. in A., Ā., Chlf., unl. in Bzl.; beim Kochen mit konz. HCl gibt die Verb. das Chlorhydrat der gewöhnlichen Guanidoessigsäure, C₈H₇O₂N₃, HCl, schwertförmige Nadeln, ll. in W.; Pikrat, C₈H₇O₂N₃, C₆H₂(NO₂)₃·(OH) (vgl. Ramsay, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4388; C. 1909. I. 441), leichter l. als das der dimclekularen Verb., Nadeln, F. 202°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4532—41. 11/12. [22/11.] 1909. Königsberg. Inst. für Agrikulturchemie der Univ.)

G. Leser, Über zwei isomere Hexamethylen- β -diketone. Vom Dimethyl-1,1-cyclohexanon-3 (Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21. 546; C. 99. II. 184) existieren zwei β -Acetylderivate. Das eine, das Dimethyl-1,1-acetyl-2-cyclohexanon-3, erhält man durch Isomerisierung des Acetylmethylheptenons mittels H_0 SO₄, das andere, das Dimethyl-1,1-acetyl-4-cyclohexanon-3, durch Kondensation von Essigester mit Dimethylcyclohexanon. Das erstere Diketon sd. bei 110—111° unter 13 mm Druck, sein Semicarbazon schm. bei 168°, das letztere ist bei gewöhnlicher Temp. fest, F. 28—29°, Kp. 13 111—112°, sein Semicarbazon schm. bei 171°. Das durch Kondensation erhaltene Diketon zeigt alle Eigenschaften eines β -Diketons, während das

durch Isomerisation entstandene zwar noch in Alkalien 1. ist, aber kein Cu-Salz mehr bildet. Letzteres Diketon reagiert mit 1 Mol. CH₃MgJ unter B. des tertiären

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$$

Ketonalkohols C₁₁H₂₀O₂ (nebenst.), prismatische Nadeln, F. 88—89°, Kp.₇₆₀ 232°, wird durch sd. 20°/₀ig. H₂SO₄ in das ungesättigte Keton C₁₁H₁₈O, ein Trimethyltetrahydroacetophenon, Fl. von stark hervortretendem Minzengeruch, Kp.₇₄₅ 207—208°, D.¹⁵ 0,935, n_p = 1,4776, verwandelt. Bei der Oxydation dieses

Ketons mittels Hypobromit entstehen eine ungesättigte S. und reichliche Mengen von Bromoform, was beweist, daß das Keton die Gruppe $-\text{CO} \cdot \text{CH}_3$ enthält, und daß von den beiden Ketongruppen des Diketons das Kernearbonyl mit dem CH_3MgJ reagiert hat. KMnO₄ oxydiert das Keton zu Dimethyladipinsäure, $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, vom F. 86°. Da die α,α - u. β,β -Dimethyladipinsäuren beide den gleichen F. besitzen, so ist noch zu entscheiden, ob der Austritt des Mol. W. aus dem tertiären Alkohol in der 2,3- oder 3,4-Stellung erfolgt ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1080—81. [6/12.* 1909].)

Otto de Vries, Einführung eines Chloratoms durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure. (Kurzes Ref. nach Koninklijke Akademie van Wetenschappen to Amsterdam s. S. 260.) 3-Amino-4-methoxy-6-chlortoluol krystallisiert aus Lg. in weißen Nadeln vom F. 106°; sein Acetylderivat, C10H12O2NCl, weiße Nadeln aus verd. A., schm. bei 115°. — 3,6-Dichlor-4-methoxytoluol, C₆H₂(CH₃)¹Cl₂^{3,6}(OCH₃)⁴, hat Kp.₁₆ ca. 131°, D. 31,8, 1,2898, $n_D^{34,8} = 1,5553$ und ist ll. in organischen Lösungsmitteln, unl. in W.; es wurde außer auf dem schon angegebenen Wege (Diazotierung von 3-Amino-4-methoxy-6-chlortoluol und Behandlung mit CuCl) auch aus 3-Amino-4-methoxy-6-nitrotoluol, C₆H₂(CH₃)¹(NH₂)³(OCH₃)⁴(NO₂)⁶, erhalten. Wird letztgenannte Verb. diazotiert und mit CuCl behandelt, so resultiert 3-Chlor-4-methoxy-6-nitrotoluol, C₆H₂(CH₃)¹Cl³(OCH₃)⁴(NO₂)⁶, blaßgelbe Nadeln aus A., F. 94°; Reduktion dieses Körpers mit Fe und Eg. ergibt 3-Chlor-4-methoxy-6-aminotoluol, CaHa(CHa) Cl3 (OCH₃)4(NH₂)6, Blättehen aus verd. A. vom F. 1160, die durch Diazotierung und Behandlung mit CuCl in 3,6-Dichlor-4-methoxytoluol verwandelt werden. - Das Acetylderivat des 3-Chlor-4-methoxy-6-aminotoluols, C₁₀H₁₂O₂NCl, weiße Nadeln aus verd. A., schm. bci 184°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 395-407. 15/12. 1909. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.) HENLE.

Richard Willstätter und Arthur Stoll, Über die Reaktion von Nitrosamiden mit Phenylhydrazin. Die Vff. haben die oft vergebens augestrebte Reduktion von Nitrosamiden zu unsymm. acylierten Alkylhydrazinen mit Hilfe von Phenylhydrazin auszuführen versucht. Bei manchen Nitrosamiden, z. B. Nitrosoform- u. -acetanilid und Nitrosophenylharnstoff verläuft die Rk. so, daß das Hydrazin von den Nitrosamiden acyliert wird. Diese geben beim Verlust der Säurereste Diazoverbb., welche sich mit einem weiteren Molekül des Hydrazins zu Diazohydraziden verbinden, und die letzteren zers. sich schließlich in Benzol und N. Da dem Diazobenzolphenylhydrazid nach Wohl die Formel $C_6H_5 \cdot N(NH_2) \cdot N \cdot N \cdot C_6H_5$ zukommt, so kann sich das Nitrosoanilid erst nach Abtrennung des Acyls mit dem Phenylhydrazin kondensiert haben. Das intermediäre Auftreten der Diazohydrazide hier entspricht der B. von Diazoaminoverbb. aus Nitrosamiden u. primären Basen nach v. Pechmann und Frobenius (Ber. Dtsch. Chem Ges. 27. 654; C. 94. I. 770):

- I. $C_0H_5 \cdot N(CHO) \cdot NO + C_0H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = C_0H_5 \cdot N_9 \cdot OH + C_0H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CHO$
- II. $C_0H_5 \cdot N_2 \cdot OH + C_0H_6 \cdot NH \cdot NH_2 = C_0H_5 \cdot N : N \cdot N(NH_2)C_6H_5 + H_2O$
- III. $C_6H_5 \cdot N : N \cdot (NH_2)NC_0H_5 = 2N_2 + 2C_0H_6$.

Bei anderen Nitrosoverbb. hingegen (Nitrosobenzanilid, Nitrosophenylurethan, Nitrosamine des Diphenylamins und Äthylanilins) verläuft die Rk. mit Phenylhydrazin entweder untergeordnet oder ausschließlich unter Abspaltung der Nitrosogruppe, es werden die Amide (Benzanilid, Phenylurethan) u. sekundären Basen (Diphenylamin und Äthylanilin) zurückgebildet. Sehr wahrscheinlich entsteht dabei Nitrosophenylhydrazin (Thiele, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2809; C. 1908. II. 1259), denn in mehreren Fällen wurde dessen Zersetzungsprod., Stickoxydul, und nicht N erhalten. Auch aus Diphenylnitrosamin erhält man, entgegen Clausers Annahme (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 889; Clauser u. Schweitzer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 4280; C. 1901. I. 1118; 1903. I. 301) N₂O und nicht N:

IV. $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot NH \cdot NH_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH_2$ V. $C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot NH_2 = N_2O + C_6H_5 \cdot NH_2$.

Für die Umlagerung von Chinonacylhydrazonen zu acylierten Oxyazoverbb. (WILL-STÄTTER, VERAGUTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1432; C. 1907. I. 1498) wäre auch die Annahme einer intermolekularen Acylierung (Verseifung zum Oxyazobenzolkalium und Acylierung desselben) möglich. Sie ist aber zu verwerfen; die Vff. erhielten nämlich aus Benzolazo-α-naphtholkalium mit Chinonbenzoylphenylhydrazon nur das Benzoylderivat des Oxyazobenzols.

Nitrosoformanilid (hellgelbe Nadeln aus PAe. vom F. 49,5°) verpufft mit Phenylhydrazin; gibt (10 g) beim Eintragen in 15 g Phenylhydrazin und 20 g Benzol unter Eiskühlung, dann durch abwechselndes Erwärmen u. Abkühlen u. schließlich durch Erhitzen bis zum Sieden des Bzl. symm. Formylphenylhydrazin; dieses entsteht auch aus Nitrosoformo-p-toluid u. Phenylhydrazin. - Nitrosoformo-p-toluid, CaHaOaNa; aus Formotoluid in Eg. und nitrosen Gasen; hellgelbe Nadeln (aus h. PAc.); F. 58°; Il. in A., Ä. u. Eg.; haltbarer als die Phenylverb. — Symm. Formyltolylhydrazin, C8H10ON2, aus Nitrosoformanilid und p-Tolylhydrazin; farblose Blättchen (aus Bzl.), glänzende Prismen (aus A.), F. 166,5°; l. in konz. H₂SO₄ mit violetter Farbe, wird auf Zusatz von FeCl3 braunrot. - Diazobenzolphenylhydrazid; läßt sich beim Eintragen des Nitrosamids in verd. Phenylhydrazin unter sehr vorsichtiger Kühlung aus dem Filtrat des Formylphenylhydrazins erhalten. - Diazotoluolphenylhydrazid; lange, hellgelbe Prismen (aus A.), F. 66°. — Aus Nitrosoacetanilid u. unverd. Phenylhydrazin (2 Mol.) entsteht beim Erwärmen bis auf Wasserbadtemp. symm. Acetylphenylhydrazin (F. 128°). — Aus Nitrosophenylharnstoff und Phenylhydrazin entsteht *Phenylsemicarbazid*; glänzende Blättchen, F. 172°. — Aus Nitrosomethylurethan und Phenylhydrazin bildet sich beim Erwärmen Phenylcarbazinsäureäthylester; Prismen (aus Bzl. + Lg.), F. 77°. – Nitrosophenylurethan, C₀H₁₀O₃N₂; entsteht aus Phenylurethan in Eg. mit nitrosen Gasen; hellgelbe Nadeln (aus PAe.), F. 61-62°, ll. in A., A. und Eg.; liefert beim Stehen an der Luft das Urethan zurück.

Reaktion von Nitrosamiden mit Anilin. (Vgl. V. PECHMANN und FROBENIUS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 654; C. 94. I. 770.) Die Vff. halten es für wahrscheinlich, daß das Nitrosoanilid zunächst auf einen Teil der Base acylierend wirkt; die durch die Entacylierung gebildete Diazoverb. kondensiert sich dann mit einem anderen Teil der Base. Aus 2,5 g Nitrosoformanilid u. 3 g Anilin in alkoh. Lsg. entsteht Diazoaminobenzol, hellgelbe, vierkantige Prismen (aus A. + W.), F. 99-100°; im Filtrat findet sich Formanilid. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4872-77. 29/12. [13/12.] 1909. Chem. Lab. Schweiz. Polytechnikum Zürich.) BLOCH.

Arnaldo Piutti, Malein- und Fumarderivate der p-Aminophenole. Experimenteller Teil. (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [2] 17. I. 635; C. 1908. II. 413.) I. Aminosäuren. a) p-Oxyphenylmaleinaminsäure, $C_{10}H_{9}O_{4}N$

(Formel I.). B. Eine Lsg. von 5 g Maleinsäureanhydrid in wasserfreiem Bzl. filtriert man rasch in eine Lsg. von 5-6 g p-Aminophenolsulfit, frisch bereitet aus dem entsprechenden Chlorhydrat durch Natriumsulfit. Gelbe Nadeln, am Licht sich bräunend, F. 182°, unl. in W., fast unl. in Ä. und Bzl., etwas l. in w. Essigester, A. und Aceton. — b) p-Methoxyphenylmaleinaminsäure, C11H11O4N (Formel II.). B. aus 10 g Maleinsäureanhydrid in 100 g wasserfreiem Bzl. durch 12,55 g Anisidin in 150 g wasserfreiem Bzl. (Ausbeute 98,6%). Gelbe Krystalle, C11H11O4N (aus A.), F. 180-181°, unl. in sd. Bzl., l. in w. A.; die wss. Lsgg. geben mit FeCla eine erst gelbbraune, dann violette Färbung. — c) p-Äthoxyphenylmaleinaminsäure, C, 2H, 3O, N. B. wie b) aus 10 g Maleinsäureanhydrid in 80 g wasserfreiem Bzl. u. 14,1 g Phenetidin in 150 g Bzl. (Ausbeute 98,3% der Theorie). Gelbe Krystalle, F. 181-1820 unter Bräunen, unl. in Bzl., W., wl. in A., l. in w. A., Aceton; die alkoh. Lsg. gibt mit FeCl₃ eine gelbbraune, dann violette Färbung. Beim 5-6-stdg. Erhitzen der alkoh. Lsg. im Autoklaven auf 140-150° entstehen 10-12°/0 des p-Äthoxyphenylfumardiamids, C20H27O4N2 = C2H5OC6H4COCH: CHCONHC6H4OC2H5, weiße Nadeln, F. 225°, das auch aus dem sauren Phenetidinfumarat durch Erwärmen bereitet wurde.

II. Imide, asymmetrische. a) p-Oxyphenylmalcinimid, C10H2O2N (Formel III.) (Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Essigsäure 203,7, bezw. 200,8, ber. 189). B. beim Erhitzen der bei 1000 getrockneten p-Oxyphenylmaleinaminsäure mit der 20-fachen Gewichtsmenge wasserfreiem Aceton und der 7-fachen Menge Acetylchlorid am Rückflußkühler. Kryställchen (aus A.), F. 154-155°, fast uul. in W., wl. in k., ll. in sd. A., wl. in k., etwas mehr in w. Ä. l., ll. in Bzl., Essigester, Aceton und Chlf. - b) p-Methoxyphenylmaleinimid, C11H0O3N. B. aus 5 g p-Methoxyphenylmaleinaminsäure, 36 g Aceton und 15 g CH3COCl am Rückflußkühler. Nadeln (aus der alkoh. Lsg. durch sd. W.), F. 145-146°, wl. in k., etwas mehr in w. A., sll. in Bzl., Essigester, Chlf., Aceton, fast unl. in W., wl. in k., ll. in sd. W. (Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Essigsäure 210,9, ber. 203). — c) p-Athoxyphenylmaleinimid, C10 H116 O4N. B. aus der p-Athoxyphenylmaleinaminsäure am Rückflußkühler mit der 15-fachen Menge Accton und der 5-fachen Menge CH₃COCl (Ausbeute 95%) der Theorie). Bei Anwendung von POCl3 statt CH3COCl erreicht die Ausbeute nur 60%. Farblose Nadeln, F. 127%, etwas löslicher in sd. W., wl. in k., ll. in w. A., zl. in A., sll. in Aceton, Bzl., Chlf., Essigester (Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Essigsäure 221,8 und 227,5, ber. 217). In wss. A. gibt das Imid (3 g) mit der 20-25fachen Menge 5% ig. Natriumamalgam die p-Äthoxyphenylsuccinaminsäure, C12H15O4N, F. 160-161°, während sich in den Mutterlaugen p-Äthoxyphenylsuccinimid, F. 154 bis 155° (vgl. Vf., Gaz. chim. ital. 25. II. 515; C. 96. I. 475) findet. Mit Alkalien liefert das Maleinimid auf Zusatz von HCl die entsprechende Maleinaminsäure. Beim mehrstdg. Erhitzen des Imids mit der 50-fachen Menge konz. HCl im Einschmelzrohr bei 150° entsteht p-Aminophenolchlorhydrat und Fumarsäure. Mit Natriumäthylat liefert das Imid die Verb. C14H16O4NNa, violettrosa M., l. in absol. A. mit violetter Färbung, die mit H2SO4 ein rotbraunes Pulver C14H17O4N gibt.

III. Imide, symmetrische. a) p-Methoxyphenylmaleinimid, $C_{11}H_0O_3N$ (Formel IV.). B. aus p-Methoxyphenylmaleinaminsäure (1 g), 6 g P_2O_5 und 33 g trockenem Toluol bei etwa 3-stdg. Kochen am Rückflußkühler. Gelbe Krystalle, F. 148,5°, bezw. weiße Schuppen, F. 145—146°, Mol.-Gew. gef. kryoskop. 199,3, ber. 203,08.

— b) Äthoxyphenylmaleinimid, C₁₂H₁₁O₃N. B. durch Sublimation der entsprechenden Aminsäure bei 170—180° im trocknen CO₂-Strome (Ausbeute 0,25—0,45 g auf 1 g Säure) oder durch längeres Erhitzen der S. in Toluollsg. mit P₂O₅ auf dem Wasserbade. Gelbe Nädelchen, F. 134—135°, ll. in Essigsäure, Ä., Chlf., Bzl., Xylol und Essigester, l. in wss. oder alkoh. KOH, aus diesen Lsgg. fällt HCl die Aminsäure, F. 178°. Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Essigsäure im Mittel 225, ber. 217.

IV. Diamide. a) p-Oxyphenylfumardiamid, OHCoH, NHCOCH: HCCONH. CaH4OH. α) Weiße Form. B. bei längerem Erhitzen von saurem p-Aminophenolfumarat im CO2-Strom bei 200°. Weiße M. (aus A.), bei 220° sich bräunend, F. über 250°. Beim Umkrystallisieren aus Essigsäure entsteht die sonst ganz gleiche B) gelbe Form. - b) p-Methoxyphenylfumardiamid, CH2OCoH4NHCOCH: CHCO. NHC₀H₄OCH₃. α) Weiße Form. B. beim mehrstdg. Erhitzen von neutralem p-Anisidinfumarat im CO₂-Strome auf 200° oder bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol. Maleinsäureanhydrid mit 2 Mol. p-Anisidin bei 150°. Weiße Krystalle (aus A.), F. 215-216°, unl. in W., fast unl. in A. u. Bzl., wl. in A. und Chlf., ll. in Essigsäure und den höheren Fettsäuren, aus denen es in der β) gelben Form erhalten wird. - c) p-Athoxyphenylfumardiamid, C20H,2O4N2. B. aus neutralem p-Anisidinfumarat bei 150° im CO₂-Strom (Ausbeute 60°/0), bezw. aus Maleinsäureanhydrid und p-Pheuetidin bei 185-200°, bezw. bei 4-stdg. Erhitzen von p-Athoxyphenylmaleinaminosäure in absolutem A. im Autoklaven bei 150°. Farblose Nädelchen, F. 223°, unl. in W. und A., etwas mehr l. in w. A., Bzl., Chlf., ll. in Essigsäure; aus dieser und der Lsg. anderer Fettsäuren scheidet sich wieder eine gelbe Form mit denselben Eigenschaften ab, die auch beim Zerreiben der weißen Form im Mörser erhalten wird. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 312-26. 7/11. 1909. Neapel. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. Houben und R. Freund, Synthese aromatischer Aminosäuren. IV. Direkte Kernearboxylierung des Dimethylanilins. Umlagerung von Alkylphenylearbaminaten in p- und o-Alkylaminobenzoate. (III. vgl. S. 173.) Vff. haben für die von ihnen beobachtete Tatsache der B. von p-Dimethylaminobenzoat beim Erhitzen von Methylmagnesiumjodid mit Dimethylanilin und CO₂, trotz mehrfacher Verss., nur die Erklärung, daß sich zunächst aus Methylmagnesiumjodid und dem Amin p-Dimethylanilinomagnesiumjodid bildet, welches dann CO₂ addiert. Dieser Auffassung entsprechend, entwickelt sich beim Erhitzen des Methylmagnesiumjodids mit Dimethylanilin ein brennbares Gas (Methan?). Daß für die Anlagerung der CO₂ Erhitzen nötig ist, erklärt sich möglicherweise dadurch, daß die MgJ-Gruppe durch die p-ständige Dimethylaminogruppe in ihrer Reaktivität abgeschwächt wird. — Die neue Methode zur Bereitung von Halogenmagnesiumverbb. tertiärer Arylamine läßt sich vielleicht verallgemeinern.

Versetzt man Methylmagnesiumjodid in Ä. mit p-Toluidin in Dimethylanilin (lebhafte CH₄-Entw.), leitet dann unter Erhitzen auf 190—200° Kohlensäure ein u. zers. nach dem Erkalten mit NH₄Cl-Lsg. und Ä., so ergibt sich p-Dimethylaminobenzoesäure; Krystalle aus A.; F. 238°. — Die gleiche S. erhält man durch Einw. von CO₂ auf Dimethylanilin und Methylmagnesiumjodid bei 215°. In einer Ausbeute von 10°/₀ (auf Mg berechnet) wird sie gewonnen, wenn man vor dem Behandeln mit CO₂ 12 Stdn. im Druckkessel auf 215° und dann 24 Stdn. unter einem CO₂-Druck von 27 Atm. auf dieselbe Temp. erhitzt. — In einem besonderen Vers. wurde von dem Reaktionsprod. von Methylmagnesiumjodid und Dimethylanilin der Ä. möglichst abdest. und dann die Temp. auf 210° gesteigert (CH₄-Entw.). Wurde dann mit Dimethylanilin verd. und in der Kälte ein kräftiger CO₂-Strom hindurchgeleitet, so hatte sich keine Aminosäure gebildet. Auch nach Zusatz von absol. Ä., der vielleicht eine aktivierende Wrkg. ausüben konnte, und abermaligem Ein-

leiten von CO₂ entstand keine Aminosäure, u. ebenso nicht, als man die M. 6 Stdn. ohne weitere CO₂-Zuleitung auf 190° erhitzte. Als aber schließlich 20 Stdn. lang im Druckkessel unter 24 Atm. CO₂-Druck auf 195° erhitzt worden war, war reichlich p-Dimethylaminobenzoesäure vorhanden. Ohne Anwendung von Ä. ergab sich das gleiche Resultat. — Bei beiden Verss. erhielt man aus den Mutterlaugen der gefällten S. durch Ausäthern eine in Nadeln sublimierende Aminosäure, deren Lsg. himmelblau fluorescierte; besonders die alkoh. Lsg. zeigte intensive Fluorescenz (Methylanthranilsäure?).

Läßt man auf Methylmagnesiumjodid in absol Ä. ein Gemisch von Eg. u. Dimethylanilin einwirken, so bildet sich zunächst durch Einw. des Eg. auf die Mg-Verb. unter CH₄-Entw. Jodmagnesiumacetat. Nach mehrtägigem Erhitzen auf 230° war keine Dimethylaminobenzoesäure nachzuweisen, auch nicht, wenn CO₂ eingeleitet wurde. Ein mit Jodmagnesiumformiat angestellter Vers. verlief gleichfalls negativ. — Wohl aber erhält man bei längerer Einw. von CO₂ auf Methylanilinmagnesiumjodid bei 215° unter 26 Atm. p-Dimethylaminobenzoesäure, deren B. kaum anders zu erklären ist, als durch Einw. von Jodmethyl auf primär gebildete p-Monomethylaminobenzoesäure. Wahrscheinlich blieb letztere S. beim Umkrystallisieren in der alkoh. Mutterlauge. — Bei diesem Vers. lieferte die NH₄Cl-Lsg., aus welcher die Aminosäure durch Essigsäure abgeschieden worden war, durch Ausäthern ein harziges Prod., das beim Ausziehen mit Lg. und Eindampfen der Lsg. Krystalle einer Aminosäure ergab. Es liegt offenbar eine S. der o-Reihe vor (Methylanthranilsäure); sie sublimiert in bläulich schimmernden Nadeln; die alkoh. Lsg. fluoresciert intensiy blau.

Durch 30-stdg. Erhitzen von Äthylanilinmagnesiumjodid unter CO2-Druck (5 Atm.) auf 230° erhält man bei der Zers. mit NH4Cl im Dampfstrom ein Gemisch von p-Athyl- und p-Diäthylaminobenzoesäure, aus welchem sich durch Umkrystallisieren p-Diäthylaminobenzoesäure isolieren läßt; F. 193° (MICHLER: 188°). — Gleichfalls ein Gemisch der beiden SS. läßt sich gewinnen, wenn man CO, und Äthylmagnesiumjodid unter Druck und Erhitzen auf Mono- und Diäthylanilin einwirken läßt. Eine gute Trennungsmethode der beiden SS. ist folgende. Man versetzt mit festem Salmiak und treibt mit Wasserdampf die flüchtigen Verbb. ab. Dabei geht das p-Athylaminobenzoat in Lsg., während das Salz der p-Diäthylaminobenzoesäure in Klumpen zurückbleibt. Man filtriert und fällt aus dem Filtrat durch Essigsäure die p-Athylaminobenzoesäure, C.H. NH. C.H. COOH; Krystalle aus Bzl.; F. 177-178°; l. in den meisten organischen Solvenzien; gibt ein Nitrosamin. Zur Trennung von der Diäthylsäure ist aber die Nitrosierung nicht geeignet; außer nach dem genannten Verf. läßt sich eine solche noch herbeiführen durch Schütteln des neutralisierten Gemisches mit Acetanhydrid, Chlorkohlensäureester, Chloracetylchlorid etc. Die Acyl-, bezw. Carbäthoxylderivate der Äthylaminosäure fallen aus; die tertiäre S. bleibt bei Zusatz von HCl in Lsg. - Acetyl-p-äthylaminobenzoesäure, CH₄·CO·N(C₂H₅)C₆H₄·COOH; man kocht die p-Äthylaminosäure mit Acetylchlorid, verdampft und setzt Eis hinzu; weiße Plättchen aus W.; F. 180°. — Chloracetyl-p-äthylaminobenzoesäure, CH2Cl·CO·N(C2H5) C.H. COOH; weiße Blättchen aus W.; F. 163-164°. - Bequemer und in besserer Ausbeute entstehen diese Derivate durch Schütteln einer wss. p-Äthylaminobenzoatlsg. mit Acetanhydrid, bezw. Chloracetylchlorid. — Carbäthoxy-p-äthylaminobenzoesäure, C2H5·N·(COOC2H5)C0H4·COOH, durch Schütteln von Chlorkohlensäureester mit dem Na-Salz der p-Äthylaminobenzoesäure in W.; derbe Nadeln aus W.; F. 130°. Verwendet man bei der Darst. ein Gemisch von Mono- und Diäthylsäure, so hinterbleibt fast reine p-Diäthylaminobenzoesäure. Nadeln aus A.; auch aus Wasser krystallisierbar. - Äthert man die bei der Darst. des Gemisches der beiden SS. sich ergebenden Mutterlaugen aus, dampft ein u. extrahiert mit Lg., so läßt sich Äthylanthranilsäure isolieren; weiß, flockig, aus Lg.; blauschimmernde, seidenglänzende Nädelchen durch Sublimation; F. 147—152°. — Wie beim Kolbeschen Salicylsäureverf. können also auch nach der Methode der Vff. Aminosäuren der o-Reihe entstehen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4815—25. 29/12. [3/12.] 1909. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

Emil Fischer und Andreas Luniak, Synthese von Polypeptiden. XXXII. Derivate des l-Prolins und des Phenylalanins. (XXXI. vgl. E. FISCHER, GLUUD, LIEBIGS Ann. 369. 247; C. 1909. II. 2137.) Durch Hydrolyse des Gliadins mit h. verd. H₂SO₄ haben OSBORNE u. CLAPP (Amer. Journ. Physiol. 18. 123; C. 1908. I. 865) ein Dipeptid gewonnen, welches bei totaler Hydrolyse in Prolin u. Phenylalanin zerfällt, von welchem aber unbekannt blieb, ob es Prolylphenylalanin oder Phenylalanylprolin war. Die Vff. haben ein Dipeptid synthetisch durch Einw. von l-Prolylchlorid auf l-Phenylalaninäthylester und nachfolgende Verseifung gewonnen und mit dem obigen in seinen Eigenschaften identisch befunden. Daraus folgt, daß dieses Dipeptid l-Prolyl-l-phenylalanin ist. Auf gleiche Art stellten sie dann l-Prolyl-d-phenylalanin her. — Das l-Prolyl-l-phenylalanin ist das fünfte der durch partielle Hydrolyse von Proteinen erhaltenen Dipeptide u. das erste aus der Reihe des Phenylalanins. — l-Prolyl-l-phenylalanin, C₁₄H₁₈O₃N₂ (Mol.-Gew. 262,16) = NH·CH₂·CH₂·CH₂·CH·CO·NH·CH(CO₂H)·CH₂·C₆H₅; zur Darst. des Äthylesters des

l-Phenylalanins kocht man Formyl-l-phenylalanin 1 Stde. mit 15 Tin. 1/1-n. HCl, verdampft die klare Lsg. unter 15 mm Druck, übergießt den Rückstand mit der achtfachen Gewichtsmenge absol. A. u. verfährt weiter nach E. FISCHER u. SCHOELLER (LIEBIGS Ann. 357. 14; C. 1908. I. 128); in 11 g davon mit 50 ccm trockenem Chlf. werden bei -10° 3,3 g salzsaures Prolylchlorid allmählich eingetragen; F. 247° $(252^{\circ} \text{ korr.}); [\alpha_{\rm p}]^{20} \text{ in } 20^{\circ}/_{\rm o}ig. \text{ HCl } (0,2269 \text{ g gel. zu } 4,5700 \text{ g}) = -40,90^{\circ}; [\alpha]_{\rm p}^{20} \text{ in }$ $\frac{1}{1}$ -n. NaOH (0,0388 g gel. zu 0,5881 g) = $+15,74^{\circ}$; swl. in k. W., fast unl. in A. — $\text{Cu} \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2 + 3^{1}/_2\text{H}_2\text{O}_6(386,78)$; dunkelblaue, große Prismen (aus W.). — Die Hydrolyse durch Pankreatin-Rhenania ergab Prolin u. l-Phenylalanin. — l-Prolyld-phenylalanin; aus dem Ester des d-Phenylalanins und salzsaurem Prolylchlorid; man führt in das Cu-Salz (Cu·C₁₄H₁₀O₅N₂ + 2H₂O; 359,74; dunkelblaue, mkr., dünne Prismen aus 85% ig. A., swl. in W.) über und zerlegt dieses in h. wss. I.sg. mit H.S; farblose Prismen mit 1 Mol. Krystallwasser; schm. nicht ganz konstant gegen 218° (223° korr.) unter Schäumen zu einer braunen Fl.; ist zum Unterschied vom Isomeren zll. in k. W., swl. in absol. A. und schmeckt bitter. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4752-59. 29/12. [4/12.] 1909. Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) Bloch.

E. P. Kohler, Vinylphenylketon und einige Homologen desselben. MOUREU (Ann. Chim. et Phys. [7] 2. 198) erhielt durch Einw. von Benzol auf das Chlorid der Acrylsäure bei Ggw. von AlCl₈ in sehr geringer Ausbeute einen festen Körper, den er für Vinylphenylketon ansah. Entgegen dieser Annahme glaubte Klages (Chem.-Ztg. 1908. 318) in den bei der Einw. alkoh. KOH auf α-Brompropiophenon und dessen Homologen entstehenden gelben Ölen die ersten Vertreter dieser Klasse von Ketonen erhalten zu haben. Vf. hat gezeigt (Amer. Chem. Journ. 41. 417; C. 1909. II. 196), daß diese gelben Öle Gemische darstellen, welche keine ungesättigten Verbb. enthalten. Bei Wiederholung der Verss. von Moureu fand Vf., daß die von Moureu erhaltene, sehr wenig reaktionsfähige Substanz nicht Vinylphenylketon, sondern α-Hydrindon, die isomere cyclische Verb. darstellt. Diese Verb. entsteht zweifellos aus Vinylphenylketon, und zwar entweder durch direkte Kondensation oder, was wahrscheinlicher ist, durch vorangehende Addition von HCl und darauffolgende Ringschließung unter Abspaltung von HCl:

I. $CH_2: CHCOCl + C_0H_0 = CH_2: CHCOC_0H_5 + HCl$

II. CH₂: CHCOC₀H₅ + HCl = CH₂ClCH₂COC₀H₅

III. $CH_2CICH_2COC_0H_5 = C_6H_4 < \frac{CH_2}{CO} > CH_2 + HCl.$

Sowohl aus Vinylphenylketon, als auch aus β -Chlorpropiophenon entsteht bei Ggw. von AlCl₃ α -Hydrindon, aus β -Chlorpropiophenon aber in bedeutend größerer Ausbeute. Die große Reaktionsfähigkeit des Vinylphenylketons erschwert seine Darst. VÖLKER u. ZOLLA (LIEBIGS Ann. 192. 102) haben Acrylsäure durch Einw. von KJ auf α,β-Dibrompropionsäure dargestellt. Mit Hilfe dieser Methode können nach Verss. des Vfs. aus α, β -Dibromketonen die entsprechenden ungesättigten Ketone allgemein in guter Ausbeute erhalten werden. Auch aus α, β -Dibrompropiophenon läßt sich das Brom durch KJ in alkoh. Lsg. entfernen, doch ist die Ausheute an Vinylphenylketon weniger befriedigend, als die Ausbeute an ungesättigtem Keton bei anderen α,β-Dibromketonen, weil Vinylphenylketon bei Ggw. von Spuren HCl leicht A. unter B. von β -Äthoxypropiophenon addiert. Das Gemisch aus ungesättigtem Keton u. Alkoxyverb. kann durch fraktionierte Dest. bei vermindertem Druck getrennt werden. Die Ausbeute an ungesättigtem Keton schwankt zwischen 25 und 60% der Theorie. Vinylphenylketon gehört zu den reaktionsfähigsten $lpha_{,eta}$ -ungesättigten Ketonen. Es reduziert sofort Permanganat, vereinigt sich energisch mit Brom, Halogenwasserstoffsäuren, mit primären u. sekundären Aminen u. polymerisiert sich sowohl im Sonnenlicht, als auch beim Erhitzen auf verhältnismäßig niedrige Tempp. Das reine Keton scheint sich beim Kochen mit reinem A. nicht zu verändern, geht aber bei Ggw. eines Tropfens wss. HCl oder bei Ggw. von Verunreinigungen, welche mit A. unter B. von Halogenwasserstoffsäuren reagieren können, mehr oder weniger schnell in β -Äthoxypropiophenon über. Mit Natriumdisulfit vereinigt sich Vinylphenylketon unter B. eines sll. Na-Salzes der β-Benzoyläthansulfosäure, das beim Kochen mit Sodalsg. nicht verändert wird. Bei Wiederholung der Verss. von Moureu zeigte es sich, daß das Rohprodukt wechselnde Mengen des ungesättigten Ketons enthält. Ein großer Teil desselben wird bei der Dest. zers., und der Rest geht bei der von Moureu angewandten Behandlung mit Natriumdisulfit verloren.

Entsprechend dem Vinylphenylketon wurden auch Propenylphenylketon u. Isobutenylphenylketon dargestellt. Diese Ketone sind bedeutend weniger reaktionsfähig, als das erste Glied der Reihe. Sie vereinigen sich nicht so leicht mit Alkohol und polymerisieren sich bei der Dest. unter vermindertem Druck nicht. Die Ausbeuten sind deshalb bessere als beim Vinylphenylketon. Die meisten der Homologen, welche an Stelle von H Alkyl in β -Stellung besitzen, scheinen leichter nach der Friedel-Crafftschen Rk., als durch Abspaltung von Br aus dem α,β -Dibromketon, dargestellt werden zu können. Propenylphenylketon wurde aus Crotonylchlorid und Benzol in einer Ausbeute von 90% der Theorie erhalten. Als Nebenprod. entsteht β -Phenylbutyrophenon. Die B. dieser Substanz ist deshalb von Interesse, weil sie zeigt, daß Bzl. und AlCl_s mit ungesättigten Ketonen in derselben Weise reagieren, wie organische Mg-Verbb. Der Einfluß der Methylgruppe in β -Stellung macht sich besonders bei der Einw. von Phenylhydrazin und bei der Einw. von organischen Mg-Verbb. gelten. Versetzt man eine alkoh. Lsg. von Vinylphenylketon mit einer einige Tropfen Essigsäure enthaltenden alkoh. Lsg. von

$$\begin{array}{c|c} CH_2CH_2 & CH_3CHCH_2 \\ |I.> CC_0H_5 & |II.> CR \\ C_0H_5N-N & C_0H_5N-N \end{array}$$

Phenylhydrazin, so erhitzt sich die Fl., und in einigen Minuten ist alles Keton in ein Pyrazolinderivat (I.) umgewandelt. Beim Propenylphenylketon ist bei ge-

wöhnlicher Temp. keine Rk. wahrnehmbar, doch entsteht das entsprechende Pyrazolinderivat (II. $R = C_0H_5$) beim Kochen des Gemisches, während aus Isobutenyl-

phenylketon unter den gleichen Bedingungen kein Pyrazolinderivat gebildet wird. Das Verhalten gegen organische Mg-Verbb. ergibt sich aus der folgenden Tabelle, in welcher die Menge 1,4-Additionsprod. in Prozenten angegeben ist, welche aus diesen Ketonen und einigen ihnen sehr nahe stehenden Verbb. entsteht:

TI	Reagens:		II.	Reagens:	
Ungesättigte Verbindung:	A.	В.	Ungesättigte Verbindung:	A.	В.
CH ₂ : CHCHO	0 100 75 100 60	0 100 40 100 12	$ \begin{array}{c} C_cH_5CH: CHCOC_nH_5 & . \\ (CH_9)_2C: CHCOCH_5 & . \\ (CH_3)_2C: CHCOC_0H_5 & . \\ (C_0H_6)_2C: CHCOC_0H_6 & . \\ \end{array} $	99 0 	94 0 95 0

 $A. = C_0H_5MgBr.$ $B. = C_0H_5MgBr.$

Experimentelles. Acrylsäurechlorid entsteht aus dem Na-Salz und POCla (vgl. Moureu, l. c.) in besserer Ausbeute (90%) der Theorie), wenn kein hochsd. Paraffinol angewendet wird. — Dibrompropylalkohol (vgl. MICHAEL, NORTON, Amer. Chem. Journ. 2. 18). B. Eine Lsg. von 500 g Allylalkohol in 2 l CS2, die in zwei in einer Kältemischung befindlichen Flaschen geschüttelt wird, versetzt man allmählich innerhalb von knapp 2 Stdn. mit einem Gemisch von 1360 g Br und dem gleichen Volumen CS2. Wenn nach 10 Minuten langem Schütteln die Br-Färbung nicht mehr verschwindet, dest. man den CS2 ab u. fraktioniert den Rückstand bei vermindertem Druck. Kp. 115-120°. Ausbeute 91°/o der Theorie. Dibrompropylalkohol kann durch ein Gemisch aus konz. und rauch. HNOs leicht zu Dibrompropionsäure (vgl. Tollens, Caspary, Liebigs Ann. 167. 225) oxydiert werden. Die Reinigung der S. geschieht am besten durch Dest. unter vermindertem Druck. Kp.20 160°. Ausbeute 76°/0 der Theorie. Zur Überführung in das Chlorid suspendiert man die S. in einer kleinen Menge POCl3, kühlt in Eiswasser und versetzt mit der ber. Menge PCl₅. — α,β-Dibrompropiophenon, C₉H₈OBr₂ = CH₂BrCHBr· COCoH5. B. 250 g Dibrompropionylchlorid und 100 g Bzl. löst man in 500 ccm CS2, kühlt in einer Kältemischung, versetzt mit 150-160 g zerriebenem AlCla in Mengen von je 10-20 g und gießt das Reaktionsprod. in ein Gemisch aus Eis und HCl. Große Nadeln oder Platten (aus A. oder niedrig sd. Lg.), F. 58°. Ausbeute 95% der Theorie. Geht bei der Einw. von Zu in A. in Propiophenon und Dibenzoylbutan, C₀H₅COCH₂CH₂CH₂CH₂COC₆H₅, ein dimol. Reduktionsprod. des Vinylphenylketons, über. Kleine Prismen (aus Chlf. + A.), F. 1120 (ETAIX, Ann. Chim. et Phys. [7] 9. 372, F. 102°). Dioxim, C18H20O2N2, kleine Nadeln (aus Amylalkohol), F. 232° (ETAIX, l. c., F. 218°), wl. in A. Behandelt man das Dioxim in absol. A. mit PCls, kocht das Prod. mit W. und erhitzt den entstandenen festen Körper 8 Stdn. lang mit konz. HCl auf 160°, so erhält man Adipinsäure. - Vinylphenylketon, CoHsO = CH,: CHCOCoHs. B. Ein Gemisch aus 120 g gepulvertem KJ u. 500 ccm sd. A. versetzt man in kleinen Anteilen mit 100 g Dibrompropiophenon. Nach 2-stdg. Kochen läßt man abkühlen, gießt in überschüssiges Salz enthaltende Natriumthiosulfatlsg., extrahiert mit A., entfernt aus der getrockneten Lsg. A. und A. durch Dest. und dest. den Rückstand unter vermindertem Druck. Farblose, im Kältegemisch nicht erstarrende Fl., Kp. 115°. — Diphenylpyrazolin, C, H, N, (I.). große, gelbe Nadeln (aus absol. A.), F. 158°, wl. in A., A. - Athoxypropiophenon, C₁₁H₁₄O₂ = C₂H₅OCH₂CH₂COC₆H₅, fa.rbl, im Kältegemisch erstarrende (F. ca. 12°) Fl., Kp. 135°. - Äthoxypropiophenonphenylhydrazon, C17H20ON2, schwach gelbe Platten (aus Methylalkohol), F. 86°, ll. in A., Ä., mäßig l. in Methylalkohol, Lg. β-Chlorpropiophenon, C9H9OCl = ClCH2CH2COC9H5, aus Vinylphenylketon und

HCl-Gas in absol. Ä. Große Platten (aus Ä.), F. 57°, Il. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln außer niedrig sd. Lg. Bei der Dest. unter vermindertem Druck (20 mm) beginnt es bei ca. 120° unter Abspaltung von HCl überzugehen. Ca. 25% hinterbleiben als brauner, nicht flüchtiger Rückstand. Das Destillat besteht aus einem Gemisch wechselnder Mengen unveränderter Substanz und Vinylphenylketon. - Benzoyläthansulfosaures Natrium, CoH, COCH, CH, SO, Na. H.O, entsteht aus reinem Vinylphenylketon beim Erwärmen mit einer gesättigten Lsg. von etwas mehr als der ber. Menge NaHSO3. Große, farbl. Platten. Wird weder durch Sodalsg., noch durch verd. SS. zers. Zur Überführung in freie β-Benzoyläthansulfosäure, CoH10O4S, suspendiert man das trockne Na-Salz in POCl3, kühlt in Eiswasser, versetzt mit der ber. Menge PCl₅, entfernt POCl₃ durch Dest. unter vermindertem Druck und gießt den Rückstand in Eiswasser. Farblose Nadeln (aus Chlf), F. 95°, zers. sich unter vermindertem Druck bei ca. 120° unter Abspaltung von W. u. SO₂. — Propylphenylketon, CH₃CH₂COC₆H₅, ist das einzige Reaktionsprod. bei der Einw. von CH₃MgJ auf Vinylphenylketon, β-Phenylpropiophenon das einzige Reaktionsprod. bei der Einw. von C₆H₅MgBr. — α,β-Dibromäthyl-4-bromphenylketon, $C_0H_7OBr_3 = CH_2BrCHBrCOC_0H_4Br$, aus Dibrompropionylchlorid u. Brombenzol nach der FRIEDEL-CRAFTschen Rk. Große Prismen oder Tafeln (aus A.), F. 74°, Il. in organ. Lösungsmitteln. Geht bei der Einw. von KJ in A. in ein Gemisch aus ungesättigtem Keton und β -Äthoxyäthyl-4-bromphenylketon, $C_{11}H_{13}O_{2}Br = C_{2}H_{5}O_{2}$ CH₂CH₂COC₆H₄Br, über. Große, farblose Platten (aus A.), F. 54°, Il. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer niedrigsd. Lg. — Phenylhydrazon, C₁₇H₁₉ON₂Br, hellgelbe Platten (aus A.), F. 108°, Il. in A., mäßig l. in A. Das ungesättigte Keton zers. sich auch bei der Dest. unter vermindertem Druck.

Dibrombutyrylchlorid, C₄H₅OBr₂Cl = CH₃CHBrCHBrCOCl. B. Die aus Crotonsäure bei der Einw. von Br entstehende Dibrombuttersäure führt man ohne vorherige Reinigung in das Chlorid über. Farblose Fl., Kp.20 1120. - Dibrombutyrophenon, $C_{10}H_{10}OBr_2 = CH_3CHBrCHBrCOC_0H_5$, Nadeln, F. 112°. — Propenylphenylketon, C₁₀H₁₀O = CH₃CH: CHCOC₀H₅. Aus der Natriumthiosulfatlsg. extrahiert A. außer dem ungesättigten Keton eine J und S enthaltende Substanz. Aus dem nach dem Verdampfen zurückbleibenden Gemisch wird das ungesättigte Keton durch Dest. mit Wasserdampf entfernt. Farblose Fl., Kp. 135°. Ausbeute 90% der Theorie. — 1,3,5-Diphenylmethylpyrazolin, $C_{16}H_{10}N_2$ (II., $R = C_0H_6$). Dünne, gelbe Platten (aus A.), F. 108°, wl. in A., Aceton, Il. in A. Die alkoh. Lsg. fluoresciert grün. Bei der Einw. von CH3MgJ auf das ungesättigte Keton entsteht ausschließlich Isovalerophenon, bei der Einw. von CaH5MgBr ausschließlich \(\beta\text{-Phenylbutyrophenon. — Crotonylchlorid, C4H5OCl = CH3CH: CHCOCl, dargestellt durch Einw. von PCla auf trocknes, in POCla suspendiertes crotonsaures Na, farblose Fl., Kp. 126°. Bei der Einw. von Bzl. auf Crotonylchlorid nach FRIEDEL-CRAFT entsteht neben Propenylphenylketon β-Phenylbutyrophenon (Kp. 175—185°, F. 74°). - Propenylbromphenylketon, C10H9OBr - CH3CH: CHCOC4H4Br. B. durch Einw. von Brombenzol auf Crotonylchlorid nach FRIEDEL-CRAFT. Große, farblose Tafeln (aus Methylalkohol beim Kühlen in einer Kältemischung), Kp., 160-180°. Geht bei Einw. von Phenylhydrazin in 1,5,3-Phenylmethylbromphenylpyrazolin, C16H15N2Br (II., R = C₀H₄Br), über. Gelbe Platten, F. 136°. Die alkoh. Lsg. fluoresciert stärker, als die entsprechende Br-freie Verb. — α,β-Dibrombutyryl-4-bromphenylketon, C₁₀H₀OBr₃ = CH₃CHBrCHBrCOC₆H₄Br, aus Propenylbromphenylketon und Br, Nadeln (aus Methylalkohol), F. 76°, II. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln außer Lg.

Dibromisovalerylchlorid, $C_5H_7OClBr_2 = (CH_3)_2CBrCHBrCOCl$. B. β,β -Dimethylacrylsäure behandelt man in CS_2 mit der ber. Menge Br, dest. CS_2 unter vermindertem Druck ab und behandelt den in $POCl_3$ suspendierten Rückstand mit PCl_5 .

Um gute Ausbeuten zu erhalten, müssen möglichst niedrige Tempp. und möglichst wenig überschüssiges PCl₅ angewendet werden. Farblose Fl., Kp.₂₀ 126—130°. Bei der Überführung in Dibromisovalerophenon, C11H12OBr2 = (CH3)2CBrCHBrCOC6H5, nach der FRIEDEL-CRAFTschen Rk. muß die Temp. möglichst niedrig sein, u. die Al-Verb. muß sofort zers. werden, wenn die schnelle HCl-Entw. nachläßt. Nadeln (aus Methylalkohol), F. 81°. Ausbeute 206 g reines Keton aus 200 g Chlorid. -Isobutenylphenylketon, C11H12O = (CH3), C: CHCOC6H5, farblose Fl., Kp.22 148°. Ist weniger reaktionsfähig, als die niedrigeren Glieder der Reihe, aber reaktionsfähiger, als das an Stelle der beiden Methylgruppen 2 Phenylgruppen enthaltende β-Phenylbenzalacetophenon. - Phenylhydrazon, C17H18N2, fast farblose Platten, F. SSo. Ist sehr unbeständig. — Bei Einw. von CaH3MgBr auf das ungesättigte Keton entsteht neben niedriger sd., durch 1,2-Addition an die CO-Gruppe gebildeten Verbb. β-Phenylisobutyrophenon, C₁₇H₁₈O, durch 1,4-Addition, Kp.₂₀ 185-187°. -Phenylhydrazon, C23H24N2, große, gelbe Nadeln, F. 94°. Beim Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid und überschüssigem KOH in A. entstehen zwei Oxime, C17 H19 ON, die durch Krystallisation aus einem Gemisch aus Ä. und Lg. getrennt werden können. Das eine bildet Nadeln, F. 85°, das andere Platten, F. 111°. Beide sind II. in A. und A., wl. in Lg. (Amer. Chem. Journ. 42. 375-401. Nov. [Juli] 1909. BRYN MAWR Coll., Chem. Lab.) ALEXANDER.

Gustav Heller und Walter Tischner, Reduktion der o-Nitrophenylpropiolsäure. Vff. haben die Reduktion der o-Nitrophenylpropiolsäure mit Zn-Staub in ammonikal. Lsg. untersucht. Die Rk. schreitet nur bis zur Hydroxylaminstufe fort, und es erfolgt beim Ansäuern die B. des Anthroxanringes, indem die Verb. I. entsteht, die Vff. Homoanthroxansäure, nach der Nomenklatur von Bamberger (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1674; C. 1909. II. 204) Iz-Carboxymethyl-β,γ-benzisoxazol nennen. Für die Aufstellung der Formel (vgl. auch das Original) war besonders der Übergang der Verb. beim Schmelzen in Methylanthroxan entscheidend, das sich auf diese Weise leicht rein erhalten läßt.

Experimenteller Teil. Homoanthroxansäure (Iz-Carboxymethyl- \(\beta, \gamma\)-benzisoxazol, CoH7O3N (I.), B. aus o-Nitrophenylpropiolsäure (5 g) in Wasser (25 ccm), 12½,00 ig. Ammoniak u. 5 ccm 2/1-n. Salmiaklsg. beim Eintragen von 5 g Zn-Staub zuerst unter Kühlung und darauffolgendem Erhitzen bei 40° unter Überleiten von H und Ansäuern mit 10% ig. HCl neben harzigen Substanzen und o-Nitrozimtsäure; Ausbeute ca. 30% der Theorie; mattglänzende, schwach gelbliche, flache Nadeln aus Chlf., F. 108°; sll. in A., ll. in A. und Essigsäure, wl. in Bzl., kaum l. in k. W. u. Lg.; zers. sich bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung u. Verflüssigung; ist eine starke Carbonsäure, die alkoh.-wss. Lsg. rötet intensiv Lackmus; l. in Soda, BaCO₃ und Natriumacetat, läßt sich scharf titrieren; die Veresterung u. Acylierung bietet Schwierigkeiten; ist l. in konz. HCl; bildet ein Quecksilberdoppelsalz; reduziert ammoniakal. Silberlsg. und FEHLINGS Reagens beim Kochen; Brom in Eg. wird nur allmählich entfärbt, vermutlich unter Addition des Halogens am N. -AgC₀H₆O₃N: krystallinisch, licht- u. luftempfindlich, bräunt sich beim schwachen Erwärmen, verpufft gelinde beim weiteren Erhitzen, Il. in Ammoniak u. verd. HNO: die S. gibt beim Erhitzen im Ölbad bis auf 120° Methylanthroxan (Methylbenzisoxazol).

Anthroxanaldoxim, C₈H₀O₂N₂ (II.), B. aus Homoanthroxansäure in 2,5% is Lauge, Natriumnitrit u. verd. H₂SO₄, wobei CO₂ abgespalten wird, oder direkt aus Anthroxanaldehyd in h. W. mit salzsaurem Hydroxylamin; farblose Nadeln, aus lauwarmem A. + dem doppelten Volumen W.; F. 172—173° nach schwachem Sintern unter Rotfärbung; ll. in A., Ä., zll. in Chlf., Bzl., wl. in W., Lg., beim Kochen mit Lösungsmitteln findet geringe Zers. statt; ll. in Alkalien, schwerer in Soda mit schwach grünlicher Farbe; beim Kochen mit konz. HCl erfolgt Lsg. u. Abspaltung

von Hydroxylamin, dann Rotviolettfärbung, beim Erkalten scheidet sich der Farbstoff ab. — Bei der Reduktion der Homoanthroxansäure in überschüssigem Ammoniak mit einer konz. Lsg. von Eisenvitriol bei Zimmertemp. oder mit Zn-Staub u. Essigsäure oder SnCl₂ u. HCl entsteht o-Aminobenzoylessigsäure, die sich spontan in ihr Anhydrid, γ-Ketohydrocarbostyril, C₀H₇O₂N (III.) verwandelt; farblose, büschelförmig verwachsene, sechsseitige Blättchen, F. oberhalb 330°, sublimiert; l. in sd. Eg., Nitrobenzol und A.; ist identisch mit der zuerst von BAEYER u. Bloem (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 15. 2151 [1882]) erhaltenen u. γ-Oxycarbostyril genannten Verb.; letztere Formulierung kann nicht aufrecht erhalten werden, da zwei Hydroxyle nicht nachweisbar sind; die Methylgruppe ergibt sich aus der leichten Oximierbarkeit; die Formel IV. ist dagegen für die Verb. nicht ganz ausgeschlossen. Benzoyl-

 γ -ketohydrocarbostyril, $C_{16}H_{11}O_3N$, B. aus III. in der 25-fachen Menge Pyridin und $2^{1}/_{2}$ Tln. Benzoylchlorid ohne Kühlung; farblose, zentrisch gruppierte Nadeln, aus Bzl., F. nach vorherigem Sintern gegen 220° ; zll. in Bzl., Aceton, Chlf., Eg., wl. in A., Lg.; beim Stehen mit $10^{\circ}/_{0}$ ig. NaOH findet schon in der Kälte allmählich Verseifung statt unter Abscheidung des Na-Salzes, $C_{0}H_{0}O_{2}NNa + 4H_{2}O$, farblose, derbe Blättehen, verwittert an der Luft, die wss. Lsg. reagiert alkal. und gibt mit AgNO₃ das bekannte Silbersalz. Mit Mineralsäuren gibt das γ -Ketohydrocarbostyril leicht dissoziierende Salze, z. B. $C_{0}H_{7}O_{2}N$, HCl, farblose Nadeln, ll. in absol. A.

Beim Erwärmen von Homoanthroxansäure mit 10% ig. HCl auf dem Wasserbade erhält man ein von dem von Baeyer u. Homolka (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2218 [1883]) dargestellten verschiedenes Trioxychinolin, dem die Formel V. oder VI. zukommt: α,β-Dioxy-γ-chinolon, C₉H₇O₃N, farblose Nadeln, aus 50% ig. Essigsäure oder A., F. 276° (Zers.), ll. in Essigsäure, wl. in anderen organischen Lösungsmitteln; merklich l. in sd. W., noch besser in HCl; die wss. oder alkoh. Lsg. gibt mit FeCl_s sehr beständige Violettfärbung; die Lsg. in NaOH bleibt farblos; l. in Soda, unl. in Natriumacetat, läßt sich nicht titrieren. Bei der Behandlung mit PCl₅ gibt die Verb. zwei krystallinische Prodd., a) mit Wasserdampf flüchtig, Nadeln, aus verd. A., F. 85°, b) nichtflüchtige Nadeln, aus W., F. 205-220°, also anscheinend noch nicht einheitlich. Benzoylverb., C23H15O5N, B. in alkal. Lsg., neben ein wenig Monobenzoat, farblose, verfilzte Nadeln, aus Aceton u. W., F. 216-217° unter Rotfärbung und Zers.; wl. in A., W., Lg., zll. in Chlf., Bzl., Aceton, Essigester, unl. in SS. und Alkalien. — Die zum Vergleich aus dem Trioxychinolin von BAEYER u. HOMOLKA in Pyridinlsg. dargestellte, bisher noch nicht beschriebene Benzoylverb. zeigte den F. 217-218° ohne Zers., die Mischprobe mit obiger aber erhebliche Depression (205°). — Gegen Reduktionsmittel ist das Chinolin sehr widerstandsfähig; Zn u. Essigsäure, sowie salzsaure SnCl2-Lsg. wirken auch in der Hitze nicht ein; dagegen führt die Reduktion beim Kochen mit HJ und P unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß zu dem oben beschriebenen y-Ketohydrocarbostyril. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4555—66. 11/12. [22/11.] 1909. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. von E. BECKMANN.) BUSCH.

Gustav Heller und Walter Tischner, Bromierung der o-Nitrophenylpropiolsäure. o-Nitrophenyl-α,β-dibromaerylsäure, C₂H₅O₄NBr₂ (L), B. durch Einw. von luftverd. Bromdampf auf feinverteilte Nitrophenylpropiolsäure, bis die Gewichtszunahme 2 At. Brom entspricht, oder aus der S. in Bzl. und Br im Überschuß; sie enthält etwa 10°/₀ o-Nitrozimtsäure als Nebenprod., von der sie nur unter ziemlichem Substanzverlust befreit werden kann; farblose, seidenglänzende, sternförmig gruppierte Nadeln, aus Eg. oder Toluol, F. 222° (Zers.); zll. in A., Aceton, Eg., l. in Bzl., swl. in Chlf., W. — Bei der Einw. von Br (3,8 g) auf o-Nitrophenylpropiolsäure (4,5 g) in Eg., zuletzt unter gelindem Erwärmen entsteht neben wenig Di-

 $\begin{array}{c|c} I. & NO_2 \\ \hline I. & CBr : CBr \cdot CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{c} II. & NO_2 \\ \hline CBr_2 \cdot CBr_2H \end{array}$

bromsäure ein Gemisch von o-Nitrophenyl - α , α , β , β - tetrabromäthan, $C_8H_5O_9NBr_4$ (II.) und o-Nitrozimtsäure (diese in ca. $15\,^{\circ}/_{o}$ der theo-

retisch möglichen Menge); das durch Sodalsg. getrennte Tetrabromprod. (15—20°/₀ der Theorie) bildet aus der 100-fachen Menge Eg. quadratische, glänzende, gelbe Blättchen, F. 186° unter Aufschäumen; zll. in Chlf., l. in Bzl. und Essigester, wl. in Eg., A., Lg.; l. in konz. H₂SO₄ mit gelber Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4566—68. 11/12. [22/11.] 1909. Leipzig. Lab. f. angew. Chem. von E. Beckmann.) Busch.

- K. Charitschkow, Über die Struktur der Naphthensäuren. (Vgl. C. 1909. H. 708.) Vf. bespricht im Zusammenhang die Eigenschaften der natürlichen Naphthensäuren im Vergleich mit den synthetisch hergestellten und die möglichen Strukturformeln für erstere. Das Meiste spräche für Naphthenessigsäuren, wobei jedoch, um alle Eigenschaften der Naphthensäuren zu erklären, eine neue Art Tautomerie angenommen wird: $C_0H_{11} \cdot CH_2 \cdot COOH \Rightarrow C_0H_{11} \cdot CO \cdot CH_2OH$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1150—52. 10/11. 1909. Grosny. Analyt. Lab. der Naphthawerke.)
- K. Charitschkow, Zur Frage der Doppelbindungen im Benzol und seinen Homologen. (Vgl. vorstehende Abhandlung und frühere.) Vf. kritisiert die Benzolformeln und spricht sich für die Diagonalformel aus. Es muß auf das Original verwiesen werden. Mesitylen gibt bei der Oxydation mit Luft in Ggw. von NaOH eine einbasische Säure C₀H₁₁CO₂H; F. 162°. Ausbeute 1,17°/₀. Die drei isomeren Xylole gaben unter ähnlichen Bedingungen bloß Spuren von SS. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1152—54. 10/11. 1909. Grosny. Analyt. Lab. der Naphthawerke.)
- A. E. Everest, Optische Aktivität des asymmetrischen Atoms. Daß die 1-Methylcyelohexyliden-4-essigsäure (vgl. Perkin, Pope, Wallach, S. 177) kein a. Atom enthält, kann noch nicht als sicher bewiesen anerkannt werden. Denn wenn man, von 1 ausgehend, nach beiden Richtungen um den Ring herumgeht, kommt man einmal zuerst in die Nähe des H, das andere Mal zuerst in die Nähe des CO₂H des Essigsäurerestes. Da nun eine solche Konfiguration syn-anti-Isomerie hervorrufen kann, so wird sie auch das C-Atom asymmetrisch machen können. (Chem. News 100. 295. 7/12. 1909.)
- J. Bredt und R. May, Neue Methode zur Darstellung der Tricyclencarbonsäure. Die Tricyclencarbonsäure (Formel siehe S. 441) wird mit 70—80% Ausbeute in folgender Weise erhalten: 50 g Camphenilnitrit, C₁₀H₁₅NO₂ (JAGELKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1501; C. 99. II. 207), werden mit 250 cem konz. H₂SO₄ unter Eis-

--- CH---CH, kühlung digeriert. Sobald alles Camphenilnitrit gelöst ist, - in 2 Stdn. etwa - läßt man das Reaktionsprod, unter Rühren langsam auf 750 g Eis fließen. Dabei scheidet sich ein Zwischenprod. als feste M. ab. Durch Erwärmen erfolgt teilweise Lsg. Beim Durchleiten eines starken Wasserdampfstromes entsteht daraus die Tricyclenearbonsäure, die

als schneeweiße, krystallinische M. in ca. 12 Stdn. übergeht. Es ist erforderlich. möglichst trockenen Wasserdampf anzuwenden, da eine Verdünnung der Lsg. die Ausbeute herabsetzt. Die Menge der abfiltrierten Tricyclencarbonsäure betrug 32,5 g. In dem Kondensationswasser waren noch 0,9 g gelöst, neben 7,8 g eines Gemenges zweier Lactone, vom F. 198° u. 137°. Die wss. Lsg. wurde mit NaCl gesättigt und ausgeäthert. Die äth. Lsg. gibt beim Ausschütteln mit wss. Na, CO, die Tricyclencarbonsäuren davon ab. Beim Abdunsten des Ä. bleiben die Lactone zurück. Gesamtausbeute an Tricyclencarbonsäure ca. 73 %, an Lactonen ca. 17 % der Theorie. (Chem.-Ztg. 33. 1265. 4/12. 1909. Aachen. Technische Hochschule.) ALEFELD.

John Swenholt, Vier Fichtennadelöle von Colorado. Die vier Öle wurden aus dem, längerem Transporte ausgesetzt gewesenen Material — benadelten Zweigen durch Destillation mit gespanntem Dampf, zweimalige Cohobation des mit Na CO, neutralisierten Destillationswassers, Ausschütteln mit Hexan und Entfernung des Lösungsmittels bei einer Temp. unter 80° gewonnen. - Öl von Pinus murrayana (Lodge pole pine). Angenehm riechendes Öl ohne Terpentincharakter; VZ. 51,87, entsprechend etwa 18% C₁₀H₁₇OCOCH₃. — Öl von Picca Engelmanni (Engelmann spruce). Besitzt ausgesprochen campherartigen Geruch; D. 0,8950, $\alpha_{\rm p}=+1^{\circ}55'38''$ (50 mm-Rohr). VZ. 24,15 = etwa 8,5% Bornylacetat. - Öl von Pinus edulis. Angenehm riechend, nicht an Terpentinöl erinnernd; D. 0,8653; $\alpha_{\rm p} = -3^{\circ}36'58''$ (50 mm-Rohr); VZ. 17,55 = 6% $C_{10}H_{17}OCOCH_8$. — Öl von Pinus flexilis. Schwach campherartig riechend; D. 0,8670; $\alpha_D = +4$ °0′28″. VZ. 43,14 = etwa 15% Bornylacetat. — Das Destillationswasser von Picea Engelmanni enthält ein Gemisch von Fettsäuren mit etwa 5-6 Kohlenstoffatomen, in demjenigen von Pinus edulis sind auch noch höhere vorhanden. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 43. 611-12. Dez. 1909. Lab. von EDW. KREMERS.)

A. Chapus, Notiz über einige algerische Aurantiaceenöle. Vf. hat einige algerische Öle, die durch Dest. der in seiner Ggw. gesammelten Blüten gewonnen worden waren, untersucht und folgende Werte erhalten:

Natur des Öles	D.15 ₄	$[\alpha]_{\mathrm{D}^{15}}$	Ester	Herkunft des Öles
1. Neroli Bigarrade	0,8768 0,8730 0,8723 0,8731 0,8755 0,8705	$\begin{array}{c} +5^{\circ}57' \\ +6^{\circ}6' \\ +5^{\circ}42' \\ +26^{\circ}15' \\ -5^{\circ}5' \\ +21^{\circ}33' \end{array}$	31,99 25,26 28,38 34,18 42,39 21,62	Blida Bouffarik Blida Blida Blida Blida

Die Öle 1, 2, 4, 5, 6 stammten von einheimischen Varietäten, Öl 3 von der Varietät Bouquet de Nice. - Die algerischen Bigarrade Neroliöle sind reicher an Estern, als diejenigen von Südfrankreich. Drehungsvermögen und D. der eben genannten Öle sind normal. Die algerischen Neroli-Portugalöle besitzen eine größere D. und einen höheren Estergehalt, als die entsprechenden spanischen Öle, die ihrerseits ein weit höheres Drehungsvermögen zeigen. Die algerischen Petit-grainöle sind deutlich linksdrehend. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 484—87. 1/12. 1909.)
DÜSTERBEHN.

Rudolf Ditmar, Kautschukchemie. Kritischer Jahresbericht über die Fortschritte im Jahre 1908. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 177-86. Okt. 1909.)

ALEXANDER.

Ch. Coffignier, Über die Löslichkeit des Bernsteins. Untersucht wurde ein Bernstein in kleinen, meistens ambrafarbenen, harten Stücken, mit einigen weißen, weniger harten Stücken durchsetzt; D.²² 1,052, erweicht bei 175°, F. oberhalb 300°, SZ. 97, Köttstorfersche Zahl 115. Die weißen Stücke erweichten bei 150°. Bei 2-stdg. Behandlung mit der sd. Fl. blieben ungel. in:

A 85,70°/ ₀	Aceton	76,70%
Holzgeist	Terpentinöl	83,10 "
Amylalkohol	Benzaldehyd	67,90 ,,
Ä 81,20 ,,	Anilin	69,30 ,,
Chlf 82,70 ,,	Amylacetat	70,00 ,,
Bzl 78,80 ,,	CCl ₄	88,50 ,,

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1101-3. 5/12. 1909.) DÜSTERBEHN.

M. Gomberg und L. H. Cone, Über Triphenylmethyl. XVIII. Mitteilung. Zur Kenntnis der Chinocarboniumsalze. Im Anschluß an die Unterss. über Triphenylmethyl haben die Vff. die experimentellen Arbeiten anderer Forscher über Oxoniumsalze zum Teil wiederholt und kommen dabei zu Ergebnissen, die mit den bisherigen Angaben der Literatur durchaus im Widerspruch stehen. Es ist in den früheren Mitteilungen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1847; 42. 406; C. 1907. II. 57; 1909. I. 751) gezeigt worden, daß das Triphenylchlormethan und alle analogen Derivate in zwei tautomeren Formen existieren, der farblosen benzoiden (I.) u. der farbigen chinoiden (II.). In der chinoiden Form nimmt das mit einem * bezeichnete C-Atom basische Eigenschaften an, so daß wahre "Chinocarboniumsalze" voliegen. Sie gingen nun von der Annahme aus, daß die Carboxoniumchloride wahre Isologe des Triphenylcarbinolchlorids sind u. als solche in zwei entsprechenden tautomeren Formen auftreten können. In der Literatur werden die Carboxoniumsalze immer als gefärbt beschrieben, weil die Lsgg. in Salzsäure gefärbt sind. Dieser Schluß ist aber nicht richtig, weil viele der untersuchten Carboxonium- und Azoxoniumsalze noch überschüssige Salzsäure gebunden enthalten, und letztere vielleicht allgemein tautomerisierend wirkt, so daß immer die chinoiden Salze in der Lsg. vorhanden sind. Diese Annahme bestätigte sich durch das Experiment. Leitet man in eine Lsg. von Xanthenol in Bzl. HCl-Gas, so fällt ein intensiv gefärbter Nd. von der Zus. 1 Mol. Xanthenolchlorid + 1 Mol. HCl. Solche Verbb. werden als Chinoxanthenolchloridhydrochlorid bezeichnet. Bei geeigneter Behandlung geben alle diese Körper das Extramolekül HCl ab und hinterlassen vollkommen farblose normale Chloride. Diese Chloride zeigen alle für das Triphenylcarbinolchlorid typischen Rkk. und geben z. B. auch mit molekularem Silber ungesättigte KW-stoffe vom Typus des "Triphenylmethyls". Die Xanthenolchloride sind also zweifellos wahre Isologe der Triphenylcarbinolchloride. Beim Auflösen in fl. SO2 gehen die Xanthenolchloride (VI.) ebenso, wie das Triphenylcarbinolchlorid (I.), in die gefärbte chinoide Form (V., bezw. II.) über. Ebenso wie beim p-Bromtriphenylcarbinolchlorid wird beim Phenyl-p-bromxanthenolbromid das in p-Stellung stehende Bromatom durch den Übergang in die chinoide Form leicht beweglich und tauscht sich z. B. leicht gegen Chlor aus.

Ebenso wie die Chloridhydrochloride verhalten sich die Doppelsalze mit Halogenmetallen. Nach der vollkommenen Analogie mit den Triphenylmethanderivaten liegen demnach bei allen diesen Verbb. keine Oxoniumsalze, sondern Chinocarboniumsalze (III.) vor. Außer SO₂, HCl und Halogenmetall bewirken noch H₂SO₄ und Überchlorsäure Tautomerisation. Beide liefern sowohl mit Xanthenolderivaten als auch mit Triphenylmethanderivaten farbige Salze, die ebenfalls keine Oxoniumsalze sein können, da die Triphenylmethanderivate gar keinen Sauerstoff enthalten. Auch andere Rkk., wie z. B. die viel besprochene Rk. von Dibenzalaceton mit HCl erklären die Vff. durch die Annahme tautomerer Umwandlung in Chinocarboniumsalze.

Phenylxanthenol (IV.). 1 Mol. fein gepulvertes Xanthon wird in eine äth. Lsg. von 2 Mol. Phenylmagnesiumbromid eingetragen. Die abfiltrierte Mg-Verb. wird mit k., verd. Salzsäure verrieben und das Prod. aus der Lsg. nach Zusatz von Salmiak mit NH3 gefällt. Krystalle aus Bzl. F. 159°. — Phenylchinoxanthenolchloridhydrochlorid, C10H14OCl2 (V.), ist die von BUENZLY u. DECKER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2933; C. 1904. II. 1142) als Phenylxanthoniumchlorid angesehene Verb. In eine mit 10 ccm Acetylchlorid versetzte Lsg. von 10 g Phenylxanthenol in Chlf. wird HCl eingeleitet. Rote Prismen; unl. in Bzl., zll. in Chlf. Wird durch A., Aceton oder Ä. entfärbt. Ohne bestimmten F. Verliert beim Erwärmen HCl u. schm. dann gegen 105°. - Phenylxanthenolchlorid, C10H13OCl (VI.). Aus vorstehender, fein gepulverter Verb. in einem indifferenten Lösungsmittel beim Durchleiten von völlig trockner Luft bei 50-60°. Farblose Prismen aus PAe. F. 105-106°. (Aus Bzl. Krystalle mit 1/2 Mol. CaHa.) Sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Liefert mit absol. A. den Äthyläther des Phenylxanthenols. — Phenylxanthenolperoxyd, C38H28O4 (VII.). Durch Schütteln einer Bzl.-Lsg. von Phenylxanthenolchlorid mit molekularem Silber erhält man die Lsg. einer ungesättigten Verb., die begierig Sauerstoff absorbiert u. beim Verdunsten an der Luft das Peroxyd hinterläßt. Farblose Blättchen aus Bzl. Färbt sich bei 215°. F. 219° unter Zers.; unl. in A., wl. in k. Bzl. — 1,2-Diphenyl-1-xanthyläthan, C26H20O (VIII.). Aus 1 Mol. Phenylxanthenolchlorid in Bzl. und 2 Mol. Benzylmagnesiumchlorid in Ä. Farblose, rhombische Prismen aus Bzl. + PAe. F. 169°.

Salze des Phenylxanthenols. Saures Sulfat, C₁₀H₁₃OSO₄H. Aus Phenylxanthenol und der berechneten Menge H₂SO₄, beides in Ä. Orangefarbige Krystalle. F. 175°. Wird von W. sofort zers. — Perchlorat, C₁₀H₁₃OClO₄. Aus Phenylxanthenol in Bzl. + Aceton und Überchlorsäure oder aus Phenylxanthenolchlorid u. Silberperchlorat. Gelbe Prismen aus Aceton. F. 281—282°. — Doppelsalze des Phenylxanthenolchlorids. FeCl₃-Doppelsalz, C₁₀H₁₃OCl, FeCl₃. Aus Phenylxanthenolchlorid in absolutem Essigester und einer ebensolchen Lsg. von FeCl₃. Braunrote Schuppen. Sintert bei 167°. F. 170°. — HgCl₂-Doppelsalz, C₁₀H₁₃OCl, HgCl₂. — Lichtgelber Nd. aus Bzl. Sintert über 230°. F. 248—250°. — Perbromid, C₁₀H₁₃OCl·Br₂. Orangegelbes Pulver aus PAe. Sintert bei 146°. F. 150° unter Bromentw. — Perjodid, C₁₀H₁₃OCl·J₂. Braunroter, krystallinischer Nd. aus Bzl. — Perchlorid, C₁₀H₁₃OCl·Cl₂. Orangerote Nadeln beim Einleiten von Chlor in die CCl₄-Lsg. Verliert leicht Chlor.

p-Tolylxanthenol, $C_{20}H_{10}O_2$ (IX.). Wird analog dem Phenylxanthenol aus p-Tolyljodid u. Xanthon dargestellt. Rhombische Plättchen aus Bzl. F. 150°. — p-Tolylchinoxanthenolchloridhydrochlorid, $C_{20}H_{10}OCl_2$ (analog V.). Aus p-Tolylxanthenol in Bzl. mit Acetylchlorid beim Einleiten von HCl. Braungelbe Krystalle. Verliert leicht HCl. — p-Tolylxanthenolchlorid, $C_{20}H_{13}OCl$ (analog VI.). Aus vorstehendem Hydrochlorid beim Kochen in Bzl. Farblose Prismen aus Bzl. + PAe. F. 131°; ll. in Ä. u. Bzl. — p-Tolylxanthenolperoxyd, $C_{40}H_{30}O_4$ (analog VII.). Darst. analog der Phenylverb. Prismen aus Bzl. Wird bei 207° braun. F. 212°. — p-Tolylxanthenolperchlorat, $C_{20}H_{15}O\cdot ClO_4$. Analog der Phenylverb. Messinggelbe Nadeln.

F. 239°. — Doppelsalze des *p-Tolykvanthenolehlorids*, C₂₀H₁₅OCl·FeCl₃. Gelbbraune Krystalle aus Essigester. Sintert bei 205°. F. 211°. — C₂₀H₁₅OCl·ZnCl₂. Braungelbe Nadeln aus Essigester. Sintert bei 233°. F. 240—247° unter Zers. — Per-

bromid, C20H15OCl·Br2. Bräunlichgelbes Pulver aus CCl4.

Phenyldinaphthoxanthenol, C27H18O2 (X.). Aus Benzal-β-dinaphthyloxyd in sd. Eg. durch Eintragen von der gleichen Menge Bleisuperoxyd. Krystalle aus Bzl. F. 265-268°. Das hierzu nötige Benzal-β-dinaphthyloxyd wurde nach der Vorschrift von Claisen (Liebigs Ann. 237. 265) aus Benzaldehyd u. β -Naphthol aber durch Erhitzen im offenen Gefäße auf dem Wasserbad dargestellt. - Phenyldinaphthochinoxanthenolchloridhydrochlorid, C27H18OCl2 (XI.). Aus dem Phenyldinaphthoxanthenol in Bzl. mit Acetylchlorid beim Einleiten von HCl. Dunkelrote Krystalle. Ziemlich beständig. Verliert beim Erhitzen HCl u. geht in das normale Chlorid über, bei dessen F. (274°) es schm. - Phenyldinaphthoxanthenolchlorid, $C_{27}H_{17}OCl = O:(C_{10}H_0)_2:C:(C_8H_5)Cl.$ Aus vorstehendem Hydrochlorid in h. Bzl. beim Durchleiten von h. Luft. Farblose Krystalle. F. 274°; wl. in Bzl. - Salze des Phenyldinaphthoxanthenols. Saures Sulfat, C27H17O, SO4H + 1/2 H2SO4. Lange, rote Nadeln. F. 145—150°. — Perchlorat, C₂₇H₁₇OClO₄. Dunkelrote Prismen aus Nitrobenzol + Bzl. Schm. bei 280° noch nicht. - Doppelsalze des Phenyldinaphthoxanthenolchlorids, C27H17OCl, FeCl3. Dunkelrote Nadeln aus Essigester. Luftbeständig. — C₂₇H₁₇OCl, ZnCl₂. Rote Nadeln. — C₂₇H₁₇OCl, SnCl₄. Intensiv gefärbte Krystalle.

p-Methoxyphenyldinaphthoxanthenol, $O:(C_{10}H_0)_2:C:(C_0H_4OCH_3)OH$. Aus Methoxybenzal-β-dinaphthyloxyd durch Oxydation mit Bleisuperoxyd. Farblose Krystalle aus Chlf., Bzl. und Eg. (das hierzu nötige Methoxybenzal-β-dinaphthyloxyd wurde durch Kondensation von Anisaldehyd mit β-Naphthol im offenen Gefäß dargestellt). — p-Methoxyphenylchinodinaphthoxanthenolchloridhydrochlorid, $C_{28}H_{20}O_2Cl_2$ (analog XI.). Wird analog dem Phenyldinaphthoxanthenolhydrochlorid dargestellt. Tiefrote, beständige Krystalle. Wird bei 170° heller u. schm. bei 235° unter Zers. — p-Methoxyphenyldinaphthoxanthenolchlorid, $C_{28}H_{10}O_2Cl = O:(C_{10}H_0)_2:C:(C_0H_4OCH_3)Cl$. Aus vorstehendem Hydrochlorid in h. Bzl. beim Durchleiten von Luft. Farblose Krystalle aus Bzl. + PAc. — Salze des p-Methoxyphenyldinaphthoxanthenols. Saures Sulfat, $C_{28}H_{10}O_2$, SO_4H , $\frac{1}{2}H_2SO_4$. Hellrote Nadeln. F. 145°. — Perchlorat, $C_{28}H_{10}O_2ClO_4$. Dichroitische, dunkelrote Krystalle. — Doppelsalze des Chlorids, $C_{28}H_{10}O_2Cl$, FeCl₃. Rote Krystalle aus Eg. F. 235—237°. — $C_{28}H_{10}O_2Cl$, SnCl₄. Rote Krystalle aus Essigester. —

Perjodid, C₂₈H₁₀O₂ClJ₂. Dunkelroter, krystallinischer Nd.

p-Chlorphenylxanthenol, $C_{19}H_{13}O_2Cl = O:(C_8H_4)_2:C:(C_0H_4Cl)OH$. Analog dem Phenylxanthenol aus p-Chlorphenylmagnesiumjodid und Xanthon. Farblose Krystalle aus Bzl. + PAe. P. 173°. — p-Chlorphenylchinoxanthenolchloridhydrochlorid, $C_{10}H_{12}ClOCl$, HCl (analog V.). Analog der Tolylverb. Reingelbe Nadeln. — p-Chlorphenylxanthenolchlorid, $C_{19}H_{12}ClOCl = O:(C_6H_4)_2:C:(C_0H_4Cl)Cl$. Analog der Tolylverb. Farblose Prismen aus Bzl. + PAe. F. 104—105°. — p-Chlorphenylxanthenolchter, $C_{21}H_{17}O_2Cl$. Aus dem Chlorid mit absol. A. Farblose Krystalle aus PAe. F. 120—121°. — p-Chlorphenylxanthenolperoxyd, $C_{38}H_{24}O_4Cl_2 = O:(C_6H_4)_2:C:(C_6H_4Cl)O-O(C_6H_4Cl):C:(C_6H_4)_2:O$. Aus 1 g p-Chlorphenylxanthenolchorid in 25 cem Bzl. mit 2 g molekularem Silber beim Durchleiten von trockner Luft. Hexagonale Prismen auf 1 Mol. C_0H_6 aus Bzl. F. 213° zu einer roten Fl. — Doppelsalze des p-Chlorphenylxanthenolchlorids, $C_{19}H_{12}ClOCl$, Fe_2Cl_3 . Krystalle aus Essigester. Sintert bei 205°. F. 209—210°. — $C_{19}H_{12}ClOCl$, Fe_2Cl_3 . Crangegelbes Pulver aus Essigester. — Perbromid, $C_{19}H_{12}ClOCl$, $C_{19}H_{12}ClOCl$,

 $[\]textit{p-Bromphenyl} \textbf{kanthenol}, C_{10}H_{13}O_{2}Br = O: (C_{6}H_{4})_{2}: C: (C_{0}H_{4}Br)(OH), \ \textbf{1,6} \ g \ Magne-$

sium werden in einer äth. Lsg. von 20 g p-Dibrombenzol gelöst und nach u. nach mit 6,5 g fein gepulvertem Xanthon versetzt. Die Verb. wird zur Trennung von dem gleichzeitig entstehenden Nebenprod., $C_{12}H_{22}O_4$ (XII.), über das Chloridhydrochlorid gereinigt. Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 183°. - p-Bromphenylchinoxanthenolchloridhydrochlorid, $C_{10}H_{12}$ BrOCl,HCl (analog V.). Aus vorstehendem Xanthenol in Bzl. + Acetylchlorid beim Einleiten von HCl. Unbeständige, orangerote Krystalle.

- p-Bromphenylxanthenolchlorid, C₁₀H₁₂BrO·Cl = O:(C₆H₄)₂: C:(C₆H₄Br)(Cl). Analog der Tolylverb. dargestellt. Farblose Prismen aus PAe., F. 118—119°. — p-Bromphenylxanthenolperoxyd, C₈₈H₂₄O₄Br₂ = O:(C₆H₄)₂: C:(C₆H₄Br)O — O(C₆H₄Br): C:(C₆H₄)₂: O. Darst. analog der Chlorphenylverb. Rhombische Tafeln mit 1 Mol. C₆H₆ aus Bzl., F. 210—211° unter Zers. Perchlorat des Bromphenylxanthenols, C₁₀H₁₂OBr·ClO₄. Orangefarbiges, krystallinisches Pulver. Sintert bei 295°, F. ca. 310°. Phenyl-p-chlorxanthenol, C₁₃H₇O₂Cl (XIII.). Aus 4-Chlorxanthon in Bzl. mit

XIV. 1. 30

einer äth. Lsg. von 3 Mol. Phenylmagnesiumbromid. Farblose Plättehen aus Bzl. + PAe., F. 1640. [Das hierzu nötige 4-Chlorxanthon wurde folgendermaßen bereitet: 2,4-Dichlorbenzonitril. Aus 32 g 2,4-Dichloranilin durch Diazotieren und Behandeln mit Kupfercyanür u. Cyankalium. Farblose Prismen aus PAe., F. 61°. Liefert beim Kochen mit 80% ig. H, SO, 2,4-Dichlorbenzoesäure. Krystalle aus verd. A., F. 164°. Aus dieser wird durch Erhitzen mit Phenolnatrium u. Kupferpulver Phenyl-4-chlorsalicylsäure, CoH5O·CoH3Cl·COOH, dargestellt. Krystalle aus Bzl., F. 171°, während ULLMANN (LIEBIGS Ann. 355. 366; C. 1907. II. 1510) für die angeblich gleiche Säure 115° angibt. Liefert beim Erhitzen mit konz. H,SO, 4-Chlorxanthon. Undurchsichtige Klumpen aus Bzl. - PAc., F. 130°, während ULLMANN (l. c.) 171º angibt]. -- Phenyl-p-chlorxanthenolchlorid, C10H12ClOCI (XIV.). Aus dem Xanthenol in Bzl. + Acetylchlorid beim Einleiten von HCl u. Verdunsten der Lösung. Zu Rosetten gruppierte Stäbehen aus PAe., F. 151°. Reagiert mit molekularem Silber, liefert aber kein normales Peroxyd, weil auch das im Kern befindliche Chlor zur Hälfte eliminiert wird. - Phenyl-p chlorchinoxanthenolchloridhydrochlorid, C19H12OCl2, HCl (XV.). Aus vorstehendem Chlorid beim Überleiten von HCl. Rote, sehr unbeständige Krystalle.

Phenyl-p-bromxanthenol, C₁₃H₀O₃Br (analog XIII.). Aus 4-Bromxanthon und Phenylmagnesiumbromid. Farblose Krystalle aus Bzl. und PAe., F. 145°. [Das hierzu nötige Bromxanthon wurde auf folgendem Wege erhalten: 2,4-Dibrombenzonitril. Nadeln aus A., F. 92°. — 2,4-Dibrombenzoesäure. Krystalle aus A., F. 172 bis 173°. — Phenyl-4-bromsalicylsäure, C₁₃H₀O₃Br. Aus vorstehender S. mit Phenolnatrium und Kupferpulver bei 140° (10 Minuten) Nadeln aus Eg., F. 178°. Liefert beim Erhitzen mit konz. H₂SO₄ 4-Bromxanthon. Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 126°.] — Phenyl-p-bromchinoxanthenolbromidhydrobyomid, C₁₉H₁₂OBr·Br·HBr (analog XV.). Aus dem Xanthenol in Bzl. + Acetylchlorid beim Einleiten von HBr. Rote, bläulich glänzende Prismen. Behandelt man das Bromxanthenol in gleicher Weise mit HCl, so wird das Brom im Kern durch Cl ersetzt, und es entsteht Phenyl-p-chlorxanthenolchlorid. — Phenyl-p-bromxanthenolbromid, C₁₉H₁₂BrOBr (analog XIV.). Aus dem Bromidhydrobromid in Bzl. beim Durchleiten von trockener Luft. Farblose Nadeln aus PAe., F. 155°. Löst sich in Bzl. mit starker Färbung. Verhält sich gegen molekulares Silber ebenso wie das entsprechende gechlorte Xanthenol. Beim

Schütteln mit AgCl werden beide Bromatome gegen Cl ausgetauscht.

Hydrochloride und Perchlorate in der Triphenylmethanreihe. Phenyldi-p-anisylearbinolchloridhydrochlorid, $C_{21}H_{19}O_2Cl$, $HCl = (C_6H_5)(CH_3OC_6H_4)$: C: CoH4(OCH2)(Cl,HCl). Aus Phenyldianisylcarbinol in Bzl. + Acetylchlorid beim Einleiten von HCl. Rotes Öl. Liefert in Bzl. beim Durchleiten von trockener Luft das normale Chlorid. - Tri-p-anisylcarbinolchloridhydrochlorid, C22H21O3Cl, HCl. Wird analog aus Trianisylcarbinol erhalten. Dunkelrote Nadeln. Verliert in der Hitze HCl und liefert das normale Chlorid vom F. 156-158°. - Triphenylcarbinolperchlorat, C19H15ClO4. Existiert in einer gelbbraunen u. einer roten Modifikation, F. 150°. — Diphenyl-p-tolylcarbinolperchlorat, C₂₀H₁₇ClO₄. Braungelbe Krystalle. — Tri-p-tolylcarbinolperchlorat, C22H21ClO4. Violett schimmernde Krystalle mit 1/2 Mol. Nitrobenzol aus diesem Lösungsmittel, F. 187º. - p-Chlortriphenylcarbinolperchlorat, C₁₉H₁₄ClClO₄. Rote Krystalle, F. 142-144°. - p-Bromtriphenylcarbinolperchlorat, C10 H14 BrClO4. Rote, bläulich schillernde Krystalle, F. 1510. - Tri-p-chlortriphenylcarbinolperchlorat, C10H12Cl3ClO4. Braunrote, violett schimmernde Plättchen, F. 172-174°. — Tri-p-bromtriphenylcarbinolperchlorat, C19H12Br3ClO4. Dunkelrote Krystalle, F. 174-175°. — Diphenyl-p-anisylcarbinolperchlorat, C20H17OCIO4. Rote Nadeln aus Aceton, F. 192º. - Di-p-anisylphenylcarbinolperchlorat, C21 H19O2ClO4. Dunkelrote Krystalle, F. 112-113°. - Tri-p-anisylcarbinolperchlorat, Cy2H21O3ClO4. Dunkelpurpurrote Nadeln aus Aceton, F. 195°.

Derivate des Benzo-γ-pyrons. Auch die meist als Oxoniumsalze angesehenen Pyranolsalze sind nach Ansicht der Vff. Chinocarbnniumsalze und vollkommene Analoge der Xanthenolsalze. 2,3-Diphenylbenzopyranolchloridhydrochlorid, C₂₁H₁₆OCl₂ (XVI.). Aus 3,1 g Salicylaldehyd und 5 g Desoxybenzoin in Eg. durch Kondensation mit HCl, Lösen in Bzl. + Acetylchlorid und Einleiten von HCl. Große Nadeln. Verliert in Bzl. beim Durchleiten von Luft und Erwärmen 2 Mol. HCl, wahrscheinlich unter B. eines bimolekularen Kondensationsprod.

Unter Mitarbeit von O. B. Winter wurde 2,4-Diphenyl-7-oxybenzopyranolchlorid-hydrochlorid, $C_{21}H_{10}O_2Cl_2$ (XVII.) untersucht. Durch Kondensation von Dibenzoylmethan mit Resorcin in Eg. mit HCl. [Das von Bülow u. Sicherer (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2372; C. 1901. II. 547) angegebene Kondensationsprod., $C_{21}H_{10}O_3\cdot HCl + 2H_2O_3$, konnte nicht erhalten werden.] Rotgelbe Krystalle, unl. in Bzl. u. Ä. Liefert in Nitrobenzol beim Durchleiten von Luft oder beim Umkrystallisieren aus A. oder Eg. — 2,4-Diphenyl-7-oxybenzopyranolchlorid, $C_{21}H_{15}O_2Cl$, im letzteren Falle mit 1 Mol. Krystall-Eg. Orangegelbe Krystalle von wahrscheinlich chinoider Struktur. — Chinon, $C_{21}H_{14}O_2$ (XVIII.). Aus dem 2,4-Diphenyl-7-oxybenzopyranolchlorid-hydrochlorid beim Zers. mit W. und Natriumacetat. Rotes Pulver. Krystalle aus Chlf. + Bzl., l. in A., Chlf., unl. in Bzl. und Ä. Entsteht auch aus vorstehendem Chlorid durch Erhitzen in Nitrobenzol auf 200° oder durch Einw. von molekularem Silber.

Acridin derivate. N-Phenylphenylacridol (XIX.). Bildet Salze, aber nicht mittels der N-Gruppe, sondern farbige Chinocarboniumsalze, die den Phenylxanthenolsalzen analog sind. — N-Phenylphenylacridolchloridhydrochlorid, C₂₅H₁₆NCl₂ (XX.). Aus vorstehender Verb. in Bzl. + Acetylchlorid durch Einleiten von HCl. Gelbe Krystalle. — N-Phenylphenylacridolchlorid, C₂₅H₁₈NCl. Durch Erhitzen des Chloridhydrochlorids im Vakuum auf 150°. Gelbes, amorphes Pulver. Gelbe Plättchen mit 2 Mol. Chlf. aus Chlf. + Bzl., F. über 300°. Krystalle mit 1 Mol. Eg. und 2 Mol. Bzl. entstehen, direkt, wenn man das Acridol in einem Gemisch von Bzl. mit HCl-freiem Acetylchlorid löst. Das Molekül Eg. wird sehr fest gehalten. Bei 100° in einer HCl-Atmosphäre wird das Mol. Eg. verdrängt, indem ein unbeständiges Salz, C₂₅H₁₈NCl,2HCl, entsteht, in dem 1 Mol. HCl sehr lose gebunden ist u. wahrscheinlich am N haftet. (Liebigs Ann. 370. 142—208. 24/11. [26/7.] 1909. Ann Arbor. Michigan. Chem. Lab. d. Univ.)

K. A. Hofmann und H. Kirmreuther, Carboniumperchlorate. Überchlorsäure liefert mit fast allen Abkömmlingen des Triphenylcarbinols ausgezeichnet krystallisierende Verbb. Die stark basischen Glieder der Fuchsingruppe können mittels verd., wss. Überchlorsäure als selbst aus stark verd. Lsgg. als krystallisierte Perchlorate gefällt werden. Für die Darst. der Perchlorate von Triphenylcarbinol, Phenolphthalein, Fluorescein u. Dibenzalaceton verwendete man 71% ig. reine S., die aus der käuflichen durch Eindampfen bis 1360 und darauffolgende Dest. gewonnen wurde. Eine solche S. läßt sich fast gefahrlos handhaben. Auch die trockenen Verbb. mit den Carbinolen verpuffen nur mäßig stark, wenn sie über 200° erhitzt werden; bei gewöhnlicher Temp. sind sie ungefährlich u. zeigen auch kaum eine Neigung zur inneren Oxydation. — Das Bindungsbestreben der Überchlorsäure an die Carbinole ist, auf gleiche Äquivalente berechnet, doppelt so groß wie das der H,SO4, d. h. um den Eintritt von Färbung, also Salzbildung zu erzielen, müssen auf ein gegebenes Quantum W. ungefähr gleiche Gewichtsmengen jeder S. angewendet werden. Diese Verhältnisse werden im Original veranschaulicht durch eine tabellarische Zusammenstellung der Färbungen (Lsg. oder Krystalle), welche außer den genannten Körpern p-Trijodtriphenylcarbinol und Tri-oanisylcarbinol mit Überchlorsäure, bezw. Schwefelsäure verschiedener Konzentration liefern. — Vff. beabsichtigen, diese vorläufige Feststellung, daß nicht die Äquivalentzahl, sondern die Molzahl pro 1 für die Färbung in Betracht kommt,

physikalisch-chemisch, namentlich spektralanalytisch, zu verfolgen.

Wasserhaltiges Triphenylcarbinolperchlorat, (C3H5)2C(OH2)·ClO4, aus Carbinol in Ä. und Überchlorsäure beim Eindunsten; Krystallpulver von tiefgelben, bläulichglänzenden Oktaedern mit Andeutung von Doppelbrechung; verpufft schwach beim Erhitzen. W. oder NaOH spaltet sofort in S. u. farbloses Carbinol (F. 159°). Erst nach langem Aufbewahren oder schneller bei erhöhter Temp. wird das Triphenylcarbinol von der daran gebundenen Säure in geringem Maße angegriffen und ein braunroter Farbstoff gebildet, dessen rote, alkal. Lsg. ein Absorptionsband von 2. 579 bis 2 548 zeigt. Absol. A. löst ohne Färbung; A. läßt anscheinend unverändert; Chlf., Bzl. lösen in der Hitze teilweise gelb. Das Bzl.- und Xylolfiltrat erscheint nach dem Erkalten farblos, weiß getrübt, in der Hitze wieder gelb. Eg. löst rotgelb; die Lsg. wird beim Erkalten heller. Rauchende HCl wird gelb. Die Struktur des Perchlorats steht noch nicht definitiv fest. - Wasserfreies Triphenylcarbinolperchlorat, (CaH5)3C·O4Cl, man löst Triphenylcarbinol in Acetanhydrid und fügt unter starker Kühlung Überchlorsäure hinzu; die Fl. färbt sich sofort tief rotgelb u. scheidet eine tiefgelbe, bläulich glänzende Krystallisation ab; oktaederähnliche Krystalle, die im durchfallenden Licht braungelb bis braunrot, im reflektierten bläulich glänzend erscheinen u. Doppelbrechung mit lebhaften Polarisationsfarben zeigen; geht durch Wasseraufnahme aus der Luft sehr leicht in das wasserhaltige Perchlorat über. Dabei färben sich die Krystalle heller rot und zerfallen schließlich in die Komponenten; auch NaOH liefert farbloses Carbinol. Das Salz ist fast unl. in A., wl. in k. Eg., reichlich l. in h. Eg. (rotgelb, in der Kälte blaßgelb); absol. A. löst sofort farblos.

Verhalten von Triphenylchlormethan gegen Überchlorsäure. Triphenylchlormethan löst sich in 71% ig. Überchlorsäure unter HCl-Abspaltung mit gelber Farbe; beim Eindunsten erhält man rötlich braungelbe Oktaeder, die fast die Zus. des wasserfreien Perchlorats, C10 H15 ClO4, erreichen. Hindert man aber den HCl-Austritt, indem man die äth. Mischung in einer HCl-Atmosphäre über HoSO4 eindunstet, so erhält man große, schwach doppelbrechende, oktaederähnliche Krystalle von eitronengelber Farbe und hellbläulichem Glanz, die nach dem Trocknen in verdünntem HCl-Gas über P2O5 bei +50 einem Doppelsalz oder Mischsalz (C19H15Cl)2, C19H15ClO4, entsprechen. Mit W. erhält man schließlich Triphenylcarbinol und wahrscheinlich auch Triphenylchlormethan. A. löst sehr schnell unter Entfärbung, Ä. kaum; Acetanhydrid gibt eine goldgelbe Lsg. - Phenolphthaleinperchlorat, C₂₀H₁₄O₄, ClO₄, H₂O; man schüttelt Phenolphthalein mit 71% ig. S. und läßt 2 Tage bei +10° stehen. Die Krystalle erscheinen im auffallenden Licht hellblauglänzend, im durchfallenden rubinrot, zeigen rhombischen Umriß u. sind stark dichroitisch, nämlich parallel der langen Diagonale orangerot, sonkrecht dazu tief dunkelrot gefärbt. Durch W. wird das Salz sofort gespalten in farbloses Phenolphthalein und freie S. Auch absol. A., Eg., Essigäther und absol. Ä. lösen fast ganz farblos. Neben der benzoiden Formulierung, $(HO_2C \cdot C_6H_4)(HO \cdot C_6H_4)_9C(OH_2)$.

 $O_4Cl, \ kommt \ auch \ die \ chinoide \ (HO_2C\cdot C_0H_4)(HO\cdot C_8H_4)C:C_6H_4:O<\frac{H}{O_4Cl} \ in \ Betracht.$

Fluoresceindiperchlorat, C₂₀H₁₂O₆, 2 ClO₄H, durch Fällen der konz., äth. Lsg. von Fluorescein mit der S.; gelbes Pulver; gegen feuchte Luft beständiger als das Pheuolphthaleinperchlorat; wl. in W. mit grüngelber Fluorescenz; der Rückstand enthält noch viel gebundene Überchlorsäure. — Mit Rücksicht auf das Ausgangsmaterial ist die helle gelbe Farbe des Salzes auffallend: das farblose Phenolphthalein liefert ein intensiv carmoisinrotes Perchlorat. — Dibenzalacetonperchlorat, C₁₇H₁₄O, ClO₄H (nach Verss. von H. Lecher), aus den Komponenten in Ä.; orange-

rotes Krystallpulver (wie Kaliumdichromat) aus gelbroten Prismen mit aufgesetzten Domen; W. spaltet in wenigen Augenblicken; absol. A. entfärbt unter Lsg. fast vollkommen; reiner Ä. löst mit goldgelber Farbe nur wenig auf; desgleichen Eg. Erst bei hoher Temp. verpufft die Substanz, während bei $+15^{\circ}$ auch nach wochenlangem Aufbewahren keine Oxydation erfolgt. — Während das Monochlorhydrat des Dibenzalacetons farblos ist (erst das Dichlorhydrat ist rot), genügt bei der Überchlorsäure, die stets einbasisch wirkt, bereits 1 Mol., um intensive Färbungen hervorzurufen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4856—65. 30/12. [9/12.] 1909. München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

E. Ferrario und M. Neumann, Über das Dimethyl-3,6-fluoran. Unter Bezugnahme auf die Mitteilung von W. LAMBRECHT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3591; C. 1909. II. 1651) berichten die Vff. über die Ergebnisse ihrer eigenen Arbeiten aus 1908-1909. - Die Kondensation des Phthalsäureanhydrids mit m-Kresol verläuft sehr glatt (Ausbeute bis zu 80%), wenn man wasserfreies ZnCl, als Kondensationsmittel benutzt und 8 Stdn. auf 180-190° erhitzt. Das Dimethyl-3,6-fluoran. F. 206°, korr. 213,5°, läßt sich leicht esterifizieren; Pt-Salz des Äthylesters, (C₃₄H₂₁O₃Cl)₂PtCl₄, gelbe Krystalle. — Durch Reduktion mittels Zinkstaub u. Essigsäure entsteht Dimethyl-3,6-hydrofluoransaure, Krystalle, F. 230°. — Dimethylhydrofluoransäuremethylester, C₂₂H₂₀O₃, Krystalle, F. 115—116°, wird durch 1-stdg. Kochen mit alkoh. Natronlauge leicht verseift. — Das Dibromderivat des Dimethylfluorans schm. bei 249-250°, das Tetrabromderivat bei 306°. Bei der Bromierung in essigsaurer Lsg. bildet sich ein leicht zers. Oxoniumtribromid in Form eines ziegelroten Nd. — Das Dimethylfluoran wird in Eg.-Lsg. durch HNO3, D. 1,3, nicht angegriffen. Dieselbe HNOa ist in der Kälte ebenfalls ohne Wrkg., verwandelt das Dimethylfluoran aber in ein orangegelbes Oxoniumnitrat. Rauchende HNO3 oder HNO3 in Ggw. von H2SO4 führt zu einem Tetranitroderivat, C22H12O11N4, welches sich bei 280° zu zers. beginnt u. bei der Reduktion ein Aminoderivat liefert, dessen Pikrat sich bei 120-121° zers. Bei der Nitrierung des Dimethylfluorans in Ggw. von Essigsäureanhydrid erhält man eine Verb. vom F. 242°, in der wahrscheinlich ein Dinitroderivat vorliegt.

Dimethyl-3,6-fluoran bildet sich ferner durch Einw. von Phthalylchlorid auf m-Kresol. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1098—1101. 5/12. 1909. Genf. Lab. f. organ. u. anorgan. Chem.)

DÜSTERBEIIN.

- P. J. Montagne, Über 2,4,6-Tribrombenzophenon. Erhitzt man 2,4,6-Tribrombenzophenon, C₆H₂Br₃·CO·C₆H₅, Kp_{.765} 405° (Rec. trav. chim. Pays-Bas 27. 344; C. 1908. II. 2012), mehrere Tage auf 400—410°, so wird HBr abgespalten, und es
- resultiert 6,8-Dibromfluorenketon, CH·CBr·C·CO·C·CH·CH gelbe Krystalle aus A.,
- F. 225°, Kp. ca. 430° unter Zers. Durch Erhitzen mit Na-Amalgam und A. wird diese Verb. zu Fluorenalkohol reduziert; bei der Oxydation mit H₂SO₄ und Mercurisulfat gibt sie Phthalsäure. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 449—55. 15/12. 1909. Leiden. Organ.-chem. Univ.-Lab.)
- O. A. Oesterle und G. Riat, Zur Kenntnis des Rheins. (Vgl. OESTERLE u. TISZA, Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 46. 701; C. 1908. II. 1929 und ROBINSON und SIMONSEN, Journ. Chem. Soc. London 95. 1085; C. 1909. II. 622.) Zur Darst. des Rheins haben Vff. Aloin mit Chromsäuregemisch oxydiert, das Oxydationsprod. acetyliert und das Acteat mit Bzl. extrahiert, wodurch das Aloeemodinacetat gel. wird, das Rheinacetat aber ungel. bleibt. Letzteres wurde mit

verd. Kalilauge verseift, das durch HCl ausgeschiedene Rhein zweimal aus Pyridin umkrystallisiert u. zur weiteren Reinigung in 10 %, ig. w. K, CO3-Lsg. gel., aus der sich beim Erkalten Rheinkalium in roten Krystallen abschied. Das lufttrockene Salz, eine dunkelrote, beim Reiben Metallglanz annehmende M., scheint die Zus. C15H6O6K2·9H2O, das bei 110° getrocknete Salz die Zus. C15H6O8K2·2H2O zu besitzen. Leitet man in die tief rot gefärbte Lsg. des Kaliumsalzes CO2 ein, so geht die Farbe nach einiger Zeit in Gelb über, und es scheidet sich bei weiterem Einleiten von CO2 Rhein ab. Unterbricht man das Einleiten der CO2, sobald die rote Farbe der Lsg. in Gelb übergegangen ist, so krystallisiert nach einiger Zeit ein Kaliumsalz in gelben Nadeln aus. Beide Kaliumsalze liefern bei der Zers. mit HCl Rhein, C15H8O6, vom F. 321—322°. — Propionat, C15H0O6(CO·CH2·CH3)2, F. 223 bis 224°. — Der aus Rhein und Dimethylsulfat in alkal. Lsg. entstehende Rheindimethyläther, C15H0O4(OCH3)2, gelbe Nadeln aus A., F. 281—282°, ist unl. in Kalilauge und scheidet sich daher als hellrotes Kaliumsalz ab, ist aber in Sodalsg. mit

gelber Farbe l. Eine Acetylierung des Dimethylrheins gelang nicht.

Da nach dem DRP. 158277 (C. 1905. I. 703) Chloressigester in der Anthrachinonreihe auffallend leicht auf β-ständige OH-Gruppen einwirkt, haben Vff. das rote Kaliumsalz des Rheins 17-18 Stdn. mit 5 Tln. Chloressigester am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt, die beim Erkalten entstehende Krystallmasse mit A. gewaschen und mit Chlf. extrahiert, wodurch ein Diglykolsäurederivat, C16H6O4(OCH2. COOC₂H₃)₂, goldgelbe Nadeln aus A., F. 153—154°, ll. in Essigester, Chlf. u. Eg., wl. in Aceton, A. u. PAe., in Lsg. ging. Da dieses Glykolsäurederivat in üblicher Weise ein Acetylderivat, hellgelbe Nadeln von der Zus. C₂₅H₂₂O₁₁, F. 179—180°, ll. in A., Eg. und Chlf., wl. in Aceton, PAe. und A., lieferte, so kann nur ein Phenolhydroxyl des Rheins mit dem Chloressigester reagiert haben, und das zweite Hydroxyl, mit dem das andere Chloressigestermolekül in Rk. getreten ist, aus einer COOH-Gruppe stammen. Das acetylierte Glykolsäurederivat würde also wie folgt: $C_{14}H_5O_2(OCOCH_3)(OCH_2 \cdot COOC_2H_5) \cdot COOCH_2 \cdot COOC_2H_5$ zu formulieren sein. — Trägt man eine Lsg. von Rhein in konz. H2SO4 tropfenweise in sd. A. ein, so erhält man neben unverändertem Rhein in guter Ausbeute Rheinäthylester vom F. 160°. — Wenn es den Vff. auch nicht gelang, durch Kochen mit Chinolin aus dem Rhein die COOH-Gruppe abzuspalten, so glauben sie doch, das Rhein in Übereinstimmung init Robinson u. Simonsen als Carbonsäure von der Formel C₁₄H₅O₂(OH)₂COOH auffassen zu dürfen, in der die OH-Gruppen dieselbe Stellung wie im Chrysazin einnehmen. (Arch. der Pharm. 247. 527-34. 22/12. 1909. Bern. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Eugenie Jolkver, Über Propylfurfurcarbinol. Furfurol und Mg-Propylbromid reagieren in äth. Lsg. unter B. von Propylfurfurcarbinol, O·CH:CH-CH:C·CHOH·CH₂·CH₂·CH₃, farblose, am Licht sich gelb färbende Fl., Kp.₁₂ 92—93°, Kp.₅₄ 118°, Kp. 195—198°, unl. in W., wl. in A., ll. in Ä. — Chlorid, C₈H₁₁OCl, farblose Fl., Kp.₁₀ 94—95°, l. in A., Ä. — Acetat, C₁₀H₁₄O₃, farblose Fl., Kp.₂₂ 96—97°. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 439—43. 15/12. 1909. Lüttich. Inst. f. allgem. Chemie.)

H. ter Meulen, Notiz über die Darstellung von Indican. Das von ter Meulen und Hoogewerff (Rec. trav. chim. Pays-Bas 19. 168; C. 1900. II. 874) beschriebene Verf. zur Gewinnung von Indican aus den Blättern von Indigofera (Extraktion der Blätter mit sd. W.) gibt ebenso gute Resultate wie die Methode von Perkin und Bloxam (Journ. Chem. Soc. London 91. 1715; C. 1907. II. 410. 2060) (Anwendung von Aceton); die gute Ausbeute letztgenannter Autoren beruht lediglich darauf, daß sie ein besseres Ausgangsmaterial besaßen. — Der F. des

krystallwasserhaltigen Indicans liegt bei 57°, nicht bei 51°, wie früher (l. c.) infolge eines Druckfehlers angegeben. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 339—41. 15/12. 1909. Delft.)

G. Plancher und D. Giumelli, Synthesen von Ketonen aus Indoleninen. Nach E. Blaise (C. r. d. l'Acad. des sciences 132. 38; 133. 1217; C. 1901. I. 298; 1902. I. 299) liefern Nitrile, RC! N, mit den Grignardschen Magnesiumalkylhalogenen, JMgR₁, die entsprechenden Ketone, RCOR₁. Demgemäß gab auch Dimethylin dolenylformonitril (Formel I.) das Dimethylindolenyl-α-methylketon (Formel II.) und dieses mit Hydroxylamin das Dimethylindolenyl-α-acetoxim, das seinerseits aus β,β-Dimethyl-α-äthylindolenin (vgl. Plancher u. Bonavia, Gaz. chim. ital. 32. II. 428; C. 1903. I. 838) bereits durch HNO₂ erhalten worden war. Bei Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf das genannte Nitril erhält man statt des erwarteten Ketons das entsprechende Imid (Formel III.). Die B. solcher Imide als Zwischenprodukt, die allerdings bisher noch nicht isoliert wurden, ist nach Vf. überhaupt bei der beschriebenen Blaiseschen Rk. anzunehmen, gemäß dem Schema:

Experimenteller Teil. I. Einw. von Methylmagnesiumjodür auf das β,β-Dimethylindolenyl-α-formonitril. Man erhitzt 1,6 g Mg in Streifen mit etwas überschüssigem CH3J u. 20 g wasserfreiem A., gibt nach dem Abkühlen mit Eis 10 g des Nitrils, F. 38º [das von Plancher und Bettinelli (Gaz. chim. ital. 29. I. 114; C. 99. II. 436) nur als Fl. erhalten war], in ath. Lsg. hinzu und erhitzt etwa 1 Stunde am Rückflußkühler. Das so erhaltene Keton, C12H13ON (Formel II.), flüchtige Nadeln (aus PAe.), F. 130°, leicht verharzend, gibt mit Jod und KOH die Jodoformrk. und liefert in wss.-alkoh. Lsg. mit Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumearbonat bei etwa 40° das bereits früher beschriebene Oxim, C₁₂H₁₄ON₂, Krystalle (aus Bzl.), F. 173-174°. Äquivalente Mengen von Semicarbazidchlorhydrat, Kaliumacetat und Keton in wss.-alkoh. Lsg. geben bei 40° das entsprechende Semicarbazon, C₁₃H₁₆ON₄, Schuppen (aus A.), F. 242°. — II. Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf das Nitril. Auf 1,6 g Magnesium und 3 g Brombenzol in Ä. läßt man tropfenweise unter Rühren u. Kühlen 10 g Nitril in wenig trockenem Ä. zufließen. Das so erhaltene Imid, C17H16N2 (Formel III.), Krystalle (aus PAc.), F. 103,5°, liefert in konz. alkoh. Lsg. mit wss.-alkoh. Lsg. von Hydroxylamin u. Natriumcarbonat bei 40° das Oxim, C17H16ON2, Prismen (aus A.), F. 205°, und in w. gesättigter, alkoh. Lsg. mit einer ebenfalls gesättigten, alkoh. p-Nitrophenylhydrazinlsg. u. einigen Tropfen Essigsäure das p-Nitrophenylhydrazon, F. 209°. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 393-97. 7/11. 1909. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

M. Busch, Über die isomeren Thiourazole. Während von Marckwald (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1084; C. 99. I. 1199) bei den aus α-Diarylthiosemicarbaziden dargestellten Triazolen in keinem Fall Isomere beobachtet worden waren, ist vom Vf. gefunden worden, daß auch hier je 2 Isomere existieren, und daß die Isomerie auch in ihren Alkalisalzen erhalten bleibt. Im Gegensatz zu der früheren Auffassung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 973; 37. 2334; C. 1902. I. 880; 1904. II. 314) muß aber der hochschmelzenden, stabilen Verb. Formel I., der labilen Formel II a. oder IIb. zuerteilt werden. Beim Diphenylthiourazol entstehen beide Isomere neben-

einander; man trennt sie auf Grund ihrer verschiedenen Acidität; die labile Form hat F. 139°, die stabile, bereits von MARCKWALD (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 3109; C. 92. II. 911) erhaltene hat F. 219-220°. Für die Beurteilung ihrer Konstitution sind folgende Punkte maßgebend: 1. Die hochschmelzende Verb. wird im Gegensatz zum Isomeren von Natriumacetatlsg. aufgenommen, bezw. aus alkal. Lsg. nur durch Mineralsäure gefällt; diese höhere Acidität der stabilen Form weist deutlich auf die Thiolformel I. hin. - 2. Die alkoh. Lsg. der niedrigschm. Verb. färbt sich bei der Oxydation mit FeCl3 schön rot, und diese Färbung bleibt bei weiterem Zusatz von FeCla; das hochschm. Isomere dagegen erweist sich als typisches Mercaptan, indem es zum Disulfid oxydiert wird. - 3. Das niedrigschm. Produkt liefert eine schwer, das hochschm. eine sehr leicht verseifbare Benzoylverb.; danach ist der ersteren Formel III., der letzteren Formel IV. zuzuerteilen. — 4. Das Methylierungsprod. der hochschm. Verb. ist identisch mit der Methylverb., welche aus dem Methyläther des α-Diphenylthiosemicarbazids erhalten wurde, und welcher die Formel V. zukommt; sofern bei der Methylierung keine Umlagerung stattgefunden hatte, spricht auch dies für die Thiolform des hochschm. Prod. — Das Na-Salz der hochschm. Verb. beginnt bereits bei gewöhnlicher Temp. mit CH3J zu reagieren (typisch f. Mercaptide), wobei Geruch nach Methylmercaptan bemerkbar wird; das niedrigschm. Salz bleibt unverändert. — Das Ag-Salz der labilen Verb. liefert in Ubereinstimmung mit Formel II. ein S-haltiges Methylderivat, aus welchem sich Methylmercaptan nicht abspalten läßt.

C₆H₅·N VII. CO VII. CO N·C₆H₅

N·C₆H₅

Experimentelles. (Mit J. Reinhardt u. O. Limpach.) 1,4-Diphenyl-5-thiourazol, C₁₄H₁₁ON₂S, labile Verb. (vgl. II.); aus 10 g α-Diphenylthiosemicarbazid in 200 cem Benzol bei 2—3-stünd. Schütteln mit 30 g der 20% ig. Lsg.

von Phosgen in Toluol; man behandelt mit 5% ig. NaOH u. säuert unter Kühlung mit Essigsäure an; es fällt die labile Form aus; farblose Nädelchen (aus absoluten A. + PAe.); schm. bei 139-140°, erstarrt momentan unter Übergang in die stabile Form; sll. in Eg., zll. in A., wl. in A. und Bzl. — Na-Salz; fällt aus der verd. Lsg. mit konz. NaOH aus; verfilzte weiße Nädelchen, F. 60°; schäumt bei 120° auf; sll. in W., Methylalkohol und A.; gibt mit CH3J u. CH3OH bei 1000 Methyldiphenylurazol. - Ag-Salz; weiße, breiige M.; gibt mit CH3J und CH3OH wahrscheinlich Verb. VI.; zu Büscheln vereinigte Nädelchen (aus verd. A.); F. 88°; 11. in A., A. u. Bzl.; daneben findet sich in der Mutterlauge ein bei etwa 60° schm. Prod. — N-Benzoyldiphenylthiourazol, C21H15O2N3S (III.); aus dem labilen Urazol in Pyridin mit Benzoylchlorid; gelbliche Nadeln (aus Bzl. + PAe.), F. 1460; ll. in Bzl., A. und Chlf., l. in A. - 1,4-Diphenylendoxydihydrotriazolthiol, stabile Verb. (vgl. I.); findet sich im Filtrat von der labilen Verb. II. neben Phenylanilinothiobiazolon; entsteht aus der labilen Verb. durch Erhitzen auf die Schmelztemp., auch schon in alkoh. Lsg.; verflüssigt sich gegen 220°; ist etwas schwerer l. als das Isomere; gibt in alkoh. Lsg. mit FeCl₃ das Disulfid, (C₁₄H₁₀ON₃S)₂; glänzende, gelbe bis orangegelbe Nädelchen; F. 231-232° unter Blasenwerfen; zll. in Eg., zwl. in A. (die hellgelbe Lsg. färbt sich in der Hitze braunorange u. wird beim Abkühlen

wieder hell); wl. in Chlf., kaum l. in Ä. u. Bzl. — Na-Salz; feine, weiße Nädelchen, schm. bei 121° zu einer trüben M.; ll. in W. u. A.; gibt mit CH₃J in methylalkoh. Lsg. 2-Methyl-1,4-diphenylurazol (VII.), wasserhelle Nadeln (aus A.), F. 134°; mit Dimethylsulfat kann aus dem Na-Salz der Marckwaldsche Thioäther vom F. 184° isoliert werden. — 5-Benzoylthiodiphenylendoxydihydrotriazol, C₂₁H₁₆O₂N₃S (IV.); entsteht in Pyridinlsg. mit Benzoylchlorid; verfilzte, weiße Nädelchen (aus sd. Bzl. + A.), F. 189°; wird durch alkoh. NaOH verseift. — Von J. Reinhardt wurden noch folgende isomeren Triazole aus α-Diarylsemicarbaziden u. Phosgen dargestellt:

2,4-Diarylthiosemicarbazid:	Thiourazol F.:	Endoxydihydro- triazolthiol. F.:
$\begin{array}{cccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	125° 118—119° 108—110° 133—134° 144° 169—170°	250° 257° 259—260° 295° 239—240° 255°

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4763—69. 29/12. [2/12.] 1909. Chem. Lab. d. Univ. Erlangen.)

Karl W. Rosenmund, Über Dialkyldiketopiperazine. Obwohl das Diäthyldiketopiperazin zwei Äthylgruppen an einem quartären C-Atom besitzt, das als Restanteil an einem physiologisch indifferenten, im Organismus resistenten Ringsystem sich befindet, und von dem man hypnotische Wrkg. hätte erwarten sollen, erwies es sich als wirkungslos. Dies spricht zugunsten der Theorie von Meyer-Overton, nach der für den hypnotischen Effekt weniger der Gehalt an Äthylgruppen, als vielmehr gute Lipoidlöslichkeit erforderlich ist. — Während die Darst. von Tetraäthyldiketopiperazin auf Schwierigkeiten stieß, gelang die Darst. des Diäthyldiketopiperazins durch Einw. von Ammoniak auf Chloracetyl-α-aminodiäthylessigsäureester.

Experimenteller Teil. a-Bromdiäthylessigsäure erhält man sehr rein aus Diäthylessigsäure und Br im Rohr bei 136-140°; überschüssiges Br u. HBr wird durch Einleiten von CO2 entfernt; weiße Schuppen, F. 20°; Kp. 130-133°; spaltet bei der Dest. langsam HBr ab; unl. in W., mischbar mit den übrigen Lösungsmitteln in allen Verhältnissen; gibt an W. leicht einen Teil des Br ab. Äthylester, B. durch Kochen der S. in absol. A. und Behandeln mit HCl-Gas; Kp. 87-88, riccht intensiv nach Campher. — α-Aminodiäthylessigsäure, (CoH5)2C(NH2)·COOH, B. aus &-Bromdiathylessigsaure in A. beim Eintragen in starkes, methylalkoh. Ammoniak und unter guter Kühlung; weiße Nadeln, sublimiert beim Erhitzen. sehm, in geschlossener Capillare bei 309°; wl. in W., swl. in A. — Dieselbe S. erhält man durch ca. 6-stdg. Erhitzen von KCN (7,6 g) u. NH4Cl (6,4 g) in 40 ccm W. mit Diäthylketon (10 g) u. Methylalkohol (3,5 g), Zufügen des halben Volumens rauchender HCl, Sättigen mit HCl-Gas am folgenden Tag, Verdünnen mit W. nach 24 Stdn., 2-stdg. Erhitzen zum Sieden und Eindampfen im Vakuum zur Trockne. a-Aminodiäthylessigsäureäthylester, B. durch 3-4-malige Behandlung der S. mit A. und HCl-Gas in schlechter Ausbeute; farbloses Öl, Kp.15 76-770, riecht stark basisch, Il. in W., wird durch starke KOH wieder abgeschieden, ist sehr beständig.

α-Chloracetylaminomethyläthylessigsäure, Cl·CH₂·CO·NH·C(CH₃)(C₂H₅)·COOH, B. aus α-Aminomethyläthylessigsäure in ¹/₁-n. NaOH u. Chloracetylchlorid in ¹/₁-n. NaOH; farblose Nadeln, aus W., F. 162°. — α-Glycylaminomethyläthylessigsäure, NH₂·CH₂·CO·NH·C(CH₃)(C₂H₅)·COOH, B. aus der eben beschriebenen S. in wss.

Ammoniak bei gewöhnlicher Temp.; weiße Nadeln, aus wss. A., F. 245° unter Braunfärbung. — Methyläthyldiketopiperazin, $C_7H_{12}O_2N_2$ (I.), B. durch Verestern des beschriebenen Dipeptids mit A. und HCl, Eintragen nach dem Verdampfen des A. im Vakuum in konz., methylalkoh. Ammoniak unter Kühlung u. Sättigen mit NH₃ bei 0°; weiße Nädelchen, aus A., F. 250°; zll. in h. W., schwerer in sd. A. Es entsteht auch durch mehrstdg. Erhitzen von α -Chloracetylaminomethyläthylessigsäureester in methylalkoh. Ammoniak im Rohr auf 105°. — Bis-gem-methyläthyldiketopiperazin (II.), B. durch 48-stdg. Erhitzen von α -Aminomethyläthylessigsäureester im Rohr auf 240—250°; sublimiert beim Erhitzen, F. in geschlossener Capillare 336°; swl. in W., fast unl. in A.

α-Chloracetylaminodiäthylessigsäure, Cl·CH, ·CO·NH·C(C2H5)2·COOH; B. aus c-Aminodiäthylessigsäure (1 Mol.) und Chloracetylchlorid (11/4 Mol.), jedes in 1/1-n. NaOH; Nadeln oder Prismen, aus W., F. 190°; in W. schwerer l. als die analoge Methyläthylverb. — α-Glycylaminodiäthylessigsäure, NH₂·CH₂·CO·NH·C(C₂H₂)₂· COOH, B. aus der vorgehend beschriebenen S. in konz., wss. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp.; weiße, undeutlich schuppige Sternchen, aus 20-30 Tln. sd. W. + dem 3-fachen Vol. A., F. 269° unter Braunfärbung beim schnellen Erhitzen. Es gelang nicht, das Dipeptid in den Ester überzuführen. - gem-Diäthyldiketopiperazin, C₈H₁₄O₂N₂ (III.), B. aus α-Chloracetylaminodiäthylessigsäureester, den man aus der S. durch Behandeln mit A. und HCl-Gas erhält, durch mehrstdg. Erhitzen in konz., methylalkoh. Ammoniak im Rohr auf 105°; glänzende Nadeln, aus W., F. 272° ohne Zers.; l. in 80-90 Tln. k., in 18-20 Tln. sd. W., schwerer in A.; schmeckt stark bitter. In der alkoh. Mutterlauge befindet sich die Glycylverb. der α-Aminodiäthylessigsäure. — α-Glycylaminodiäthylessigsäureäthylester, NH₂·CH₂. $\text{CO.NH.C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, B. aus α -Chloracetylaminodiäthylessigsäureäthylester in methylalkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temp.; weiße Nädelchen, F. 202-210°. Beim mehrstdg. Erhitzen von 0,4 g des Esters mit alkoh. Ammoniak auf 100° entstand nur das NH.-Salz des freien Dipeptids. Während nach FISCHER bei der Entstehung von Aminosäureanhydriden aus Halogenacylaminosäureestern durch Einw. von Ammoniak sich die Dipeptidester als Zwischenprodd. bilden, wird hier vielleicht die Estergruppe zuerst durch den Amidrest ersetzt, u. dieses Amid geht dann unter Abspaltung von HCl in das Anhydrid über. Daß ein solches Zwischenprod. entstehen kann, geht aus folgendem Abschnitt hervor.

α-Bromdiüthylacetylglycylester, $C_{10}H_{18}O_3NBr = Br \cdot (C_2H_5)_2C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, B. aus Glykokollester (2½/4 Mol.) in absol. Ä. und α-Bromdiäthylacetylchlorid (1 Mol.) in Ä.; Krystalle, aus PAe., F. 35—36°; ll. in A., Ä., Bzl., oder indem man Glykokollesterchlorhydrat direkt mit dem Chlorid in ½-n. NaOH in Rk. bringt, wodurch der Glykokollester besser ausgenutzt wird. — α-Bromdiäthylacetylglycinamid, $C_8H_{15}O_2N_2Br = Br \cdot (C_2H_5)_2C \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, B. aus α-Bromdiäthylacetylglycinester durch 3-tägiges Digerieren mit methylalkoh. Ammoniak bei 40—50°; aus h. W., F. 109—110°. — Diese Verb. zeigt wenig Neigung, einen Ringschluß einzugehen. Beim mehrstdg. Erhitzen mit methylalkoh. Ammoniak auf 100 bis 105° resultiert anscheinend ein Gemisch der beiden stereoisomeren α-Äthylcrotonylglycinbromide, $C_8H_{14}N_2O = CH_3 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$, dieke, rhombische Prismen, F. 122°, und Krystalle, F. 87—88°. Außer diesen beiden Körpern, deren ungesättigter Charakter sich in der Anlagerung von Br dokumentiert, wurden noch in dem Reaktionsgemisch Verbb. vom F. 99—100° und 110° aufgefunden. Beim Erhitzen mit Pyridin statt Ammoniak auf 100° bleibt der Re-

aktionsverlauf derselbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4470—81. 11/12. [11/11.] 1909. Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

Wilhelm Biltz, Über die Adsorption von Eiweißstoffen. Nach Versuchen von Hans Steiner. Vf. zeigt an einigen Beispielen, in welcher Weise die Adsorption des Eiweißes von seiner Konzentration abhängt, und prüft, ob die Adsorptionsformel, welche die Konzentrationsbeziehungen bei den reversiblen Adsorptionsvorgängen ausdrückt, die Adsorptionen der toxischen u. antitoxischen Eiweißstoffe und verwandte Vorgänge zu berechnen gestattet. Die Verss., die sich einer auszugsweisen Wiedergabe entziehen, umfassen die Adsorption von Eiweiß an Hydrogele und feste Stoffe (makroheterogene Systeme) und Adsorption von Eiweißstoffen in Lsg. (Immunkörperrk.). Vf. zeigt für letztere, daß die Adsorptionsformel nahezu das gleiche leistet, wie die auf der Einführung des Massenwirkungsgesetzes beruhende Rechnungsart von Arrhenius. Er gibt der Adsorptionsformel auch als Interpolationsformel den Vorzug vor der von Arrhenius. (Biochem. Ztschr. 23. 27—42. 15/12. [22/10.] 1909. Chem. Lab. d. Bergakad. Clausthal i/H.)

Giovanni Moruzzi, Untersuchungen über die Gelatinierung des Eiweißes. I. Mitteilung. Vf. untersuchte das Verhalten der Gefrierpunktsänderung und des elektrischen Leitvermögens an Mischungen, in welchen das Gesamtvolumen sowohl wie die Mengen von (dialysiertem) Eiweiß und HCl beständig veränderlich waren, und an anderen, in welchen die Eiweißleg, durch ein gleiches Volumen destilliertes W. ersetzt war. Die vom Verf. in den eiweißhaltigen Salzmischungen angetroffenen Senkungen der Gefrierpunktserniedrigung kann man zum kleinsten Teil der minderen Dissoziation der HCl, wegen der Ggw. des Eiweißkolloids zuschreiben, zum größten Teil jedoch der Verb. der HCl mit dem Eiweiß. Die größte Entfernung der Werte des A der eiweißhaltigen von denen der wss. Salzmischung trat bei der Säurekonzentration 0,055-n. ein. Von der Konzentration 0,055-n. bis 0,554-n. bleibt der Unterschied beinahe unverändert; wahrscheinlich geht die HCl mit dem Chloralbumin keine Verb. mehr ein. Von 0,554 bis 0,692-n. werden die Unterschiede negativ, es müssen sich daher entweder eine größere Anzahl oder dissoziierbare Moleküle gebildet haben. Die Gelatinierung tritt zwischen 0,103-n. und 0,244-n. ein. - Die Werte der elektrischen Leitfähigkeit der beiden Salzlagg, zeigen eine anfängliche Divergenz, dann bis 0,244-n. ist die Divergenz kaum wahrnehmbar, um nachher infolge der behinderten Ionenbeweglichkeit stärker zu werden. - Die Viscosität nimmt während des Gelatinierens zuerst allmählich, dann schneller zu, bis sie einen Wert ∞ erreicht. Die Leitfähigkeit und das A dagegen erhalten sich unveräudert. (Biochem. Ztschr. 22. 232-43. 17/11. [1/9.] 1909. Parma. Histolog.chem. Lab. der allgem. Mediz. Klinik der Univ.)

G. Buglia und L. Karczag, Einfluß der stereochemischen Konsiguration auf einige physikochemische Eigenschaften organischer Kolloide. Vsf. haben das Verhalten von d-, l-, r- u. i-Weinsäure auf das Koagulationsvermögen von Proteinsubstanzen wie Blutserum studiert. Dabei wurde einmal der Einfluß untersucht, den die verschiedenen Weinsäuren bei gleicher Konzentration auf die Koagulierbarkeit des Serums bei verschiedenen konstanten Tempp. ausübten, dann aber auch der Einfluß geprüft, den dieselben SS. bei verschiedener Konzentration auf die Koagulierbarkeit des Serums bei einer konstanten Temp. äußerten. Vsf. bedienten sieh bei ihren Verss. des App. von Sabbatani und Buglia (Archiv di Fisiol. 3. 154), um die zur Koagulierung erforderliche Zeit zu bestimmen. Ganz allgemein ergab sich dabei, daß die Weinsäuren zunächst die Koagulation des Serums durch Wärme beschleunigen, dann verzögern u. schließlich ganz aufheben. Während sich dabei



die d-, l- und r-Weinsäure fast gleich verhalten, zeigt die i-Weinsäure eine weit weniger beschleunigende Wrkg. und bedingt schon bei niedrigeren Konzentrationen als die anderen SS. die Unkoagulierbarkeit des Serums. Dieses verschiedene Verhalten ist aber nicht auf die verschiedene stereochemische Konfiguration der Weinsäuren zurückzuführen, es ergibt sich vielmehr aus dem verschiedenen Dissoziationsgrad der Weinsäuren, wie ein Vergleich ihrer elektrischen Leitfähigkeiten zeigte. Denn die am wenigsten aktive i-Weinsäure ist auch die am wenigsten dissoziierte Säure, während die anderen drei Weinsäuren ein fast gleiches, aber größeres Dissoziationsvermögen zeigen. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 374—80. 7/11. 1909. Neapel. Exper. Physiol. Univ.-Inst.)

Physiologische Chemic.

Ludwig Pincussohn, *Physiologische Chemie*. Bericht über die Fortschritte in der Zeit vom März bis September 1909. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie 1, 376-84, 15/12, 1909.)

BLOCH.

C. Grimaldi und L. Prussia, Das Öl des Koloquintensamens. Das mittels CCl₄ extrahierte Öl gehört zu den leicht trocknenden Ölen und zeigt in seinen physikalischen und ehemischen Konstanten Übereinstimmung mit den Ölen aus den Samen der anderen Cucurbitaceen. Es besitzt eine rötlichgelbe, schwach grün fluorescierende Farbe, ist in A. von 95% auch beim Kochen swl., vollständig dagegen in sd. absol. A., ferner in Ä., PAc., Chlf., Bzl., CS. und Amylalkohol. An Farbrikk. treten ein die von Heidenreich (intensiv orangerot), von Hauchecorne (in der Wärme rötlichbraun) und von Brulle (dunkelorange). Von Konstanten seien genannt:

	des Öls	der Fettsäuren
F		29,2—30°
E	140	26,2-27,20
Refraktometerzahl (Zeisz) bei 40°	63,5	51,5
Verseifungszahl	191,7	198,2
Jodzahl nach Hübl	120,37	121,0
REICHERT-MEISZLsche Zahl	0,32	
Flüssige Fettsäuren	_	56,2%
Feste Fettsäuren	-	43,80/0.

(Chem.-Ztg. 33, 1239, 25/11, 1909, Verona.)

RÜHLE.

M. Greshoff, Die Entwicklung von Blausäure durch einige Pilze. Mit Hilfe des Guignardschen Pikrinsäure-Sodapapiers wurde HCN nachgewiesen in Marasmius Oreades Bolt., Clitocybe infundibuliformis Fr., Clitocybe fragrans Fr., Collybia dryophila Fr. (Pharmaccutisch Weekblad 46. 1418—25. 18/12. 1909. Haarlem. Kolonialmuseum.)

Eug. Hairs, Über die Gegenwart eines Alkaloids in den Samen von Lunaria biennis. Durch Extraktion der sorgfältig pulverisierten, zuvor mit Hilfe von PAe. von Öl befreiten Samen von Lunaria biennis mit sd. A. wurden verhältnismäßig beträchtliche Mengen (ea. 1%) eines aus A. in weißen Nadeln vom F. ca. 220% krystallisierenden Alkaloids gewonnen; dasselbe ist fast unl. in W., Il. in SS. und in Chlf. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1909. 1042—48. 15/12. [16/10.*] 1909. Lüttieh. Pharm. Inst. d. Univ.)

- L. Rosenthaler und R. Reis, Über den Seychellenzimt. Der auf den Seychellen wild wachsende Zimtbaum ist ein Abkömmling des Ceylonzimtbaumes und vor 100 Jahren von den Franzosen eingeführt worden. Der anatomische Bau der Zweigrinde stimmt mit demjenigen des Ceylonzimts überein; der Bau der Stammrinde wird von den Vff. genau beschrieben. Zu der chemischen Unters. der Stammrinde wurden die von E. Späth (Pharm. Zentralhalle 49. Nr. 27-36) zusammengestellten Methoden unter Berücksichtigung der Arbeit von LÜHRIG und THAMM (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 11. 129; C. 1906. I. 1040) benutzt. Die Best. der Rohfaser erfolgte nach dem Weender Verf. Gefunden wurden: 6,52% wss. Extrakt, 7,27% alkoh. Extrakt, 4,20% Gesamtütherextrakt, 2,83% flüchtiges Ätherextrakt, 2,04% Proteinsubstanz, 36,04% Rohfaser, 1,33% Zimtaldehyd, 9,38% W., 8,6% Asche, 0,44% Sand, 90,19% sandfreie Trockensubstanz, 9,05% sandfreie Asche der letzteren, davon 1,07% in W. l., 7,98% in W. unl. 1 g Gesamtasche erfordert 15,8, 1 g in W. unl. Asche 16,8, 1 g in W. l. Asche 7,9 ccm n. Säure. Die Asche enthält SiO, P,O, Fe, Ca, Mg, K, Spuren von Na, aber kein Mn. - Die Zweigrinde ist in bezug auf Feinheit und Stärke des Zimtgeruches den meisten Zimtrinden gleichwertig, jedoch übersteigt auch ihr Aschegehalt (5,31%) die zulässige Grenze. Die Zweigrinde deshalb vom Handel auszuschließen, wäre nach Ansicht der Vff. unbillig. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 490-96. [11/10. 1909.] Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.
- S. Kostytschew, Über den Einfluß vergorener Zuckerlösungen auf die Atmung der Weizenkeime. Vergorene Zuckerlsgg. bewirken, wie Vf. bereits früher betont hat (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26 n. 167; C. 1908. I. 1715), eine starke Steigerung der CO₂-Produktion der Weizenkeime bei Luftzutritt; da hierbei kein A. gebildet wird, so ist diese Zunahme nicht auf alkoh. Gärung, sondern auf n. Atmung zurückzuführen. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß intermediäre Produkte der alkoh. Gärung im Prozeß der Sauerstoffatmung verarbeitet werden. Zymase ist also höchstwahrscheinlich am Atmungsprozeß direkt beteiligt. (Biochem. Ztschr. 23. 137—42. 15/12. [4/11.] 1909. Petersburg. Pflanzenphysiolog. Lab. d. Univ.)
- L. Kny, Die physiologische Bedeutung der Haare von Stellaria media. Vf. prüft die Hypothese, daß die Haare der Aufnahme und Assimilation des freien N der Atmosphüre dienen, und findet keine Tatsachen (Prüfung des Eiweißgehaltes der Haarzellen), die mit Sicherheit auf eine Bindung von freiem N durch die Haare von Stellaria media hinweisen. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. 27. 532—35. 29/12. [4/11.] 1909.)
- H. Deetjen, Zerfall und Leben der Blutplättehen. Von den Hauptergebnissen seien folgende hervorgehoben. Bei Ggw. geringster Menge Alkali gehen die Blutplättehen auch auf Quarzgläsern zugrunde, u. zwar ist die Konzentration der OH-Ionen die ausreicht, um den Zerfall einzuleiten: $C_{\rm OH}=1,10^{-5}$. Bei gleichzeitiger Ggw. von Ca: $C_{\rm OH}=1,10^{-6}$. Ebenso bewirken H-Ionen den Zerfall in einer Konzentration von $C_{\rm H}=2,10^{-4}$. Die Wrkg. der OH-Ionen ist eine indirekte, sie beeinflussen ein Ferment oder ermöglichen die Abgabe eines Ferments, das die Blutplättehen zum Zerfall bringt: unter geeigneten Bedingungen (mit Hirudin, Mg-Salze, Wittepepton, Peroxyde) kann auch bei Ggw. von Alkali der Zerfall verhindert werden. Das zerstörende Ferment ist nicht identisch mit dem Gerinnungsferment, vielleicht aber mit dem Proferment. Der Zerfall der Blutplättehen nach Entnahme des Blutes aus den Gefäßen ist in der Hauptsache auf den Verlust der

CO₂ u. die dadurch bedingte Änderung der Rk. des Blutes zurückzuführen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 1—26. 5/11. [25/9.] 1909. Heidelberg. Inst. f. Krebsforschung.)

H. J. Hamburger, Über den Durchtritt von Ca-Ionen durch die Blutkörperchen und dessen Bedingungen. Die Hauptergebnisse der Arbeit sind im wesentlichen in folgenden Punkten zusammengefaßt. Die landläufige Meinung, die Blutkörperchen enthalten kein Ca, trifft, wenigstens für das Rinderblut nicht zu. Die Blutkörperchen lassen Ca-Ionen eintreten. Dieser Eintritt wurde konstatiert durch Hinzufügen sehr geringer Mengen von CaCl, NaCl, Rohrzucker oder Wasser zu dem Serum. - Die Steigerung des Ca-Gehaltes der Blutkörperchen, die herbeigeführt wurde durch Hinzufügung von CaCl, (0,0234%) zu dem Serum, kann wieder rückgängig gemacht werden durch Auswaschen der Blutkörperchen mit seinem normalen Serum. Also haben die Blutkörperchen nicht nur das Vermögen, Ca eintreten, sondern auch austreten zu lassen. -- Das in den normalen Blutkörperchen vorhaudene und von ihnen aufgenommene Ca befindet sich wenigstens teilweise im fl. Blutkörpercheninhalt (roten Preßsaft). - Was die Bedingungen für den Durchtritt von Ca-Ionen betrifft, so geben die Verss. Grund zu der Meinung, daß dieser Durchtritt nur stattfindet, wenn ein Austausch möglichlich ist mit gleichwertigen oder ungleichwertigen Kationen an der anderen Seite. Diese Möglichkeit liegt bei gewissen Gleichgewichtsstörungen vor: bei Änderungen im osmotischen Druck des Blutes; ferner, wenn zu dem Serum eine l. Substanz, insbesondere ein Salz (z. B. CaCl₂) hinzugefügt wird. - Die Bewegung der Ca-Ionen durch die Blutkörperchen ist also eine Lebenserscheinung. — Spektroskopische Unterss. haben gelehrt, daß die roten Blutzellen auch für Lithium durchgängig sind. - Was die Ca-Best. anlangt, so wurde diese so ausgeführt, daß die Massen eingetrocknet, verascht wurden; nach Extraktion mit verd. HCl wurde die vierfache Alkoholmenge und eine kleine abgemessene Quantität verd. H.SO., hinzugefügt, nach 16 Stdn. der Nd. abzentrifugiert, verascht und gewogen. - In einigen Fällen wurde so verfahren, daß das Serum mit Ammoniumoxalat und Chlorammonium versetzt, die Trübung am folgenden Tag bis zum konstanten Volumen abzentrifugiert u. gemessen wurde. Ferner wurde neben der üblichen Methode so verfahren, daß das Serum mit dem sechsfachen Volumen einer 10% igen Trichloressigsäure versetzt und nach 12 Stdn. das Ca im Filtrat bestimmt wurde. (Ztschr. f. physik. Ch. 69. ARRHENIUS-Festband. 663-S5. Groningen.)

M. Bönniger, Weitere Untersuchungen über die Substituierung des Chlors durch Brom im tierischen Körper, zugleich ein Beitrag zur Frage der Permeabilität der (Vgl. 1. Mitteilung Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 4. 414-18; C. 1907. II. 1539.) In Bestätigung der früheren Befunde am lebenden Tiere zeigte sich die Blutkörperchenwand auch in vitro für Cl- und Br-Ionen leicht permeabel, wobei in den Blutkörperchen eine der Ionenkonzentration im Serum entsprechende Verteilung der Anionen stattfindet. Ersetzt man das Serum durch eine isotonische NaBr-Lsg., so wird auch in den Blutkörperchen das Cl bis auf Spuren ausgetrieben, umgekehrt läßt sich durch NaCl das Br-Ion wieder völlig aus den Blutkörperchen auswaschen. Der Gesamthalogengehalt der Blutkörperchen ist konstant u. ändert sich bei der NaBr-Behandlung kaum; er beträgt in NaCl-Werten ungefähr 0,27%. Vf. glaubt, daß das Br physiologisch in unserem Körper nur darum keine Rolle spielt, weil es in den Nahrungsmitteln nicht oder nur in Spuren enthalten ist. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 556-60. 28/12. 1909. Pankow. Innere Abt. des Gemeindekrankenhauses.) GUGGENHEIM.

Saburo Noda, Über Nährstoffzwischenkörper im Blute. Mittels der Komplementbindungsmethode wurde nach dem V. von Nährstoffzwischenkörpern ("Tropholysinen", "tropholytischen", "Eiweißamboceptoren") im Serum unter verschiedenen Bedingungen gefahndet. Als Antigen wurden Glykogen, Pepton Chapoteau, Pepton Witte, Leucin, Tyrosin, Leucylglycin, Glycylglycin, Glycinanhydrid, Natrium butyricum, Glycerin, Lactose, Dextrose, getrocknetes Kaninchenserum und verdaute Milch gewählt. Die Verhältnisse wurden bei Mensch und Tier, bei jugendlichen u. älteren Individuen unter physiologischen und pathologischen Bedingungen geprüft. Von den untersuchten 53 Fällen wurden nur in 8 Fällen sicher positive Ausschläge einer auf freie Nährstoffzwischenkörper zu beziehenden Hemmung durch Komplementbindung an das tropholytische System erzielt, u. zwar bei den untersuchten Meerschweinchen mit Glykogen als Antigen, bei 1 der 8 untersuchten Kaninchen mit Pepton Chapoteau als Antigen, bei 2 von den 7 untersuchten kranken Säuglingen mit Milchantigen, bei 1 von den 7 untersuchten kranken Säuglingen mit Serumantigen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 403—16. 28/12. 1909. München. K. Univ.-Kinderklinik.)

Emil Epstein und Ernst Pribram, Studien über die hämolysierende Eigenschaft der Blutsera. II. Wirkung des Sublimats auf die komplexe Hämolyse durch Immunserum und die Wassermannsche Reaktion. (I. Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 211-34; C. 1909. II. 227-28.) Die Wrkg. des Sublimats auf die komplexe Hämolyse durch Immunserum ist eine additive. Schon der Zusatz geringer Sublimatmengen (0,025 mg 1 ccm) ist imstande, die komplementablenkende Wirkung des Luetikerserums in Ggw. von Organextrakt zu paralysieren. Auch im Tiervers. (an geeigneten Kaninchen) führen Sublimatinjektion und Hg-Einreibung zu einem vorübergehenden Schwinden der WASSERMANNschen Rk., das mit dem Maximum der Hg-Ausscheidung ungefähr zusammenfällt. Aus diesen Gründen wäre bei der Beurteilung der Wassermannschen Rk. die während und noch mehrere Monate nach Hg-Kuren im Blute kreisenden Hg-Mengen in Betracht zu ziehen, da sonst das erwähnte Schwinden des Phänomens einen therapeutischen Effekt vortäuschen könnte. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 549-55. 20/12. 1909. Wien. K. K. Serotherap. Inst.) GUGGENHEIM.

J. Bauer, Über die biologische Differenzierung von Körperflüssigkeiten derselben Tierart. Verschiedene pathologische Körperflüssigkeiten, wie Transsudate und Exsudate, lassen sich mit Hilfe der Komplementablenkungsmethode nicht voneinander und von dem Blutserum derselben Art trennen. Sie unterscheiden sich nur quantitativ durch ihren Eiweißgehalt. Hingegen kann man mit dieser Methode die "Organeigenheit" der Milch erweisen durch die Möglichkeit, sie von dem Blutserum derselben Art zu differenzieren. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 417—26. 28/12. 1909. Düsseldorf. Lab. d. Klinik f. Kinderheilkunde.)

H. Euler und I. Bolin, Über die chemische Zusammensetzung und die biologische Rolle einer Oxydase. Zu dem ersten Teil der vorliegenden Arbeit vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 1; C. 1909. II. 725. Ferner sei aus den Ergebnissen der Arbeit folgendes hervorgehoben. In manganhaltigen Pflanzenteilen oder Pflanzensäften beschleunigen Laccasen, bezw. Neutralsalze gewisser ein-, zwei-, und dreibasischer Oxysäuren die Oxydation von Polyphenolen oder deren Derivate, sofern das Medium schwach alkalisch, neutral oder sehr schwach sauer ist. In solchen Fällen können die Laccasen für gewisse biologische Oxydationen eine Rolle spielen. Eine direkte Veratmung von Zucker und Fetten können die Laccasen, wie die Oxydasen überhaupt nie bewirken. (Ztschr. f. physik. Ch. 69. Arrhenius-Festband. 187—202. Stockholm. Biochem. Lab. d. Hochschule.)

Signe und Sigval Schmidt-Nielsen, Über den Einfluß der Säuren auf die "Schüttelinaktivierung" des Labs. Was die Einw. der Säuren auf die "Schüttel-

inaktivierung" des Labs anlangt (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 443; C. 1909. II. 723), so zeigen die Verss., daß Salzsäure die Schüttelinaktivierung am kräftigsten hemmt, am wenigsten die Essigsäure. Die Milchsäure, Oxalsäure, Weinsäure verhalten sich etwa gleich stark; ein wenig schwächer zeigt sich die Phosphorsäure, ihre Kurve fällt mit der der Citronensäure so ziemlich zusammen. Die Schwefelsäure folgt anfangs der Kurve der Milchsäure, Oxalsäure und Weinsäure, um plötzlich einen asymptotischen Wert anzunehmen. Es handelt sich hier demnach nicht um die Wrkg. der disponiblen H-Ionen. Neutralsalze üben auch einen hindernden Einfluß aus. (Ztschr. f. physik. Ch. 69. Arrhenius-Festband. 547—56. Christiania. Physiolog. Inst. d. Univ.)

- A. O. Shaklee und S. J. Meltzer, Die zerstörende Wirkung des Schüttelns auf proteolytische Enzyme. Im Anschluß an frühere Verss. (Zentralblatt f. Physiol. 23. 3—4; C. 1909. I. 1661) konnten Vff. durch eingehende Unterss. nachweisen, daß durch Schütteln Pepsin, Renin und Trypsin völlig zerstört werden. Je höher die Temp. hierbei, um so schneller tritt die Wrkg. ein. Pepsin wird langsamer zerstört als Trypsin. Vff. führen diesen Zerfall auf einen ähnlichen Vorgang zurück, der beim Schütteln von lebenden Zellen eintritt, in dem Sinne, daß durch das Schütteln eine gewisse Struktur, die sowohl lebenden Zellen, als roten Blutkörperchen und auch Fermenten eigentümlich ist, zerstört wird. Einzelheiten dieser Hypothese sind im Original einzusehen. (Amer. Journ. Physiol. 25. 81—112. 1/11. 1909. ROCKEFELLER Inst. for Medical Research. Departm. of Physiology and Pharmacology.)
- Y. Oguro, Über eine Methode zum quantitativen Nachweis des Antipepsins im Serum. Zum Nachweis des Antipepsins im Serum verfuhr Vf. wie folgt. 0,5 cem einer 0,1% ig. Pepsinlsg. (Grüßler) werden mit 4 cem eines mit physiol. NaCl-Lsg. fünffach verd. Pferdeserums versetzt, 30 Min. in den Brutschrank gebracht, danach 0,5 cem ½ 10°n. HCl mit einem bohnengroßen Carminfibrinflocken zugesetzt und zur Digestion gebracht. Der Versuch zeigt, daß während eines ½ stag. Aufenthaltes des Gemisches von Pepsin und Pferdeserum im Brutschrank das Pepsin durch die Einw. des Antipepsins im Serum inaktiviert wird, und daß nach dieser Vorbehandlung die HCl nicht mehr die Demonstration der Antipepsinwrkg. beeinträchtigt. Das Antipepsin ist beim Pferdeserum etwas stärker als beim Kaninchenserum, und es scheint beim Menschen im großen und ganzen konstant zu sein. (Biochem. Ztschr. 22. 266--77. 17/11. [14/9.] 1909. Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.)
- Y. Oguro, Über die Wirkung des Pepsins bei niederen Temperaturen. Die mit Anwendung der Ricinmethode von Jacoby ausgeführten Verss. zeigen, daß Pepsin bei Tempp. von 8° und darunter, auch bei 0° wirksam ist. Möglicherweise beschränkt sich diese Unabhängigkeit der Pepsinwrkg. von der Temp. nur auf die Ricin- und ihr nahestehende Rkk. Es kann unter Umständen maßgebender sein, bei welcher Temp. das Substrat sich umbilden kann, als bei welcher das Ferment die Wrkg. katalytisch beeinflußt. (Biochem. Ztschr. 22. 278—82. 17/11. [14/9.] 1909. Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.)
- Fritz Berger und Iwaho Tsuchiya, Untersuchungen über die Bakterienmenge der Faeces unter normalen und pathologischen Verhältnissen und ihre Beeinflussung durch Kalomel und Wasserstoffsuperoxyd. Durch starke Antiseptica (Kalomel) ist es möglich, eine Verminderung der Bakterienmenge im Darminhalte zu erzielen. Eine ungünstige Nebenerscheinung ist die durch diese Mittel hervorgerufene Reizung

der Darmschleimhaut. H₂O₂ (in Form von Oxygar Helfenberg) ist frei von schädlichen Nebenwrkgg. auf die Darmschleimhaut und hat einen günstigen Einfluß auf Darmgärungen unter gleichzeitiger Herabsetzung der Bakterienmenge. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 437—54. 28/12. 1909. Halle a/S. Med. Klinik.) Guggenheim.

- W. W. Coblentz, Notiz über eine von der Feuerfliege herrührende fluoreszierende Substanz. Die milchige Fl., welche die Feuerfliege (Photimus pyralis) bei der geringsten Berührung von sich gibt, enthält eine Substanz, welche in konz. und von Eiweißstoffen befreiter Lsg. eine tiefblaue Fluorescenz besitzt. Die von den Flügeldecken abgesonderte milchweiße Fl. verdickt sich an der Luft zu einer in A. und Ä. unl. M., ist aber frisch in W. l. Die fluorescierende Substanz wird mit Ä. extrahiert, mit Bleiacetat versetzt u. in der Hitze konz. Das Fluorescenzspektrum dehnt sich von 0,38 bis 0,51 μ aus, es ist intensiv u. strukturlos. Die Absorption in der Fl. ist groß. Das Emissions- und Fluorescenzspektrum sind komplementür, das emittierte Licht ist von größerer Wellenlänge als das Fluorescenzlicht. Die Farbe des emittierten Lichtes rührt bei dieser Fliege und anderen Insekten nicht von der Absorption in Chitinschichten her, sondern ist die Gesamtsumme des ganzen erzeugten Lichtes. (Physikal. Ztschr. 10. 955—56. 1/12. [Sept.] 1909. Washington D. C.) W. A. Roth-Greifswald.
- J. Stockhausen, Beitrag zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung des Hundekörpers. Um den Einfluß der Nahrung auf die chemische Zus. der N-haltigen Trockensubstanz des Tierkörpers, im besonderen den Einfluß auf das Verhältnis von N:C in der N-haltigen Trockensubstanz zu studieren, untersuchte Vf. sämtliche Organe von zwei reichlich mit eiweißhaltiger Nahrung gefütterten Hunden u. von zwei anderen, die mit Reis ernährt wurden. Die in Tabellen zusammengestellten Ergebnisse müssen im Original eingesehen werden. (Biochem. Ztschr. 22. 244—65. 17/11. [28/8.] 1909. Berlin. Zootechn. Inst. d. Kgl. Landw. Hochschule.) RONA.
- E. Louis Backman und J. Runnström, Physikalisch-chemische Faktoren bei der Embryonalentwicklung. Der osmotische Druck bei der Entwicklung von Rana temporaria. Vorläufige Mitteilung. Unterss. über den Einfluß verschiedener Lsgg. auf die embryonale und larvale Entw. von Rana temporaria ergaben, daß die Konzentration äq.-m/3 von anorganischen Salzen (in Leitungswasser) nicht die Erreichung des Gastrulastadiums erlaubt, die von äq.-m/5 gibt eine verspätete und abnorme Entw., äq.-m/10 eine normale, jedoch wenig verspätete, äq.-m/50 hingegen eine völlig n. Entw. Destilliertes W. ist für das Froschei ein geeignetes Medium. - Das befruchtete, aber noch ungefurchte Froschei zeigt einen osmotischen Druck, der nur 1/10 von dem des ausgewachsenen Frosches und dem des Ovarialeies ist. Diese Erniedrigung des osmotischen Druckes wird wohl zum größten Teil durch eine Zustandsänderung der Kolloide in der Eizelle, durch eine infolge der Befruchtung eingetretene Gel- u. Gallertbildung, wobei die Krystalloide adsorbiert werden, hervorgerufen. Der osmotische Druck ist aber in stetiger Zunahme begriffen, und bei Kaulquappen von 25-30 Tagen ist der osmotische Druck fast der des metamorphosierten Tieres. (Biochem. Ztschr. 22. 290-98. 17/11. [22/9.] 1909. Stockholm. Anat. Abt. des Karolinischen Inst.) RONA.

Otto Cohnheim und F. Marchand, Zur Pathologie der Magensaftsekretion. Verss. an Hunden zeigen, daß die ins Duodenum eingebrachte Salzsäure gleichzeitig mit der Verhinderung der Entleerung die Acidität des Mageninhaltes herabsetzt, während Essigsäure unter denselben Bedingungen sie im Gegenteil steigert. Ferner ruft die Essigsäure vom Dünndarm her einen Pylorussehluß hervor. (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 41—48. 5/11. [17/8.] 1909. Heidelberg. Physiol. Inst. d. med. Klinik.)

XIV. 1. 31

Ernst Schloß, Zur biologischen Wirkung der Salze. II. Mitteilung. Einfluß der Salze auf den Stoffwechsel und die Beziehungen der Stoffwechselvorgänge zu den klinischen Symptomen. (Vgl. Biochem. Ztschr. 18. 15. 1909. II. 464.) Stoffwechselverss. am jüngeren Säugling zeigen, daß von den Halogensalzen NaCl langsam, KCl sofort ausgeschieden wird, CaCl, nimmt eine Mittelstellung ein. - Von den Na-Verbb. verursacht das Chlorid die stärkste Wasserretention, dann folgen Bromid u. Jodid. Von den K-Verbb. bewirkt das Chlorid zunächst meist Wasserausschwemmung, dann deutliche Retention; auch hier folgt das Bromid, dann wohl das Jodid. -Das CaCl, macht zunächst Retention, dann folgt bei größeren Dosen starke Wasserausfuhr. Bei größerer Dosierung tritt bei sämtlichen Verbb., mit Ausnahme des NaCl, früher oder später Gewichtsverlust resp. Wasserabgabe ein. - Man kann im allgemeinen sagen, daß plötzlich eintretende starke Salz- oder Wasserbindung zu Fieber führt, plötzlich erfolgende Wasser- oder Salzentziehung Untertemp. macht. (Biochem. Ztschr. 22, 283-89, 17/11, [21/9.] 1909. Rummelsburg. Groß. Friedrichs-Waisenhaus der Stadt Berlin.) RONA.

E. V. Mc Collum, Nucleinsynthese im tierischen Organismus. Vf. stellte mit Ratten eine Reihe von Fütterungsverss. an, durch die er nachweisen konnte, daß der tierische Organismus die Fähigkeit besitzt, die Nucleinbasen, die er zur Nucleinbildung braucht, gewissen Gruppen des Eiweißmoleküls zu entnehmen, und nicht auf die Benutzung von Purinbasen exogenen Ursprungs angewiesen ist. Bei allen Fütterungsverss. spielt die Schmackhaftigkeit eine große Rolle. Ohne diese Eigenschaft ist ein Nahrungsgemisch, das in seiner Zus. alle benötigten Nahrungsstoffe besitzt, wertlos. Nach Ansicht des Vfs. ist dieser fehlenden Schmackhaftigkeit häufig der ungünstige Ausfall von Fütterungsversuchen zuzuschreiben. Der gesamte Phosphorgehalt, den der tierische Organismus zum Aufbau seiner Organe benötigt, kann in anorganischer Form gereicht werden. (Amer. Journ. Physiol. 25. 120—41. 1/11. 1909. Wisconcin. Univ. Departm. of Agricult. Chem.)

Ernst P. Pick und Friedrich Pineles, Untersuchungen über die physiologisch wirksame Substanz der Schilddrüse. Es wurde geprüft, ob die Verfütterung irgend eines aus der Schilddrüse hergestellten Präparates die spezifische Wrkg. der Schilddrüse bei schilddrüsenlosen, myxödematösen Tieren (Ziegen) ersetzen könne. Zu den Fütterungsversuchen wurde das Jodothyrin von BAUMANN (Ztschr. f. physiol. Ch. 21. 319), Thyreoglobulin, Thyreoproteid, peptische u. tryptische Spaltprodukte verwendet. Die Darst. des Thyreoglobulins u. Thyreoproteids (-albumins) erfolgte nach OSTWALD (Ztschr. f. physiol. Ch. 37. 121; C. 1902. II. 1005). Als Pepsinspaltungsprodukte der Schilddrüse wurden aus der 2-tägigen Pepsinsalzsäureverdauung einer größeren Menge von Schweineschilddrüsen (NaCl-Aufschwemmung, 0,8% HCl, Pepsin FAIRCHILD) zwei Präparate dargestellt. Das eine wurde als "primäres" Albumosengemisch nach Abscheidung des koagulablen Eiweißes durch Aussalzen mit dem gleichen Volumen gesättigter (NH₄), SO₄-Lsg. gewonnen. Das zweite wurde aus dem Filtrate des ersteren durch volle Salzsättigung hergestellt und umfaßte das Gemenge der "sekundären" Albumosen. Ferner wurden Verss. angestellt mit einem Präparate, das durch 3-monatliche Pepsin-HCl-Verdauung gewonnen wurde, keine Albumosen enthielt und ein biuretfreies Gemisch von Eiweißspaltungsprodd. darstellte. - Die Trypsinverdauungsprodukte der Schilddrüse wurden durch ca. 3-monatliche Verdauung von 670 g Schweineschilddrüsen mit Pankreatin Rhenania und Soda erhalten. Die neutralisierte Verdauungsflüssigkeit wurde im Vakuum auf 700 ccm eingedampft, wobei sich Tyrosin abschied. Die braune Fl. war biuretfrei.

Die Fütterungsversuche mit diesen Präpraten ergaben nachstehende Resultate:

Schweineschilddrüsen und Thyreoglobulin waren imstande, die myxedömatösen Ausfallerscheinungen aufzuheben. "Sekundäre" Albumosen vermochten ebenfalls die Krankheitserscheinungen zu bessern, doch in geringerem Maße als Schweineschilddrüsen und Thyreoglobulin. Hingegen erwies sich die Fütterung mit Jodothyrin, mit "primären" Albumosen, sowie mit Prodd. langdauernder Pepsin- und Trypsinverdauung völlig wirkungslos. Es scheint die Annahme berechtigt, daß die wirksame Substanz der Schilddrüse durch Eingriffe zerstört wird, die mit einer intensiveren Spaltung des Schilddrüseneiweißes (Säure-, Pepsin- und Trypsinspaltung) einhergehen, wie sie auch bei der Darst. des Jodothyrins in Betracht kommen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 518—31. 28/12. 1909. Wien. Chem. Abt. des K. K. serotherap. Inst.)

Walter Sievert, Über die toxischen Eigenschaften des Hirudins mit Rücksicht auf die Quecksilberhirudinvergiftung. In Erweiterung der Verss. von M. Kohan (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 61. 132—48; C. 1909. II. 1762) gelangte Vf. zu folgenden Resultaten: Das Hirudin hat toxische Eigenschaften. Es bewirkt, einem Kaninchen in Dosen von 0,1 g intravenös gegeben, Steigerung der Respirationsfrequenz, Erhöhung der Temp., Apathie und Somnolenz, sowie Albuminurie. Durch Erwärmen von Hirudinlösungen auf 60—100° werden diese toxischen Eigenschaften abgeschwächt. Die Aktivation der Hg-Wrkg. durch Hirudin ist auch bei intravenöser Injektion von Hydrarg. formamid. solut. deutlich erkennbar. Sie entsteht aber vielleicht nur durch Vereinigung der toxischen Eigenschaften beider Substanzen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 532—48. 28/12. 1909. Bern. Med.-chem. u. Pharmakol. Inst. d. Univ.)

Gustave M. Meyer, Die Ausscheidung von Barium. Auf Grund seiner Unterss. konnte Vf. nachweisen, daß nach parenteraler Einführung von Bariumsalzen eine Ausscheidung durch den Harn nicht beobachtet werden kann. Nach Gaben per os erscheinen auch nur Spuren im Harn. Die Ausscheidung von Bariumsalz geschieht durch den Darm. (Amer. Journ. Physiol. 25. 142—50. 1/11. 1909. New-York. College of Physicians and Surgeons. Columbia Univ. Lab. of biological Chem.)

Braim.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Ed. Buchner, Über zellfreie Gärung. Kurze Zusammenfassung der Versuchsergebnisse über die im Hefepreβsaft vorhandenen Enzyme u. über zellfreie Gärung überhaupt. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 315—16. 15/12. 1909. Vortrag im Österr. Ingenieur- u. Chemik. Verein. Wien. 27/11. 1909.)

Hartwig Franzen, Beiträge zur Biochemie der Mikroorganismen. Hartwig Franzen und E. Löhmann, I. Quantitative Bestimmungen zur Salpetervergärung. Vff. haben festgestellt, wieviel Nitrat aus Nitrit von bestimmten Bakterien gebildet wird, und wieviel von dem oxydierten Stickstoff (Salpetersäure + salpetrige Säure) in der Zeiteinheit in nichtoxydierten übergeführt wird. Die Best. der Salpetersäure und der salpetrigen Säure nebeneinander erfolgte nach der Methode von Busch (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 861; 39. 1401; C. 1905. I. 900; 1906. I. 1675), die in Bouillonlsg. ebenso genaue Resultate gibt wie in wss. Lsg., wenn auf 100 cem Fl. 1 eem konz. H₂SO₄ hinzugesetzt wird. — Über die genaue Versuchsanordnung und die in Tabellen niedergelegten Resultate muß auf das Original verwiesen werden. Nach den quantitativen Analysen lassen sich die untersuchten Bakterien in 3 Gruppen einteilen: 1. Solche, die die Salpetersäure in salpetrige Säure über-

31*

führen, aber die gebildete salpetrige Säure nur in geringem Maße in nichtoxydierten Stickstoff überführen (Bac. Plymouthensis, Bac. prodigiosus, Bac. Kiliense, Proteus vulg., Bac. coli comm., Bac. typhi murium). 2. Solche, die die Salpetersäure in salpetrige Säure überführen, die gebildete Salpetersäure aber sofort weiter in nichtoxydierten Stickstoff verwandeln (Bac. pyocyaneus). 3. Solche, die die Salpetersäure überhaupt unverändert lassen (Bac. fluorescens liquefaciens). — Wahrscheinlich verläuft die Denitrifikation nach folgendem Schema: $\text{HNO}_3 \longrightarrow \text{HNO}_2 \longrightarrow \text{NH}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{NH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{NH}_3$. — Bei der B. des elementaren N wird wohl das salpetrigsaure Ammonium katalytisch in N und W. zersetzt (I.), und ähnlich liegen möglicherweise die Verhältnisse bei der B. des Stickoxyduls (II.). Die B. des Stickoxyds könnte bei der katalytischen Zers. aus

$$\begin{array}{c} I. \ \, NH_4NO_2=N_2+2H_2O; \\ II. \ \, OHNH_2, HNO_2=\frac{N\cdot OH}{N\cdot OH}+H_2O \ \, und \ \, \frac{N\cdot OH}{N\cdot OH}=\frac{N}{N}\!\!>\!\! O+H_2O \end{array}$$

dem Dioxyammoniak u. salpetriger Säure entstehen: HNO_2 , $\text{NH}(\text{OH})_2 = 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$. (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 52—102. 5/11. [29/9.] 1909. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

- C. N. Me Bryde, Filtrationsversuche mit Bacillus cholcrae suis. Pasteur-Chamberlandfilter F und B gestatten nicht den Durchgang der Bacillen von Schweinecholera, die kleineren Berkefeldkerzen sind dafür durchlässig. Von den Laboratoriumsberkefeldkerzen verhindern einige den Durchgang dieser Bacillen, wenn man die Meuge des zu filtrierenden Materials einschränkt. Das ultrareversible Virus von Hogeholera passiert die Poren des Chamberlandfilters. (U. S. Depart. of Agricult. Bull. 113. Dezember [Juni] 1909. Washington.)
- E. de Kruijff, Einige Bemerkungen über aerobe, den freien Stickstoff der Luft fixierende Bakterien in den Tropen. Das V. von Azotobaeter ehroococcum konnte nur in einigen wenigen Fällen nachgewiesen werden. Dagegen wurden einige andere aerobe oligonitrophile Arten, von denen 3 näher beschrieben werden, gefunden, die allerdings meistens nur geringe Mengen von Stickstoff zu fixieren imstande waren. (Bull. d. Départ. de l'Agric. aux Indes Néerland. 30. 18—21. [Juli 1909.] Buitenzorg. Lab. de Microbiol.)
- E. de Kruijff, Die thermophilen Bukterien in den Tropen. Nach den Unterss. des Vfs. kommen die thermophilen Bakterien in den Tropen nicht nur in großer Zahl, sondern auch in sehr vielen Arten vor. Sie wurden in allen untersuchten Proben von Wald- und anderen unkultivierten Böden, sowie von Kulturböden, in Flußwasser u. Luft mittels der bei 55 und 65° gehaltenen Kulturen nachgewiesen. Die isolierten, zum Teil näher beschriebenen Arten bildeten ohne Ausnahme Sporen und waren fakultativ aerob. Denitrifizierende und nitrifizierende Bakterien konnten nicht isoliert werden. Ebensowenig gelang der Nachweis, daß die Bakterienkulturen Stickstoff zu sammeln oder Zuckerlsgg. zu fermentieren vermögen. Dagegen wurde gefunden, daß die thermophilen Bakterien bei den erwähnten Tempp, beständige Enzyme abscheiden, und zwar sowohl solche mit lipolytischen, als auch solche mit amylolytischen Eigenschaften. Mehrere Spezies erzeugten mehr als ein Enzym. Die Rolle der thermophilen Bakterien besteht nach Vf. wahrscheinlich darin, daß sie bei den sehr hohen Tempp., welche nach des Vfs. Beobachtungen in den oberflächlichen Schichten der Böden, Wasserlachen etc. während mehrerer Stdn. des Tages herrschen, die sonst von anderen Bakterien bewirkte Zerstörung der orga-

nischen Substanzen übernehmen. (Bull. d. Départ. de l'Agric. aux Indes Néerland. 30. 1—17. [Juli 1909.] Buitenzorg. Lab. de Microbiol.)

MACH.

Alexander Kossowicz, Die Schaumgärung eingesäuerter Gurken und die Anwendung von Reinzuchten von Milchsäurebakterien bei der Gurkensäuerung. (Vgl. Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 11. 894; C. 1909. I. 454.) Beim Studium der in den ersten Wochen stattfindenden Schaumgärung (Jungsäuerung) wurde beobachtet, daß ein wesentlicher qualitativer Unterschied in der Mikroflora dieser u. der Reifsäuerung kaum besteht. An der Schaumbildung waren neben Monilia, Hefen und Bact. aerogenes vorzugsweise 3 neue Arten beteiligt: Bact. Znaimiense, Bact. Bisenziense und Bac. Bisenziensis, deren Ausschen, Verhalten gegen Nährmedien und chemische Leistungen näher beschrieben werden. Ferner hat Vf. das Verhalten einer größeren Reihe von Bakterien und Sproßpilzen zu sterilisiertem Gurkensaft und sterilisierten Gurkenstreifen studiert.

Bei Verss. über die Anwendung von Reinzuchten wurde gefunden, daß sowohl die aus gärendem Knoblauch, wie die aus gärenden Perlzwiebeln isolierten Milelsäurebakterien, Knoblauchzusatz vorausgesetzt, befähigt sind, eine befriedigende Gurkensäuerung zu geben und das Weichwerden zu verhindern. Auch Zusatz von Tannin hemmt das Weichwerden der Gurken. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 757—70. November 1909. Wien. Landw.-bakteriol. und Pflanzenschutzstat.)

P. Laschtschenko, Über die keimtötende und entwicklungshemmende Wirkung von Hühnereiweiß. Eiweiß hält sich lange Zeit, ohne Zeichen von Schimmeln und Fäulnis zu zeigen. Bac. subtilis, anthrax, ramosus mycoides, proteus Zopfii und Zenckeri sterben im Eiweiß ab. Im Eiweiß des Hühnereies befinden sich wahrscheinlich Enzyme proteolytischen Charakters, die keimtötend wirken. Diese bakterieide Wrkg. der Enzyme ist so groß, daß sie erst bei verhältnismäßig starker Verdünnung des Eiweißes mit Bouillon aufgehoben werden kann. Die Alexine des Blutserums sind in dieser Beziehung viel empfindlicher.

Die Enzyme des Eiweißes werden durch eine starke Verdünnung mit dest. W. oder eine NaCl-Lsg. nicht geschwächt. Beim Erhitzen auf 55—60° wird das Eiweiß trübe, nimmt eine grünliche Färbung an und verliert nur wenig an keimtötender Fähigkeit. Diese wird erst bei 65—70°, wo das Eiweiß gerinnt, zerstört. Fügt man dem Hühnereiweiß Eigelb hinzu, so wird die Baktericidie herabgesetzt. Andererseits gibt es auch Arten, wie Proteus mirabilis, vulgaris, Bac. prodigiosus, fluorescens liquefaciens, typhi, Vibrio cholerae, Bact. coli commune und noch andere, die im Eiweiß verhältnismäßig gut fortkommen. Einige Arten, wie Tetragenus, Bac. pyogen. foetidus, sind einer relativ schwachen bakterieiden Wrkg. des Hühnereiweißes unterworfen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 64. 419—26. 22/12. 1909. Tomsk. Hyg. Inst. d. Univ.)

Hygiene und Nahrungsmittelehemie.

Umberto Chiaventone, Hydrolithin. Hydrolithin enthält C, Na, Cl, Ca, K, Li und dient als Ersatz für Li-haltige Mineralwässer. Des weiteren wird die therapeutische Wrkg. des Hydrolithins besprochen. (Boll. Chim. Farm. 48. 828—30. November [12/9.] 1909. Mailand.)

Heinrich Reichel, Zur Theorie der Desinfektion. I. Die Desinfektionswirkung des Phenols. III. (II. vgl. S. 373). Die desinfizierende Wirkung des Phenols und

ihre Beeinflussung durch NaCl. Die Desinfektionsverss. ergaben, daß die Wirksamkeit von Phenollsge, in längeren Zeiten von den in den vorherigen Arbeiten festgestellten Verteilungsbeziehungen eindeutig abhängt. Danach muß der Zelltod als durch die Erreichung einer bestimmten Phenollösungskonzentration in den Körpersubstanzphasen der Bakterien bedingt gedacht werden. Über Einzelheiten vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 22. 201—31. 17/11. 1909. Wien. Hygien. Inst. d. Univ.)

A. Barille, Über die Existenz von Carbonophosphaten in der Milch; ihre Fällung durch die Pasteurisierung. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. II. 1485.) Nachzutragen ist folgendes. Jede Milch enthält unl. Phosphate, 1. Phosphate und Carbonophosphate. Man bestimmt zuerst die Gesamtphosphate der Milch, darauf in der einen Hälfte des Milchserums die 1. Phosphate zusammen mit den Carbonophosphaten, in der anderen Hälfte des Milchserums, nachdem dieselbe zum Sieden erhitzt und filtriert worden ist, die l. Phosphate. -Die Best, der in der Milch in verschiedenen Formen enthaltenen CO, erfolgt mit Hilfe des im folgenden Referat beschriebenen App. Man bestimmt zuerst die in der Milch normalerweise enthaltene freie und durch Zersetzung der Carbonophosphate bei 50° frei werdende CO, und sodann diejenige der normalerweise in der Milch enthaltenen und durch Spaltung der Carbonophosphate entstehenden Carbonate durch Zusatz von Weinsäure, indem man das Gas in Barytlauge leitet, das gebildete BaCO, bei Luftabschluß sammelt und auswäscht, darauf in Chlorid überführt und dieses mit AgNO, in Ggw. von Kaliumchromat titriert. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 444-52. 16/11. 1909.)

A. Barille, Carbonodoseur oder Apparat zur Bestimmung der in der Milch unter verschiedenen Formen enthaltenen Kohlensäure. Der App. besteht aus einem mit Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Kolben von 21 Fassungsvermögen, der sich in einem Wasserbade befindet. Der Trichter steht durch einen Gummistopfen, ein Stück Glasrohr und einen Gummischlauch mit zwei hintereinander geschalteten, mit Kalilauge gefüllten Waschflaschen in Verbindung, während der Kühler in der gleichen Weise mit einer leeren Waschflasche, zwei hintereinander geschalteten, mit Barytwasser gefüllten Flaschen und einer zur Kontrolle der CO,-Absorption mit Kalkwasser gefüllten Flasche verbunden ist. Man gibt in den Kolben 800 ccm Milch, verschließt die mit Kalilauge gefüllten Waschflaschen durch ein Stück Gummischlauch mit Quetschhahn, erhitzt die Milch auf 50°, öffnet, sobald die Gasentw. aufgehört hat, den Quetschhahn, saugt Luft durch den App. und bestimmt das abgeschiedene BaCO in der im vorstehenden Referat angegebenen Weise. Hierauf gibt man 20% ig. Weinsäurelsg. in den Kolben und wiederholt den ganzen Prozeß. Der im Original abgebildete App. wird von RAOUL NEVEU, Paris, rue de la Montagne-Sainte-Geneviève 35, in den Handel gebracht. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 452-53. 16/11. 1909.) DÜSTERBEHN.

Alexander Kossowicz, Die chemische Zusammensetzung und die Mikroftora des Milchpräparates "Lactomaltose". Die Lactomaltose ist eine nach einem besonderen Gärverf. unter Zusatz von Malzzucker hergestellte Sauermilch, die als sehr bekömmliches Nähr- und Kräftigungsmittel empfohlen wird. Zwei vom Vf. untersuchte Proben enthielten 12,52 und 11,88% Trockensubstanz, 3,44 und 3,22% Fett, 4,56 u. 4,36% Gesamtzucker, 2,20 u. 2,02% Malzzucker + Spuren Traubenzucker, 2,36 u. 2,34% Milchzucker, 3,56 u. 3,42% Gesamtprotein (N × 6,37), 3,22 u. 3,12% Casein, 0,30 und 0,25% Albumin, 0,04 und 0,05% Amid-N, 0,88 u. 0,82% Asche, 0,80 und 0,84% Gesamtsäure (als Milchsäure), sowie Spuren von Alkohol und freiem CO₂.

Bei der mykologischen Prüfung von 3 zu verschiedenen Zeiten gekauften Proben wurden Bact. Güntheri, Oidium lactis, Bac. subtilis, eine bewegliche Buttersäurebakterie und Hefen gefunden. Von Bedeutung für die Säuerung der Lactomaltose scheint nur Bact. Güntheri zu sein. Das Prod. steht demnach mykologisch einer gewöhnlichen Sauermilch sehr nahe, so daß der hohe Preis trotz des Malzzuckerzusatzes kaum berechtigt erscheint. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 771—74. November 1909. Wien. Landw.-bakteriol. u. Pflanzenschutzstat. u. Lalb. d. Staatsrealschule im XIII. Bez.)

Grimmer, Randglossen zum Friwiverfahren. Vf. diskutiert die von Weigmann (Milch-Ztg. 38. 517; C. 1909. II. 2189) angestellten Vergleichsverss., aus denen hervorgeht, daß das Friwiverf. keinen Fortschritt gegenüber den bisherigen Verst. darstellt. (Milch-Ztg. 38. 565—66. 27/11. 1909.) RÜHLE.

Medizinische Chemic.

Th. Koch, Über das Wesen und die Technik der Wassermannschen serodiagnostischen Untersuchungsmethode der Syphilis. Die Abhandlung bildet eine Übersicht über die Literatur und eine Anleitung zur Ausführung dieser Rk. (Apoth.-Ztg. 24. 910—11. 4/12. 1909.)

M. Loewit, Diabetesstudien. III. Mitteilung. Der Pankreasdiabetes beim Frosche. (II. Mitteilung Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 60. 420—33; C. 1909. II. 928.) Von 58 Fällen mit totaler Pankreasexstirpation ergaben 38 einen mehr oder weniger langdauernden Diabetes. Von den 20 negativen Fällen treffen 19 auf Frühlings- und Sommerfrösche. Die negativen Resultate werden deshalb erklärt durch die geringe Resistenz der Frühlings- und Sommerfrösche gegen operative Eingriffe, durch einen wahrscheinlich an diesen Tieren bestehenden Krankheitszustand u. durch einen abnorm niedrigen Glykogengehalt. Der Pankreasdiabetes des Frosches kann schon 24 Stdn. nach totaler Entfernung der Drüse einsetzen, seine Maximaldauer wurde mit ca. 3 Wochen beobachtet. Die Glucosurie nimmt dabei anfangs in der Regel zu, bleibt einige Zeit auf der Höhe und verschwindet einige Tage vor dem Tode. Sie kann mit Polyurie, Hyperglucämie und Glykogenabnahme einhergehen, die oft schon in den ersten Tagen nach der Pankreasentfernung zu einem deutlichen Glykogenschwund und schließlich zu einer hochgradigen Glykogenverarmung führt.

Eine während des Pankreasdiabetes bestehende Adrenalinämie konnte mit Sicherheit nicht nachgewiesen werden. — Der Tod nach Pankreasentfernung tritt unter Erscheinungen auf, deren Ursache in der Störung des Kohlenhydratstoffwechsels vermutet wird. — Kältediabetes und Pankreasdiabetes zeigen beim Frosch verschiedene Erscheinungen und können nicht identifiziert werden. Die Aufstellung eines "Duodenaldiabetes" (Pflüger, Pflügers Arch. d. Physiol. 119. 227—48; C. 1907. II. 1540) erscheint auf Grund von 12 Verss. nicht gerechtfertigt. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. 62. 47—91. 6/12. 1909. Innsbruck. Inst. f. exper. Path. d. Univ.)

S. Yoshimoto, Beitrag zur Chemie der Krebsgeschwülste. Die proteolytische Fermentwrkg. bei der Autolyse des Geschwulstanteiles einer Carcinomleber ist viel stärker als die der gesunden Leber. Diese beruht entweder auf einem von dem Carcinom produzierten, die Autolyse steigernden Giftstoff, der sich auch in die noch gesunden Partien ausbreitet, oder auf abnorm hohem Gehalt an Ferment. Die Ver-

teilung des N in der Autolyseflüssigkeit differiert beim Lebercarcinom gegenüber dem normalen Gewebe namentlich in zwei Punkten: der Purinbasenstickstoff ist bei der Carcinomleber gegenüber der normalen Leber vermindert, der Stickstoff von Diaminosäuren, Ammoniak und Pepton vermehrt. (Biochem. Ztschr. 22. 299—308. 17/11. [24/9.] 1909. Berlin. Inst. f. Krebsforschung u. chem. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.)

Pharmazeutische Chemie.

H. J. Hamburger, Die Unbeständigkeit des kolloiden Silbers und die daraus sich ergebenden Gefahren. Während frische Kollargolpräparate sich stets in W. leicht zu einer hellbraunen Fl. lösten, zeigte sich, daß Präparate, die einige Monate alt waren, in W. nur noch partiell oder auch gar nicht mehr aufgelöst werden konnten. Werden mit solchen Präparaten hergestellte "Lösungen" zu intravenösen Einspritzungen verwandt, so können lebensgefährliche Embolien resultieren. Bestst. des Katalysiervermögens des Kollargols gegenüber H₂O₂ bestätigten, daß das Präparat im Lauf der Zeit an Wirksamkeit abnimmt; das Gleiche gilt für Elektrargol. Man gebrauche also für therapeutische Zwecke nur frische Präparate, deren Lsg. überdies zweckmäßig vor dem Gebrauch zentrifugiert wird. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 1283—90. 13/11. 1909.)

Marie Van de Kreke und Francine Swart, Übergang von Morphin, Narkotin und Kodein in die verschiedenen Opiumpräparate der Pharmakopöe. Die Best. des Morphins, Narkotins und Kodeins in Opiumpräparaten, die durch Extraktion von Opium mittels verschiedener Fll. gewonnen waren (Extractum Opii, Tinctura Opii, Tinctura Opii, Tenctura Opii, Tinctura Opii, T

A. Hoger, Über Tuberkulinpräparate. Es wird zunächst die Anwendung und Herst. des Tuberkulins beschrieben und sodann von einer großen Zahl anderer Tuberkulinpräparate Näheres über ihre Zus. mitgeteilt. (Pharm. Zentralhalle 50. 949—53. 18/11. 1909. Karlsruhe.)

Karl Dieterich, Ein Beitrag zur Verfülschung von Bulbus Scillae. In 20,5 kg aus dem Großhandel bezogenen Bulbus Scillae fanden sich reichlich 1 kg Steine. (Pharm. Zentralhalle 50. 971—72. 25/11. 1909. Helfenberg.)

Heiduschka.

- F. H. Alcock, Cascara Sagrada. Durch Ausäthern des bei der Alkoholbest. von fl. Cascara-Sagradaextrakt erhaltenen Destillates und Verdunstenlassen des Ä. wurden 0,003 g (auf 25 eem Extrakt) Rückstand erhalten, der aus einer schmierigen, gelben Substanz von angenehmem Geruch und aus einigen leicht gefärbten Krystallen bestand. Beim Hinzufügen von NH₃ entstand eine viele Stunden bleibende rote Färbung, und die weitere Unters. dieser mit NH₃ sich rot färbenden Substanz ließ die Ggw. von Emodin vermuten, das unter den gegebenen Bedingungen sich verflüchtigt hatte und mit in das Destillat übergegangen war (vgl. auch Tschirch und Klaverness, Year-Book of Pharmacy 1901. 28). (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 666. 27/11. 1909.)
- L. Carcano, Über die Konstitution von Lösungen, welche Jod und Pepton enthalten. Vf. stellt fest (hauptsächlich durch Dialyse), daß das J in Lsgg., welche

J und Pepton gleichzeitig enthalten, als HJ abspaltbar ist, und durch die leichte Abgabe des HJ von J erklärt sich die therapeutische Wrkg. solcher Lsgg. (Boll. Chim. Farm. 48. 821—24. November 1909. Chem. Lab. d. Vfs.) Heiduschka.

Agrikulturchemie.

J. Dumont, Die Überzüge der Erdteilchen. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 140. 1111; C. 1905. I. 1544.) Vf. hat die physikalische Konstitution dieser Überzüge ermittelt, indem er kalkarmen Boden mit Oxalsäurelsg. und NH₃ behandelte. Es ergab sich, daß gleiche Mengen Sand um so mehr von dem Überzug enthielten, je feiner der Sand war, und daß in qualitativer Beziehung die Überzüge im allgemeinen aus denselben Stoffen, nämlich aus feinem Sand, Schlamm und Kolloidsubstanzen (Ton und Humus) bestanden. Vergleicht man die physikalische Zusdieser Überzüge mit derjenigen der Erde, aus welcher erstere gewonnen worden sind, so gelangt man zu folgenden Werten:

			Sand	Schlamm	Ton	Humus
Erde			81,25	10,30	3,20	1,64
Überzug	VIE		37,80	30,50	15,20	16,50.

Die Überzüge enthalten also zehnmal mehr Humus und fünfmal mehr Ton als der Gesamtboden. — Die quantitative Zus. der Überzüge hängt unbestreitbar von derjenigen des Bodens ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1087—89. [6/12.* 1909].)

Düsterbein.

- H. Rousset, Die Mangandüngung in der Rübenkultur. Nach einer Zusammenstellung von Unterss. über die physiologische Bedeutung des Mangans und über Mangandüngung in der Rübenkultur wird die Technik der Mangandüngung besprochen. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 348—53. Okt. 1909.)
- J. Simon, Über die Einwirkung eines verschiedenen Kupfergehaltes im Boden auf das Wachstum der Pflanze. Bei den in Erde-Sandgemisch, Quarzsand, unvermengtem Gartenboden und Tonboden angestellten Topfverss., bei denen steigende Mengen von CuSO₄ + 5H₂O zugesetzt wurden, hat sich herausgestellt, daß der Senf eine viel geringere Widerstandsfähigkeit gegen das Cu-Salz besitzt als Hafer, bei welchem die niedrigste Gabe (0,01°/_o) nicht nur keinen ungünstigen, sondern anscheinend sogar einen förderlichen Einfluß ausgeübt hat. Die Empfindlichkeit der Versuchspflanzen wurde in gleichem Maße größer, je geringer das Absorptionsvermögen des Substrats für Kupfersulfat war. Bei gleicher Konzentration waren die Schädigungen am geringsten in der Gartenerde, dann im Erde-Sandgemisch, im Tonboden u. am stärksten im Quarzsand. Die Wrkg. eines Giftstoffes hängt demnach nicht nur von seiner Natur und Menge, sondern auch wesentlich von der Absorptionsfähigkeit des Bodens ab. (Landw. Vers.-Stat. 71. 417—28. 18/11. 1909. Tharandt. Pflanzenphys. Vers.-Stat.)

Emil Grabner, Bodenimpfversuche mit "Nitragin" und "Nitrobacterine". Bei Topfverss., bei denen weiße Lupinen auf kalkreichem und -armem Quarzsand, Peluschken auf kalkreichem Quarzsand und Sandboden gezogen wurden, hat sich ergeben, daß das nach Hiltner bereitete Nitragin von A. Kühn, Bonn, und die nach Bottomley von dem Nitrobacterine Mowbray House, London, hergestellte, etwas weniger einfach anzuwendende Nitrobacterine, besonders mit Kaliphosphatdüngung vereint, wirksam waren. Das Nitragin zeigte eine etwas schwächere Wrkg.

(Journ. f. Landw. 57, 217—23, 30/11, 1909. Magyar-Óvár. Landesvers.-Stat. f. Pflanzenbau.)

Hjalmar von Feilitzen, Einige Futteranalysen von auf Moorboden geernteten Früchten. Vf., berichtet 1. über vergleichende Unterss. von auf Mineral- und Moorboden gewachsenem Getreide (Roggen, Gerste, Hafer), Stroh (derselben Nutzpflanzen) u. Heu, 2. über einen Vers. zur Ermittlung des Einflusses der Erntezeit auf Menge und Beschaffenheit des geernteten Grünfutters (der Ernteertrag von Peluschken, Hafer, Gerste an Reinprotein, Fett u. Kohlenhydraten war bei etwas späterer Ernte erheblich höher, während der prozentische Gehalt an N-haltigen Stoffen und Fett abnahm) und 3. über die Analysen von verschiedenen in den Jahren 1906—1908 auf Moorboden geernteten Futterpflanzen. Auch wird eine Analyse von Sphagnum euspilatum mitgeteilt. (Journ. f. Landw. 57. 231—36. 30/11. 1909. Jönköping.)

Kurt Friske, Studien über den Stickstoffansatz ausgewachsener Tiere bei abundanter Ernährung. Im Gegensatz zu der bisher geltenden Annahme, daß eine erhebliche Fleischbildung bei der Mast ausgewachsener Tiere nicht mehr stattfindet, ließ sich bei Verss. an völlig ausgewachsenen Hammeln, bei denen auch eine eingehende Unters. des Tierkörpers vorgenommen wurde, eine bedeutende Zunahme der Fleischsubstanz mit aller Sicherheit nachweisen. Die mit dem weiteren Nährstoffverhältnis (1:5,02 gegen 1:2,88) ernährten Hammel zeigten den größten Fleischansatz. Nach den Ergebnissen der Bilanzverss. wäre durchweg ein noch erheblich höherer Fleischansatz zu erwarten gewesen; die in dieser Hinsicht beobachteten Abweichungen zwischen Bilanz- und Schlachtvers. lassen sich nicht erklären. Der Fettansatz bei der Mast ausgewachsener Tiere besitzt auch bei sehr eiweißreichem Futter entschieden das Übergewicht über den Fleischansatz. (Landw. Vers.-Stat. 71. 441—82. 18/11. 1909.)

Mineralogische und geologische Chemie.

André Meyère, Über den Einfluß des Radiums, der X-Strahlen und der Kathodenstrahlen auf verschiedene Edelsteine. (Vgl. Bordas, C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 710. 874; 146. 21; C. 1908. I. 61. 288. 668.) Vf. hat Korunde von verschiedener Farbe und Diamanten der Einw. des Radiums, der X-Strahlen und Kathodenstrahlen ausgesetzt u. gefunden, daß von einem Übergang eines Elementes des Radiums oder der Kathode in den Stein keine Rede sein kann, daß vielmehr die unter dem Einfluß dieser Agenzien auftretende Färbung stets die gleiche, gelbe ist, gleichgültig welche Arbeitsweise eingeschlagen, und welches Metall zu den Elektroden verwandt wurde. Nur die Intensität der Färbung und die Zeit ihrer Entstehung ist Schwankungen unterworfen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 994 bis 995. [29/11.* 1909.].)

J. Ssamoilow, Über den Wassergehalt des Kaolinits. Vf. bespricht die voneinander abweichenden Meinungen verschiedener Forscher über die Struktur des Kaolins und der Bindung des W. in demselben. Zu eigenen Unterss. benutzte Vf. Kaolinit (Nakrit) aus dem Donezschen Gebiet (vom Dorfe Saitzewo) von der Zus.: SiO₂ 46,51%, Al₂O₃ 39,45%, H₂O 14,10%. Das Mineral wurde in einem Platingefäß, mit Thermometer verschen, im elektrischen Ofen erhitzt. Von 105—325% wurde bloß 0,13%, W. ausgetrieben; von 325—775% wurde nach jedesmaliger, langsamer Steigerung der Temp. auf 25% der Tiegel erkalten gelassen und der Wasserverlust bestimmt. Aus den in einer Tabelle zusammengestellten Zahlen ist ersichtlich,

daß fast alles W. zwischen 450 und 550° ausgeschieden wird, woraus Vf. schließt, daß es nicht mehrere Tempp. gibt, bei denen W. austritt, was auf verschiedene Bindungsart des W. hindeuten könnte. (Bull. Acad. St. Petersbourg 1909. 1137—52. 1/12. 1909. Moskau. Mineralog. Kabinett des Landwirtsch. Inst.) FRÖHLICH.

P. Pilipenko, Über Bertrandit vom Altaigebirge. Bertrandit wurde in geringer Menge und ziemlich selten mit Aquamarin und Beryll zusammen vorgefunden in Form von Plättehen oder Prismen, 2—3 mm lang. Die Krystalle haben Glasglanz und sind durchsichtig; Härte 6. Die chemische Zus. war folgende: SiO₂ 50,12%, BeO 40,67%, Al₂O₃, Fe₂O₃ und CaO in Spuren, H₂O 8,87%, Vf. hält es für möglich, daß Bertrandit durch eine Verwitterung aus Beryll entsteht und selbst durch Verwitterung in ein anderes Mineral übergeht, wofür an den Krystallflächen beobachtete Zersetzungserscheinungen sprechen. (Bull. Acad. St. Pétersbourg 1909. 1116—18. 15/11. 1909. Tomsk. Mineralog. Kabinett d. Univ.)

Langermann, Untersuchungen über den Vorgang der "Selbstreinigung", ausgeführt am Wasser des Gießener Volksbades. Von einigen Forschern ist die Beobachtung gemacht worden, daß das gebrauchte Wasser in Schwimmbassins zuerst eine Zunahme und dann eine Abnahme an Keimen erfährt. Die letztere beruht hauptsächlich auf der Ggw. von bakterienfressenden Protozoen, wie dies Vf. speziell durch Verss. am Bassinwasser des Gießener Volksbades feststellen konnte. Dieser Vorgang läßt auch einen gewissen Rückschluß auf die Vorgänge der Selbstreinigung in Flüssen zu. Auch hieran dürften sich — und besonders in stehenden Gewässern — Protozoen beteiligen, insofern, als sie die Zahl der Bakterien verringern helfen. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 64. 434—53. 22/12. 1909. Gießen. Hyg. Inst. d. Univ.)

Analytische Chemie.

J. Simon, Neue Apparate zum Gebrauch bei Keimkraftprüfungen in der Samenkontrolle. 1. App. zum Abmessen bestimmter Wassermengen zum Anfeuchten von Keimbetten. Der von Franz Hugershof, Leipzig, gelieferte App. besteht aus 4 an einem Brett befestigten Überlaufbüretten, die durch Hähne und gemeinsames Verbindungsrohr von einer hochgestellten Vorratsflasche gefüllt werden können. Eine Bürette gestattet das bequeme Abmessen von 5 bis zu 250 cem, die andern 3 mit je 5 bauchigen Erweiterungen von gleichem Fassungsraum das Abmessen der für die einzelnen, häufiger benutzten Keimbetten nötigen Mengen.

2. Keimraum. Der aus Glas und Eisen doppelwandig ausgeführte App. (Fabrikant Thiers, Dresden) besitzt einen Raumgehalt von 8,5 cbm, ist mit Thermostat und Warmwasserheizapp. versehen, durch gute Isolierung u. Lüftungsvorrichtungen von der Außentemp. völlig unabhängig und kann mit einer sehr großen Zahl von Keimprüfungen, an denen alle Arbeiten innerhalb des Keimraums vorgenommen werden können, beschickt werden. (Landw. Vers.-Stat. 71. 431—36. 18/11. 1909. Dresden.)

Johann Tischtschenko, Ein einfacher Destillieraufsatz zur Pentosanebestimmung nach der Methode von B. Tollens. Zur Vermeidung der doppelten Bohrung des den Kolben verschließenden Stopfens wird ein den bei N-Bestst. gebräuchlichen ähnlicher Kugelaufsatz verwendet, durch dessen Kugel eine das Zugeben von HCl oder anderen Fll. gestattende Röhre bis in den Kolben führt. In diese oberhalb der Kugel erweiterte Röhre ist mittels Gummistopfens eine Hahnpipette für den HCl-

Nachguß eingesetzt. (Journ. f. Landw. 57. 229-30. 30/11. 1909. Göttingen. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.)

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, Maschine zur mechanischen Prüfung von Kautschuk. Die von den Vff. beschriebene und im Original abgebildete Maschine soll gleichmäßigere Werte liefern und billiger sein, als die zum gleichen Zweck von Schopper konstruierte. (Journ. Soc. Chem. Ind. 28. 1111—12. 15/11. 1909.)

ALEXANDER.

Wojciech Swietoslawski, Ein elektrischer Apparat für unmittelbare Wasserwertbestimmung. Vf. beschreibt eine Vorrichtung, um den Wasserwert eines Calorimeters unmittelbar zu bestimmen. Das Wesentliche dieser, dem PFAUNDLERschen Verf. nachgebildeten Anordnung besteht darin, daß zwei nebeneinanderstehende Calorimeter (Vergleichs- und Hauptealorimeter) gleichzeitig durch denselben elektrischen Strom erwärmt werden, wobei das Vergleichscalorimeter mit W. und das Hauptealorimeter mit der Reaktionsfl. gefüllt ist. Die Erwärmungsvorrichtung besteht aus einem Platindraht, der auf eine Glasröhre gewickelt ist und zum Zwecke der Isolierung von der calorimetrischen Fl. mit einer ganz dünnen Glasschicht (in der Flamme) überdeckt wurde. Zuerst werden beide Calorimeter mit derselben Menge W. (500 g) beschickt und nach Eintritt des Temperaturgleichgewichtes während einiger Minuten elektrisch erwärmt. Kennt man die Wasserwerte Co und C1 der beiden calorimetrischen Anordnungen, sowie diejenigen C0' und C1' der beiden Hitzvorrichtungen, so ergibt sich aus den beobachteten Temperaturerhöhungen ΔT_0 und ΔT_1 der Wärmekoeffizient: $\alpha = \frac{\Delta T_0 (500 + C_0 + C_0')}{\Delta T_1 (500 + C_1 + C_1')}$ Hilfe dann der Wasserwert des Hauptealorimeters bei jeder anderen Füllung leicht ermittelt werden kann. Hierzu genügt eine abermalige gleichzeitige Erwärmung

Hilfe dann der Wasserwert des Hauptcalorimeters bei jeder anderen Füllung leicht ermittelt werden kann. Hierzu genügt eine abermalige gleichzeitige Erwärmung mit dem Vergleichscalorimeter. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1909. 548—55. 5/11. [4/10.*] 1909. Kiew. Polytechnikum.)

v. Zawidzki.

James Harvey Pettit, Beiträge zur Bodenanalyse. Die vom Vf. in Verbindung mit Vegetationsverss. durchgeführten Verss., durch Extraktion des Bodens mit nicht sehr starken Lösungsmitteln Beziehungen zwischen den gel. Pflanzennährstoffen u. der Fruchtbarkeit des Bodens zu ermitteln, haben zu nachstehenden Ergebnissen geführt: 1. Das von Schlösing (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 1004; C. 99. I. 1135) und v. Sigmond (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 10. 581; C. 1907. II. 633 u. 841) angegebene Verf. zeigte bei den 6 untersuchten Böden eine bestimmte natürliche Abgrenzung der Löslichkeit der Bodenphosphate. Zicht man die Basizität der Böden in Betracht, so liegt die gleichmäßig wirkende Konzentration der Salpetersäure zwischen ziemlich bestimmten Grenzen (400-800 mg N. O. im 1 der nach der Bodenextraktion sich ergebenden sauren Fl.). — 2. Bei dem K.O-Gehalt der 6 Böden zeigt die Methode zwar gewisse Unterschiede zwischen dem II. und dem swl. Kali, aber nur beim Lehm wurde eine gleichmäßig wirkende Konzentration der HNO3 gefunden. — 3. Das Verhältnis zwischen dem Gehalt der Böden an in Salzsäure (D. 1,15) l. P2O5 u. K2O ist nicht dasselbe wie dasjenige, in welchem die in verd. HNO3 l. Stoffe zueinander stehen. — 4. Bei den Lehm- u. Muschelkalkböden stimmen die Ernteerträge des Topfvers. mit der chemischen Analyse überein. Obgleich die prozentische Ertragssteigung der 4 Versuchspflanzen (Gerste, Bohnen, Buchweizen, Kartoffeln) nicht gleichmüßig war, muß man doch schließen, daß bei diesen Böden der Mangel an einem Nährstoff größer war als das besondere Bedürfnis der einzelnen Pflanzen. - 5. Die P2O5- oder K2O-Menge, welche die einzelnen Versuchspflanzen aus einem der 4 zum Topfvers, gebrauchten Böden aufgenommen haben, ist mit einer einzigen Ausnahme nicht dieselbe wie

die, welche in verd. HNO₃ l. war. Auch gibt es kein allgemeines Verhältnis der durch eine Pflanze aus den 4 Böden herausgezogenen u. der pro Topf vorhandenen ll. P₂O₅- oder K₂O-Menge. — 6. Die verschiedenen Pflanzen zeigen einen großen Unterschied in der Fähigkeit, Nährstoffe aus einem Boden zu ziehen. Durch ein einzelnes Lösungsmittel kann man daher nicht die für alle Pflanzen assimilierbaren Nährstoffe eines Bodens bestimmen. An Stelle von "assimilierbaren Nährstoffen" wird man daher besser von den im allgemeinen "ll. Nährstoffen" sprechen, die man nach der v. Sigmondschen Methode bestimmen kann. (Dissertation Göttingen 1909; Journ. f. Landw. 57. 237—67. 30/11. 1909. Göttingen. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.; Ref. B. Tollens.)

- D. D. Jackson und W. A. Horton, Versuche über den Fäulnistest von Abwüssern und Sielwasserabslüssen. Der Nachweis der Fäulnisfähigkeit durch Entw. stinkender Gase erfordert große Gefäße und eine lange Zeit. Die Gefäße müssen mit den zu untersuchenden Abwässern in den verschiedenen Verdünnungen beschickt und dürfen nicht geschüttelt werden, ausgenommen am Ende des Vers. Ein Vergleich des Eintritts der Fäulnis kann nicht ohne weiteres gemacht werden. Die Empfindlichkeit der Probe ist nicht so groß, wie bei den Verff., die unter Zuhilfenahme von Farbstoffindicatoren angestellt werden. Die Prüfung mit letzteren wird am besten in Flaschen von 250 ccm Inhalt ausgeführt, die mit durchbohrten Gummistopfen und darin befindlichen Tropfröhren mit Gummiballons versehen sind. Der Gummiballon gleicht die Veränderung des Volumens aus, welche bei der durch Temperaturerhöhung bedingten Ausdehnung der Flüssigkeit während des Versuchs entsteht, und verhütet Verluste an Flüssigkeit oder an gelösten Gasen. Man stellt die Probe bei 37° an, indem man sich als Indicator der Zinkdoppelverb. des Methylengrüns bedient; die Dauer der Probe bemißt man auf 4 Tage. Bei der Verwendung von Filterkörper zur Reinigung von Abwässern erhält man praktisch vergleichbare Resultate auch schon nach viel kürzerer Zeit. Von der 0,5% ig. Methylengrünlsg. wird 1 ccm der zu untersuchenden Fl. zugesctzt. Größere Mengen davon, ebenso wie von Methylenblau, wirken schwach antiseptisch. Der Unterschied in der relativen Fäulnisfähigkeit verd. Sielwässer u. der Abflüsse aus Kläranlagen gibt einen wertvollen Maßstab für die Beurteilung der verschiedenen Verff. der Abwässerbehandlung; er zeigt nicht nur die durch die biologischen Vorgänge herbeigeführte Vollendung der Reinigung an, sondern gibt auch die Grundlage dafür, wie stark die Verdünnung der Abflüsse nach Einführung in die Vorflut sein muß, wenn dieselben in letzterer keine Fäulnis mehr erzeugen sollen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 328—33. Juni. [10/2.] 1909. Brooklyn NY.) PROSKAUER.
- E. Winterstein und E. Herzfeld, Über eine einfache Jodbestimmungsmethode. Prinzip der Methode: Man erhitzt die mit Phosphorsäure angesäuerte jodidhaltige Lsg. mit einem Überschuß von H₂O₂ und treibt das dabei freigewordene Jod durch Erwärmen und unter Durchleiten eines Luftstromes in eine Kaliumjodidlsg. und titriert sodann mit Natriumthiosulfat das übergegangene Jod. Die Ausführung ist die folgende: 50 ccm der zu untersuchenden Lsg. werden in einem 250 ccm-Rundkolben mit 5 ccm reiner Phosphorsäure und 10—20 ccm gewöhnlicher H₂O₂-Lsg. versetzt. Der oben verjüngte Kolben wird mit einem eingeschliffenen, bis auf den Boden des Kolbens reichenden Glasrohr abgeschlossen; das oben umgebogene Rohr des Schliffes besitzt am Ende einen zweiten, in einen kurzen Kühler passenden Schliff. Der Kühler steht in Verbindung mit 2 Waschflaschen, die zur Hälfte mit 10% ist gewöhnlich in 20 Minuten ausgetrieben. Nach diesem Verf. kann man das

Jod im Harn direkt bestimmen; es ist jedoch vorteilhafter, den Harn zunüchst unter NaOH-Zusatz auf ca. ¹/₁₀ seines Volumens einzudunsten, zu veraschen und dann erst die J-Best. auszuführen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 49—51. 5/11. [17/9.] 1909. Zürich. Agrikultchem. Lab. u. chem. Lab. der mediz. Klinik.) RONA.

- T. Zeller, Eine quantitative Stickstoffanalyse für sehr geringe Mengen von E. A. Mitscherlich (Ref.), Paul Herz und Ernst Merres. Vf. unterzieht das angegebene Verf. (Landw. Jahrbb. 38. 279 u. 533; C. 1909. I. 1195 u. 2014) einer kritischen Durchsicht und weist besonders darauf hin, daß die bei den blinden Bestst. gefundenen erheblichen N-Mengen und die bei diesen auftretenden großen Schwankungen die Zuverlässigkeit der Methode sehr in Frage stellen. Die von Mitscherlich für die Verff. von Förster u. Jodlbaur berechneten prozentischen N-Verluste, treffen bei ihrer Anwendung auf die praktische Düngerkontrolle jedenfalls nicht zu. Eine genügende Kontrolle für eine so feine Methode wie die vorliegende dürfte schwierig zu haben sein. (Landw. Vers.-Stat. 71. 437—40. 18/11. 1909.)
- L. Farcy, Über eine Modifikation des Verfahrens von Grandval und Lajoux zur Bestimmung der Nitrate in chloridhaltigen Wässern. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1088—90. 5/12. 1909. C. 1909. II. 2038.)

 DÜSTERBEHN.
- L. Farcy, Einfluß der Chloride auf die Bestimmung der Nitrate in den Wässern.

 (2. Mitteilung.) (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1091—92. 5/12. 1909. C. 1909. II. 2038.)

 Düsterbehn.

Maurice Lombard, Über die sich in der Reaktion von Grandval und Lajoux bildenden Farbstoffe. (Vgl. Lombard u. Lafore, Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 321; C. 1909. I. 1906.) Bereitet man das Reagens von Grandval u. Lajoux durch einfaches Auflösen von 75 g Phenol in 925 g reiner konz. H₂SO₄ bei gewöhnlicher Temp., so erhält man neben überschüssiger H₂SO₄ und sehr geringen Mengen von m-Phenolsulfosäure ein Gemisch aus 2 Tln. o- und 3 Tln. p-Phenolsulfosäure und etwas Phenoldisulfosäure-2,4. Dieses Gemisch geht bei der Einw. von KNO₃ in der Hauptsache in ein solches von o-Nitro-p-phenolsulfosäure und o-Nitrophenol über. Überschüssige H₂SO₄ wirkt auf o-Nitrophenol stärker entfärbend, als auf o-Nitro-p-phenolsulfosäure, andererseits ist das Ammoniumsalz des o-Nitrophenols weit stärker (rötlichgelb) gefärbt, als dasjenige der o-Nitro-p-phenolsulfosäure. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 1092—96. 5/12. 1909. Paris. Städt. Lab.)

M. Emm. Pozzi-Escot, Reduktion der Salpetersäure zur Stufe des Ammoniakstickstoffs und ein neues Verfahren zur Bestimmung der Nitrate. Die Reduktion des Nitrat-N zum Ammoniak-N vollzieht sich sehr glatt, wenn man als Reduktionsmittel Aluminiumschnitzel verwendet, vor allem in Ggw. von Hg als Katalysator. Man bringt die betreffende Substanz in einen Destillationskolben, setzt 5-6 g Al und 2 cem einer gesättigten HgCl₂-Lsg., darauf 150-200 ccm W. zu, läßt nach beendigter Rk. Kali- oder Natronlauge zulaufen und fängt das NH₃ in der mit n.-Säure beschickten Vorlage auf. Gegen Ende der Dest. zerstört man die event. gebildete geringe Menge Mercuriammoniumverb. durch einige ccm Natriumhypophosphitlsg. 1 ccm n.-Säure entspricht 0,085 g NaNO₃ u. 0,054 g N₂O₅. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 445-46. 15/12. 1909; Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 457-59. Nov. 1909; C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 1380-81. [27/12.* 1909].) Düsterb.

Huguet, Bestimmung des Gesamtstickstoff's im Harn. Vf. schlägt folgende Vereinfachung des bekannten Verf. vor. In einen 500 ccm-Kolben bringt man 5 ccm

reine konz. H₂SO₄, erhitzt ihn in geneigter Lage auf einem Drahtnetz bis zum Auftreten weißer Dämpfe, läßt dann ein Gemisch aus 10 ccm Harn u. 25 ccm einer Lsg. von 20 g Natriumpersulfat in 100 ccm zutropfen, erhitzt weiter, bis das Gemisch wieder vollständig farblos geworden ist, entfernt die Flamme, gibt 10 ccm W. und 2 Tropfen Phenolphthaleinlsg. hinzu, neutralisiert vorsichtig mit einer alkoh. Natronlauge von 30° Be. u. verdünnt die Fl. auf 100 ccm. Diese Fl., welche einem zehnfach verdünnten Harn entspricht, benutzt man zur Best. des Harnstoffs nach der Hypobromitmethode. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 453. 15/12. 1909.)

E. Guerry und E. Toussaint, Beitrag zur Kenntnis der Bestimmung der Gesamtphosphorsäure in den Thomasschlacken und natürlichen Phosphaten nach der citro-mechanischen Methode. Im weiteren Verlauf ihrer Arbeiten (Bull. Soc. Chim. Belgique 20. 167; C. 1906. II. 1085) haben Vff. die Aufschließung der Substanz durch Königswasser fallen lassen u. dafür eine solche mit konz. H₂SO₄ eingeführt, wodurch die SiO₂ unl. gemacht, und die B. kolloidaler Lsgg. ausgeschlossen wird. In einen 250 ccm-Meßkolben bringt man 20—25 ccm konz. H₂SO₄, sodann 2,5 g der Substanz, schüttelt sofort, um ein Anhängen des Phosphats zu vermeiden, kocht 10 Min., läßt erkalten, setzt W. in kleinen Mengen zu, kühlt ab, füllt bis zur Marke auf u. filtriert. 25 ccm des Filtrats neutralisiert man mit NH₃, läßt erkalten, setzt 30 ccm Ammoniumeitralsg. (10 g Citronensäure enthaltend) und 15 ccm konz. NH₃ zu, trägt unter ständigem Schütteln 35 ccm Magnesiamixtur tropfenweise ein, schüttelt weitere 25 Min., läßt absitzen, filtriert, wäscht mit verd. NH₃ u. glüht. — Das in der H₂SO₄ Unlösliche besitzt den gleichen Phosphorsäuregehahalt wie die Lsg. (Bull. Soc. Chim. Belgique 23. 454—57. Nov. [26/10.] 1909. Lüttich. Staatslab.)

Arthur Rosenheim und Jacob Pinsker, Über die Bestimmung der Unterphosphorsäure, phosphorigen und unterphosphorigen Säure nebeneinander und neben Phosphorsäure. Die Analyse des durch langsame Oxydation von gelbem Phosphor an der Luft bei niedriger Temp. über W. entstehenden Säuregemisches, der sog. "phosphatischen Säure" ist nach den bisherigen Angaben nicht genau u. vor allem auch nicht schnell durchzuführen. Die Vf. haben durch Modifikation einiger teilweise schon bekannter maßanalytischer Verff., besonders der Angaben von Rupp u. Fink (Arch. der Pharm. 240. 663; C. 1903. I. 419), eine Methode ausgearbeitet, die eine zwar indirekte, aber hinlänglich genaue Best. der 4 SS. in dem Säuregemisch ermöglicht (vgl. auch Sieverts, Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 29; C. 1909. II. 1720).

I. Bestimmung der Unterphosphorsäure. Versuchsmaterial war mehrmals umkrystallisiertes, reines, unterphosphorsaures Natrium, NaHPO₂ + 3H₂O. Bei Verss. zur Titration einer wss. Lsg. dieses Salzes mit KMnO, zeigte sich, daß bei schnellem Zusatz größerer Mengen von Permanganat zu der schwefelsauren erwärmten Salzlsg., wie von früheren Beobachtern, zwar stark schwankende Werte erhalten wurden, daß dagegen bei allmählichem Zusatz kleiner Mengen genaue Resultate erzielt wurden. Unter Innehaltung folgender Bedingungen läßt sich Unterphosphorsäure in schwefelsaurer Lsg. quantitativ gut bestimmen: Man säuert eine annähernd 1/10-n. Lsg. des Subphosphats mit H. SO4 schwach an, erhitzt nach Zugabe weniger cem 1/10-n. Permanganatisg. auf 80-90°, entfärbt bei bleibender Rotfärbung schnell mit Oxalsäurelsg., erwärmt wieder unter Zusatz von wenigen cem KMnO4-Lsg., entfärbt mit Oxalsäure, wiederholt dies, stets unter Anwendung geringer Mengen KMnO4, so oft, bis die Rotfärbung bei 5 Min. langem Erwärmen bestehen bleibt, und titriert schließlich mit Oxalsäure zurück. Es wird auf 5 Mol. H. PO. 1 Mol. KMnO4 verbraucht. — Jod in saurer Lsg. ist unter den bei unterphosphoriger und phosphoriger S. angewandten Bedingungen (s. u.) ohne Einw. auf Unterphosphorsäure. — In ihrem Verhalten gegen Uranylsalzlsgg. schließt sich Unterphosphorsäure der Phosphorsäure an. Versetzt man unter denselben Bedingungen, unter denen man die Phosphorsäuretitration ausführt, ein Subphosphat mit Uranylnitrat, so entsteht ein hellgelber, dem Uranylphosphat äußerlich völlig gleicher Nd. Ein Uranylrest reagiert, im Gegensatz zu H₃PO₄, mit 2 Mol. Unter-

phosphorsäure: 2NaIIPO₃ + UO₂(NO₃)₃ = UO₂(HPO₃)₂ + 2NaNO₃.

H. Bestimmung der phosphorigen Säure. Verss. zur Best. der HaPOa nach KRAUT und PRECHT (LIEBIGS Ann. 177. 274) mittels Quecksilberchlorid ergaben, daß die Oxydation der phosphorigen S. durch HgCl2 selbst nach 3 Tagen ihren Endpunkt noch lange nicht erreicht hat. - Gut übereinstimmende Werte gibt die Best. mit KMnO4 nach demselben Verf. wie bei der Unterphosphorsäure. Die Einw. von KMnO₄ auf H₃PO₄ in saurer Lsg. verläuft glatt nach der Gleichung: $5H_3PO_3 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5H_3PO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O_5 -$ Zur jodometrischen Best. von H3PO3 (2 At. J auf 1 Mol. H3PO3) setzt man zu einer bestimmten Menge HaPOa-Lsg. 5-10 ccm 10% ig. HCl u. überschüssige Jodlsg., erhitzt in gut schließender Druckflasche einige Stdn. im sd. Wasserbad, macht nach dem Erkalten mit Dicarbonat alkal. u. titriert mit Thiosulfat zurück. - Die Analyse eines Gemenges von Phosphorsäure mit Unterphosphorsäure oder phosphoriger S. erfolgt durch Titration mit Permanganat und Best. des Gesamtphosphorgehaltes nach Oxydation mit HNO3. Zur Best. von Unterphosphorsäure u. phosphoriger S. nebeneinander ermittelt man den Gehalt an HaPOa durch Titration mit J, und den Gesamtgehalt der beiden SS. durch Oxydation mit KMnO.

III. Bestimmung der unterphosphorigen Säure. Gewichtsanalytische Best. mittels HgCl2 ist auch hier nicht möglich, da selbst bei 5-tägigem Stehen keine quantitative Reduktion des HgCl2 und Oxydation der unterphosphorigen S. erfolgt. - Bei der Titration mit KMnO4 erhält man, wenn man wie bei Unterphosphorsäure verfährt, befriedigende Resultate. 5 Mol. H₃PO₂ verbrauchen 4 Mol. KMnO4. - Auch die Oxydation mit Jod in saurer Lsg. nach der obigen Methode liefert gute Resultate (4 At. J auf 1 Mol. H3PO2). - IV. Bestimmung der Unterphosphorsäure, unterphosphorigen und phosphorigen Säure nebeneinander. Durch Uranylsalze läßt sich Unterphosphorsäure titrieren, durch Jod in saurer Lsg. phosphorige und unterphosphorige S.; durch KMnO4 werden alle 3 SS. oxydiert. Titrationsverss. mit KMnO, u. Gemischen von Hypophosphit mit Subphosphat, Hypophosphit mit Phosphit, Phosphit mit Subphosphat und aller 3 SS. ergaben, daß in sämtlichen Fällen die Oxydationen glatt verlaufen, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Auch die Oxydation durch Jod in saurer Lsg. verläuft in einem Gemisch von Phosphit und Hypophosphit quantitativ. Gemische von Subphosphat und Phosphit analysiert man also durch Titration der Unterphosphorsäure durch Uranylsalz, der phosphorigen S. in einer zweiten Probe durch Jod; ferner läßt sich der Gesamtgehalt durch KMnO4 ermitteln. Ebenso verfährt man bei Gemischen von Subphosphat und Hypophosphit. In Gemischen von Phosphit und Hypophosphit ermittelt man den Gesamtgehalt von reduzierendem Phosphor durch Jod oder Permanganat, den Gesamtphosphorgehalt nach Oxydation mit HNO3 durch gravimetrische Best. der H3PO4 oder Titration mit Uranylsalz. Ist außer Phosphit und Hypophosphit auch Subphosphat anwesend, so titriert man dieses noch mit Uranylnitrat.

V. Bestimmung von Phosphat, Subphosphat, Phosphit und Hypophosphit nebeneinander. 1. Man oxydiert eine gemessene Menge des Gemisches mit HNO₃ u. fällt mit Magnesiamischung; 2. man oxydiert im bestimmten Vol. des Gemisches mit KMnO₄, wobei Phosphorsäure nicht reagiert; 3. man titriert mit Jod, wobei nur phosphorige und unterphosphorige S. reagieren; 4. man titriert mit Uranylnitratlsg., wobei 1 Mol. UO₄(NO₃)₃ mit 1 Mol. H₃PO₄ und 2 Mol. H₂PO₃

reagiert. Auf diese Weise erhält man 4 Gleichungen mit 4 Unbekannten. Bei der Anwendung dieses Verf. auf ein Säuregemisch, das durch Oxydation von Phosphor über W. bei ca. 5° an der Luft erhalten war, wurden im Liter gefunden 2,8890 g Phosphorsäure, 11,0808 g Unterphosphorsäure, 2,4928 g phosphorige S. und 2,3826 g unterphosphorige S. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 327—41. 17/11. [5/10.] 1909. Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.)

A. Verwey, Die Bestimmung des Gesamtkalis im Kalisilicat. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 760—62. 1909. Rotterdam. Landw. Versuchsstation. — C. 1909. II. 751.)

ALEFELD.

Egbert C. Sutherland, Schnelle Bestimmung von Bicarbonat neben Soda. Das von Löwinger (Chem.-Ztg. 33. 1174; C. 1909. II. 2197) angegebene Verf. ist für den angegebenen Zweck genügend genau; Kochen und Filtrieren nach dem BaCl₂-Zusatz erhöht aber noch die Zuverlässigkeit, ohne die Schnelligkeit bedeutend zu beeinflussen. (Chem.-Ztg. 33. 1240. 25/11. [9/11.] 1909. Kampen, Holland.) RÜIILE.

Berger, Schnelle Bestimmung von Bicarbonat neben Soda. Das von LÖWINGER angegebene Verf. (s. vorst. Ref.) ist weder neu, noch besonders empfehlenswert. Ergebnisse, die stets genau sind, werden erhalten nach dem in der Praxis bewährten, auch schnell auszuführenden LUNGEschen Verf. nach den Gleichungen:

$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = 2NaCl + BaCO_3$$

 $NaHCO_3 + NH_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + NaCl + NH_4Cl.$

In einem aliquoten Teile der filtrierten Probe ist der NH₃-Überschuß zurückzutitrieren. (Chem.-Ztg. 33. 1240. 25/11. [16/11.] 1909. Salzburg.) RÜHLE.

Ernst Murmann, Über die Fällung von Calciumoxalat. Der Nd. von Calciumoxalat wird grobkörnig erhalten, wenn man die neutrale, essigsaure oder schwach salzsaure Lsg. des Kalksalzes heiß mit k. oder h. Oxalsäurelsg. fällt, kocht und dann langsam Ammoniumacetat in genügender Menge zusetzt. Zur Vervollständigung der Fällung, besonders um sofort filtrieren zu können, ist der Zusatz von etwas A. zu empfehlen. Der Nd. läßt sich dann durch Weißbandfilter mittels der Wasserstrahlpumpe klar filtrieren. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 12. 305—6. 1/12. 1909. Pilsen.)

Oskar David, Berichtigungen zur Arbeit von Plesch: "Hämodynamische Studien". Verteidigung der Jollesschen Ferrometermethode gegenüber Plesch (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 6. 380—618; C. 1909. II. 1140), vgl. auch Jolles (S. 56). (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. 7. 561—62. 28/12. 1909. Halle. Med. Universitätsklinik.)

Waldemar M. Fischer, Über die Manganbestimmung nach Volhard und Nik. Wolff. Bei der Titration des Mn nach Volhard-Wolff werden bei Verwendung eines größeren ZnO-Überschusses genaue Resultate erzielt, wenn nach dem Auftreten der Rotfärbung mit Eisessig angesäuert und nach dem Verschwinden der Rotfärbung bis zur weiteren Rötung titriert wird. Der Titer der KMnO₄-Lsg. kann hierbei auf Natriumoxalat eingestellt werden. Ein größerer Gehalt an Cl (bis 40 g im Liter) stört die Titration nicht, wenn man mit NaOH neutralisiert und mit ZnO-Überschuß arbeitet. Sind nur Sulfate zugegen, so muß man mehr ZnSO₄, etwa 10 g für 10 ccm verbrauchte ¹/₁₀-n. KMnO₄-Lsg., zugeben.

Die Best. wird folgendermaßen ausgeführt: Die salzsaure oder schwefelsaure Lsg. von entsprechendem Gehalt an Mn wird bis auf 500 cem verdünnt, mit NaOH bis zum Auftreten eines geringen Nd. neutralisiert und letzterer mit wenig verd.

XIV. 1. 32 •

H₂SO₄ wieder gelöst. Nun gibt man 1 g frisch geglühtes ZnO, sowie 10 g ZnSO₄ hinzu und titriert unter Aufkochen und Umschütteln bis zur Rotfärbung der überstehenden Fl. Jetzt wird 1 cem reiner Eg. zugesetzt und aufgekocht. Die Färbung verschwindet, der feine Nd. ballt sich zusammen zu großen Flocken. Je nach dem Gehalt an Cl oder Sulfat in der Lsg. sind bis zur zweiten richtigen Rotfärbung nun noch 0,1—3,0 cem ½0-n. KMnO₄-Lsg. erforderlich. (Ztschr. f. anal. Ch. 48. 751—60. 1909. Riga. Polytechnisches Inst.)

E. Rupp, Über eine einfache Direkttitration von Sublimat und Sublimatpastillen. Das Verf. gestaltet sich folgendermaßen: 10-50 cem der 1-5%, HgCl, enthaltenden, säurefreien Lsg. werden mit 5-10 Tropfen 10/0ig. Phenolphthaleinlsg. versetzt und mit einer 1/2-n. Alkalicyanidlsg. auf sehr deutliche Rötung titriert. Reagiert die zu untersuchende Lsg. nach Zusatz von NaCl oder KCl gegen Lackmuspapier sauer, so gibt man 1 Tropfen Phenolphthaleinlsg. und so viel 1/10-n. Lauge hinzu, bis eben eine schwache Rötung eintritt, und dann nochmals Phenolphthaleinlsg. und titriert nun erst mit der Alkalicyanidlsg. auf deutliches Rosa. Sublimatpastillen. 5 Stück à 1 g oder 10 Stück à 0,5 g werden in W. gel. und die Lsg. auf 250 ccm verd. Durch 2 Minuten langes Schütteln mit 0,1-0,2 g Tierkohle und darauf folgendes Filtrieren wird der Farbstoff entfernt. Mit 50 ccm des Filtrates führt man dann die Titration aus. 1 HgCl2 = 2 KCy, bezw. 2 NaCy. -Bereitung und Titerstellung der 1/2-n. Cyanidlösung. 34 g reinstes KCy oder 25 g NaCy (98% ig. von der Frankfurter Gold- und Silberscheideaustalt) werden zum Liter gel. 20 ccm dieser Lsg. werden mit 30 ccm W. verd. und nach Zusatz von 2 Tropfen 0,2% ig. Methylorangelsg. mit n. HCl oder H2SO4 auf deutlichen Umschlag von Gelb zu Zwiebelrot titriert. Eine 2. Art der Einstellung ist die auf reines, in W. klar l. HgCl₂. (Apoth.-Ztg. 24. 939. 15/12. 1909. Königsberg. Pharm.chem. Inst.)

Virginio Lucchini, Über die Analyse von Mergelkalk. (Vgl. ARCHETTI, Boll. Chim. Farm. 48. 409; C. 1909. II. 655.) Für die Bewertung eines Kalksteines genügt es nicht, das Verhältnis Ton: Kalk zu bestimmen, sondern man muß das Verhältnis (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃): (CaO + MgO) feststellen. Vf. führt diese Bestst. nach Leduc (Chaux et Ciments) mit einigen Modifikationen aus. Zuerst wird die Feuchtigkeit, das gebundene W., der Glührückstand und die CO2 bestimmt. Nach dem Behandeln mit KClO₃ und Eindampfen mit HCl wird der Rückstand mit Soda aufgeschlossen und SiO2 in der bekannten Weise abgeschieden. In den Filtraten bestimmt man getrennt Al₂O₈, Fe₂O₃, CaO und MgO. Von einer anderen Probe wird die Menge der vorhandenen H2SO4 (im wasserlöslichen Teil) und der Sandgehalt festgestellt. Nach dem Abfiltrieren des für die H2SO4-Best. zu verwendenden Teiles wird der Rückstand getrocknet und mehrere Male mit viel konz. H.SO, versetzt und teilweise die S. verdampft, dann in W. gegeben und filtriert. Den Rückstand wäscht man aus, gibt ihn in 5 % ig. Sodalsg., kocht die Mischung auf und läßt sie 1 Stde. lang bei 60-70° stehen. Endlich filtriert man, trocknet und glüht den Rückstand und wägt ihn. (Boll. Chim. Farm. 48. 824-28. November [7/7.] 1909. Mailand.) HEIDUSCHKA.

T. Sato, Neue Reaktionen des Schwefelharnstoffs. Die wss. Lsg. des Thioharnstoffs 1:100 zeigt folgende Rkk.: Setzt man zu 5—10 cem dieser Lsg. etwas Essigsäure und 5—6 Tropfen Ferrocyankaliumlsg., so wird die anfangs gelbe Fl. bald grün, dann bleibend intensiv blau. Mit HCl statt Essigsäure tritt die blaß grünlichblaue Färbung sofort ein, dann wieder Blaufärbung. Die Blaufärbung verschwindet bis zum nächsten Tag, kehrt aber sofort wieder, wenn man der Lsg. aufs neue

5-6 Tropfen Ferrocyankaliumlsg. zufügt. Die Rk. tritt auch mit Ferrocyankalium ohne S. ein, weniger intensiv, u. klingt nach längerem Stehen ab, ohne zu verschwinden; neuer Zusatz von Ferrocyankalium ruft die blaue Farbe zurück. - Mit Na CO3 u. Ferrocyankaliumlsg. wird die anfangs gelbe Fl. langsam rosarot bis violett, die Färbung verschwindet allmählich, u. die Lsg. wird opaleseierend; fügt man der entfärbten Fl. wieder etwas Ferrocyankaliumlsg. zu, so färbt sie sich bald blaurot. dann violett, und die Färbung verschwindet wieder. Diese Rk. ist noch deutlich bei einer Konzentration von 1:10000 bis 1:20000, doch dauert hier die Entw. der Färbung stundenlang. - Die Essigsäure-Ferrocyankaliumprobe tritt auch im Harn von Kaninchen ein, welche 0,5 g Schwefelharnstoff subcutan erhalten hatten. Setzt man zu 8-10 ccm Urin etwas mehr Essigsäure hinzu, als zur Ansäuerung nötig ist, dann 5-6 Tropfen Ferrocyankaliumlsg., so tritt allmählich deutliche Blaufärbung ein. - Die Rk. ist nicht vom Eisengehalt abhängig; sie tritt auch mit wss. Harnstofflsgg. nicht auf. (Biochem. Ztschr. 23. 45-46. 15/12. [26/10.] 1909. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

- A. W. K. de Jong, Die Bestimmung von Benzoesäure und Zimtsäure in einem Gemisch dieser beiden Säuren. Zwecks Ausarbeitung einer Methode zur quantitativen Trennung der Zimtsäure und Benzoesäure wurden Lsgg. der K-Salze dieser SS. mit CaCl₂, MnSO₄, ZnSO₄, CdJ₂, HgCl₂ und FeSO₄ versetzt, wodurch stets die Zimtsäure ausgefällt wurde, während die Benzoesäure in Lsg. blieb. Bestst. der Löslichkeit der gewonnenen Cinnamate ergaben, daß 100 ccm einer bei 26° gesättigten wss. Lsg. enthalten: 0,242 g Ca-Cinnamat, bezw. 0,256 g Mn-Cinnamat, bezw. 0,144 g Zn-Cinnamat, bezw. 0,07 g Cd-Cinnamat, bezw. 0,028 g Mercuricinnamat. Ferrocinnamat krystallisiert aus Wasser in gelben, mkr. Nadeln von der Zus. Fe(CoH,Oo), + 2HoO. Trotz der Schwerlöslichkeit dieser Cinnamate erwies sich eine quantitative Trennung derselben von den entsprechenden Benzoaten als unmöglich. Dagegen kann die quantitative Trennung der Zimtsäure u. Benzoesäure in der Weise geschehen, daß man das Gemisch der beiden SS. in CS2 löst, eine Lsg. von Br in CS₂ zufügt, nach 24 Stdn. CS₂ und überschüssiges Br abdestilliert, den Rückstand zunächst wägt, woraus man die Menge der ursprünglich anwesenden Zimtsäure bereits berechnen kann, und ihn alsdann bei 100° im Riberschen App. auf 100° erhitzt, wobei Benzoesäure überdestilliert, während die aus der Zimtsäure gebildete Phenyldibrompropionsäure zurückbleibt. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 28. 342-48. 15/12. 1909. Buitenzorg.) HENLE.
- P. C. Den Herder, Bemerkungen über die Bestimmung von Kohlenhydraten in Nahrungsmitteln. Bei der Analyse von Nahrungsmitteln erhält man häufig Zahlen, deren Summe ziemlich weit unter 100% liegt. Es kann dies beruhen einmal auf der gleichzeitigen Ggw. von Zucker und Stärke, in welchem Falle man häufig die Cu-Zahl fälschlich lediglich auf Stärke umrechnet, und in welchem Fall überdies bei der Inversion durch zu langes Kochen ein Verlust an Zucker eintreten kann; ferner kann das Defizit beruhen auf einer nicht zu vernachlässigenden Differenz zwischen dem Extraktgehalt und dem Glucosegehalt des Nahrungsmittels, auf der gebräuchlichen, aber nicht immer richtigen Umrechnung des Gesamt-N-Gehaltes auf Eiweiß durch Multiplikation mit 6,25, und auf der Ggw. organischer Salze, die bei der Verbrennung nur wenig Asche hinterlassen. (Pharmaccutisch Weekblad 46. 1306—12. 20/11. 1909. Haarlem.)

Emile Saillard, Die Vereinheitlichung der Tabellen zum Vergleich des spezifischen Gewichts von Zuckerlösungen mit ihrem Zuckergehalt. Vf. empfiehlt die allgemeine Annahme der von der kaiserlich deutschen Normal-Eichungs-Kommission aufgestellten Tabelle, doch soll dieselbe für verschiedene Grundtemperaturen umgerechnet werden. Wegen der Kontraktion sollte stets die Konzentration der zur Best. der scheinbaren Trockensubstanz verwendeten Lsg. augegeben werden. (Ztsehr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 1000—7. Nov. 1909. Mitt. an die Intern. Komm. f. einheitl. Methoden d. Zuckerunters.)

K. von Buchka, Über die Bestimmung der Dichte wässeriger Zuckerlösungen. Eine Notwendigkeit, die in Deutschland geltenden Dichtetafeln zu ändern, liegt nicht vor. Einer durch das Bedürfnis anderer Länder bedingte Umrechnung dieser Tafeln auf andere Normaltemperaturen (vgl. vorsteh. Ref.) kann zugestimmt werden. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 1007—10. November. 1909. Berlin. Mitt. an die Intern. Komm. f. einheitl. Methoden d. Zuckerunters.)

F. Ehrlich, Weitere Bemerkungen über das Koydlsche Verfahren zur Bestimmung des Krystallgehalts im Rohzucker. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 548; C. 1909. II. 657.) Diese ergänzenden Versuche zeigen, daß bei Anwendung des Koydlschen Verf. eine Krystallisation von Zucker nicht eintritt, da die zweifellos auftretenden übersättigten Lsgg. nur recht sehwer zum Krystallisieren zu bringen sind. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 995—1000. November. 1909. Berlin. Inst. f. Zuckerindustrie.)

Vladimir Stanek, Über das Austrocknen der Rohzuckerproben und ein Verfahren zur Vermeidung desselben. Beim Aufbewahren von Rohzuckerproben in Blechbüchsen tritt ein Wasserverlust ein, der Differenzen bei zeitlich getrennten Analysen herbeiführen kann. Zur Vermeidung desselben empfiehlt es sich, die Blechbüchsen mit Leukoplast zu verkleben. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 155—61. Dezember. 1909. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerindustrie.)

Vladimir Stanek, Über die Zuckerbestimmung im Saturationsschlamm unter Anwendung von Zinknitrat. Vf. erhielt bei der Umsetzung des Saturationsschlammes mit Zinknitrat, dessen wss. Lsg. mit Na₂CO₃ zu neutralisieren ist, Resultate, die mit den nach Scheibler gewonnenen übereinstimmten. Die Filtrate waren stets klar und fast farblos, trotzdem kein Klärmittel angewendet wurde. (Ztschr. f. Zuckerind.) Böhmen 34. 161—63. Dezember 1909. Prag. Vers.-Stat. f. Zuckerind.)

Josef Schindler, Anleitung zur Beurteilung des Maises und seiner Mahlprodukte mit Rücksicht auf ihre Eignung als Nahrungsmittel. Auf Grund der seit Erlaß des österreichischen Gesetzes zur Bekämpfung der Pellagra in der Beurteilung des Maises und der Maismehle gemachten Erfahrungen hat Vf. neben dem allgemein Wissenswerten insbesondere die in Betracht kommenden Methoden zur Unters. und Beurteilung dargestellt. Es werden Anweisungen für die Best. der Feuchtigkeit, des Gehaltes an verdorbenen Körnern, des Feinheitsgrades der Maismehle, Best. von Fett, Mineralstoffen und Säuregrad in den Mehlen, sowie für ihre Prüfung auf Farbe, Geruch, Geschmack u. Neigung zur Schimmelbildung gegeben. Den Schluß bilden Vorschriften für die Probenahme und die Denaturierung von verdorbenem Mais und Maismehl. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12. 721—56. November 1909. St. Michele a. d. Etsch. Landw. Landes-Lehranstalt u. Vers.-Stat.)

L. Loviton, Über die Verwendung der Steinkohlendestillate zur Prüfung der Mehle. Übergießt man irgend ein Mehl mit Bzl. oder einem anderen farblosen Steinkohlendestillat, so scheint der weiße, stärkemehlhaltige Anteil zu verschwinden, während die Kleie und die übrigen gefärbten Bestandteile in der Fl. mit beson-

derer Deutlichkeit in Erscheinung treten. Man nimmt für gewöhnlich 5 g Mehl u. 10 cem Bzl. und beobachtet die Probe entweder gleich nach dem Umschütteln oder nach dem Absetzen. Vergleicht man auf diese Weise das zu untersuchende Mehl mit bekannten Mehltypen, so gelangt man zu einer neuen colorimetrischen Methode, die von dem Gehalt der Mehle an Kleie und auderen gefärbten Verunreinigungen abhängig ist. Umgekehrt kann das Verf. auch zur Charakterisierung der Steinkohlendestillate dienen. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 412—13. 15/11. 1909. Belfort.)

- E. Kohn-Abrest, Bemerkungen zur Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch verdorbene Milch. Rohe Milch, welche 5 Tage lang an der Luft gestanden hat, gibt die Rk. mit H₂O₂ und Guajacol nicht mehr, dagegen tritt die Zers. des H₂O₂ noch innerhalb 15 Tagen ein, wenn die Milch in verschlossenen Gefäßen aufbewahrt worden war. Das Gleiche gilt für die durch Milchsäure zum Gerinnen gebrachte Milch. Die Katalase der durch Milchsäure oder Essigsäure koagulierten Milch befindet sich im Serum; das ausgewaschene Caseinfettgemisch zers. das H₂O₂ nur in höchst zweideutiger Weise. Diese Katalase scheint sehr empfindlich zu sein; Hitze, Ggw. von A., Verweilen im Vakuum, Berührung mit der Luft, saure Rk. unterdrücken, lähmen oder verkürzen ihre Wrkg. in Ggw. von H₂O₂ und Guajacol. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 415—17. 15/11. 1909.)
- Ed. Stoeber, Der Flammpunkt als Hilfsmittel bei Wachsanalysen. Grobe Verfälschungen von Bienenwachs können mit den bisherigen Hilfsmitteln wohl erkannt werden, feine fast garnicht. Dagegen ist der Unterschied in den Flammpunkten zwischen Bienenwachs und den gebräuehlichsten Verfälschungsmitteln so groß, daß eine Verwechslung kaum möglich ist, nämlich bei:

Bienenwachs .		242-	250° bei	752,3-752,45	mm	Barometerstand
Rindertalg	17	3160	"	753 —753,4	"	"
Carnaubawachs			"	"	,,	***
Ceresin	100	1980	"	The same of the same of	27	11
Stearinsäure .			,,	,,	17	77
Paraffin				9	"	1)
Japantalg		1850	,,	"	"))
Kolophonium .		1810	"	"	11	"

Die Best. des Flammpunktes wird genau angegeben u. an künstlich hergestellten Gemischen von Bienenwachs und Ceresin die Brauchbarkeit des Verf. dargetan. (Chem.-Ztg. 33. 1275—76. 7/12. 1909. Jekaterinoslaw. Lab. f. allgem. Chemie der Berg- u. Hüttenhochschule.)

C. J. Reichardt, Zur Erkennung reduzierender Substanzen im Harn. Sind in einer neutralen, 1% ig. Chlorgoldnatriumlsg. kleine Mengen aus einer Jodsalzlsg. abgeschiedenen Jods vorhanden, so werden durch dieselben Spuren reduzierend wirkender Substanzen in blauer oder violetter Färbung nachweisbar (vgl. Pharmaz. Ztg. 54. 58; C. 1909. I. 783). Vf. hat nun festgestellt, daß bei genauer Einhaltung der neutralen Beschaffenheit des Reaktionsgemisches, in ihrem Reduktionsvermögen normale Harne in der Wärme und in der Kälte mit obiger Lsg. Blaufärbung, mit späterer (12—15 Stdn.) Abscheidung blaugefärbter Körper geben, und daß jede Störung dieses als normal angesehenen Mischungsverhältnisses des Harns entweder durch eine bereits nach 1 Stde. erfolgte Abscheidung nichtbeständiger blaugefärbter Körper oder durch Violettfärbung sich zu erkennen gibt. Man stellt die Probe wie folgt an: Zu ca. 8 ccm W. + 0,5 ccm 1% ig. Chlorgoldnatriumlsg. (neutral) + höchstens 0,1 ccm frisch bereitete 1% ig. KJ-Lsg. (die Fl. darf nur gelb gefärbt er-

scheinen) fügt man 1 ccm eiweiß- und zuckerfreien Harn (mit saurer Rk.) u. stellt 12—15 Stdn. beiseite. Der nach 12—15 Stdn. entstandene Nd. ist u. Mk. zu prüfen. Zur chemischen Prüfung wird die nach 6 Stdn. erhaltene, blaugefärbte Mischung zur Entfernung störender färbender Substanzen zunächst 2-mal mit Ä. ausgeschüttelt, der Ä. verdampft und dann mit Chlf. ausgeschüttelt. Es sammeln sich die blaugefärbten Körper über der Chlf.-Schicht, auf Zusatz von etwas Na₂S₂O₃ erfolgt allmählich Lsg. dieses Nd. Will man eine Fl. als Harn identifizieren, so lassen sich die angegebenen Lsgg.da zu verwenden. Auf einen Objektträger tröpfelt man 1 Tropfen 1% j.g. Lsg. AuCl₃NaCl + 2H₄O, 1 Tropfen 1% j.g. KJ-Lsg. (frisch bereitet) und 2 Tropfen der Fl. Man trocknet über H₂SO₄ und untersucht nach ca. 12 Stdn. Ist die Fl. Harn, so werden Harnsäure, Harnstoff und Kreatinin in außerordentlich deutlichen Krystallformen erkannt. (Pharmaz. Ztg. 54. 1007. 22/12. 1909.)

Walther Frey und Alfred Gigon, Über quantitative Bestimmung des Aminosäuren-N im Harne mittels Formoltitrierung. Die Ergebnisse Sörensens bezüglich der Formoltitrierung (vergl. Biochem. Ztschr. 7. 45; C. 1908. I. 143) konnten Vff. bestätigen. Einfache Lsgg. von Ammoniumsulfat, Glykokoll, Alanin, Leucin, Phenylalanin, Asparaginsäure lassen sich mit der Formolmethode genau titrieren. Tyrosin ergibt einen zu hohen Wert; Glycyltyrosin läßt sich hingegen glatt wie eine einbasische Säure titrieren. Während Guanin sich auch titrieren läßt, verhält sich Xanthin völlig indisferent gegen Formolzusatz; ebenso Kreatin, Kreatinin, Harnstoff, Hippursäure, Harnsäure, Phenol. - Bei Ggw. von NH3 gibt die Best. des Aminosauren-N mittels der Formolmethode geringere Werte als dem berechneten entspricht. Dies ist vor allem beim Glykokoll der Fall; geringere Fehler erhält man mit Phenylalanin, Alanin, Asparagiusäure. Tyrosin läßt sich mit Ammoniumsalzen gemischt fast genau titrieren. - Bei Ammoniumsulfat und Aminosäuren enthaltenden Lsgg. wurde daher so verfahren, daß zunächst das Ammoniak nach FOLIN-SPIRO ausgetrieben und bestimmt wurde, die zurückbleibende Fl. filtriert u. das Filtrat mittels Formol titriert wurde. Nach diesem Vorgang erhielten Vff. exakte Werte. - Zur Aminosäurebest. im Harne läßt sich die Methode wie folgt ausführen. 25 oder 50 ccm Harn werden in einem hohen, schmalen Standgefüß mit 10-20 ccm einer gesättigten Barytlösung und 10-15 ccm Alkohol versetzt. Das Ammoniak wird durch einen Luftstrom in 1/10-normaler H2SO4 ausgeschieden, wozu 2 Stunden genügen; die im Standgefäß zurückgebliebene Lösung wird quantitativ in einen Meßkolben gespült, auf 100, bezw. 200 ccm mit destilliertem W. aufgefüllt; man filtriert den Nd. ab, u. nimmt vom Nd. je 2 Proben von 40, resp. 90 ccm. Die erste Probe dieut zur Best. der für die Neutralisation nötigen 1/5-n. HCl. (Indicator alkoh. Rosolsäurelsg.) Der zweiten Probe wird die nun bekannte Menge 1/6-n. HCl zugesetzt und dann 10 ccm einer 40% ig., mit Phenolphthalein und NaOH neutralisierten Formollsg. hinzugefügt. Die wieder sauer gewordene Fl. titriert man mit Phenolphthalein und 1/5-n. NaOH bis zur rotvioletten Farbe. Aus den gebrauchten com NaOH läßt sich die Menge des Aminosäuren-N berechnen. (Biochem. Ztschr. 22. 309-15. 17/11. [24/9.] 1909. Basel. Mediz. Klinik.) RONA.

Adolf Jolles, Über den Nachweis der gepaarten Glucuronsäuren im Harn. Die von C. Tollens (Münch. med. Wehschr. 56. 652; Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 95; C. 1909. I. 1358; II. 1014) angegebene Methode wird zweckmäßig in der Weise modifiziert, daß man den Harn zunächst $^{1}/_{2}$ —1 Stde. mit dem gleichen Volumen $^{50}/_{0}$ ig. 1 g. 1 g.

schen Reagens nicht nachweisen. (Zentralblatt f. inn. Med. 30. 1097—1103. 6/11. 1909; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 47. 537. 27/11. 1909; Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 477—84. Wien.)

Adolf Jolles und J. Mauthner, Über den Nachweis der Lävulose im Harn. Die hierfür von Borchardt (Ztschr. f. physiol. Ch. 55. 241; C. 1908. I. 2052) angegebene Methode ist unzuverlässig, weil auch Dextrose die Borchardtsche Rk. gibt. Folgendes Verf. ist zu empfehlen: Man verd. den zu untersuchenden Harn, falls er keine oder höchstens 2,5% Dextrose enthält, auf das 10-fache, falls er mehr als 2,5% Dextrose enthält, auf das 20-fache, versetzt 1 ccm des verd. Harns mit 8—10 Tropfen einer 20% ig. alkoh. Diphenylaminlsg. und 1 ccm konz. HCl und kocht; bei Ggw. von Lävulose (noch bei 0,05—0,1%) tritt nach ca. 40 Sek. Blaufärbung auf. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 484—86. Wien.)

Adolf Jolles, Über den Nachweis der Pentosen im Harn. Die vom Vf. (Biochem. Ztschr. 2. 233; C. 1907. I. 377) angegebene Methode liefert, wenn keine Medikamente in Frage kommen, was sich ja jederzeit leicht feststellen läßt, stets eindeutige Resultate und ist deshalb zur Feststellung einer Pentosurie wärmstens zu empfehlen. (Ber. Dtsch. Pharm. Ges. 19. 487—90. Wien.)

Adolf Jolles, Über den Nachweis von Gallensäuren, Lävulose, Glucuronsäure und Pentosen im Harn. Vf. bespricht die Grundlagen, auf denen der Nachweis genannter Stoffe beruht, und weist die Einwendungen von WITTELS u. WELWART (Chem.-Ztg. 33. 1133; C. 1909. II. 1946) als hinfällig nach. (Chem.-Ztg. 33. 1238 bis 1239. 25/11. 1909. Wien. Chem.-mikroskop. Lab. von M. und Ad. Jolles.)
Rühle.

P. Rochaix, Bestimmung der Fette in den Faeces. Vf. teilt das im Lépineschen Lab. übliche Verf. mit, welches darin besteht, die Faeces vor und nach dem Trocknen zu wägen u. mit wasserfreiem Ä. zu erschöpfen, wodurch die Fettsäuren und Neutralfette nebst Spuren von Phenolen, Lecithin, Cholesterin, Farbstoffen etc., aber keine Alkaliseifen gel. werden. Man dampft die äth. Lsg. ein, wägt den Rückstand und titriert die Fettsäure in Ggw. von Phenolphthalein. Hierauf behandelt man die zurückgebliebenen Seifen mit alkoh. HCl und wiederholt die Extraktion und Titration. Man begrenzt zunächst die Faeces durch Verabreichung von Carminoblaten vor und nach der Versuchsmahlzeit, wägt die Faeces, macht sie homogen, trocknet sie, ev. unter Zusatz von wasserfreiem Natriumsulfat, auf Glasplatten bei 40° und unterwirft 10—15 g der eingangs skizzierten Analyse. Die geringen Mengen von Phenolen, Lecithin, Cholesterin etc. können vernachlässigt werden. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 487—91. 1/12. 1909. Lyon.) Düsterbeen.

A. Chaston Chapman, Über die Jaffesche colorimetrische Methode zur Bestimmung von Kreatinin. (The Analyst 34. 475—83. Nov. 1909. — C. 1909. II. 2044.)

Mansier, Prüfung des Terpentinöles durch Brom: Methode zur Bestimmung des freien Broms durch Natriumformiat. Der Nachweis eines Zusatzes von Petroleumleichtöl zum Terpentinöl ist in den Grenzen bis zu 15% schwer zu erbringen. Reines Terpentinöl und Petroleumleichtöl mischen sich mit Eg. in allen Verhältnissen, Leuchtpetroleum löst sich dagegen erst in 12,8 Volumina Eg. Reines Terpentinöl ist in 7,5 Volumina, Petroleumleichtöl in 11 Volumina, Leuchtpetroleum in 75 Volumina 90% a. l. Das Verf. von Burnton ermöglicht nur dann, sich eine Meinung über den Reinheitsgrad eines Öles zu bilden, wenn der Petroleumzusatz

10% übersteigt; außerdem erhält man bei der vorgesehriebenen Verwendung von HNO₃, D. 1,40, das Resultat nicht vor 24 Stdn., während die Verwendung einer stärkeren S. gewisse Gefahren mit sieh bringt. — Wie Vf. gefunden hat, erhält man mit Brom unter den folgenden Versuchsbedingungen untereinander gut übereinstimmende Werte, da Petroleumderivate von Brom nicht merklich angegriffen werden. Man gibt in eine 120 ccm Glasstöpselflasche 1 ccm Terpentinöl und 5 ccm Chlf., setzt auf einmal 50 ccm frisch bereitetes 3% Bromwasser hinzu, schüttelt, und läßt so lange weiter Bromwasser tropfenweise zufließen, bis nach jeweiligem Schütteln die Chloroformschicht eine Minute lang eine schwach gelbliche Färbung behält. 1 ccm reines Terpentinöl verbraucht 60 ccm, ein solches mit 10% Petroleum 56 ccm, ein solches mit 20% 49 ccm, ein solches mit 50% 32 ccm Bromwasser.

Zur Titration des freien Broms benutzt Vf. Natriumformiat, jedoch verläuft die Rk.: HCOONa + 2Br = HBr + NaBr + CO₂, nur in neutraler Fl. augenblicklich; zur Sättigung der freien HBr wird eine bestimmte Menge ZnO zugesetzt. Man gibt in einen 60 ccm Kolben 10 ccm einer neutralen, 0,16125% Natriumformiatlsg. — 1 ccm entspricht 1 ccm 3% Bromwassers — setzt 0,1 g gefälltes ZnO hinzu und titriert unter zeitweiligem Schütteln mit dem Bromwasser, bis die Fl. eine Minute lang eine schwach gelbliche Färbung beibehält. Diese schwach gelbliche Endfärbung erfordert 0,018 g Brom, die bei der Berechnung zu berücksichtigen sind. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 417—21. 15/11. 1909.) Düsterbehn.

Technische Chemie.

A. E. Lange, Über den Einfluß chlormagnesiumhaltiger Speisewässer auf Dampfkesselwände. Die Resultate von Ost (Chem.-Ztg. 27. 87; C. 1903. I. 606) und von Heyn u. Bauer (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 26. 1; C. 1908. I. 2063) über die starke Verminderung des schädlichen Einflusses des Magnesiumschlorids auf Dampfkessel durch Calciumcarbonat konnten bestätigt werden. Für Zuckerfabriken bildet das MgCl₂ eine besondere Gefalir, weil bei Verwendung der ammoniakhaltigen Brüdenwässer als Speisewasser Mg(OH)₂ u. NH₄Cl gebildet werden, von denen das letztere nach Verss. von Heyn u. Bauer Eisen sehr stark angreift. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 1011—19. November 1909. Berlin. Inst. f. Zuckerind.)

W. Fraenkel, Über die Einwirkung von Kohle und Silicium auf Zinkblende bei hohen Temperaturen. Der Vf. untersuchte auf Anregung von DOELTZ den Befund von Lepiarczyk (Metallurgie 6. 409; C. 1909. II. 875) genauer, daß in der Muffel ein Teil des Sulfidschwefels vergast wird, und daß vermutlich die B. einer leichtflüchtigen Zn-C-S-Verb. die Ursache davon ist. Er verfolgte daher die Einw. von Kohle auf Zinkblende. In einen Heraeusofen legte er ein Rohr aus Quarzglas, in welches auf der einen Seite ein Thermoelementschutzrohr, ebenfalls aus Quarz, auf der anderen Seite ein engeres, wasserdurchflossenes Quarzrohr zur Kühlung der Reaktionsprodd. eingebracht war. Die Luft wurde durch reinen, trockenen N verdrängt, das Reaktionsgemisch in einem Schiffchen aus Quarz oder unglasiertem Porzellan erhitzt u. die Temp. mittels Pt-Ir-Thermoelements gemessen. Die Quarzröhren entglasten schließlich u. zerfielen, blieben aber bis kurz vor dem Zerfall dicht. Die spanische Zinkblende war nur durch Spuren von Fe (ca. 0,1%) leicht bräunlich gefärbt und enthielt Spuren von Ca; als Kohle wurde Zuckerkohle verwendet; das später angewandte Si enthielt etwa 94% Si, 3% Fe + Al, 0,6% SiO, und einen im Cl-Strom auch nicht flüchtigen Rückstand von 1,4%. Es zeigte sich nun, daß die Beobachtung LEPARCZYKS, daß Zinkblende mit C bei der Temp.

der Zinkmuffel vergasbar ist, sich bestätigt. Dabei entstehen S-, Zn- u. C-haltige Dämpfe, welche imstande sind, die Kieselsäure des Quarzrohres zu Si zu reduzieren. Das dabei gebildete Reaktionsprodukt, welches sich als ein weißer Überzug auf dem wasserdurchströmten Rohre absetzte, ist ebenfalls flüchtig und ungefähr entsprechend der Formel ZnSSi zusammengesetzt. Es wird auch durch Erhitzen eines Gemisches von ZnS und Si auf 1400° (neben Stickstoffsilicium) gebildet. Wahrscheinlich liegt eine Molekularverb. von ZnS und Si vor. Die Verb. ist schon in der Gegend von 1200° merkbar flüchtig, spaltet, mit SS. gekocht, quantitativ den S als H₂S ab und zersetzt wss. Alkali beim Kochen unter Entw. von H wie freies Si. Sie läßt sich leicht wie ein Metall anschleifen, zeigt metallischen Glanz ähnlich dem Si. Im Metallmikroskop ließ sich keine Inhomogenität konstatieren, auch durch Ätzen ließ sich keine Struktur entwickeln. Die elektrische Leitfähigkeit ist gering, geringer als bei Si, aber immerhin merklich; als Dichte ergab sich 3,41, ein Wert, der wegen der Hohlräume wohl zu klein ist.

Für den technischen Zinkmuffelprozeß läßt sich daraus schließen, daß die Vergasung des Sulfidschwefels wahrscheinlich in der Form der obengenannten Verb. stattfindet, da Kieselsäure in der Muffelbeschickung reichlich vorhanden ist. Die mitvergaste Menge Zink geht dem Betriebe verloren. (Metallurgie 6. 682—88. 8/11. [September] 1909. Metallhüttenmänn. Lab. Techn. Hochschule Berlin u. Chem. Lab. Univ. Heidelberg.)

Felice Oss-Mazzurana und Robert Hesse, Die Betriebe der Kupfererzbergbaugewerkschaft Oss-Mazzurana in Predazzo. Ausführliche Schilderung dieses Betriebes, Erzvorkommen und -gewinnung, Aufbereitung der Erze (hauptsächlich Kupferkies und eisenhaltiges Erz) und Verhüttung der Erze, welche vorerst ausschließlich auf Kupfersulfat erfolgt. Es sei darüber auf das Original verwiesen. — Herausgehoben sei, daß die Vff. die Oxydationsvorgänge der im Erz enthaltenen Eisensulfide durch nachstehende Gleichungen ausdrücken: Aus einem Teil des FeS₂ wird das sehwach gebundene S-Atom verdampft; ein anderer Teil oxydiert sich direkt mit dem im Ofen anwesenden Sauerstoff:

$$\begin{array}{lll} \operatorname{FeS}_2 + \operatorname{O}_2 = \operatorname{FeS} + \operatorname{SO}_2; & 2\operatorname{FeS} + 3\operatorname{O}_2 = 2\operatorname{FeO} + 2\operatorname{SO}_2, \\ 4\operatorname{FeO} + \operatorname{O}_2 = 2\operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_3; & 6\operatorname{FeO} + \operatorname{O}_2 = 2\operatorname{Fe}_3\operatorname{O}_4; \\ 2\operatorname{SO}_2 + \operatorname{O}_2 = 2\operatorname{SO}_3; & 2\operatorname{Fe}_3\operatorname{O}_4 + \operatorname{SO}_3 = 3\operatorname{Fe}_2\operatorname{O}_0 + \operatorname{SO}_2; \\ \operatorname{FeO} + \operatorname{SO}_3 = \operatorname{FeSO}_4; & \operatorname{FeS} + 4\operatorname{SO}_3 = \operatorname{FeSO}_4 + 4\operatorname{SO}_2. \end{array}$$

Bei höherer Temp. verwandelt sich das Eisensulfat zuerst in ein basisches Sulfat, welches bei weiterer Erhitzung in Fe₂O₃ und SO₃ zerfällt, womit bzgl. der Oxydation des Fe der gewünschte Effekt, die Verwandlung in rotes Oxyd, erreicht wäre. — Beim Kupfer spielen sich analoge Vorgänge ab. (Metallurgie 6. 569—96. 22/9. 1909. Predazzo-Mezzavalle.)

BLOCH.

Cornelis Offerhaus, Anaconda-Schachtofenpraxis im Verschmelzen von Kupfererzen. Beschreibung der Anaconda-Schachtöfen, der Zus. der Erze und ihrer Verarbeitung. (Metallurgie 6. 596—605. 22/9. 1909.)

BLOCH.

Oswald Silberrad, Über die Erosion von Bronzepropellern. Schiffspropeller, die mit Turbinenmaschinen betrieben werden, zeigen eine bisher nicht beobachtete Zerstörung (Abbildungen s. im Original). Die eingehende Unters. verschiedener Bronzen führte den Vf. zu dem Schluß, daß die Fähigkeit, der Zerstörung durch W. bei schnellem Umlauf zu widerstehen, eine neue, nicht von anderen physikalischen Eigenschaften abhängende physikalische Konstante für die Legierungen ist. "Pearsons Spezialturbinenlegierung" widersteht der Erosion 5-mal länger als die alte

"Standard High Tension Bronze". Die Leistungsfähigkeit der neuen Bronze hängt von einer bestimmten Behandlung und dem Zusatz bestimmter neuer Elemente ab. (Sep. v. Vf. 12 S. [29/12.] 1909; Chem. News 101. 30. 21/1. 1910. Buckhurst Hill, [England] u. 27. Changery Lane, W. C. The Silberrad Research Lab.) Groschuff.

Gustav Adolph Meyer, Die Zusammensetzung amerikanischer Rübenmelassen von mit Steffenscher Ausscheidung arbeitenden Fabriken. Bericht über zwei sehr ausführliche Melasseanalysen. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1909. 1019—20. November 1909. Berlin. Inst. f. Zuckerind.)

Johann Hudec, Die Saturation der Diffusionssäfte im allgemeinen und mit 1º/o Kalk im besonderen. Vf. berichtet über weitere Verss. mit 1º/o Kalk auf der ersten Saturation. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 164—69. Dez. 1909. Kremsier.)
FRANZ.

Waclaw Iwanowski, Über den Wert und den Preis der Brennereikartoffelschlempe. Vf. hat auf Grund der Unters. von 11 aus 7 Brennereien stammende Maischen eine Bilanz der Bestandteile vom Rohmaterial bis zur Schlempe durchgeführt. Hieraus berechnete sich der relative Wert der Schlempe annähernd konstant für Dünnmaischen auf 11,3% (9,28—12,43%) u. für Dickmaischen auf 12,25% des Nährwertes der eingemaischten Materialien (Kartoffeln u. Malz). Bei der Berechnung des relativen Preises der Schlempe in % des Preises der Rohstoffe wendet Vf. in Rücksicht auf die Transportunfähigkeit u. geringe Haltbarkeit der Schlempe die bei der Zuckerfabrikation ähnlich liegenden Verhältnisse an. Hier stellt sich der Preis des Stärkewertes in den Zuckerrüben rund 3,3-mal höher als der in den frischen Schnitzeln. Dementsprechend sind zur Preisberechnung die oben mitgeteilten Werte durch 3,3 zu dividieren. (Journ. f. Landw. 57. 225—28. 30/11. 1909; Ztschr. f. Spiritusindustrie 32. 593—94. 23/12. 1909; Orig.-Ref. aus d. Dissertation München 1909.)

Gargam de Moncetz, Rezept für die chromatische Schsibilisierung für das äußerste Rot und den Anfang vom Infrarot. Man erhält bei der chromatischen Sensibilisierung für das äußerste Rot und den Anfang des Infrarotes gute Resultate, wenn man folgendermaßen verfährt: 56 ccm dest. W. werden mit 3 ccm einer Lsg. von Alizarinblaubisulfit (1:500) und 1 ccm konz. Ammoniak versetzt, wodurch eine grünbläuliche Fl. entsteht. Hierzu gibt man 42 ccm A., 2 ccm Nigrosin B (1:500) und 30 Tropfen Pinacyanol (1:1000). Da die Lsg. sich nicht lange hält, muß sie gleich nach der Herst. gebraucht werden. Die Platten halten sich, so behandelt, mehrere Tage. Das NH₃ kann auch durch einige Tropfen einer Kalilsg. (5%) ersetzt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 851—52. [15/11.*] 1909.)

Fritz Frank und Ed. Marckwald, Das Leimigwerden des Rohgummis. Einige einleitende Versuche zur Klärung der Ursache dieser Erscheinung. Vff. kritisieren die Verss. von Spence (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 70; C. 1909. II. 1089) und folgern aus den Ergebnissen von Verss., die sie selbst mit einer größeren Menge von Kickxia-Latex ausgeführt haben, daß Anteile der Kautschukmasse, die bei Verarbeitung des Latex nicht genügend koaguliert worden sind, klebrig, bezw. leimig sind und die festen Kautschukanteile dadurch klebrig machen, daß sie besonders in der Wärme u. bei Anwesenheit von Feuchtigkeit wie ein Lösungsmittel auf die festen Anteile einwirken. Vff. sehen deshalb in einer sorgfältigen Verarbeitung des Latex u. in der Anwendung gut wirkender Koagulationsmittel das beste Schutzmittel gegen das Leimigwerden. Die Ergebnisse der Verss. von Bing (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 232; C. 1909. II. 1090)

halten Vff. für eine Bestätigung ihrer Theorie. (Ztsehr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide. 5. 189-91. Oktober 1909.)

ALEXANDER.

- K. Bing, Das Leimigwerden des Rohgummis. Vf. verwahrt sich gegen die von Frank und Marckwald (vgl. das vorst. Ref.) aus den Ergebnissen seiner Verss. gezogenen Schlußfolgerungen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 260—61. November 1909.)
- A. Chaplet, Übersicht über die chemische Industrie der Gespinstfasern. Kurze Zusammenstellung neuerer Bleich-, Appretur- und Färbeverff. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 350—56. 28/11. 1909.)
- F. Todtenhaupt, Neuerung in der Herstellung von Viscose. Der Vf. hat beobachtet, daß aus Alkalicellulose und Schwefelkohlenstoff auch Viscose entsteht, wenn man letzteren nicht, wie bisher, rein, sondern mit einem indifferenten Medium verd. anwendet, welches sowohl die Alkalicellulose als auch die sich bildende Viscose nicht zers. (z. B. KW-stoffe, wie Bzn., Lg., CCl₄ etc.). Weiteres s. im Original. (Chem.-Ztg. 33. 1149. 30/10. 1909.)

Patente.

Kl. 8 n Nr. 217837 vom 31/8. 1906 [5/1. 1910].

Kalle & Co., Akt.-Ges., Bieberich a. Rh., Verfahren zur Kombination derjenigen Farbstoffe im Druck, die in Form ihrer Leukoverbindungen sixiert und dann durch Oxydation entwickelt werden. Das Verf. besteht darin, daß man die Farbstoffe, z. B. Indigo, Farbstoffe der Indanthrengruppe, Schwefelfarbstoffe, Thiomdigo, mit oder ohne Zusatz eines Reduktionsmittels, in geeigneter Weise auf die Faser druckt, hierauf mit Natronlauge überdruckt und nach dem Trocknen dämpft. Zur Erzielung von Konversionseffekten wird ein Gemisch aus den üblichen Dampfanilinschwarzdruckfarben und den erwähnten Farbstoffen aufgedruckt. Ferner können auch farbige "Muster unter einem abweichenden farbigen gestatschten Grunde erzielt werden.

Kl. 12i. Nr. 217476 vom 8/9. 1908. [3/1. 1910]. (Zus.-Pat. zu Nr. 208143 vom 6/10. 1907; C. 1909. I. 1279.)

Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk, Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von Salpetersäure aus Kalksalpeter. Bei dem Verf. des Hauptpat. erhält man durch Umsetzung von in Salpetersäure gel. Kalksalpeter mit Schwefelsäure als Nebenprod., je nach der Konzentration der angewandten SS., einen Gips, der entweder praktisch wasserfrei ist, oder mehr oder weniger Krystallwasser enthält. Es wurde gefunden, daß es gelingt, den Gips praktisch vollständig in der hydratischen Form zu gewinnen, wenn man auf eine Salpetersäure hinarbeitet, die nicht wesentlich stärker als 59% ist. Der hydratische Gips (mit 2 Mol. Krystallwasser) ist für die Fl. viel leichter durchlässig, weil er sich auf dem Filter nicht weiter hydratisiert und dadurch die Kanäle nicht verengt. Ferner wird noch der Effekt erzielt, daß bei der Umsetzung eine Konzentrationserhöhung der Salpetersäure eintritt, indem der Gips 2 Mol. W. an sich bindet.

Kl. 121. Nr. 217538 vom 10/8. 1905. [3/1. 1910].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. II., Nürnberg, Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd. Wasserstoffsuperoxyd läßt sich

durch Elektrolyse in der Weise gewinnen, daß man zunächst durch Elektrolyse von Schwefelsäure geeigneter Konzentration Überschwefelsäure darstellt, diese in Wasserstoffsuperoxyd umwandelt u. das Wasserstoffsuperoxyd durch Extraktion oder Dest. von der begleitenden Schwefelsäure trennt. Die von Wasserstoffsuperoxyd befreite Lsg. kann man neuerdings zur Elektrolyse verwenden und so das Wasserstoffsuperoxyd in kontinuierlichem Kreisprozeß gewinnen. Dieses Verf. ist nur bei Anwendung vollständig reiner Lsgg. gut durchführbar, da bei Anwesenheit von Katalysatoren das Wasserstoffsuperoxyd sich mit der Caroschen S. unter Sauerstoffentw. umsetzt, so daß sowohl die Umwandlung der Überschwefelsäure in Wasserstoffsuperoxyd, wie auch die Trennung des letzteren von der Schwefelsäure mit großen Sauerstoffverlusten verbunden ist. Es hat sich gezeigt, daß das als Anodenmaterial verwandte Platin oder Platinmetall spurenweise in Lsg. geht und auf das Wasserstoffsuperoxyd katalysierend wirkt, u. daß man solche Lsgg. wieder in brauchbaren Zustand versetzen kann, indem man sie kurze Zeit mit außerordentlich geringer Stromstärke und Stromdichte elektrolysiert. Man muß dabei durch kräftiges Rühren dafür sorgen, daß der gesamte Elektrolyt an der Kathode vorbeigeführt wird, da infolge der außerordentlich geringen Platinkonzentration der elektrische Transport des Platins zur Kathode allein unzureichend wäre. Man kann die Fällung des Platins mit der Hauptelektrolyse verbinden, indem man in den Anodenraum eine Hilfskathode einsetzt, die von einem geringen Bruchteil des Hauptstromes durchflossen wird. In ähnlicher Weise läßt sich eine Verbesserung der Lsgg. dadurch erzielen, daß in sie solche unedle Metalle, z. B. Aluminium, eingetaucht werden, die keine katalytische Wrkg. auf Wasserstoffsuperoxyd ausüben, und auf denen sich das gel. Platin niederschlägt.

Kl. 121. Nr. 217539 voin 16/7. 1905. [3/1. 1910].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, Verfahren zur Darstellung und Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd. Das Verf. zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd aus Lsgg., die neben Wasserstoffsuperoxyd noch Schwefelsäure, Überschwefelsäure oder Carosche S. enthalten, ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese Lsgg. der Dest., zweckmäßig im Vakuum, unterwirft.

Kl. 121. Nr. 217551 vom 13/5. 1909. [4/1. 1909]. (Zus.-Pat. zu Nr. 215609 vom 25/2. 1909; C. 1909. II. 1708.)

E. Merck, Darmstadt, Verfahren zur Darstellung von Erdalkalisilieiden. Das Silieium wird durch Ferrosilieium ersetzt.

Kl. 12_p. Nr. 217477 vom 29/12. 1908. [3/1. 1910].

Ludwig Kalb, München, Verfahren zur Darstellung wasserlöslicher Verbindungen aus Dehydroindigo, dessen Homologen und Substitutionsprodukten. Die Patentschrift entspricht der Veröffentlichung Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3653—64 (C. 1909. II. 1654); sie enthält Beispiele für die Überführung von Dehydroindigo, Dehydroindigoacetat, o-Tolyldehydroindigoacetat und von Dibromdehydroindigoacetat in lösl. Bisulfitverbl.

Kl. 12p. Nr. 217556 vom 6/6. 1908. [4/1. 1910]. (Zus.-Pat. zu Nr. 213714 vom 29/3. 1908; C. 1909. II. 1096.)

Kalle & Co., Aktiengesellschaft, Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Leukokörpern schwefelhaltiger Farbstoffe. Es wurde gefunden, daß man zu den Leukoverbb. von sehr wertvollen braunen bis gelben Farbstoffen gelangt, wenn man die alkoxylierten Dioxyindole der allgemeinen Formel I. (worin "A" gleich "Alkyl", z. B. CH₂ oder C₂H₅ bedeutet) mit 3-Oxy-(1-)thionaphthenen, bezw. deren 2-Carbon-

säuren kondensiert. Die alkoxylierten Dioxindole lassen sich in analoger Weise wie Dioxindol darstellen; es ist jedoch nicht erforderlich, diese sehr schwer rein zu erhaltenden Dioxindole zu isolieren, vielmehr genügt eine wss. Lsg. dieser Körper, wie sie z. B. durch Reduktion der entsprechenden Isatine mit Zink und Salzsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 12. 1309) erhalten wird. Das durch Oxydation des Dimethoxyindigo (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2351) erhältliche 4-Methoxyisatin (II.) (blaurote, in W. und A. wl., bei 240—242° schm. Krystallnadeln)

I.
$$(\Lambda \cdot O) \cdot C_6 H_3 < \underbrace{CH(OH)}_{NH} > CO$$

II. $(\Lambda \cdot O) \cdot C_6 H_3 < \underbrace{CH(OH)}_{N} > CO$

wird mit Zink und Salzsäure zu dem entsprechenden Dioxindol reduziert; dessen Lsg. gibt mit 3-Oxy-(1-)thionaphthen nach Zusatz von Natriumcarbonat eine Leukoverb., die ein schwach bräunliches Pulver bildet, nicht ohne Zers. schm. u. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln wl. ist Die Lsg. in Alkali gibt eine gelbliche Küpe, welche an der Luft einen braunen Farbstoff ausscheidet u. zur Erzeugung braunroter Färbungen auf der Faser dient.

Kl. 12 q. Nr. 217559 vom 27/11. 1907. [4/1. 1910].

Georg R. Grasser und Karl Purkert, Graz, Verfahren zur Darstellung von in Wasser leicht löslichen Verbindungen aus den Blättern der Betula alba. Das Verfahren zur Darst, von in W. ll. Verbb, der Zus. C41H07O7Me3 (worin Me Alkalimetall bedeutet) aus den Blättern der Betula alba besteht darin, daß man Birkenblätter mit A. extrahiert, den alkoh. Auszug mit Alkalihydroxyd in der Wärme behandelt, in die alkoh. alkal. Lsg. trockene Kohlensäure bis zur völligen Sättigung einleitet, das Reaktionsgemisch mit W. versetzt, die in W. unl. Zersetzungsprodd. abfiltriert, aus der alsdann mäßig konzentrierten wss. Lsg., durch verd. Mineralsäure die beiden SS. C41H70O7 u. C30Hc8O3 (Resinotannol) abscheidet und diese SS. durch Überführung in die Tri-, bez. Dialkalisalze mit alkoh. Alkalihydroxyd voncinander trennt. Die im Ausgangsmaterial enthaltene S., C40H70O5, hat jedenfalls die Zus. (C33H65O2)·C6H3(OH)·CO2H und gibt bei der Einw. von Kohlensäure die S. (C₄₉H₆₅O₂)·C₆H₂(OH)(CO₂H)₂. Die Patentschrift enthält ausführliche Angaben über die Löslichkeit dieser Säure u. ihrer Salze und das Verhalten zu Schwermetallsalzen. Das in W. ll. Salz, C41H67K3O7, zeigt diuretische Wrkgg. u. kann als Diuretieum therapeutisch verwendet werden.

Kl. 18 a Nr. 217506 voin 22/4. 1908 [4/1. 1910].

Montague Moore, Melbourne, und Thomas James Heskett, Brunswick, Austr., Verfahren zur Gewinnung von schmiedbarem Eisen unmittelbar aus Eisenerzen. Die Erfindung betrifft eine Verbesserung an dem sog. Moore- und Heskettschen Verf. (Pat. 178183 und 188191) behufs Gewinnung von schmiedbarem Eisen unmittelbar aus Eisenerzen. Wenn man das Reduktionsgas gemäß dem Verf. des Patentes 188191 in den oberen Teil der Reduktionskammer zutreten läßt, so ist das Gas zu dem Zeitpunkt, wo es den Schmelzofen erreicht, bereits derart mit Oxydationsgasen vermischt, daß es den reduzierten Metallschwamm nicht in genügender Weise vor Wiederoxydation schützt. Um diese Wiederoxydation mit Sicherheit zu verhüten, wird gemäß vorliegender Erfindung der Zutritt des Reduktionsgases in der Weise geregelt, daß man dasselbe am unteren Ende der Reduktionskammer einleitet und so verteilt, daß ein Teil aufwärts durch die Reduktionskammer und die darüber liegende Heizkammer strömt, während der andere Teil zusammen mit dem reduzierten Metallschwamm in den Schmelzofen übertritt.

Kl. 23b. Nr. 217201 vom 21/11. 1906. [22/12. 1909]. (Zus.-Pat. zu Nr. 216699 vom 11/11. 1906; C. 1910. I. 132.)

Verein der Spiritusfabrikanten in Deutschland, Berlin, Verfahren zur Herstellung einer kältebeständigen Mischung von Spiritus mit Kohlenwasserstoffen für Explosionsmotoren. Die Abänderung des durch das Hauptpat. geschützten Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das Benzol ganz oder teilweise durch seine Homologen, insbesondere Toluol, Xylol oder durch Gemische solcher Homologen, wie sie z. B. im Lösebenzol oder in dem nach dem Patent 153585 (C. 1904. II. 800) erhältlichen Destillat von Teerölen (sogen. Ergin) vorliegen, ersetzt wird.

Kl. 26d. Nr. 217315 vom 15/9. 1908. [23/12. 1909]. (Zus.-Pat. zu Nr. 212209 vom 15/10. 1907; früheres Zus.-Pat. Nr. 215907; C. 1909. II. 1782.)

Karl Burkheiser, Aachen, Verfahren zur Darstellung von schwestigsaurem, bezw. sehweselsaurem Ammonium bei der Gasbereitung. Das Vers. ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gas und die zur Wiederauffrischung dienende Luft im Wechsel nach Verlassen des Kontaktraumes mit einer Waschslüssigkeit in Berührung gebracht werden, die die Umsetzung des an sie abgegebenen, noch ungebundenen Ammoniaks mit der ihr gleichfalls übertragenen noch freien S. vermittelt, ohne daß deren Träger (Gas und Luft) selbst miteinander in Berührung gelangen.

Kl. 29 b. Nr. 217159 vom 3/11. 1907. [20/12. 1909].

Friedrich Reichmann, Barmen, Verfahren zum Aufschließen der in Stroh, Gräsern, Baumbast u. dgl. enthaltenen Pflanzenfaser für Spinnerei- und Webereizwecke unter Benutzung von alkalischen Laugen und Fluorwasserstoff. Das Rohmaterial, z. B. gedroschenes Roggenstroh, wird zuerst mit einer etwa ½ Bé. starken Ätznatronlsg. gekocht, bis der Pflanzenleim gel. ist, und das Gut sich in seine Fasern zerteilen läßt, darauf nach Entfernung dieser Lauge zur Trennung der Fasern voneinander mit einer kalten Ätznatron- oder Ätzkalilauge von 15—20° Bé. oder höherer Konzentration übergossen und schließlich zwecks Auslaugung der darin enthaltenen Kieselsäure mit einer Fluorwasserstofflsg. von 1—2° Bé. behandelt, worauf das Gut gespült, neutralisiert und endlich getrocknet wird. Nach dem Trocknen kann es der Krempel- oder Kardmaschine zugeführt und auf Gespinste und Gewebe weiter verarbeitet werden.

Kl. 29 b. Nr. 217316 vom 16/10. 1908. [28/12. 1909].

Otto Glum & Co., Düren, Verfahren zur Herstellung in Lösungsmitteln leichtlöslicher und leichtlösliche Derivate liefernder Cellulose durch Erhitzen. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Cellulose vor ihrer Lsg. oder Überführung in ihre Derivate bei Tempp. über 100° in bei diesen Tempp. beständigen Fll., wie Glycerin oder Öl, behandelt wird. Die aut diese Weise erhältliche Cellulose erfordert zu ihrer vollständigen Lsg. nur ungefähr die Hälfte des sonst nötigen Lösungsmittels. Ebenso ist für die daraus nach üblichem Verf. hergestellten Derivate, z. B. Nitrocellulose, Cellulosexanthogenat u. dgl., nur etwa die Hälfte des sonst gebräuchlichen Lösungsmittels erforderlich, um Lsgg. gleicher Konsistenz zu erhalten.

Kl. 42 i. Nr. 217211 vom 10/12. 1908. [20/12. 1909]. (Zus.-Pat. zu Nr. 186021 vom 1/7. 1906; C. 1907. II. 1041.)

W. C. Heraeus, G. m. b. II., Hanau, Elektrisches Widerstandsthermometer aus Platindraht. Der Platindraht ist auf einem mit einer gewöhnlichen Glasschicht überzogenen Stift aus Metall oder einem feuerbeständigen Material aufgewickelt.

Kl. 421. Nr. 217 212 vom 13/8. 1908. [22/12. 1909].

(Für die zugrundeliegende Anmeldung ist die Priorität der britischen Anmeldung vom 5/12. 1907 anerkannt.)

William Sammons Hubbard, Leicester, Engl., Vorrichtung zur dauernden, selbsttätigen Analyse von Gasen, bei welcher zwischen zwei Meßgefäßen ein Absorptionsgefäß eingeschaltet ist. Es sind in einem Austauschbehälter ein Paar Mcßgefäße von fast derselben Größe vorgesehen, die abwechselnd mit dem Absorptionsgefäß in Verb. gebracht werden. Diese Meßgefäße sind so konstruiert, daß sie abwechselnd mit dem zu analysierenden Gas mit Hilfe des Steigens und Fallens von W. in dem geschlossenen Austauschbehälter gefüllt und entleert werden können. Durch die Anordnung des Austauschbehälters werden einzelne Flüssigkeitsventile, wie sie sonst bei derartigen App. verwendet werden, vermieden.

Kl. 421. Nr. 217402 vom 8/11. 1908. [24/12. 1909].

Tom Wiseman Lowden, London, Rotierende Quecksilberpumpe, bestehend aus einem ringförmigen, Quecksilber enthaltenden Hauptrohre und damit verbundenem, zu dem auszupumpenden Gefüß führenden Abzweigrohre. Die Erfindung bezieht sich auf eine rotierende Quecksilberpumpe, wie sie zur Erzeugung eines verhältnismäßig hohen Vakuums und insbesondere zum Auspumpen von elektrischen Lampen, elektrischen Vakuumrohren u. dgl. benutzt wird. Die Pumpe besteht in bekannter Weise aus einem ringförmigen, Quecksilber enthaltenden Hauptrohre u. damit verbundenem, zu dem auszupumpenden Gefüß führenden Abzweigrohre. Das Neue besteht darin, daß in dem rotierendem Hauptrohre eine oder mehrere Schleifen vorhanden sind, die durch Rohre einerseits mit dem auszupumpenden Gefüß u. durch Rohre andererseits mit der Außenluft oder einer gewöhnlichen Luftpumpe verbunden sind.

Kl. 57d. Nr. 217290 vom 19/12. 1908. [22/12. 1909].

Wilhelm Triepel, Berlin, Verfahren zur Herstellung von Silberbildern in chromathaltigen Schichten durch Berührung mit durch Belichtung entstandenen Silberbildern bei Gegenwart von Ferrieyaniden. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man ferrieyanwasserstoffsaure und chromsaure Salze von Cer oder der seltenen Erden oder des Eisens verwendet.

Kl. 65a. Nr. 217137 vom 26/2. 1908. [21/12. 1909].

Roman Nowacki, Oldenburg i. Gr., Verfahren zum Eindampfen von Flüssigkeiten. Bei dem für Trink- und Speisewassererzeuger auf Schiffen anwendbaren
Verf. wird der erzeugte Dampf als Heizmittel benutzt, und zwar wird der auf
beliebige Weise erzeugte Dampf vorher durch einen Überhitzer geleitet, der nach
Abstellung des anfangs benutzten Heizmittels ausschließlich die weitere Wärmezufuhr aufrecht erhält.

Kl. 67c. Nr. 217449 vom 20/11. 1908. [29/12. 1909].

Stahlsche Dolomit- und Kalkwerke, G. m. b. H., Rupprechtstegen b. Nürnberg, Verfahren zur Herstellung von Putz- und Poliersteinen aus den Oxyden des Calciums oder Calciumagnesiums. Die pulverigen Oxyde werden in Formen gepreßt und die Preßlinge zur Abhaltung der Feuchtigkeit in Paraffin oder ein anderes Tränkmittel gebracht.

Kl. 82 n. Nr. 217458 vom 7/3. 1908. [28/12. 1909].

Stefan von Grabski, Kruschwitz, Posen, Verfahren zur Abkühlung und Reinigung der im Kalkofen erzeugten Saturationsgase bei der Zuckerfabrikation. Die Gase werden nach Abscheidung der mechanischen Verunreinigungen durch die zu trocknenden Schnitzel geleitet und vor ihrer Verwendung zum Saturieren von dem aufgenommenen Wasserdampf wieder befreit.

Kl. 89c. Nr. 217303 vom 6/6. 1907. [24/12. 1909].

Carl Steffen, Wien, Verfahren zur Rohsaftgewinnung und Erzielung zuckerhaltiger Nährstoffrückstände mittels eines in einer Mehrkörperbatterie auszuführenden Auslauge- oder Diffusionsvorganges. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß statt W. in den letzten Körper der Auslaugebatterie eine einen Zuckergehalt von etwa 2% minimal aufweisende Lsg. von Melasse oder Ablaufsirup eingeführt wird, um als Auslaugeflüssigkeit vom Ende her bis zum ersten Körper hin zu dienen.

Kl. 89c. Nr. 217461 vom 19/12. 1907. [30/12. 1909].

Stefan Kugler, Rytwiany b. Staßow (Radom, Russ.-Polen), Vorrichtung zur Entfärbung von Zuckersäften, Abläufen und dergleichen durch elektrolytische Reduktion. Bei der Vorrichtung taucht der negative Pol der Elektrizitätsquelle in die der elektrolytischen Reduktion zu unterwerfende Fl. und der positive Pol in einen entsprechenden, von der zu entfärbenden Fl. mittels eines Diaphragmas getrennten alkal. Elektrolyten ein. Das Neue besteht darin, daß eine Reihe von Rahmen zur Verwendung gelangt, von denen jeder einzelne mit einem Ein- und einem Auslaßkanal für die der Reduktion zu unterwerfende Fl. sowie mit einem Ein- u. Auslaßkanal für den Elektrolyten versehen ist. Dabei sind zweckmäßig alle Einlaßkanäle an ein gemeinsames Sammelrohr angeschlossen, welches die Fl. sämtlichen Rahmen zuleitet, u. es führen zweckmäßig ebenfalls alle Auslaßkanäle in ein gemeinsames Sammelrohr, welches die Fl. in eine Abflußrinne leitet.

Kl. 89 k. Nr. 217335 vom 27/10. 1908. [28/12. 1909].

Carl Drumm, Kaiserslautern, Apparat zum Formen und Entwässern von Stärke oder von anderen breigen Massen mittels Preßluft. Die Vorrichtung besteht in der Hauptsache aus einem an beiden Enden offenen und durch Deckel verschließbaren Kessel, den Form- oder Preßwagen und dem diese tragenden Hilfswagen. Die Form- oder Preßwagen sind mit einem aus gelochtem Blech und darüberliegenden Tuch bestehenden durchlässigen Boden versehen und durch Längswände und herausnehmbare Querwände in Kammern eingeteilt. Unterhalb des Bodens sind Kanäle angeordnet, die das durch den Siebboden tretende W. sammeln und durch den Hauptkanal nach außen leiten. In den beiden Verschlußdeckeln des Kessels sind mittels Handrades vor- und zurückschraubbare Anschlußrohre angeordnet, welche die Verbindung des Sammelkanales der Wagen mit der äußeren Atmosphäre herstellen.

Kl. 89 k. Nr. 217336 yom 22/12. 1908. [29/12. 1909].

Emil Flick, Köln, Verfahren zur Herstellung löslicher Stärke mittels Persalze. Das Verf. zur Herst. von löslicher Stärke mittels Persalze (Persulfate, Perborate, Percarbonate o. dgl.) ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Persalze in einer Fl. zur Einw. auf fein verteilte Stärke bringt, der man vorher Aluminiumhexachlorid oder Eisenhexachlorid zugesetzt hat, wodurch die Sauerstoffabgabe der Persalze geregelt und gleichmäßig gemacht wird.