Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 11. 16. März.

Apparate.

H. Neubauer, *Tabelle zum sofortigen Ablesen des Vakuums in Prozenten am Quecksilbervakuummeter.* Das Prinzip der Tabelle beruht darauf, daß man die Länge der Hg-Säule im Vakuummeterrohr an einem in 100 Teile geteilten Maßstab abliest, der gleich dem Barometerstand in mm Hg zur Zeit der Beobachtung ist. In Fig. 27 ist ein System solcher Maßstäbe angefertigt für Luftdruckschwankungen von 700—740 mm. Zur Ablesung muß man die Tabelle derart hinter die Glasröhre des Vakuummeters einschieben, daß die 740 mm-Niveaulinie sich tatsächlich 740 mm über dem Hg-Spiegel des Hg-Behälters befindet, und daß die dem jeweiligen Barometerstand entsprechende Parallele zu *bc* hinter die Hg-Säule des Instrumentes zu liegen kommt. Die Ablesung erfolgt dann auf *bc*. Die Fixierung der Tabelle in bezug auf den Abstand von dem Quecksilberspiegel geschieht am besten durch eine 740 mm lange, vertikal verstellbare Messingstange. Das Festhalten der Tabelle erfolgt durch Reibung zwischen Glasröhre und Wandbrett. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **58**. 21—24. 15/1.) ALEFELD.

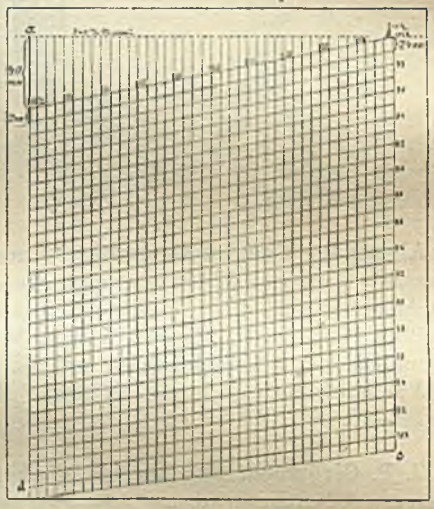


Fig. 27.

Walther Friese, *Ein neuer Rückflußkühler.* Die Einrichtung des neuen Kühlers ist aus der Abbildung (Fig. 28) ohne weiteres ersichtlich. Er wird von der Firma FRANZ HUGERSHOFF in Leipzig in 2 Größen hergestellt. (Pharm. Zentralhalle **51**. 64—65. 27/1. Dresden. Kg. Zentralst. f. öff. Gesundheitspflege.) HEIDUSCHKA.

E. Kob, *Neue Kühler. Doppelkühler als Destillations- und Rückflußkühler zu benutzen.* (Fig. 29.) Der Kühler kann auf zweierlei Art benutzt werden. 1. Wenn die Kugel mit Hahn oben ist, dient er als Rückflußkühler mit Innen- und Außenkühlung. 2. Wenn sie sich unten befindet, dient er zu Extraktionen von Pflanzen, Fetten etc., wobei man Proben entnehmen kann, ohne die Dest. zu unterbrechen. Kühler dessen Kühlröhre aus einem konkav-konvexen Hohlkörper besteht (Fig. 30). Die kondensierende Kraft dieses Kühlers ist etwa doppelt so groß wie die eines Kugelkühlers. (DRGM.) (Chem.-Ztg. **34**. 116. 5/2.) ALEFELD.

K. Kling, *Eine neue Bürettentropfvorrichtung.* Verlängert man das kurze Glasstabstück der gewöhnlichen Glasstabklemme (vergl. F. Mohr, Titriermethoden 7. Aufl. S. 8) in ein längeres Stäbchen und verwendet einen Schraubenquetschhahn spezieller Konstruktion (vgl. Fig. 31), so erreicht man einen Verschluß mit folgenden Vorzügen. 1. Äußerst präzises Regulieren. 2. Automatisches Eintropfenlassen, wie bei Glasbüretten. 3. Starrheit der Ausflußspitze. 4. Kein Zusammenkleben des Kautschuks. (DRGM.) (Chem.-Ztg. **34**. 100. 1/2. 1910.) Alefeld.

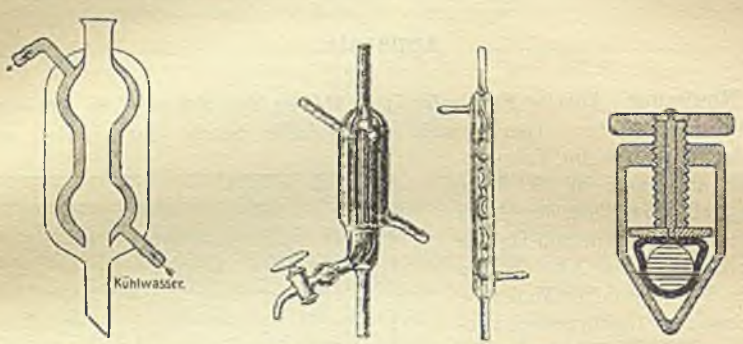


Fig. 28. Fig. 29. Fig. 30. Fig. 31.

Alexander Charles Cumming. *Gaswaschflaschen, die dem Durchstreichen des Gases sehr geringen Widerstand entgegensetzen.* Vf. gibt die Konstruktion dreier Waschflaschen an, die bei großer Wirksamkeit, aber geringem Gegendruck eine verhältnismäßig große Menge Fl. zum Waschen zu verwenden gestatten. Das Wesentliche der 3 Waschflaschen ist, daß durch den durchströmenden Gasstrom die Waschflüssigkeit in stetig kreisender Bewegung gehalten wird. (Chem. News **101**. 39—40. 28/1. [18/1.*].) Rühle.

G. P. Girdwood, *Apparat zum Eindunsten ätherischer Lösungen.* Ein winklig gebogenes Glasrohr wird am kürzeren Ende trichterförmig ausgebogen und mit diesem Ende unmittelbar über die abzudunstende äth. Lsg. gebracht, während am anderen, unterhalb des Flüssigkeitsspiegels endigenden Schenkel angesaugt wird. (The Analyst **35**. 16. Januar.) Rühle.

P. É. F. Perrédès, *Eine einfache Modifikation des Dunstanschen und Shortschen Extraktionsapparates.* Um das Aufsteigen der Droge während der Extraktion zu vermeiden, setzt Vf. zwischen dem Drogenpulver u. dem Stöpsel im Extraktionsgefäß eine Metallspirale ein, die unten eine siebartige Scheibe und oben einen Ring trägt. Die Scheibe verhindert das Pulver am Aufsteigen, und die Spirale findet ihren Widerstand am Stöpsel. (Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 106. 29/1.) Heiduschka.

Rudolf Maier, *Über einen Apparat zur Messung der Dampfspannungen verdünnter, wässeriger Lösungen.* Wasser und Lsg. befinden sich auf gleicher Temp. (0°), und zwar die Lsg. in einem kleinen Platinkölbchen innerhalb des Lösungsmittels. Mit Hilfe von Schliffen sind beide Fll. mit einem Differentialquecksilbermanometer verbunden. Die Stellung der Quecksilberoberflächen wird durch den elektrischen Kontakt mit Mikrometerschrauben angezeigt. Der Kontakt ist nur gut, wenn 1. das Quecksilber ganz rein ist, und 2. in der Nähe des Manometers ein Funken überspringt. Offenbar liegt eine Kohärerwrkg. vor. Mit diesem App.,

der sehr genaue Messungen gestattet, wurden die Dampfdrucke von verd. *Rohrzuckerlsgg.* (bis 1 normal) gemessen. Die Resultate stehen in gutem Einklang mit dem RAOULTschen Gesetz. (Ann. der Physik [4] **31**. 423—35. 28/1. 1910. [10/11. 1909.] Tübingen. Physik. Inst. d. Univ.) SACKUR.

M. Mohs, *Ein neues Drehspul-Zeigergalvanometer.* Man benötigt oft ein Galvanometer, das bei der Empfindlichkeit eines Spiegelgalvanometers keiner besonderen Aufstellung bedarf. Spitzenlagerung gewährleistet das nur bei schwachen Spiralfedern, die aber leicht Inkonstanz des Nullpunktes und dergleichen bewirken. — Der Vf. verbindet die stromdurchflossene Spule nicht oberhalb, sondern unterhalb ihres Schwerpunktes mit dem Metallbändchen u. kann das Bändchen so ohne Aufbau relativ lang machen. Damit das System nicht kippt, ist der Rahmen mit einem gekröpften, in eine Spitze endigenden Arm von ⊓-Form verbunden, dessen Spitze senkrecht über der Aufhängung in einem Lager spielt. Auch das untere Ende endet in eine von einem Ringlager umgebenen Spitze, die aber nicht trägt, sondern nur Pendelung verhütet. Die Spitzen verursachen also keine Reibungen. Die Instrumente brauchen nicht genau horizontal zu liegen. Ein größeres Modell von ca. 3 Ohm Klemmspannung schlägt pro 0,0000026 Amp. um 1° aus; ein kleineres Modell (280 Ohm) besitzt 0,00000032 Amp. Empfindlichkeit pro Grad. Bezugsquelle HARTMANN u. BRAUN (A.-G.) Frankfurt a/M. (Physikal. Ztschr. **11**. 55—56. 15/1. 1910. [27/11. 1909].) W. A. ROTH-Greifswald.

Siegfried Arndt, *Ein neuer Generator für Stoßerregung zur Erzeugung elektrischer Schwingungen verschiedenster Schwingungsdauer.* Der vom Vf. beschriebene *Generator* unterscheidet sich von den bisher bekannten vor allem dadurch, daß die Anode aus einer Fl. besteht; er ähnelt in vielen Punkten dem WEHNELTschen Unterbrecher. In betreff Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Berichte über die Verhandlungen der K. Sächs. Ges. d. Wissenschaften zu Leipzig **61**. 117—20. [25/10.* 1909.] Leipzig. Phys. Inst. d. Univ.) BUGGE.

P. Bräuer, *Über einen neuen Apparat zur Darstellung flüssiger Luft.* Zum Betriebe des besonders auch für Lehrzwecke geeigneten App. ist eine Stahlflasche mit Druckluft, welche etwa 5 cbm trockene, CO_2-freie Luft von gewöhnlicher Dichtigkeit auf 150 Atm. komprimiert enthält, erforderlich. Von der Stahlflasche, die mit einem Druckmesser versehen ist, führt ein Metallrohr zu zwei hintereinander angeordneten Kühlern aus dünnem Kupferrohr; der erste Kühler, der Vorkühler, befindet sich unmittelbar über dem eigentlichen Verflüssigungsapp. und wird von dem aus diesem entweichenden Anteil von unverflüssigter Luft umströmt. Von ihm gelangt die Luft in einen glockenförmigen Aufsatz des App., in dem sich ein langes Schlangenrohr, von einer Kältemischung aus Schnee oder Eis mit krystallisiertem $CaCl_2$ umgeben, befindet. Die Kupferspirale des zweiten Kühlers verzweigt sich in 2 je 5 m lange, sehr enge und dünnwandige Kupferröhren, die in vielen Windungen fast ohne Zwischenräume zu einem zylindrischen Körper geformt sind und am unteren Ende sich wieder vereinigen. Durch ein Regulierventil besonderer Konstruktion, das die auftretende Reibungswärme auf ein Minimum herabbringt, kann die Luft entweichen, doch strömt sie, wenn der App. arbeitet und zur Aufnahme der verflüssigten Luft unten durch ein DEWARsches Gefäß verschlossen ist, zum Vorkühler und erst dann durch ein Rohr ins Freie. Zur Beobachtung des Druckes bei der Kondensation dient ein an der Ausströmungsröhre befindliches offenes Wassermanometer; das Regulierventil wird so gestellt, daß dieses Manometer etwa 20 bis 40 mm Druck angibt; das DEWARsche Gefäß faßt ca. 300 ccm. — Die Verflüssigung

der Luft beginnt schon 4—5 Minuten, nachdem der App. in Tätigkeit gesetzt ist; nach 20 Minuten sind bereits 150 ccm fl. Luft vorhanden. Der App. ist konstruiert und zu beziehen von P. HEYLANDT, Hamburg, Breitenfelderstr. 30 und kostet je nach der Ausführung 78—110 Mk., mit Einrichtung zur Verflüssigung von Wasserstoff 155 Mk. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22**. 360—61. November 1909. Hannover.) BUSCH.

Cölestin Krupka, *Apparat zum Nachweise der Spannkraft von vergasten Flüssigkeiten in der Torricellischen Leere.* Derselbe besteht aus einer Glasröhre von 1 qcm Querschnitt und 90 cm Länge, die an dem einen Ende zu einem Trichter erweitert ist und unterhalb desselben einen Absperrhahn trägt, der aber nicht vollständig durchbohrt ist, sondern nur ein eingeschliffenes Grübchen besitzt. Nachdem man in üblicher Weise in der Glasröhre die TORRICELLIsche Leere hergestellt hat, gießt man eine kleine Menge der Fl., W., A., Ä., in den Trichter, dreht den Absperrhahn so weit, daß sich das Grübchen mit der Fl. anfüllt, und bringt diese dadurch, daß man den Hahn weiter um 180° dreht, in das Vakuum, wo sie bald vergast und infolge ihrer Spannkraft das Quecksilber herabdrückt. Durch wiederholtes Einführen von Fl. in das Vakuum kann man die Sättigungsgrenze erreichen und bequem die fundamentalen Verss. mit gesättigten Dämpfen demonstrieren. Der App. wird von WOYTAČEK, Wien, ausgeführt; kostet mit 4 graduierten Röhren und Eisenstativ K. 92.—. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22**. 366—67. November 1909. Wien.) BUSCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. H. Loring, *Die Atomgewichte als mathematische Funktionen.* (Vgl. Chem. News **100**. 37; C. **1909**. II. 1192.) Der Vf. stellt nach früher entwickelten Prinzipien ein System der Elemente auf. Der *Stickstoff*, der sich nicht in dies System einordnen läßt, wird aufgefaßt als ein zusammengesetzter Stoff, bestehend aus *Helium*, einem „Satelliten" (St, At.-Gew. 0,27) u. einem Element „*Nitron*" (Nt, At.-Gew. 9,75). Auch *Beryllium*, *Jod*, *Tellur* und einige seltene Erden enthalten wahrscheinlich hypothetische „Satelliten". (Chem. News **100**. 281—86. 10/12. [Nov.] 302. 17/12. [10/12.] 1909. London, W. C. 7. Doughty Street.) BUGGE.

K. E. Hupka, *Mechanik und Akustik.* Bericht über den Stand im Jahre 1909 (Gravitation, Mechanik fester, fl. und gasförmiger Körper mit Akustik). (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 49—58. 15/2.) BLOCH.

John Zeleny und **L. W. Mc Keehan**, *Die Endgeschwindigkeit des Falles kleiner Kugeln in Luft.* Bei der häufigen Anwendung der STOKESschen Formel in der physikalischen Chemie sei kurz auf die Arbeit hingewiesen. Die Vff. finden beim Fallenlassen von ganz feinen Kügelchen von Quecksilber, festem Wachs u. festem Paraffin streng die von der STOKESschen Gleichung geforderte Beziehung zwischen der Kugelgröße und der Endgeschwindigkeit des Falles. Für Sporen von Bärlapp, Pilzen und Farnen gilt die STOKESsche Regel aus unbekannten Gründen nicht, wobei zu bemerken ist, daß jene Sporen nicht so genau Kugelgestalt besitzen als die Teilchen Wachs etc. (Physikal. Ztschr. **11**. 78—93. 1/2. 1910. [2/12. 1909.] Minnesota. U. S. A. Phys. Lab. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

R. Ciusa und **M. Padoa**, *Grenzfälle zwischen Polymorphismus und Isomerie.* Vff. weisen darauf hin, wie es inzwischen nach Abfassung ihrer Arbeit auch

A. Fock (S. 222) getan hat, daß unsere bisherigen Methoden und Mittel manchmal versagen, um zwischen Polymorphie und Isomerie zu unterscheiden. Noch komplizierter wird die Sache durch die neuerdings viel beobachteten Erscheinungen der Phototropie, indem bereits durch das Licht Modifikationen gewisser Substanzen bedingt werden. Näher untersucht wurden die in der Literatur bereits beschriebenen *Methylphenylhydrazone* der *drei Nitrobenzaldehyde*. Das *m-Nitrobenzaldehydderivat*, $C_6H_5N(CH_3)N : CHC_6H_4NO_2$, aus w. alkoh. äquimolekularen Lsgg. von Methylphenylhydrazin und m-Nitrobenzaldehyd bereitet, bildet rote Nadeln, F. 120 bis 125°, die, aus sd. A. umkrystallisiert, in eine gelbe Form gleicher Zus. und gleicher Eigenschaften (Mol.-Gew. gef. kryoskop. für die gelbe Form 256—261, ber. 255) übergehen, die in Bzl.-Lsg. beim Verdunsten die rote Form zurückbildet; diese entsteht auch beim Erstarren der geschmolzenen gelben Modifikation, ferner aus ihren stark abgekühlten Lsgg. (schon bei Zusatz von k. W. zu w. alkoh. Lsgg.), am besten aber bei Zusatz von Ä. zur gesättigten Chlf.-Lsg. der gelben Form. Letztere entsteht aus der roten bei längerem Kochen mit A. oder Essigester, beim Stehenlassen in W. oder A. oder bei Zusatz eines Kryställchens der gelben Form zur alkoh. Lsg. Behufs Umwandlung ist eine innige Berührung der roten Krystalle mit den gelben Keimen erforderlich. Beide Formen geben mit Pikrylchlorid eine einzige Verb., die auch in konz. alkoh. Lsg. stark dissoziiert ist und dann immer die rote Form ergibt. Das analog bereitete *p-Nitrobenzaldehydprod.*, $C_6H_5N(CH_3)N : CHC_6H_4NO_2$, scheidet sich zuerst rot, dann gelb ab; F. beider Formen 130°. Beim raschen Verdampfen der Bzl.-Lsg. der gelben Form entsteht die rote, die sich jedoch rasch in die gelbe umwandelt. Durch Schmelzen und rasches Abkühlen erhält man rote Krystalle, die sich sehr langsam bei inniger Berührung in die gelben verwandeln. Der Farbenübergang ist bei der p-Nitroverb. weniger deutlich als bei der m-Verb., während das *o-Nitrobenzaldehydprod.*, $C_6H_5N(CH_3)N : CHC_6H_4NO_2$, überhaupt nur in der roten Form, F. 90°, erhalten werden konnte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18.** II. 621—26. 19/12. 1909. Bologna. Allgem. Chem. Univ.-Inst.)

Roth-Cöthen.

F. E. C. Scheffer, *Heterogene Gleichgewichte bei dissoziierenden Verbindungen. Erster Teil.* Vf. gibt (im Anschluß an Smits, Ztschr. f. physik. Ch. **67.** 454; C. **1909.** II. 1404) eine theoretische Besprechung der verschiedenen Möglichkeiten der Durchschneidung der kritischen Linie mit der Dreiphasenlinie einer im binären System auftretenden Verb. für den Fall, daß der Dampfdruck der Verb. zwischen denen der beiden Komponenten liegt. Von den sechs möglichen Fällen ist der Fall, daß die beiden kritischen Endpunkte zwischen minimalem F. und maximalem Sublimationspunkt der Verb. liegen, am wenigsten wahrscheinlich, da im normalen Fall der Druck und die Temp. des minimalen F. und des maximalen Sublimationspunktes sehr wenig voneinander verschieden sind. Am merkwürdigsten erscheint der Fall, daß die kritische Linie unterhalb des F. u. des maximalen Sublimationspunktes zu liegen kommen. Der F. und der Sublimationspunkt der Verb. können dann nicht erreicht werden; die feste Verb. ist bei niedriger Temp. im Gleichgewicht mit einer fl. Phase von geringer D., bei höherer Temp. mit einer Phase von größerer D., während diese Phasen kontinuierlich ineinander übergehen. Größere Wahrscheinlichkeit besitzen nur die beiden Fälle, bei denen die beiden kritischen Endpunkte beide bei Konzentrationen zwischen denen der Verb. und der ersten, bezw. der zweiten Komponente liegen; sie werden auftreten, wenn die Verb. sich nur wenig in der ersten, resp. in der zweiten Komponente löst, und können auch kombiniert vorkommen. Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß wegen der Kompliziertheit der Diagramme auf das Original verwiesen werden.

Im Anschluß an diese theoretischen Betrachtungen hat Vf. eine Reihe Systeme nach dem Auftreten kritischer Endpunkte untersucht. Im *System Phosphorwasser-*

stoff-Salzsäure können keine kritischen Punkte auftreten. — *System Methylamin-Salzsäure.* Ein Gemisch von 6,1 Mol.-% CH_3NH_2 u. 93,9 Mol.-% HCl zeigt zwischen —30° u. +50° zwei fl. Schichten und scheidet bei —60° Krystalle ab. Es tritt also an der HCl-Seite der Raumfigur Entmischung auf, u. das Auftreten kritischer Endpunkte ist unwahrscheinlich. Bei den Mischungen von Salzsäure mit anderen Aminen (Di- und Trimethylamin, Mono-, Di- und Triäthylamin) ist das Auftreten der kritischen Endpunkte, wenn man die kritischen Temperaturen und Drucke der Komponenten mit den FF. der Salze vergleicht, noch weniger wahrscheinlich. — *Ammoniak-Schwefeldioxyd.* An der SO_2-Seite tritt ein kritischer Endpunkt auf, an der NH_3-Seite dagegen Entmischung in zwei violette Schichten. Die Rkk. sind wahrscheinlich nicht reversibel, denn beim Erwärmen treten Farbumschläge auf, die beim Abkühlen ausbleiben. Durch das Auftreten mehrerer Verbb. wird das System noch weiter kompliziert. — *System Ammoniak-Salzsäure.* An der HCl-Seite tritt ein kritischer Endpunkt auf. Auf der NH_3-Seite ist die Löslichkeit so groß, daß kritische u. Dreiphasenlinie einander nicht begegnen. Maximaler Sublimationspunkt von *Salmiak* etwa 520°; minimaler F. etwas höher als 560°. Qualitativ zeigt das System dieselbe Lage wie das System NH_3-H_2S. NH_4Cl reagiert in der Nähe des F. mit Hg. — *Schwefelwasserstoff-Ammoniak.* Ein Gemisch von NH_3 mit großem H_2S-Überschuß zeigte bei 103° eine kritische Erscheinung neben festem Schwefelammonium. — *Kohlensäure-Ammoniak.* An der CO_2-Seite befindet sich ein kritischer Endpunkt. An der NH_3-Seite tritt bei etwa 120° eine Entmischung auf. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 214—34. 25/1. 1910. [24/9. 1909.] Amsterdam. Anorg.-chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

G. H. Leopold, *Das Dreiphasengleichgewicht mit einem Druckminimum einer dissoziabeln Verbindung zweier Komponenten. Dritte Mitteilung.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 428; **66**. 359; C. **1909**. I. 707. 1843.) Vf. untersuchte das Dreiphasengleichgewicht u. im Zusammenhang damit auch die Zweiphasengleichgewichte fest-gasförmig und fl.-gasförmig in dem *System Chlorwasserstoff-Anilin.* Die zum Teil von **Tiebackx** ausgeführte Best. der Schmelzpunktskurve zeigt, daß die Dissoziation des geschmolzenen *salzsauren Anilins* (F. des KAHLBAUMschen Präparates 199°, des sublimierten 199,2—199,3° bei 19,4 cem Druck) relativ gering, jedoch größer als die des Chloräthylalkoholates ist. Eine weitere Verb. tritt nicht auf. Bei Gemischen mit sehr kleinem Anilingehalt (außerhalb der Tempp. und Konzentrationen, bei welchen sich die feste Verbindung ausscheidet) tritt ein kleines Entmischungsgebiet auf; unterer kritischer Punkt desselben bei 10,5° und 5,3 Mol.-% Anilin; die Mischbarkeit nimmt bei Erhöhung der Temp. ab. Die obere HCl-reichere (Gehalt an Anilin etwas mehr als 0,19 Mol.-%) Schicht u. der zugehörige Dampf zeigen bei 51,1° einen kritischen Punkt; die kritische Temp. des reinen HCl (51,25—52,3°) wird also schon durch wenig Anilin erniedrigt. Für den Schmelzpunktsdruck liegt der maximale Kp. bei ca. 50,8 Mol.-% Anilin und ca. 7° (durch graphische Konstruktion gefunden), für Atmosphärendruck bei ca. 51 Mol.-% (experimentell). Wegen der außerordentlichen Flüchtigkeit des HCl konnten die Kpp. der HCl-reicheren Mischungen, insbesondere des fl. reinen salzsauren Anilins, nicht ermittelt werden. Im maximalen Sublimationspunkt (198° bei 16,2 cm), welcher nicht mit dem F. zusammenfällt, berührt (in Übereinstimmung mit der Theorie) die Sublimationskurve die Dreiphasenkurve; im F. ist der Verlauf der Kurve nahe vertikal. Der Anilinzweig (mit Überschuß an Anilin) der Dreiphasenkurve zeigt ein Maximum bei 175° und 29,2 cm und ein noch deutlich nachweisbares Minimum bei 197,5° und 16,0 cm und schließt sich darauf beim maximalen Sublimationspunkt an den mit reinem salzsauren Anilin erhaltenen Teil der Dreiphasenkurve) an. Ein zweites Maximum (wegen seines hohen Druckes nicht näher bestimmt

zeigt die Dreiphasenkurve im HCl-Zweig. (Ztschr. f. physik. Ch. **71.** 59—89. 18/1. 1910. [12/7. 1909.] Wageningen und Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Rudolph Plank, *Analytische Berechnung der Konzentration der dampfförmigen Phase binärer Flüssigkeitsgemische.* Eine Best. der Zus. der Dampfphase ist meist sehr schwer. Darum leitet der Vf. mit Hilfe von PLANCKschen Gleichungen eine allgemein geltende Beziehung zwischen der Zus. der Dampfphase und dem thermischen Verhalten beider Komponenten, sowie dem Verhalten der beiden Komponenten zueinander ab. Der Vf. gelangt zu einer Verallgemeinerung der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung. Die zur Benutzung der Gleichung nötigen Daten sind in manchen Fällen (z. B. für das System *Ammoniak-Wasser*) bekannt. (Physikal. Ztschr. **11.** 49—50. 15/1. 1910. [18/12. 1909.] Danzig-Langfuhr. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Schtschukarew, *Über die Eigenschaften der Lösungen bei ihrer kritischen Lösungstemperatur.* (Vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **23.** 308). Die kritische Lösungstemp. zweier Fll. stellt eine ausgezeichnete Temp. dar; viele Eigenschaften der Lsgg. zeigen dort einfache Gesetzmäßigkeiten. Sind diese Eigenschaften von den Massen der Komponenten abhängig, dann gilt für sie das additive Gesetz; — sind sie aber von dem Massenverhältnis der Komponenten unabhängig, so sind ihre Zahlenwerte in einem weiten Konzentrationsintervall konstant. Zu den additiven Eigenschaften zählt Vf. die innere Energie und das spezifische Volumen der Lsgg. Bereits früher (Ztschr. f. physik. Ch. **23.** 308) hatte er gezeigt, daß die innere Energie der Wasser-Phenollsgg. bei deren kritischer Temp. sich additiv aus den inneren Energien der Komponenten zusammensetzt. In vorliegender Mitteilung bringt er eine Bestätigung dieser Regel für weitere drei Flüssigkeitspaare, u. zwar für die *Gemische von Acetylaceton mit W., Propionitril mit W. und Resorcin mit Bzl.* — Ebenso ließen sich die *spezifischen Volumina der Acetylaceton-Wassergemische* in der Nähe ihrer kritischen Tempp. als Summen zweier Größen: $v = v_w + v_{acet}$ darstellen.

Was die zweite Gruppe von Eigenschaften anbetrifft, so hatte Vf. das Verhalten der Capillaritätskonstanten, der Dampfspannungen und der kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Lsgg. in der Nähe ihrer kritischen Lösungstempp. untersucht. Die *Capillaritätskonstanten* ($\alpha = r \cdot s \cdot H$) der *Phenol-Wasser-* u. *Acetylaceton-Wassergemische* erwiesen sich bei der kritischen Lösungstemp. vollkommen unabhängig von der Konzentration der Lsgg. Dasselbe Verhalten wurde für die Dampfspannungen der Lsgg. bei ihrer kritischen Temp. konstatiert. Und zwar zeigten die Gemische von *Phenol mit W., Acetylaceton mit W.* und *Hexan mit Methylalkohol* bei der kritischen Lösungstemp. ein abgeflachtes Maximum der Dampfdruckkurve, das für das weite Konzentrationsintervall von 20—80 % in eine der Abszissenachse parallele Gerade überging. In diesem Konzentrationsgebiet ist also die Dampfspannung der Lsgg. konstant u. dazu bedeutend größer als die Dampfspannung der flüchtigeren Komponente. Auch die Dampfspannungen der *Nicotin-Wassergemische* waren bei der kritischen Lösungstemp. in dem Konzentrationintervall von 17—82 % Nicotin konstant, aber kleiner von der Dampfspannung des reinen W. — Die kubischen Ausdehnungskoeffizienten der Acetylaceton-Wassergemische wiesen in der Nähe ihrer kritischen Lösungstemp. fast dieselben Werte auf.

Weiterhin hatte Vf. noch den *Einfluß dritter Stoffe auf die kritische Lösungstemp. der Propionitril-Wassergemische* studiert. Die von ihm bestimmten molekularen Erhöhungen der kritischen Lösungstemp. betrugen für: NaCl 30°, KBr 29,2°, NH_4Cl 29,7°, KNO_3 16,6°, $NaNO_3$ 15,3°, $B(OH)_3$ 0°, K-Oxalat 121°, Mannit 13,8°, Rohrzucker 28,9°, Oxalsäure 0°, Salicylsäure 0° und Citronensäure 0°, — wiesen also

keine Regelmäßigkeiten auf. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 90—108. 18/1. Moskau. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

O. Lehmann, *Die Selbstreinigung flüssiger Krystalle.* Fl. Krystalle nehmen ebenso schlecht fremde Stoffe in feinster, molekularer Verteilung auf wie feste. Fremde Stoffe finden in wachsende Krystalle nur dann Aufnahme, wenn die Lsg. sowohl als Lsg. der einen wie der anderen Substanz in bezug auf den wachsenden Krystall übersättigt ist. In schlammigen Massen und Gallerten können Krystalle wachsen, ohne fremde Teile aufzunehmen; diese werden vielmehr von dem wachsenden Krystall zurückgeschoben. Die zum Heben des wachsenden Krystalls nötige Arbeit wird von der „Krystallisationskraft" geleistet. Ein geeignetes Versuchsobjekt ist p-Azoxyanisol in h. Monobromnaphthalin gel. mit Zusatz von Tusche, wo beim Abkühlen die Krystalltröpfchen vollständig hell auf schwarzem Grund erscheinen. Nie beobachtet der Vf. eine Aufnahme von Fremdkörpern. Die fl. Krystalle können also wie die festen durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Es gibt keine flüssig-krystallinischen-kolloidalen Lsgg. Auch flüssig-krystallinische-krystalloide Lsgg. sind im allgemeinen nicht möglich, nur Mischkrystalle. Die Selbstreinigung der aus Lsgg. sich ausscheidenden fl. Krystalle wird zum Teil darauf beruhen, daß isotrope Fll. die fremden feinen Partikelchen leichter benetzen als die fl. Krystalle. In einer reinen krystallinischen Fl. findet leicht eine Ausflockung der Fremdkörperchen statt. Diese Eigenschaft kann zur Erkennung dienen, ob eine zu untersuchende Fl. krystallinisch oder amorph ist. Eine amorphe Fl. besitzt keine Selbstreinigung, weil es amorph-kolloidale Lsgg. gibt. (Physikal. Ztschr. **11**. 44—49. 15/1. 1910. [29/12. 1909.] Karlsruhe. Technische Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

O. Sackur, *Der osmotische Druck konzentrierter Lösungen von Nichtelektrolyten.* Der wesentliche Inhalt der Abhandlung ist bereits früher mitgeteilt worden (**86**. Jahresber. d. Schles. Gesellschaft f. Vaterl. Kultur, Sitzung vom 24/6. 1908; C. **1908**. II. 472). Auch die Dampfdruckmessungen von ZAWIDZKIS (Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 129; C. **1900**. II. 1005) fügen sich der abgeleiteten Zustandsgleichung gut ein, und zwar alle drei Typen von Flüssigkeitspaaren bis zu osmotischen Drucken von 200 Atm. Bei konz. Lsgg. treten Abweichen auf, da der Gültigkeitsbereich der Zustandsgleichung beschränkt ist. Die von DOLEZALEK (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 727; C. **1909**. I. 57) gegebene Zustandsgleichung besitzt anscheinend den Vorzug größerer Einfachheit, doch ist diese nur algebraischer Natur. Eine kinetische Erklärung der DOLEZALEKschen Gleichung ist vorläufig unmöglich; es muß das Ziel der Forschung sein, die Eigenschaften der Lsg. als Funktion des von der Lsg. eingenommenen Volumens darzustellen. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 477—95. [April 1909.] Breslau.) SACKUR.

M. Le Blanc und **Wilfred Schmandt**, *Über Krystallisation und Auflösung in wässeriger Lösung.* (Kurze Mitteilung.) Die Vff. haben die Versuche von ANDREJEW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 397; C. **1908**. II. 633) erweitert und auf höhere Tempp. ausgedehnt. Gut ausgebildete Krystalle von *Natriumchlorat*, *Kaliumdichromat* u. *Kaliumsulfat* wurden einer nicht gesättigten wie einer übersättigten gut gerührten Lsg. ausgesetzt u. die Geschwindigkeit der Auflösung und der Krystallisation durch Wägung des Krystalles bestimmt. Bei hohen Tempp. folgen Auflösung u. Krystallisation den gleichen Gesetzen einer monomolekularen Rk., bei tieferen Tempp. wurde in Übereinstimmung mit MARC (S. 80) eine Abweichung im Verlauf dieser beiden Erscheinungen festgestellt. Nimmt man an, daß die Krystallisationsgeschwindigkeit von der Temp. stark abhängig ist, so wird es erklärlich, daß nur bei hohen Tempp. der Krystallisationsvorgang durch die

Geschwindigkeit einer Diffusion bedingt wird. Die eigentliche Auflösung dagegen dürfte in fast allen Fällen rasch gegen die Diffusion verlaufen. Ob die Langsamkeit der Krystallisation bei niederen Temp. durch Adsorptionsvorgänge (MARC) oder durch die notwendige Orientierung der Molekeln bedingt wird, muß dahin gestellt bleiben. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 114—15. 1/2. [11/1.] Physik. Chem. Inst. Univ. Leipzig.) SACKUR.

The Svedberg, *Diffusionsgeschwindigkeit und Teilchengröße disperser Systeme.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **3**. Nr. 22. 1—8. — C. **1909**. II. 954.) GROSCHUFF.

W. W. Strong, *Eine neue Erscheinung am Elektroskop und ihre Anwendung auf die Gewitterelektrizität.* Die Ionisation in geschlossenen Gefäßen hat eine tägliche Periode, was sich am besten durch die Annahme erklärt, daß ein Teil der durchdringungskräftigen Strahlung auf der Ggw. radioaktiver Prodd. in der Luft und deren Änderung mit der Witterung beruht. Manche der benutzten WILSONschen Elektroskope zeigen ein besonders starkes Mittagsmaximum der Abfallgeschwindigkeit, das bei Temperaturänderungen warm ⟶ kalt besonders auffällig ist. Wenn die Luftionisation durch einen solchen Wechsel wirklich stark erhöht wird, würden manche Schwierigkeiten der Gewittertheorie fortfallen. (Physikal. Ztschr. **11**. 13—14. 1/1. 1910. [Okt. 1909.] JOHNS HOPKINS-Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Dieckmann, *Über eine einfache Anordnung zur Messung hoher elektrostatischer Spannungen und zum Vergleich von Kapazitäten.* Um Potentialmessungen in den höheren Schichten der Atmosphäre relativ genau und schnell anstellen zu können, auch auf See, benutzt der Vf. das gewöhnliche Saitenelektrometer nach LUTZ-EDELMANN mit einem Meßbereich bis 300 Volt und führt dem Instrument durch Spannungsteilung mittels zweier Kondensatoren von bekannter Größe von der zu messenden höheren Spannung nur einen dem Instrument unschädlichen Bruchteil zu. Zur Kontrolle der Kapazitätsgrößen bestimmt der Vf. die Spannung mit einer KIRCHHOFFschen Wage. (Physikal. Ztschr. **11**. 14—16. 1/1. 1910. [20/11. 1909.] München. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Erich Müller und **Max Buchner**, *Über die Erzeugung eines auf der Kathode fest aufliegenden Kalkdiaphragmas mit Hilfe von Schutzkolloiden.* Will man die bei der Elektrolyse auftretenden Elektrodenprodd. vor der Einw. des entgegengesetzten Elektrodenvorganges schützen, so ist meist die Anwendung eines Diaphragmas notwendig. Zur Verhütung einer Reduktion von Oxydationsprodd. hat sich unter Umständen die Erzeugung einer auf der Kathode haftenden Nd. als vorteilhaft erwiesen, wie er z. B. durch Zusatz von Kalk oder Chromat bei der elektrolytischen Hypochloritdarst. entsteht (vgl. E. MÜLLER, Ztschr. f. Elektrochem. **8**. 909; C. **1903**. I. 216). Neuere Verss. zeigen, daß die schützende Wrkg. eines Zusatzes von Calciumchlorid und -hydroxyd allein nicht groß ist. Setzt man der Lsg. jedoch geringe Mengen eines Schutzkolloids, wie Gelatine, Stärke etc. zu, so wird die kathodische Reduktion des gebildeten Hypochlorits fast vollständig verhütet, weil der auf der Kathode entstehende Nd. große Festigkeit erhält. Die Ggw. der Schutkolloide allein ohne Kalkzusatz übt keine Wrkg. aus. In saurer Lsg., wie sie zur Darst. von Chlorat benutzt wird, erwiesen sich die kathodischen Ndd. nicht als beständig. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 93—96. 1/2. 1910. [2/11. 1909.] Stuttgart u. Mannheim.) SACKUR.

Adolf Heydweiller, *Dichte und Konstitution wässeriger Salzlösungen.* (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 128—33. — C. **1910**. I. 497.) SACKUR.

P. Gruner, *Einige Bemerkungen über die Theorie der Elektronen in Metallen.* (Vgl. Arch. sc. phys. et nat. Genève **26**. 16; C. **1908**. II. 1004.) Der Vf. bespricht die von RIECKE, DRUDE, LORENTZ u. a. entwickelten Theorien der *Elektronen* in *Metallen* und macht auf einige ihnen anhaftende Mängel aufmerksam. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] **28**. 587—610. 15/12. [14/10.] 1909. Bern.) BUGGE.

Georges Moreau, *Untersuchungen über die Masse und die Ladung des negativen Ions einer Flamme und über seine Diffusion durch feste Körper.* Zusammenfassung zweier früherer Arbeiten, vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1255; **149**. 118; C. **1909**. II. 100. 1193. (Ann. Chim. et Phys. [8] **18**. 433—65. Dez. 1909.) BUGGE.

Oscar C. Schaefer und **Herman Schlundt**, *Die Dielektrizitätskonstanten der Halogenwasserstoffe.* (Vgl. SCHLUNDT, Journ. of Physical Chem. **8**. 122; C. **1904**. I. 1390.) Die Vff. bestimmten mittels des DRUDEschen App. (verbesserte Form nach SCHMIDT) die *Dielektrizitätskonstanten* von Halogenwasserstoffen und HCN in fl. und festem Zustand. Folgende Tabelle gibt die Resultate wieder:

Substanz	DE.	Temperatur	Temp.-Koeffizient
HJ flüssig	2,90	21,7	—
HJ flüssig	2,88	—50	0
HJ fest	3,95	—70	—
HBr flüssig	3,82	24,7	—0,6%
HBr flüssig	6,29	—80	—
HCl flüssig	4,60	27,7	—0,8%
HCl flüssig	8,85	—90	—
HCN fest	2,4	—25	—0,6%
HCN fest	3,05	—70	—

Die Werte für die DEE. der fl. Halogenwasserstoffe beziehen sich auf Substanzen unter ihrem eigenen Dampfdruck bei der gegebenen Temp. Ein Vergleich der bei Zimmertemp. erhaltenen Werte zeigt, daß die DEE. mit abnehmendem Mol.-Gew. steigen. Während beim HJ die dielektrische Kapazität beim Übergang der Substanz in den festen Zustand zunimmt, verhält sich HCN umgekehrt. — Im Vergleich mit Lösungsmitteln von beträchtlichem Ionisierungsvermögen, wie W., Ameisensäure etc., erscheinen die DEE. der Halogenwasserstoffe klein. Ihre starke Ionisationswrkg. ist daher anomal. (Journ. of. Physical Chem. **13**. 669—72. Dez. 1909. Univ. of Missouri. Chem. Lab.) BUGGE.

Edmund O. von Lippmann, *Zur Geschichte des Namens „Gas“.* VAN HELMONT hat zwar zuerst den Namen „Gas“ erteilt (vgl. STRUNZ, S. 317) und nimmt das neue Wort Gas für sich in Anspruch, aber schon PARACELSUS redet im „Paramirum“ von „Chaoskälte“ u. auch an anderen Stellen in einem Sinne, der die Gleichsetzung seines „Chaos“ mit „Gas“ rechtfertigt. „Das Element aër . . . ist nichts als ein treffliches Chaos . . .; und . . . als das Element Lufft, oder Chaos genannt . . .“. Der Ausdruck Chaos rührt jedenfalls von PARACELSUS her. Vermutlich hat VAN HELMONT ohne bestimmte Erinnerung aus PARACELSUS geschöpft, und sein „Gas“ ist auf das Wort „Chaos“ zurückzuführen. (Chem.-Ztg. **34**. 1. 4/1.) BLOCH.

Max Speter, *Zur Etymologie und Geschichte des Namens „Gas“.* JOHANN BAPTIST VAN HELMONT unterschied als erster von der gewöhnlichen Luft und Dämpfen abweichend sich verhaltende luftartige Stoffe, die er willkürlich „Gase“

benannte. Er gibt nicht an, welche Gesichtspunkte ihn bei dieser Wortbildung geleitet hatten. Aus dem Vergleich zwischen dem „Dunste“ und dem „Chaos“ der Alten ist ein Hinweis auf die etymologische Ableitung aus dem Wort Chaos keineswegs herauszulesen (vgl. STRUNZ, S. 317; v. LIPPMANN, vorst. Ref.; der Ausdruck Chaos bezeichnete schon im Altertum den Urstoff aller Dinge). Der Vf. bespricht dann die Bemühungen anderer Forscher, die Etymologie des Ausdrucks „Gas“ festzustellen, sowie das Schicksal der HELMONTschen Wortschöpfung, welche trotz mannigfacher und großer Wandlungen des Begriffs bis auf den heutigen Tag erhalten geblieben ist. — Anschließend berichtet der Vf. kurz über Entstehung und Schicksal der GMELINschen Wortneuschaffungen „Afer“ u. „*Ester*“. (Chem.-Ztg. **34**. 193—94. 24/2. Berlin.) BLOCH.

M. Moulin, *Der schwarze Körper und seine Strahlung.* (Vortrag, gehalten vor der französischen Gesellschaft für physikalische Chemie am 10. November 1909.) Zusammenfassender Bericht. (Le Radium **6**. 332—42. November [13/11.] 1909.) BUGGE.

Hans Mayer, *Über eine elektrische Methode zur Messung der durch Belichtung in Chromatgelatineschichten verursachten Veränderungen.* (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **8**. 1—17 u. 33—45; Kolloidchem. Beihefte **1**. 58—90. — C. **1909**. I. 1456.) GROSCHUFF.

G. A. Perley, *Versuche über Solarisation.* (Vgl. BANCROFT, Journ. of Physical Chem. **13**. 456; C. **1909**. II. 1194.) Nach BANCROFT entspricht die Wrkg. des Lichtes auf das *Silberhalogenid* der eines direkten Stromes oder eines schwach reduzierenden Mittels, indem bei der Exposition das Halogensilber verschiedene Zwischenstadien durchläuft. Der Entwickler, der als starkes Reduktionsmittel wirkt, läßt das Silberhalogenid nicht durch alle Reduktionsstufen gehen und reduziert gewisse Ag-Halogenverbb. schneller als andere, die weniger Halogen enthalten. Der Vf. beschreibt eine große Anzahl von Verss. (genaueres Eingehen im Rahmen eines Referates nicht möglich), aus denen die Berechtigung der oben angedeuteten Anschauungen hervorgeht. Es werden die Eigenschaften des latenten umgekehrten Bildes näher studiert. Die Oxybromidtheorie ist nicht angebracht; man muß vielmehr annehmen, daß das latente Bild wenigstens zu Beginn nur aus Silber und Brom besteht. — Die Methoden zur Erzeugung positiver Bilder aus kurzen Expositionen werden in praktischer und theoretischer Hinsicht untersucht, insbesondere auf die Wrkg. des *Thiocarbamid*entwicklers wird näher eingegangen. Vgl. auch BANCROFT, S. 139. (Journ. of Physical Chem. **13**. 630—58. November 1909. CORNELL Univ.) BUGGE.

Herm. Thiele, *Einige Reaktionen im ultravioletten Licht.* (Vgl. THIELE, WOLF, Arch. f. Hyg. **60**. 29; C. **1907**. I. 492.) Der Vf. benutzte eine Hochspannungsquecksilberlampe von HERAEUS. Das Reaktionsgefäß war ein Meßkolben aus Quarzglas; es wurde, um die Wärmestrahlung der Lampe zu verringern, mit W. gekühlt. Der Gang der untersuchten Gasrkk. wurde durch Messung der Volumenänderung verfolgt. Die Vereinigung des *Knallgases* im ultravioletten Licht wird durch Trockenheit der Gase nicht verhindert, sondern eher beschleunigt. Auch *Kohlenoxyd* und *Sauerstoff* vereinigen sich bei ultravioletter Bestrahlung. Die prozentualen Mengen des Reaktionsprod. sind kleiner als bei der Verbrennung des Knallgases. Bei längerer Belichtung nimmt die Geschwindigkeit der Rk. ab. Die Rk. des Deaconprozesses, *Chlor*bildung aus *HCl* und *Luft*, erfolgt schneller bei Belichtung. Die Beschleunigung tritt auch auf, wenn die Gase getrocknet sind. Ein Gemisch von *Methylalkohol*dampf und *Luft* zeigt bei Bestrahlung eine

Kontraktion von 2,3 %. — Ferner wurden Verss. über die B. von *Ozon* im ultravioletten Licht angestellt. Aus ihnen geht als wahrscheinlich hervor, daß es sich bei der Knallgasvereinigung nicht um eine primäre B. von Ozon handelt. Die Versuche von BORDIER und NOGIER (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 354; C. **1908**. II. 1228) und die aus ihnen gefolgerten Schlüsse fanden keine experimentelle Bestätigung. Ein Gemisch von *Äthylen* und *Wasserstoff* zeigte bei Belichtung von 6 Stdn. eine Kontraktion von 1 %. *Acetylen* gibt für sich im ultravioletten Licht merkliche Kontraktion unter Bildung eines weißen Niederschlages, der noch näher untersucht werden soll. Wird verd. *Bromwasserstoffsäure* bestrahlt, so findet bei Luftzutritt rasch Bräunung statt. Die Zers. des HBr tritt aber nicht oder nur spurenweise ein, wenn man mittels H den O wegnimmt und den Versuchskolben unter Vorlegung glühenden Kupfers evakuiert. Die B. von *Wasserstoffperoxyd* aus H und O unter dem Einfluß von ultravioletten Strahlen tritt nur unter gewissen Umständen ein. Es handelt sich dabei nur um sehr geringe Spuren (noch unter $^1/_{1\,000\,000}$). Die Zers. von H_2O_2 wird dagegen durch ultraviolettes Licht sehr beschleunigt. Ebenso wird die Zerlegung von *Kaliumpercarbonat* durch ultraviolette Strahlen erheblich beschleunigt. Von *Ammoniumpersulfat* wurden in 3 Stdn. 27 % zerlegt. Verss. mit reinem *Kaliumnitrat* in $^1/_{10}$-n. Lsg. ergaben nach $2^1/_2$ Stdn. eine Umwandlung von 6,3 % Nitrat in Nitrit und Sauerstoff.

Die B. von *Ameisensäure* unter dem Einfluß des Lichtes nach der Gleichung: $CO + H_2O = HCO_2H$ ist sehr unerheblich; dagegen erfährt die Ameisensäure durch die Wrkg. des Lichtes tiefeingreifende Veränderungen. Außer CO_2 und CO enthält das hierbei resultierende Gasgemisch noch Methan, H und N. Beim Verdampfen hinterläßt die belichtete Säure einen hellgelben, hygroskopischen, sauer reagierenden, bitterschmeckenden Nd., der in W. zum größten Teil l., in sehr verd. A. vollständig l. ist. Es entstehen also aus der Ameisensäure durch die Wrkg. des Lichtes offenbar hochkomplizierte Körper, eine Tatsache, die für die lebende Pflanze von Bedeutung ist. Das Verhalten von *Ammoniumoxalat* zeigt Ähnlichkeit mit dem der Ameisensäure; das entwickelte Gas besteht zum großen Teil aus CO_2.

Weitere Verss. wurden über das Verhalten von Eiweißkörpern angestellt. *Pepton*lsg. (0,1 % Pepton, 1,6 % NaCl) wurde bald intensiv gelb und roch nach Beendung der Belichtung nach verbranntem Eiweiß. Ähnlich verhält sich eine verd. Lsg. von *Hühnereiweiß*. *Filtrierpapier*, 3 Stdn. dem Tageslicht ausgesetzt, ergab eine Gewichtsabnahme von 0,8 mg, während das im Dunkeln gehaltene Kontrollfilter 0,1 mg zugenommen hatte. — Während im Dunkeln eine nachweisbare Oxydation von S bei Ggw. von W. nicht stattfindet, tritt im Sonnenlicht eine sehr schwache, im Quecksilberlicht eine sehr starke Oxydation ein. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 2472—84. 17/12. [13/10.] 1909. Dresden. Techn. Hochschule. Anorgan. Lab.) BUGGE.

Adolf Schmidt, *Ein photographisches Verfahren zur affinen Transformation bei beliebigem Vergrößerungs- und Verzerrungsverhältnis.* Der Vf. beschreibt ein photographisches Verf., um fortlaufende Kurven in einem anderen Maßstab, bei anderem Verhältnis von Ordinate zu Abszisse, umzuzeichnen, wie es z. B. gebraucht wird, wenn Beobachtungskurven verschiedener Forscher durch Umzeichnung auf den gleichen Maßstab direkt vergleichbar gemacht werden sollen. (Physikal. Ztschr. **11**. 50—53. 15/1. 1910. [Nov. 1909.] Potsdam.) W. A. ROTH-Greifswald.

J. Stark, *Zur experimentellen Entscheidung zwischen der Lichtquantenhypothese und der Ätherimpulstheorie der Röntgenstrahlen.* SOMMERFELD hat sich (S. 499) gegen STARKS Theorie und Verss. (S. 230) gewandt. Der Vf. verteidigt sie; doch kann

auf die theoretischen Auseinandersetzungen hier nicht eingegangen werden. Der Vf. verteidigt seine photographische Meßmethode, die leichter zu handhaben ist u. denselben Grad von Zuverlässigkeit besitzt wie die Ionisationsmethode. BASSLERS Beobachtungen werden kritisch durchgegangen. Des Vfs. eigene Messungen zeigen Dissymmetrien, die erheblich größer sind, als die von der Ätherimpulstheorie geforderten, während solche Werte nach der Lichtquantentheorie gut möglich sind. Das Phänomen der Emission schneller sekundärer Kathodenstrahlen durch Röntgenstrahlen ist nur nach der Lichtquanten-, nicht nach der Ätherimpulstheorie zu erklären. (Physikal. Ztschr. **11**. 24—31. 1/1. 1910. [23/12. 1909.] Aachen. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Sommerfeld, *Über die Verteilung der Intensität bei der Emission von Röntgenstrahlen.* (Vergl. vorstehendes Ref.) Der Vf. präzisiert die Unterschiede zwischen seiner und STARKS Auffassung. Die Ionisierungsmethode erlaubt, auch härtere Strahlen nachzuweisen, die von der photographischen Platte nur ungenügend absorbiert werden. Zwischen Ionisierung und Wärmewirkung der Röntgenstrahlen besteht eine gute Proportionalität. STARK überschätzt die Genauigkeit seiner Messungen u. die in anderen Arbeiten gemachten Ungenauigkeiten. Die Lichtquantentheorie ist noch nicht quantitativ durchgearbeitet. (Physikal. Ztschr. **11**. 99—101. 1/2. [21/1.].) W. A. ROTH-Greifswald.

John Anderson Wilkinson, *Die Phosphorescenz anorganischer Salze.* Die elektrolytische B. von *Chloriden*, *Bromiden*, *Jodiden* und *Sulfaten* von *Cadmium*, *Zink*, *Blei*, *Kupfer*, *Silber*, *Magnesium* und *Quecksilber* ist von einer mehr oder weniger intensiven Lichtabgabe begleitet. Die Farbe dieses Lichtes zeigt im allgemeinen Übereinstimmung mit dem *Fluorescenz-* und *Phosphorescenzlicht*, das unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen erzeugt wird. Besonders gilt dies für die Hg-Salze. Ebenso tritt Luminescenz bei direkter Vereinigung von Metallen mit Säureradikalen auf (z. B. beim Erhitzen von Cu, Hg, Ag, Cd etc. in Halogenen etc.). Bei der langsamen Vereinigung von *Kalium* und *Natrium* mit Cl etc. tritt eine Luminescenz auf, die verschieden ist von der bei schneller Vereinigung beobachteten. Die Farbe der Phosphorescenz u. Thermophosphosphorescenz stimmt überein mit der Farbe der Luminescenz bei langsamer Vereinigung.

In einigen Fällen wird bei der B. der *Oxyde* Licht ausgesandt; dies läßt sich sowohl beim Verbrennen des Metalls im O-Strom, als auch beim Zugeben von Natriumperoxyd zum geschmolzenen Metall beobachten. Wird geschmolzenes *Blei* mit Ammoniumpersulfat versetzt, so tritt im Augenblick des Festwerdens der M. bläulichweißes Licht auf; ähnlich verhalten sich Cd, K, Na etc. Die Einw. von festem SO_3 auf erhitzte Metalloxyde (von Cd, Pb, Zn etc.) ist mit Luminescenz verbunden. Wird metallisches K oder Na zu *Fluor*wasserstoff gegeben, so findet die Rk. unter Abgabe von Licht statt, während Ca und Mg mit HF nicht unter Leuchten reagieren. Die Zers. phosphorescierender Salze durch Erhitzen mit Na erfolgt nicht unter Lichtabgabe, abgesehen von der dem Na eigentümlichen Luminescenz. Bei der Elektrolyse geschmolzener *Alkalihalogenide* mit Wechselstrom konnten keine charakteristischen Leuchterscheinungen beobachtet werden. *Natriumperoxyd* zeigt unter dem Einfluß von Kathodenstrahlen Fluorescenz und Phosphorescenz, wenn das Vakuum durch fortwährendes Auspumpen aufrecht erhalten wird. Die Fluorescenz von *Aluminiumoxyd* unter der Wrkg. der Kathodenstrahlen ist zurückzuführen auf die Ggw. von Na in Form von Peroxyd oder Aluminat. (Journ. of Physical Chem. **13**. 691—728. Dez. [Mai] 1909. CORNELL Univ.) BUGGE.

Jean Becquerel, *Lage- und Intensitätsdissymmetrien magnetischer zirkular polarisierter Komponenten von Absorptionsbanden eines einachsigen Krystalls (Intensitätsdissymmetrien verschiedener Art).* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 392; C. **1909**. II. 1618.) Die von DUFOUR (Le Radium **6**. 298; C. **1909**. II. 2060) beobachteten Erscheinungen bilden nach Ansicht des Vfs. nur die auf die Emission von Dämpfen bezogene Erweiterung von eigenen Beobachtungen, die Vf. für die Absorption von Krystallen gemacht hat, und die schon von VOIGT vorausgesagt worden sind. — Der Inhalt der Arbeit deckt sich im übrigen mit der oben zitierten Abhandlung. (Le Radium **6**. 327—32. Nov. [6/11.] 1909. Paris. Museum l'Histoire Naturelle, Lab. de phys.) BUGGE.

P. Pawlow, *Zur Frage nach der Abhängigkeit der Schmelztemperatur fester Stoffe von der Oberflächenenergie derselben.* (Vgl. C. **1909**. II. 1299; **1910**. I. 405.) In dieser polemischen Schrift weist Vf. alle ihm von P. VON WEIMARN (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 1434; C. **1909**. I. 898) gemachten Vorwürfe, sowie auch dessen Prioritätseinsprüche zurück. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1779 bis 1784. 9/1. Odessa.) V. ZAWIDZKI.

A. Halla, *Zur Pohlschen Methode der Schmelzpunktsbestimmung.* An der landwirtschaftlichen chemischen Versuchsstation in Wien werden bei der handelsüblichen Bewertung von Paraffin bei der Ausführung der Best. des F. nach POHL ausschließlich Thermometer mit kugelförmigem Quecksilbergefäß verwendet. Nur bei ihrem Gebrauch u. bei Einhaltung der von POHL vorgeschriebenen Bedingungen können vergleichbare Resultate erzielt werden. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 29. 1/2. Wien. Landw. chem. Versuchsstation.) ALEFELD.

Wilhelm Siepermann, *Das Sieden als Überwindung der Schwere.* Der Vf. veröffentlichte im Sommer 1906 eine Abhandlung: „Eine neue Theorie des flüssigen Zustandes und ihre Anwendung auf die Entstehungsgeschichte unseres Planetensystems" (Freiburg i. Br., Univ.-Buchh. HOCHREUTHER). Nachdem KRAFFT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 266; C. **1905**. I. 494) gefunden hatte, daß, wenn der Punkt der ersten Dampfbildung eines Körpers A^0 ist und derselbe Körper beim Vakuum des Kathodenlichtes bei $A + B^0$ siedet, dieser Körper dann unter Atmosphärendruck bei $A + 2B^0$ siedet, ergab sich unter diesem Gesichtspunkt, daß der Druck, den eine sd. Fl. ausübt, mit dem Quadrat der Temp. steigt. Der *kritische Punkt* liegt wahrscheinlich bei $A + 4B^0$. Obige einfache Beziehungen von $A + B$, $A + 2B$ und $A + 4B$ zeigen unzweifelhaft den Zusammenhang zwischen Kp. und Schwerkraft. Daraus leitet der Vf. folgende Theorie des fl. Zustandes ab: Eine *Flüssigkeit* ist ein Gas, welches durch die einseitig wirkende Schwerkraft nur in seiner Ausdehnungsfähigkeit, nicht aber in seiner Beweglichkeit beschränkt wird. Daraus, daß der Dampfdruck mit dem Quadrat der Temp. steigt, geht hervor, daß die Größe B proportional der Quadratwurzel der Schwerkraft zu- und abnimmt. — Der Vf. erhebt den Anspruch der Priorität dieser Entdeckung, welche durch KRAFFT (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 469; C. **1909**. II. 2119) den ersten experimentellen Beweis ihrer Richtigkeit erhielt. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 190—91. 3/2. [Januar.] Freiburg i. B.) BLOCH.

Warren K. Lewis, *Die Theorie der fraktionierten Destillation.* Vf. geht auf die Ausführungen HAUSBRANDS in dessen Werk: „Rektifizier- und Destillierapparate" (JUL. SPRINGER, Berlin 1893), zurück, berücksichtigt aber die inzwischen in der physikalischen Chemie gemachten Fortschritte, wodurch es ihm möglich ist, die Begriffe klarer zu fassen und demgemäß die Formeln etwas einfacher zu ge-

stalten und auch weiter zu entwickeln, als HAUSBRAND es seiner Zeit getan hat. Des rechnerischen Teiles wegen läßt sich die Abhandlung im Auszuge nicht wiedergeben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 522—33. Aug. [4/5.] 1909. Research Lab. of applied chemistry of the Massachusetts Inst. of Technology.) HELLE.

O. Ohmann, *Abkühlung von Flammen unter die Entzündungstemperatur.* Zur Demonstration der Erscheinung, daß Flammen durch Metalle unter die Entzündungstemp. abgekühlt werden können, entzündet man die Fl. in einem Porzellanschälchen und gießt sie auf ein Eisendrahtnetz von mittlerer Enge, unter welchem sich ein Schälchen befindet, in das dann die Fl. hineintropft. Als Versuchsfl. sind besonders leicht entzündliche, feuergefährliche Stoffe, wie A., CS_2 und Bzn., zu empfehlen. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22.** 371. Nov. 1909. Berlin.) BUSCH.

O. Ohmann, *Bestimmung des relativen Gewichts des Stickstoffs bei der Luftuntersuchung.* Der früher (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **10.** 172; **11.** 268; C. **97.** II. 327) beschriebene Magnetvers. kann in etwas abgeänderter Anordnung, die aus der Beschreibung und Abbildung des Originals zu ersehen ist, auch dazu dienen, das relative Gewicht des Luftrestes (Stickstoffs) im Vergleich zur Luft zu ermitteln. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22.** 372. Nov. 1909.) BUSCH.

R. Danneberg, *Leitungsfähigkeit von Metall bei höheren Temperaturen.* Zum Nachweis der schlechteren Leitungsfähigkeit von Metall für Elektrizität bei höherer Temp. kann man den von WEINHOLD für diesen Zweck empfohlenen App., bei dem ein an zwei starken aufrechtstehenden Drähten befestigter, dünner Pt-Draht mit einer Bunsenflamme stark erhitzt wird, gewissermaßen selbst als Hitzdrahtinstrument verwenden. Wickelt man einen dünnen, langen Pt-Draht so, wie man bifilare Spulen wickelt, mit Hilfe eines Glasrohrs zu einer Spirale, bringt diese durch den elektrischen Strom zur Rotglut und taucht den unteren Teil in ein Becherglas mit kaltem W., so leuchtet der obere Teil weiß, d. h. die Stromstärke ist größer, der Widerstand des abgekühlten Drahtendes also kleiner geworden; taucht man zuviel Spirale ein, so bringt man den Draht zum Schmelzen, besonders, wenn man zum Abkühlen ein Gemisch von CO_2 und Ä. verwendet. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22.** 373. Nov. 1909. Dresden.) BUSCH.

R. Danneberg, *Verwendung der Kohlensäurebomben des Handels im Unterricht.* Vf. empfiehlt die Verwendung der gewöhnlichen, großen Kohlensäurebomben, wie sie zu Bierdruckapparaten geliefert werden, zur Erzeugung festen Kohlensäureschnees und beschreibt verschiedene Demonstrationsverss. unter Anwendung fester oder gasförmiger CO_2. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **22.** 374. Nov. 1909.) Dresden.) BUSCH.

Anorganische Chemie.

Ph. Stegmüller, *Über die Wärmetönung der Jodwasserstoffbildung aus den Elementen.* Aus den Beobachtungen von BODENSTEIN über die Dissoziation des Jodwasserstoffs (Ztschr. f. physik. Ch. **29.** 295; C. **99.** II. 331) läßt sich berechnen, daß die spezifischen Wärmen der Reaktionsteilnehmer einen starken Gang mit der Temp. haben müssen, während die bisherigen Beobachtungen dieser Größen, die allerdings nicht sehr zuverlässig sind, das Gegenteil vermuten lassen. Deshalb hat der Vf. die Temperaturabhängigkeit der Bildungswärme des Jodwasserstoffs neu bestimmt, u. zwar mit Hilfe der HELMHOLTZschen Gleichung aus der Temperatur-

abhängigkeit der Bildungsenergie. Dies wurde durch Messung der elektromotorischen Kraft von Ketten der Form $J_2 | HJ | H_2$ bei verschiedenen Tempp., nämlich 31,6°, 55,2° und 81,6° bestimmt. Zur Auswertung der freien Energie mußte der Partialdruck der jodhaltigen Jodwasserstofflsgg. an HJ u. J_2 gemessen werden, u. zwar nach der dynamischen Methode. Die von einem abgemessenen Stickstoffvolumen mitgeführten Dämpfe wurden in 2 hintereinander geschalteten Vorlagen von reinem W. u. KJ-Lsg. aufgefangen u. titriert. Aus den Messungen folgt für die Bildungswärme des Jodwasserstoffs bei 55° der Wert 2500 cal. (aus den gasförmigen Elementen), ein Wert, der auf mehrere 100 cal. unsicher sein kann, während BODENSTEIN einen viel kleineren Wert berechnet hat.

Extrapoliert man die Messungen des Vfs. auf höhere Tempp., so gelangt man zu anderen Werten wie BODENSTEIN. Dagegen gibt eine von NERNST (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 690; C. **1909**. II. 1302) aufgestellte Formel sowohl die Werte BODENSTEINS, wie die bei den beiden tieferen Tempp. gefundenen Werte des Vfs. richtig wieder. Ob die Differenz zwischen der Formel u. dem für 81,6° gefundenen Werte auf einen systematischen Fehler, z. B. die Vernachlässigung des Flüssigkeitspotentials, zurückgeführt werden kann, muß dahingestellt bleiben. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 85—92. 1/2. 1910. [27/10. 1909.] Karlsruhe. Physik.-chem. und Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

W. Nernst, *Spezifische Wärme und chemisches Gleichgewicht des Ammoniakgases.* Die Abhandlung enthält zunächst die durch eine Abbildung erläuterte Beschreibung eines *Calorimeters*, welches die Best. der spezifischen Wärme von *Gasen bei hohen Tempp.* erlaubt. Das Calorimeter besteht aus einem Silbergefäß, das in einen elektrischen Ofen eingebaut ist. Das Gas tritt zunächst in einen Vorwärmer, dessen Temp. etwa 200° tiefer ist, als die des Calorimeters selbst, und durchstreicht dann das Calorimeter. Indem man abwechselnd 2 Gase von bekannter und unbekannter spezifischer Wärme durch den Apparat streichen läßt und die im stationären Zustande sich einstellenden Tempp. abliest, kann man die gesuchte spezifische Wärme berechnen. Die Brauchbarkeit der Methode wurde durch Vergleich von Sauerstoff mit Wasserstoff und Kohlendioxyd für Tempp. von 467 und 580° erwiesen. Dann wurde die spezifische Wärme von *Ammoniak* bei diesen Tempp. bestimmt. Die erhaltenen Werte lassen sich mit den Beobachtungen älterer Forscher durch die empirische Formel $C_p = 8{,}62 + 0{,}0020\,t + 7{,}2\,\frac{t^3}{10^9}$ wiedergeben.

Berechnet man mit Hilfe der spezifischen Wärme des Ammoniaks und den Werten von THOMSEN u. BERTHELOT bei niederer Temp. die Bildungswärme des Ammoniaks für 850°, so erhält man einen Wert von 30000 cal. Dieser Wert stimmt annähernd mit der aus Gleichgewichtsmessungen gefolgerten Zahl von JOST (28000 cal. Ztschr. f. Elektrochem. **13**. 521; C. **1907**. II. 1386) dagegen nicht mit den viel niedrigeren Werten von HABER u. LE ROSSIGNOL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2144; C. **1908**. I. 1760). Dadurch wird sehr wahrscheinlich gemacht, daß die Gleichgewichtsbestst. von HABER u. LE ROSSIGNOL besonders bei höheren Tempp. unzuverlässig sind, während sie bei etwa 700° sowohl mit den Verss. von JOST wie mit dem Wärmetheorem des Vfs. einigermaßen übereinstimmen. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 96—102. 1/2. 1910. [13/12. 1909.] Phys.-chem. Inst. d. Univ. Berlin.) SACKUR.

A. Ssaposhnikow, *Über das Molekulargewicht der salpetrigen Säure in wässeriger Lösung.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **32**. 375; **33**. 506; C. **1900**. II. 708; **1901**. II. 1330.) Vf. hatte das *Mol.-Gew. der salpetrigen Säure* in wss. Lsg. kryoskopisch bestimmt, indem er abgewogene Mengen Kaliumnitrit in wss. Salzsäure direkt in dem BECKMANNschen App. auflöste und die dadurch verursachten Ge-

frierpunktserniedrigungen beobachtete. Als Mittelwert des Mol.-Gew. erhielt er 46,4, welche Zahl dem theoretischen Mol.-Gew. von HNO_2 — 47,0 sehr nahe kommt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1704—8. 9/1. Petersburg. Lab. d. MICHAJLOWschen Artillerie-Akademie.) v. ZAWIDZKI.

A. Ssaposhnikow, *Über die Wärmekapazität metallischer Legierungen.* REGNAULT (Ann. Chim. et Phys. [3] **1**. 129) hatte für die spezifischen Wärmen der Metallegierungen das bekannte Summengesetz aufgestellt, das besagt: „die spez. Wärmen der Metallegierungen lassen sich, in genügender Entfernung von ihren FF., genau durch das arithmetische Mittel aus den spez. Wärmen ihrer reinen Komponenten ausdrücken". Dieses Gesetz wurde bis jetzt nur in wenigen Fällen geprüft. Vf. versucht, es auf vier Paare von Metallegierungen anzuwenden, die verschiedene Typen von Erstarrungsdiagrammen aufweisen. Es sind dies die *Legierungen von Bi mit Cd*, die weder feste Lsgg., noch chemische Verbb. eingehen, *Legierungen von Pb mit Sn*, die feste Lsgg. in sehr beschränktem Konzentrationsintervall bilden, *Legierungen von Bi mit Sb*, die eine ununterbrochene Reihe fester Lsgg. bilden, u. die *Legierungen von Zn mit Sb*, welche zwei wohldefinierte Atomverbb. SbZn und Sb_2Zn_3 eingehen. Das REGNAULTsche Gesetz gilt streng für alle diese Legierungen, wie aus folgenden Zahlenwerten ihrer spez. Wärmen für das Temperaturintervall 15—100° (C_{15-100}) zu ersehen ist:

Legier.: Bi + Cd		Legier.: Pb + Sn		Legier.: Sb + Bi		Legier.: Sb + Zn	
Gew.-% Cd	C_{15-100}	Gew.-% Sn	C_{15-100}	Gew.-% Bi	C_{15-100}	Gew.-% Zn	C_{15-100}
0	0,0312	0	0,0329	0	0,0505	0	0,0504
10	0,0341	10	0,0368	10	0,0496	10	0,0542
20	0,0377	20	0,0392	20	0,0473	20	0,0595
30	0,0400	30	0,0409	30	0,0449	30	—
40	0,0425	40	0,0439	40	0,0438	40	0,0691
50	0,0450	50	0,0457	50	0,0402	50	—
60	0,0477	60	0,0481	60	0,0383	60	—
70	0,0502	70	0,0509	70	0,0365	70	0,0790
80	0,0540	80	0,0534	80	0,0346	80	—
90	0,0572	90	0,0564	90	0,0330	90	0,0898
100	0,0592	100	0,0595	100	0,0314	100	0,0954

(Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1708—11. 9/1. Petersburg. Lab. d. MICHAJLOWschen Artillerie-Akademie.) v. ZAWIDZKI.

Alfred Stock, *Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen. 5. Mitteilung. Über das Tetraphosphortrisulfid, P_4S_3.* Experimentell bearbeitet von **Max Rudolph**. Die Reindarst. der drei mit Gewißheit als einheitliche Verbb. anzusehenden Sulfide P_4S_3, P_4S_7 u. $P_2S_5(P_4S_{10})$ (vgl. 4. Mitteilung, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2062; C. **1909**. II. 259) macht große Schwierigkeiten. Nach sämtlichen bisher für P_4S_3 angewendeten Methoden ist kein wirklich reines P_4S_3 zu erhalten. Möglichst gereinigtes P_4S_3 schm. erst bei 171—171,5—172,5° („Schmelzkonstanten"; wird feucht bei 171°, sintert deutlich bei 171,5° und schm. vollständig bei 172,5°; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2059; C. **1909**. II. 258; sämtliche Werte sind korrigiert); der höchste bisher angegebene Wert ist 167°. Als gar nicht einheitlich erwies sich das käufliche Prod. (Phosphorsubsulfür KAHLBAUM schm. zwischen 130 und 150°). — Als bequemste Darstellungsweise für größere Mengen P_4S_3 empfiehlt sich das Erhitzen eines Gemisches von rotem P und S, wobei ein erheblicher Überschuß an P genommen und möglichst hoch erhitzt wird, nicht nur bis zum Einsetzen der unter

Wärmeentw. verlaufenden Rk., sondern bis zum kräftigen Destillieren des Prod., sonst enthält es noch höher schmelzende Sulfide. Aus dem Gemenge mit rotem P ist es durch Extrahieren mit CS_2 u. Eindampfen der Lsg. zu isolieren. Zur Reinigung sind Krystallisation und Dest. wenig geeignet, da es nach dem F. dabei an Reinheit verliert; man benutzt am besten die Tatsache, daß es gegen W. beständiger ist als die anderen Phosphorsulfide. Um es CS_2-frei zu bekommen, krystallisiert man zum Schluß aus Bzl. um. (Über die ausführliche Vorschrift zur Darst. und über einen *Extraktionsapparat* vgl. das Original.)

Die Formel ist in CS_2-Lsg. wie in Dampfform P_4S_3; eine geringe Zers. beim Schmelzen ist von einer Abspaltung von freiem P begleitet; vermutlich ist deshalb die P_4S_3-Schmelze in offenen Gefäßen niemals ganz klar; in evakuierten zugeschmolzenen Röhren bildet sie eine klare, gelbe Fl. Möglicherweise zers. sich das Sulfid auch schon bei gewöhnlicher Temp. langsam; $Kp._{760}$ 407—408° unter Entweichen von P-Dampf; D. bei 17° (in THOULETscher Fl. bestimmt) 2,03; bei längerer Berührung reagiert das Sulfid mit der Lsg. unter B. dichterer, wahrscheinlich jodhaltiger Substanzen; 1 Tl. l. sich bei —20° in 9 Tln. CS_2, bei 0° in 3,7 Tln. CS_2, bei +17° in 1,0 Tln. CS_2, bei +17° in 40 Tln. Bzl., bei +80° in 9 Tln. Bzl., bei +17° in 32 Tln. Toluol, bei 111° in 6,5 Tln. Toluol. Konzentriertere Lsgg. sind intensiv gelb; die spektroskopische Prüfung einer CS_2-Lsg. ergab Auslöschung des sichtbaren Spektrums von der Mitte des Blaus an nach der violetten Seite hin. Die Rk. mit KOH ist kompliziert; fein verteiltes P_4S_3 reagiert mit konz. KOH heftig, das entweichende phosphinhaltige Gas entzündet sich; mit verd. KOH liefert 1 g P_4S_3 etwa 250 ccm Gas (aus H mit 6—12% Phosphin bestehend); säuert man die Auflsg. sogleich nach der Herst. an, so bildet sich ein gelber, flockiger, dem festen $P_{12}H_6$ ähnlicher Nd., der sich beim Stehen unter Braunfärbung zers. (Zusammenhang mit den Phosphorsuboxyden von MICHAELIS u. BESSON?). Die ersten Prodd. der Rk. zwischen Alkali und P_4S_3 sind vermutlich sehr zersetzliche Substanzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 150—57. 22/1. 1910. [17/12. 1909.] Techn. Hochschule Breslau.) BLOCH.

Alfred Stock, *Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen. 6. Mitteilung. Über das Tetraphosphorheptasulfid, P_4S_7.* (Experimentell bearbeitet von **Berla Herşcovici**.) (5. Mitteilung vgl. vorsteh. Referat; vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2062; C. **1909**. II. 259.) Zur Darst. dieses Körpers arbeitet man auf ein Gemisch von P_4S_7 mit wenig P_4S_3 hin und krystallisiert aus CS_2, in welchem die Löslichkeiten sehr ungleich sind. Man mengt 100 Tle. mit NaOH gereinigten roten P innig mit 173 Tln. S, bringt die Mischung in Portionen von 40—50 g zur Rk., erhitzt sie einige Zeit bis zum kräftigen Destillieren, pulvert fein nach dem Erkalten und krystallisiert im vorstehend erwähnten Extraktionsapp. aus CS_2 um (48-stdg. Extraktion!); kleine glitzernde, farblose, schwach gelbstichige Prismen; Schmelzkonstanten 305—308—310° (korr.); es tritt geringfügige Zers. ein; schm. zu einer blaßgelben Fl.; $Kp._{760}$ 523° unter stärkerer Zers. Die Dampfdichte entspricht bis 700° der Formel P_4S_7, verringert sich über 750° sehr schnell auf ungefähr den halben Wert; offenbar zerfällt die Verb. dann gänzlich; $D.^{17}$ 2,19; l. in 3500 Tln. CS_2 von 17°, in etwa 20000 Tln. bei 0°; zers. sich bei der Siedetemp. des CS_2 etwas. Ist gegen Feuchtigkeit viel empfindlicher als P_4S_3, riecht an freier Luft stark nach H_2S, wird durch k. W. langsam, durch h. schnell zers.; l. sich in alkal. Fll. schon in der Kälte glatt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 414—17. 12/2. [31/1.] Techn. Hochschule Breslau.) BLOCH.

Fritz Ephraim und **Etta Majler**, *Über Selenophosphate.* Die Unterss. der Vff. machen es wahrscheinlich, daß MUTHMANN, CLEVER (Ztschr. f. anorg. Ch. **13**.

191; C. **96**. II. 1079) kein Selenophosphit, K_2HPSe_3,aq, sondern ein saures Phosphat, $K_2HPSe_3O_3$, aq in Händen hatten. — Selenophosphate der Alkalien, Erdalkalien und des Mg lassen sich darstellen durch Einw. von Phosphorpentaselenid auf wss. Lsgg. von Metallseleniden: $3R_2Se + P_2S_5 = 2R_3PSe_4$. In festem Zustande konnten indessen die Tetraselenophosphate nicht gewonnen werden; ein Teil des Se wird durch O (aus dem Lösungswasser) substituiert:

$$R_3PSe_4 + H_2O = R_3PSe_3O + H_2Se \text{ oder } R_3PSe_4 + 2H_2O = R_3PSe_2O_2 + 2H_2Se \text{ etc.}$$

Dabei entstehen Zwischenstufen; auch ist es nicht unwahrscheinlich, daß Verbb., wie R_3PSeO_3 u. $R_3PSe_2O_2$ isomorphe Mischungen bilden. — Oxyselenide entstehen auch aus Metallhydroxyd u. Phosphorselenid. Trotz eines Überschusses an Alkali hydrolysieren die tertiären Salze zuweilen. Warmes W. zersetzt:

$$R_3PSe_4 + 4H_2O = R_3PO_4 + 4H_2Se.$$

Während die Mutterlaugen sich an der Luft oxydieren, sind die festen Salze längere Zeit haltbar. — Die Alkalisalze erwiesen sich als leichter zugänglich, als die der Erdalkalien; tertiäre Salze entstanden nur mit den ersteren; letztere liefern ausschließlich sekundäre.

Natriumtrioxymonoselenophosphat, Na_3PSeO_3,$20H_2O$, aus NaOH oder Natriumhydroselenid in wenig W. und *Phosphorpentaselenid*; u. Mk. feine, lange Nadeln; wird schon beim Trocknen grünlich. — *Ammoniummonooxytriselenophosphat*, $(NH_4)_3PSe_3O$,aq., bezw. $(NH_4)_5H(PSe_3O)_2$; man sättigt konz. NH_3 mit Selenwasserstoff und versetzt mit P_2Se_5. Zunächst fallen glänzende Blättchen mit $10H_2O$, dann mkr. Oktaeder u. viereckige Blättchen mit $18H_2O$ aus. — *Kaliumoxyselenophosphat*, $K_3PSe_{2,5}O_{1,5}$,H_2O; man sättigt KOH in W. mit H_2Se und fügt P_2Se_5 hinzu; grüngelb, krystallinisch; u. Mk. kleine Oktaeder mit im reflektierten Licht glänzenden Flächen; unl. in A. u. Ä.; zers. sich mit HNO_3 stürmisch. — *Bariumdioxydiselenophosphat*, $BaHPSe_2O_2$,$14H_2O$, durch Einw. von P_2Se_5 auf das Reaktionsprod. von $Ba(OH)_2$ in W. und H_2Se oder auch durch Behandeln von $Ba(OH)_2$ mit P_2Se_5; weißes, mikrokrystallinisches Pulver. — *Strontiumoxyselenophosphat*, $SrHP(Se_nO_{4-n})$, aq., an der Luft viel beständiger als das Ba- und Mg-Salz. Bei Anwendung eines größeren Überschusses P_2Se_5 erhöht sich der Se-Gehalt; die so entstehenden Prodd. sind aber zersetzlicher. — Calciumoxyselenophosphat, $CaHP(Se_nO_{4-n})$, aq., die Selenierung von Ca-Phosphat gelingt noch schwieriger als die des Sr-Phosphats; gelbliche, glimmerglänzende Krystallsäulen; viel beständiger als obige Selenophosphate. Unter bestimmten Bedingungen erhielt man auch ein selenreicheres Salz, $CaHPSeO_3$ (*Trioxymonoselenophosphat*), doch ist diese Verb. an der Luft wesentlich empfindlicher. — Magnesiumdioxydiselenophosphat, aus P_2Se_5 und aufgeschlämmtem $Mg(OH)_2$; Nadeln; oxydiert sich an der Luft sehr leicht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 277—85. 12/2 [6/1.] Bern. Anorg. Lab. d. Univ.) JOST.

Fritz Ephraim und **Etta Majler**, *Über einige Sulfophosphate.* Bei der Zers. von Sulfophosphaten, R_3PS_4, durch W. hängt es von der Verdünnung und der Temp. ab, wie weit sich das Gleichgewicht $R_3PS_4 + 4H_2O \rightleftharpoons R_3PO_4 + 4H_2S$ nach der einen oder anderen Seite verschiebt. Wahrscheinlich entstehen auch zwischen den Oxysulfophosphaten R_3PS_3O, $R_3PS_2O_2$ u. R_3PSO_3 Zwischenstufen, deren Zus. von der Massenwrkg. zwischen H_2S, H_2O und dem Phosphat abhängt. Den Vff. glang die Darst. einiger Repräsentanten der *Trisulfomonooxyphosphate*, R_3PS_3O, indem sie das feste Natriumsulfophosphat Na_3PS_4 (GLATZEL, Ztschr. f. anorg. Ch. **44**. 65; C. **1905**. I. 851) mit Sulfidlsgg. von anderen Metallen behandelten. Es entstehen so nach den Versuchsbedingungen nicht Tetrasulfophosphate, sondern nach:

$$2Na_3PS_4 + 3R_2S + 2H_2O = 2R_3PS_3O + 3Na_2S + 2H_2S, \text{ bezw.}$$
$$2Na_3PS_4 + 3R_2S + 4H_2O = 2R_3PS_2O_2 + 3Na_2S + 4H_2S$$

Tri-, bezw. Disulfophosphate.

Bariummonooxytrisulfophosphat, $Ba_3(PS_3O)_2 \cdot 20H_2O$; man sättigt eine konz. wss. Lsg. von $Ba(OH)_2$ mit H_2S, setzt nochmals die gleiche Menge $Ba(OH)_2$ zu, dann $^1/_5$ des $Ba(OH)_2$ an $Na_3PS_4 \cdot 8H_2O$ und erhält einen käsigen Nd., der, mit A. ausgewaschen, einen seidenartigen Glanz annimmt, den er beim Trocknen auf Ton wieder verliert; ist in feuchtem Zustand leicht zersetzbar unter H_2S-Entw., trocken aber gut haltbar; zers. sich mit W. u. verd. SS., besonders beim Erwärmen; konz. HNO_3 löst leicht und oxydiert den S vollständig zu H_2SO_4. — *Bariumdioxydisulfophosphat*, $Ba_3(PS_2O_2)_2 \cdot 18H_2O$; entsteht bei Anwendung von $Ba(SH)_2$ mit 10 Teilen $Ba(OH)_2$ auf 1 Tl. $Na_3PS_4 \cdot 8H_2O$; die Eigenschaften sind ähnlich denen des Trisulfophosphats (vgl. auch STOCK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2004; C. **1906**. II. 407). Analoge Verss. zur Darst. von Strontium- u. Calciumsulfophosphaten hatten keinen Erfolg. — *Magnesiummonooxytrisulfophosphat*, $Mg_3(PS_3O)_2 \cdot 20H_2O$; Darst. wie bei der Ba-Verb., nur wurden auf je 5 Tle. $Mg(OH)_2$ etwa 4 Tle. Natriumsulfophosphat angewandt und sämtliches $Mg(OH)_2$ bei Ggw. von W. so lange mit H_2S behandelt, bis alles in Lsg. gegangen war; mit A. fielen weiße, feine Nadeln aus; ist trocken beständig, feucht zersetzlich; färbt sich mit W. und verd. SS., besonders beim Erwärmen, gelb unter B. von Polysulfid u. Hinterlassung eines freien S enthaltenden Rückstandes. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 285—88. 12/2. [6/1.] Anorg. Lab. Univ. Bern.) BLOCH.

Heinrich Biltz, *Über krystallisiertes Bor. II.* Vf. erhielt (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2634; C. **1908**. II. 845) auf aluminothermischem Wege aus Bortrioxyd, Al und Schwefel schwarze Krystalle von AlB_{12}. Das Auftreten hellerer, durchsichtiger Krystalle (WÖHLER, DEVILLE) wurde nie beobachtet. Diese hellen, quadratischen Krystalle enthalten C (aus dem Material des Graphittiegels); HAMPE (LIEBIGS Ann. **183**. 90 [1876]) stellte für sie die Formel $C_2Al_3B_{48}$ auf. Nach dem bisher üblichen Verf. ist die Gewinnung der quadratischen Krystalle äußerst mühsam; Vf. hat daher sein aluminothermisches Verf. zu einer Darstellungsmethode für diese Verb. ausgebildet; erreicht wurde dies durch Hinzufügen von C zu dem Gemisch. Am besten verwendet man auf 50 g Bortrioxyd 75 g S, 100 g Al-Grieß und 2 g Ruß; zur Entzündung wird etwas Mg-Pulver oben angehäuft und ein Streifen Mg-Band oder Salpeterpapier hineingesteckt. In einem größeren Tiegel lassen sich hintereinander mehrere Portionen zur Rk. bringen, wenn man die Schmelze vor dem Einfüllen der nächsten Portion jedesmal abkühlen läßt. Sollen größere Mengen auf einmal abgebrannt werden, so muß man stets das geeignete Mischungsverhältnis erst ausprobieren (weniger Schwefel).

Verarbeitet wird die Schmelze in gleicher Weise wie dies bei der Gewinnung der schwarzen Krystalle beschrieben. Als Nebenprod. erhält man geringe Mengen schwarzer Flitterchen, deren krystallographische Unters. (WÜLFING) ergibt, daß AlB_2 „graphitartiges Bor" von WÖHLER, DEVILLE vorliegt. Die Blättchen waren sehr dünn, undurchsichtig, von unregelmäßigem, hexagonalem Umriß, tombak- bis bronzefarben mit einem Stich ins Braune. — Die als Hauptprod. auftretenden hellen Krystalle sind nicht einheitlich; stets sind schwarze Krystalle von AlB_{12} beigemengt, auch wenn man mit Al-Carbid arbeitet; 100 g Bortrioxyd, 100 S, 200 Al und 25 Al-Carbid liefern 14,5 g Krystalle. Wegen der Kleinheit der Krystalle ist eine Trennung durch Auslese sehr mühsam; leicht erzielt man aber eine solche auf Grund der verschiedenen D. der Krystalle nach der Schwebemethode. Die schwarzen Krystalle haben $D.^{18}_4$ 2,554 ± 0,005, die gelben 2,590 ± 0,006 (SIMON). Durch Sieben entfernte man zunächst größere Stücke (Fremdstoffe), zerdrückte die

mittlere Portion, bis alles durch ein Sieb (0,1 qmm) gegangen war, und schlämmte mit W. Nach dem Trocknen brachte man die Substanz im HARADAschen Trichter mit Methylenjodid + Benzol (D. 2,60) zusammen und setzte durch Bzl.-Zusatz die D. des Gemisches allmählich herab. Von den erhaltenen 5 Fraktionen bestand je eine ausschließlich aus gelben (85%), bezw. schwarzen Krystallen.

Quadradisches Bor ist dunkelbraun bis metallischgrau, die Krystalle glänzen stark; im durchfallenden Lichte erscheinen sie, je nach Dicke, gelb bis braungelb. Farblose Krystalle wurden nie beobachtet; die Bezeichnung „diamantartiges Bor" (WÖHLER, DEVILLE) bezieht sich nur auf die hohe Lichtbrechung der gelben wie der schwarzen Krystalle. Die gelbe Verb. ist mit der von HAMPE identisch; beide krystallisieren in quadratischen Säulen mit aufgesetzten Oktaederflächen. Heiße, konz. HCl oder H_2SO_4, sowie CrO_3 in konz. H_2SO_4 wirken nicht ein (im Gegensatz zu Angaben HAMPES); dagegen erfolgt Lsg. in sd., starker HNO_3 (wenn auch langsamer als bei den schwarzen Krystallen), schneller im Rohr bei 150—180°. — Vf. hat mehrere Vollanalysen des reinen quadratischen Bors ausgeführt; die gegen früher verbesserten analytischen Methoden werden eingehend beschrieben. Zur Al-Best. (WINGENROTH, UHLENHAUT) wurde im Rohr auf 160—180° erhitzt; C-Bestst. führte man im Porzellanrohr mit Bleichromat aus; das Bor (TOPP) wurde nach der l. c. beschriebenen Methode gewichtsanalytisch bestimmt. Es ergaben sich Resultate, die im wesentlichen mit denen HAMPES übereinstimmen. HAMPE stellte seinerzeit die Formel $C_2Al_3B_{48}$ für die quadratischen Krystalle auf; zu den vom Vf. erhaltenen Zahlen stimmt am besten die Formel $C_2Al_3B_{44}$ (ber.: C 4,07%, Al 13,80%, B 82,13%; gef.: C 4,07%, Al 13,38%, B 82,1%). — Fraglich ist, ob man den Stoff als chemische Verb. ansehen darf. Das atomistische Verhältnis von C zu Al ist nach den HAMPEschen Analysen 2 : 3,08, nach den neuen 2 : 2,92, u., falls das Defizit gegen 100% als Al angenommen wird, 2 : 3,00. Zwischen C und Al besteht also ein einfaches, ganzzahliges Verhältnis, was für eine chemische Verb. spricht, eine andere Möglichkeit aber nicht völlig ausschließt. Die Atomzahl des Bors ist zu hoch, als daß sie für die Frage in Betracht käme, ob ein einfaches atomistisches Verhältnis zwischen den elementaren Bestandteilen vorliegt. Eine exakte Entscheidung, ob man es mit einer chemischen Verb. oder mit gesättigten Mischkrystallen zu tun hat, ist zurzeit nicht zu erbringen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 297—306. 12/2. [15/1.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

Iwan Kablukow und **Al. Ssachanow**, *Über die hydrolytische und elektrolytische Dissoziation des Aluminiumbromids in wässeriger Lösung.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1742—55. 9/1. — C. **1910**. I. 239.) V. ZAWIDZKI.

E. Wedekind, *Über natürliche Zirkonerde.* Vf. hat drei brasilianische Varietäten der natürlichen Zirkonerde untersucht: Schwarze, nierenartige Stücke von glaskopfartigem Aussehen, Bruchsteine und Geröllsteine. Die Glasköpfe haben eine olivgrüne, zum Teil bräunliche Oberfläche, sind sehr hart und spröde; eingesprengtes Material enthält das gesamte Fe (WEDEKIND, Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2270; C. **1908**. II. 1851). Das vom Fe befreite, krystallisierte *Zirkonoxyd* hat D. 5,41. — Sehr verschiedenes Aussehen zeigen die Bruchsteine; sie treten dunkelbraun, rotbraun und mattgrau auf und enthalten häufig eingesprengte Krystalle von *Zirkonsilicat.* — Verunreinigt ist das natürliche Zirkonoxyd durch Fe, Kieselsäure, Titansäure und etwas Tonerde; zum größten Teil scheinen diese Verunreinigungen nicht an das Zirkonoxyd gebunden zu sein. Namentlich kann das Fe nicht nur mechanisch, sondern auch chemisch zum Teil entfernt werden durch h., mäßig konz. HCl oder H_2SO_4. Backt man den Rückstand einige Male mit HF u. etwas H_2SO_4 und glüht von neuem, so resultiert ein schwach hellgraues Pulver,

das für manche Zwecke rein genug ist. Für ganz reine Zirkonpräparate, wie auch für die quantitative Analyse muß das Mineral vorher aufgeschlossen werden. Man bewerkstelligt dies für analytische Zwecke durch wiederholtes Einrauchen mit H_2SO_4, schneller durch Schm. mit K- oder Na-Disulfat. Für präparative Zwecke arbeitet man am besten nach MARIGNAC (Schm. mit saurem Kaliumfluorid), wobei das leicht zu reinigende Zirkonkaliumfluorid entsteht.

Vf. beschreibt eingehend den Gang der quantitativen Analyse; die Resultate sind tabellarisch zusammengestellt. Es enthalten:

	ZrO_2	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	Silicat
Glaskopf	94,12	0,98	3,22	0,43	1,98
Bruchstein	88,40	3,12	4,07	2,50	3,39
Geröllstein	74,48	1,35	10,26	14,08	
Handelsprod.	68,93	0,6	3,59	12,22	14,08.

Die untersuchte Handelsprobe war ein Gemisch der verschiedenen Zirkonoxydvarietäten. — Da es nicht immer gelingt, durch Behandeln mit h. SS. etc. ein Fefreies Oxyd zu erzeugen, so hat Vf. gemeinsam mit **J. Teletow** ein Trennungsverf. ausgearbeitet, das im wesentlichen auf der Anwendung von *Ammoniumcarbonat* beruht; Vf. erläutert auch die Ausführung dieses Verf. — *Zirkonkaliumfluorid*, K_2ZrF_6, aus h. W. leicht zu reinigen; die Krystalle (FOCK) sind identisch mit dem von MARIGNAC als rhombisch beschriebenen Salz. — 100 g gepulvertes Mineral lieferten ca. 195 g reines Zirkonoxychlorid. — Bei bestimmter Arbeitsweise läßt sich die natürliche Zirkonerde auch zur Darst. der sonst nicht leicht zugänglichen *Zirkontetrahalogenide* benutzen. — *Zirkoncarbid* (Chem.-Ztg. **1907**. 654; C. **1907**. II. 667) liefert mit Chlor bei 300° Zirkontetrachlorid und beim Erhitzen im Stickstoffstrom, unter Verdrängung von C, *Zirkoniumnitrid*. — An Gasen enthielten die Bruchsteine und Gerölle CO_2, N_2, H_2, O_2, Helium und Spuren Argon. 100 g Mineral gaben ca. 222 ccm $CO_2 + N_2$, 76 ccm H_2, 18 ccm O_2 und 1,4 ccm He; ein Teil der Gase wird bei Rotglut, der Rest beim Erwärmen mit H_2SO_4 abgegeben. — Nach A. GOCKEL ist das Mineral deutlich radioaktiv. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 290—97. 12/2. [11/1.] Straßburg. Anorgan. Abteil. d. chem. Univ.-Lab.) JOST.

A. Byk und **H. Jaffe**, *Über Beziehungen zwischen Absorption im kurzwelligen Spektralgebiet und Konstitution bei einigen Chrom- u. Eisensalzlösungen.* (Vgl. BYK, Ztschr. f. physik. Ch. **62**. 454; C. **1908**. I. 2075.) Auf die umfangreiche experimentelle Unters. kann im Referat nicht eingegangen werden. Die Resultate lassen sich folgendermaßen zusammenfassen: Die violetten, ionisierten *Chrom*isalzlsgg. zeigen im kurzwelligen Spektralgebiet dieselbe Absorption, die den normalen Chromisalzen zukommt. Im Gegensatz zu den violetten Lsgg. sind die Absorptionen der grünen komplexen Chromisalzlsgg. individuell. Der Ersatz der positiven Ladung durch wägbare Radikale wirkt stets bathochrom, auch bei stufenweiser Substitution (Reihe: violettes, grünes u. rotes Chromichlorid). Der Zusatz von Salzsäure und Schwefelsäure übt auf die Chromisalze eine verschiedene Wrkg. aus; die Vff. erklären diese Abweichungen.

Auch bei *Ferrisalzen* verstärkt die Komplexbildung die Absorption gegenüber dem Ferriion. Die Absorptionen von FeF_3-Komplexen sind geringer als die von $FeCl_3$, was dem niedrigeren At.-Gew. des F entspricht. — *Ferrosalze* zeigen bei wachsender Verdünnung die Absorption des $Fe^{\cdot\cdot}$-Ions, die, entsprechend dem At.-Gew., schwächer ist als die des $Cu^{\cdot\cdot}$-Ions. Die nicht ionisierten Chloride (Chromi-, Ferri-, Cupri- und Ferrosalze) absorbieren stärker als die entsprechenden Sulfate.

Ferrisalzlsgg. absorbieren durchgängig viel stärker als Ferrosalzlsgg. (Ztschr. f. physik. Ch. **68**. 323—56. 7/12. [7/8.] 1909. Berlin. Techn. Hochschule, Lab. f. Photochemie u. Spektralanalyse.) BUGGE.

E. Heyn, *Über die Entwicklung des Zustandsdiagramms der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Erwiderung an Herrn Wüst.* Vf. diskutiert einerseits das HEYN-CHARPYsche Diagramm (vgl. HEYN, Ztschr. f. physik. Ch. **34**. 437; C. **1900**. II. 163; Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 491; **15**. 782; C. **1904**. II. 759; **1909**. II. 1624), andererseits die WÜSTsche Anschauung (Metallurgie **6**. 512; Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 565; C. **1909**. II. 1041; ferner S. 329) und zeigt, daß im Gegensatz zu einer von WÜST ausgesprochenen Ansicht das von molekulartheoretischen Betrachtungen unabhängige Diagramm des Vf. sich sehr wohl mit der ABEGGschen Betrachtungsart (Ztschr. f. anorg. Ch. **39**. 355; C. **1904**. II. 2) verträgt, während die Anschauung von WÜST in Verb. mit dieser Betrachtungsart zu unlösbaren Widersprüchen mit den Versuchsergebnissen führt. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 102—4. 1/2. 1910. [30/12. 1909.] Groß-Lichterfelde.) GROSCHUFF.

D. Strömholm und **The Svedberg**, *Untersuchungen über die Chemie der radioaktiven Grundstoffe. II.* (Arkiv för Kemi, Min. och Geol. **3**. Nr. 27. 1—11. — C. **1909**. II. 1725.) BUGGE.

F. Kolowrat, *Neue Beobachtungen über die Entwicklung der Emanation durch die Radiumsalze.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 425; C. **1907**. II. 1222.) Die früher beschriebenen Verss. über die Entw. der *Emanation* aus Ra-haltigem Bariumchlorid und -fluorid werden mit Ra-haltigem KNO_3 und $CsNO_3$ wiederholt. Die Flüchtigkeit dieser Salze beeinträchtigte etwas die Genauigkeit der Resultate, weshalb für weitere genaue Unterss. wieder $BaCl_2$ gewählt wurde. Auf die Diskussion der einzelnen Ergebnisse kann hier nicht eingegangen werden. Im allgemeinen konnten die früher gefundenen Resultate bestätigt werden. Unter den verschiedensten Bedingungen erwies sich, für den gleichen physikalischen oder chemischen Zustand des Salzes u. für eine bestimmte Temp., die nach einer Zeit t absorbierte Emanationsmenge stets als dieselbe, einerlei, ob die betr. Temp. von Beginn der Anhäufung der Emanation an hergestellt worden war, oder ob man erst in der Kälte die Emanation sich ansammeln ließ und dann während einer gewissen Zeit auf diese Temp. erhitzte. Die absorbierte Emanationsmenge, die mit der Zeit zunimmt, ist annähernd gleich $C(1-e^{-1\lambda t})/\lambda$, worin C eine Konstante ist. Für kurze Zeiten (bis zu einem oder zwei Tagen) ist die absorbierte Menge etwas größer. (Le Radium **6**. 321—27. Nov. [9/11.] 1909. Paris. Fac. des Sciences, Lab. CURIE.) BUGGE.

W. Wilson, *Über das Absorptionsgesetz der β-Strahlung. Eine Erwiderung auf die Einwände von Herrn O. Hahn und Fräulein L. Meitner.* (Vgl. S. 330). Die strittigen Punkte werden klargelegt. Mit noch homogeneren β-Strahlen, als bei den früheren Unterss. zur Verwendung kamen, hat der Vf. die Gültigkeit des linearen Absorptionsgesetzes noch strenger gefunden. Eine beliebige Mischung homogener β-Strahlen kann nicht linear absorbiert werden. Die Verschiebung des Maximums und damit die Änderung der Geschwindigkeit der Strahlen beim Durchgang durch Materie ist deutlich erwiesen. Die Geschwindigkeitsabnahme hat der Vf. auch mit ganz homogenen β-Strahlen gefunden. Die fremden von HAHN und MEITNER angeführten Arbeiten sind nicht stichhaltig. (Physikal. Ztschr. **11**. 101 bis 104. 1/2. [6/1.] Manchester. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Ducelliez, *Untersuchung einiger Kobaltlegierungen nach ihren elektromotorischen Kräften.* Die aus der Beobachtung der EMKK. der Systeme Co | n. $CoSO_4$ | CoM_X und M | n. $CoSO_4$ | CoM_X, in denen M die Metalle Sn, Sb, Bi, Pb und Cu bedeutet, gewonnenen Resultate bestätigen im allgemeinen die Schlußfolgerungen früherer Unterss. Die beiden Systeme führen zu Kurven, deren Ordinaten sich nahezu um den Wert der EMK. des mit den reinen Metallen Co und M zusammengesetzten Elementes voneinander unterscheiden. — Bei den *Kobalt-Zinn-Legierungen* zeigt ein Schnittpunkt die *Verb.* CoSn an. Die *Kobalt-Antimon-Legierungen* weisen EMKK. auf, die bis zu einem Gehalt von 67,04% Sb, entsprechend der *Verb.* CoSb, wachsen, um dann wieder zu fallen und bei einem Knick der Kurve die *Verb.* $CoSb_2$ anzudeuten. Die *Kobalt-Wismut-Legierungen* umfassen 2 Phasen, eine Co- und eine Bi-reiche. Die Ggw. von Bi drückt den F. des Co herab, welches fähig ist, in fl. Zustande Bi aufzulösen. Das Co scheidet sich während des Erkaltens der M. so gut wie in reinem Zustande ab. Pb führt zu analogen Resultaten. Bei den *Kobalt-Kupfer-Legierungen* zeigt die Form der Kurve die Abwesenheit von Verbb. an. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 98—101. [10/1.*].) DÜSTERBEHN.

Organische Chemie.

B. Menschutkin, *Physikalische und chemische Eigenschaften isomerer organischer Verbindungen als Funktion ihrer chemischen Struktur* (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4020; C. **1909**. II. 2134). Der Vf. teilt die Resultate der Unterss. von **N. Menschutkin sen.** über den Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Struktur von *aliphatischen Verbb.* mit. Von den isomeren *gesättigten Kohlenwasserstoffen* haben stets die mit normaler Kette den höchsten Kp. Eine Seitenkette erniedrigt den Kp., umsomehr, je näher die Seitenkette dem endständigen C-Atom der normalen Kette steht. Zwei Seitenketten an verschiedenen C-Atomen bewirken eine beträchtliche Herabsetzung des Kp. Der niedrigste Kp. kommt der Isomeren zu, bei der beide Seitenketten an das vorletzte C-Atom gebunden sind. Illustriert werden diese Regelmäßigkeiten an den Kpp. der Pentane und Hexane.

Bei den isomeren *Alkoholen* ist die Stellung der Seitenkette zur Hydroxylgruppe maßgebend für den Kp., nicht die primäre, sekundäre oder tertiäre Natur des Alkohols. Dies geht aus folgender Zusammenstellung der Kpp. isomerer *Amylalkohole* hervor: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, 138°; γ-$CH_3 \cdot CH(CH_3)CH_2 \cdot CH_2OH$, 130°; β-$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)CH_2OH$, 128°; α-$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)OH$, 119°; α'-$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5)OH$, 117°; α,β-$CH_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CH_3)OH$, 112,5°; β,β-$CH_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2OH$, 113°; α,α-$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2OH$, 102°.

Auch für andere isomere organische Verbb., wie *Halogen-*, *Amino-*, *Carboxyl-* etc. Derivate gilt die Regel, daß der Kp. um so niedriger ist, je näher die Seitenkette (bezw. die Seitenketten) zum Substituenten steht. Zum Beweise werden die Kpp. von Amyljodiden (X = J), Amylaminen (X = NH_2), Amylessigestern (X = $OOC \cdot CH_3$) und Capronsäuren mitgeteilt:

	X = J	X = NH_2	X = $O_2C \cdot CH_3$	X = COOH
$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2X$ . .	156°	104°	147,6°	205°
γ-$CH_3 \cdot CH(CH_3)CH_2 \cdot CH_2X$ . .	148°	95°	139°	199,7°
β-$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2X$.	145°	—	138°	196°
α-$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)X$.	144,5°	92°	134°	193°
α'-$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_2H_5)X$ . . .	144,5°	90—91°	132°	190°
α,β-$CH_3 \cdot CH(CH_3)CH(CH_3)X$.	138°	84°	125°	189—191°
β,β-$CH_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2X$ . . .	—	82°	126°	—
α,α-$CH_3 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot X$ . .	127,5°	78,5°	124°	187°

Andere physikalische Eigenschaften, wie F., D. etc. sind ebenfalls abhängig von der Stellung der Seitenkette in bezug auf den Substituenten. Verbb. mit zwei Seitenketten in α,α-Stellung haben den höchsten Kp. und die niedrigste D.

Auch bei Verbb., die durch Substituierung zweier H-Atome von KW-stoffen abgeleitet werden, findet man die gleichen Beziehungen zwischen Kp. u. Struktur, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

Kpp. isomerer *Butylenglykole* und *Dibrombutylene.*

	X = OH	X = Br
n.-$XCH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2X$	230°	196—197°
β-$XCH_2 \cdot CH(CH_3)CH_2X$	—	—
α-$XCH(CH_3)CH_2 \cdot CH_2X$	204°	174,5
α_1-$XCH(C_2H_5) \cdot CH_2X$	191—192°	165—166°
$\alpha'\alpha$-$XCH(CH_3) \cdot CH(CH_3)X$	184°	158°
α,α-$XC(CH_3)_2 \cdot CH_2X$	177°	148—149°

Über die Beziehungen zwischen der Struktur aliphatischer Verbb. und der Geschwindigkeit der Esterifikation ist bereits nach der oben zitierten Abhandlung referiert worden. (Chem. News **100**. 293—95. 17/12. [18/10.] 1909. St. Petersburg, Sosnowka. Chem. Lab. d. Polytechn. Inst.) BUGGE.

E. Bödtker, *Das Grignardsche Reagens und die Barbier-Grignardsche Reaktion.* Da die Rk., Kondensierung von Alkyljodiden mit verschiedenen Körpern in äth. Lsg. unter dem Einfluß von Mg, von *Barbier* entdeckt worden ist, das magnesiumorganische Reagens selbst aber von *Grignard*, so schlägt Vf. die Unterscheidung zwischen *Grignardschem Reagens* und *Barbier-Grignardscher Rk.* vor. (Chem.-Ztg. **34**. 150. 15/2. Kristiania.) ALEFELD.

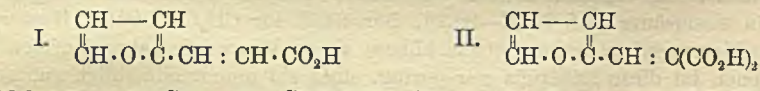
Efisio Mameli, *Die Monochloressigsäure als Lösungsmittel in der Kryoskopie.* Zu seinen Verss. benutzte Vf. die α-Modifikation der *Monochloressigsäure*, F. 61,18°. Bei den kryoskopischen Beststs. wurde fortwährend ein Strom von trocknem H durchgeleitet, um den Zutritt von Feuchtigkeit unmöglich zu machen, ebenso wurde jede Sublimation der S. vermieden. Die B. anderer Modifikationen als der α-Form wurde durch Impfen mit dieser verhindert. Die zu den Beststs. benutzten Substanzen wurden durch fraktionierte Dest. oder Krystallisation gereinigt. Durch Verss. mit Xylol, m-Kresol, Safrol u. Essigsäure wurde zunächst die kryoskopische Konstante der Monochloressigsäure bestimmt und sie im Mittel unter Zugrundelegung der bei Konzentrationen unter 3% erhaltenen Werte zu $K = 52$ ermittelt. Die Berechnung nach der VAN'T HOFFschen Formel $\frac{0{,}02 \times T^2}{w}$, wobei für die latente Schmelzwärme der α-Modifikation der Monochloressigsäure nach PICKERING (Journ. Chem. Soc. London **67**. 665) der Wert 41,217 eingesetzt wird, ergibt $K = 54{,}19$. *Essigsäure* bildet mit Monochloressigsäure keine festen Lsgg.; kryoskopische Beststs. ergaben sowohl für die α- wie die β-Monochloressigsäure n. Werte in Essigsäure (gef. 93,22—98,26, ber. 94,48 für $CH_2ClCOOH$). *Wasser* gibt in Monochloressigsäure immer etwas höhere als n. Werte; in sehr niedrigen Konzentrationen ist diese Differenz nur gering, aber sie nimmt allmählich zu, so daß z. B. bei einer Konzentration von 12% bereits das $1^1/_2$-fache, 26,26, ber. 18,02, gefunden wurde. *Phosphoroxychlorid* gibt in niedrigeren Konzentrationen Werte unter dem n. Mol.-Gew., die allmählich, so bei einer Konzentration von 1,3%, die n. Zahlen erreichten und dann in stärkeren Konzentrationen weiter anstiegen. Gegen Basen verhält sich die Monochloressigsäure als schwach dissoziierendes

Lösungsmittel. So wurden mit *Chinolin, Anilin* und *Pyridin* für die Mol.-Geww. Zahlen erhalten, die auch bei niederen Konzentrationen unter den n. liegen u. mit Zunahme der Konzentrationen allmählich abnehmen. (Gaz. chim. ital. **39**. II. 579 bis 586. 14/1. 1910. [April 1909.] Pavia. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

A. Faucon, *Untersuchungen über die Gemische von Wasser und Fettsäuren.* (Kurze Reff. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. **1909**. I. 638; II. 117.) Nachzutragen ist folgendes. F. der *n. Buttersäure* —3,12°, der *Isobuttersäure* —80°. — Die Gemische von W. und Isobuttersäure, welche 0—15 und 90—100 % S. enthalten, sind bei ihrem E. homogen, die übrigen dagegen nicht. Der Zusatz wachsender Mengen von Isobuttersäure zum W. erniedrigt den E. der Gemische ständig, bis der Säuregehalt 15 % erreicht hat; von diesem Punkte ab bleibt der E. konstant, um von einem Säuregehalt von 87 % ab von neuem bis zum eutektischen Punkt zu fallen, der aber unter dem F. der Isobuttersäure selbst liegt u. vom Vf. nicht bestimmt werden konnte. — Bei Lsgg. von Fettsäuren in W. zeigen die Lsgg., welche die gleiche Menge S. enthalten, einen um so niedrigeren E., je höher das Mol.-Gew. der S. ist. Für Lsgg. von W. in den verschiedenen Fettsäuren läßt sich eine allgemeine Regel dagegen nicht aufstellen. — Aus den Wiedererwärmungskurven der gefrorenen Gemische von W. und S. ließ sich ebenfalls ein Schluß auf die Existenz von festen Hydraten nicht ziehen. Die mkr. Unters. zeigte, daß die sich beim Abkühlen der Gemische abscheidenden festen Körper lediglich aus Eis und reinen Fettsäuren bestehen.

Studiert wurde ferner die Mischbarkeit der Buttersäuren mit W. und die Dampftension der Gemische von W. und n. Buttersäure bei niedriger Temp. Weiter führten diese Unterss. den Vf. dazu, die beim Auflösen der SS. in konz. Lsgg. auftretenden Wärmemengen zu bestimmen. Indem Vf. schließlich die thermodynamischen Gesetze auf die untersuchten Gemische anwandte, konnte er die Molekulargröße der *Essigsäure* in gesättigter Lsg. bei +4° zu 60 × 1,43 ermitteln. Beim Zusatz von W. zu einem großen Überschuß von S. entwickelt nur die *Ameisensäure* Wärme, während die übrigen SS. Wärme in beträchtlichem Maße absorbieren. (Ann. Chim. et Phys. [8] **19**. 70—152. Januar.) DÜSTERBEHN.

H. D. Dakin, *Die katalytische Wirkung von Aminosäuren, Peptonen und Proteinen bei gewissen Synthesen.* Unter Verwendung von Aminosäuren, Peptonen oder Proteinen als Katalysatoren gelang es, *Malonsäure* oder malonsaures Na mit *Furfurol, Benzaldehyd, o-, m-* u. *p-Nitrobenzaldehyd* und mit *Zimtaldehyd* zu kondensieren unter Bedingungen, unter welchen in Abwesenheit eines Katalysators keine Kondensation erfolgt. Die Verss. wurden in der Weise ausgeführt, daß man 1 Mol. Malonsäure oder Na-Malonat mit etwa der halben Gewichtsmenge Aminosäure in möglichst wenig W. löste und dann 1 Mol. Aldehyd u., wenn nötig, einige Tropfen A. zufügte. Es wurden erhalten: aus Furfurol u. Malonsäure in Ggw. von Glykokoll oder Alanin bei 100° *Furfurakrylsäure* (I.); aus Furfurol und Na-Malonat in Ggw. von Alanin, Pepton oder Albumose bei 37° *Furalmalonsäure* (II.); aus Benzaldehyd



und Malonsäure in Ggw. von Glykokoll, Alanin oder Leucin bei 100° *Zimtsäure*; aus Benzaldehyd u. Na-Malonat in Ggw. von Alanin bei 37° *Benzalmalonsäure*, in Ggw. von Alanin oder Pepton bei 100° Benzalmalonsäure und Spuren von Zimtsäure; aus o- und p-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure in Ggw. von Alanin bei 100° *o-*, bezw. *p-Nitrozimtsäure*; aus m-Nitrobenzaldehyd und Malonsäure in Ggw.

von Glykokoll bei 100° *m-Nitrozimtsäure*; aus Zimtaldehyd u. Malonsäure in Ggw. von Glykokoll, Alanin, Leucin, Aspartinsäure, Glutaminsäure, Argininearbonat, Pepton oder Albumose (mit schlechter Ausbeute auch in Ggw. von Tyrosin, Phenylalanin, Clupein oder Hühnereiweiß) bei 37° *Cinnamalmalonsäure.* — *Vanillin* und Acetessigester vereinigen sich in Ggw. von Argininearbonat bei 60° zu *Vanilladiacetessigsäureäthylester*, $C_6H_3(OH)^4(OCH_3)^3 \cdot CH[CH(CO_2C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3]_2$. — Die Verss. sind deshalb von Interesse, weil möglicherweise Synthesen ähnlicher Natur im Organismus sich vollziehen. (Journ. of Biol. Chem. 7. 49—55. Dez. 1909. New York.) HENLE.

O. Lutz, *Über die Einwirkung von Ammoniak und anderen Basen auf halogensubstituierte Säuren. Stereochemische Untersuchungen.* Während α-halogensubstituierte Säuren in guter Ausbeute Aminosäuren geben, verläuft die Einw. von Ammoniak auf β, γ und δ-substituierte Säuren durchaus anders, indem Amide der Oxysäuren entstehen: $—CHBr \cdot CH_2—CO_2H \longrightarrow —CHOH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, und zwar in desto größerer Ausbeute, je entfernter das Halogenatom von der Carboxylgruppe ist. Beim Studium dieser Rk. bei den zweibasischen SS. zeigte es sich, daß im allgemeinen von entscheidendem Einfluß auf den Verlauf der Rk. die Entfernung der einen Carboxylgruppe vom Halogenatom ist, und erst im zweiten Grade die Struktur der S. u. Anwesenheit von negativen oder positiven Gruppen in Betracht kommt. Befindet sich das Halogenatom in α-α-Stellung zu den beiden Carboxylgruppen zweibasischer SS., so entsteht, wie bei den halogensubstituierten Monocarbonsäuren, eine α-Aminosäure; in β- oder γ-Stellung bilden sich jedoch die Amide der Oxysäuren. Zu dem früher veröffentlichten Tatsachenmaterial gibt Vf. die Resultate von einer Reihe neuer Unterss.

I. *Einw. von Ammoniak auf halogensubstituierte Dicarbonsäuren.* Ammoniak und Halogenbernsteinsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 1549; C. **1902**. II. 572). *Aminomethylmalonsäure*, $C_4H_7O_4N$, aus Brommethylmalonsäure und Ammoniak in methylalkoh. Lsg. durch dreitägiges Stehenlassen; F. 253—260° unter Zers.; kleine glänzende Prismen aus dem Bleisalz mit H_2S; sauer schmeckend; zerfällt beim Erhitzen in *Alanin* und CO_2. — $Ag \cdot C_4H_6O_4N$. — $Ag_2 \cdot C_4H_5O_4N$. — *Aminobenzylmalonsäure*, $C_{10}H_{11}O_4N \cdot H_2O$, aus Brombenzylmalonsäure u. Ammoniak in methylalkoh. Lsg. durch sechstägiges Stehenlassen. Ausbeute 5—6 g *aminobenzylmalonsaures Ammonium*, F. 264—265°. Aus diesem Salz wurde die freie S. dargestellt durch Zusetzen mit der berechneten Menge HCl oder durch Zerlegen des Bleisalzes; F. 120—125° Zers.; ll. in W., h. Methylalkohol, zerfällt beim Erhitzen in *Phenylalanin* und CO_2. — $Ag \cdot C_{10}H_9O_4N$. Als Nebenprodd. bei der D. der Aminobenzylmalonsäure konnten in geringer Menge *Zimtsäure* u. *Benzyltartronsäure* (?) erhalten werden. — *α-Aminocetylmalonsäure*, $C_{19}H_{37}O_4N$, aus Bromcetylmalonsäure und Ammoniak wie oben. 40—50% Ausbeute von mono-*Ammoniumsalz*, F. 235,5—236°. Die freie S. ist wl. in Lösungsmitteln; bei 140° tritt Zers. in *α-Aminostearinsäure* u. CO_2 ein. Als Nebenprod. konnte *α-Oxystearinsäure*, F. 75°, isoliert werden. — *Bromcetylmalonsäure*, $C_{19}H_{35}O_4Br$, aus Cetylmalonsäure u. Brom in essigsaurer Lsg. Ausbeute 100%; krystallinisches Pulver aus Bzl. F. 86—88°. — Bei der Einw. von NH_3 auf Bromphenylmalonsäure entstand die *Aminophenylmalonsäure* nur in geringer Ausbeute. Aus 10 g Bromphenylmalonsäure und NH_3 in methylalkoh. Lsg. wurden 5,8 g eines großkrystallinischen Produktes erhalten, vom F. 174—179° Zers., das der Analyse nach für das *Ammoniumsalz* der *Phenyltartronsäure* anzusprechen ist. Beim Vers., daraus die freie Phenyltartronsäure darzustellen, wurde eine sirupöse, zersetzliche M. erhalten. Unter den Zersetzungsprodd. wurden *α-Aminophenylessigsäure*, F. 257°, und *Phenylglykolsäure* (?) erhalten.

Ammoniak und alkylierte Brombernsteinsäuren (vgl. C. **1900**. II.

1009 und Ber. Dtsch. Chem Ges. **35**. 4369; C. **1903**. I. 281). Bei der Einw. von 250 ccm methylalkoh. NH_3 auf 22 g 2-Brom-3-methylbutandicarbonsäure (die hochschmelzende α-Brom-α'-methylbernsteinsäure) wurden nach Beendigung der Rk., Verdunstenlassen des Lösungsmittels und Zusatz der berechneten Menge HCl 8,2 g einer Krystallmasse erhalten, aus der nach Entfernung von NH_4Cl u. NH_4Br das *2-Methyl-3-butanoldicarbonsäuremonamid*, $C_5H_9O_4N$, vom F. 145—147° isoliert wurde; kleine Krystalle; ll. in W.; wl. in A.; Ausbeute 54%. — Das Amid spaltet, mit Alkalien erhitzt, leicht NH_3 ab und gibt *β-Methyläpfelsäure*. — Die Rk. mit der hochschmelzenden α-Brom-α'-äthylbernsteinsäure verlief analog wie oben. Aus 30 g α-Brom-α-äthylbernsteinsäure u. 206 g methylalkoh. NH_3 wurde nach mehrwöchentlichem Stehenlassen und darauffolgender Aufarbeitung des Produktes das *2-Äthyl-3-butanoldicarbonsäuremonamid* erhalten, $C_6H_{11}O_4N$; F. 158—159°; Tafeln aus W., ll. in W., Methylalkohol; wl. in A. u. Ä. Ausbeute 64%. Durch Verseifen mit Barythydratlsg. wurde die *2-Äthyl-3-butanoldicarbonsäure* vom F. 108—109° erhalten; Krystalle aus Ä. und Bzl.; ll. in A., W., Ä., Aceton, Essigester; wl. in Bzl., Chlf. Die Salze der Alkalien und Erdalkalien sind in W. ll., mit Bleisalzen entstehen aus denselben amorphe Ndd., im Überschuß des Fällungsmittels löslich; analoge Ndd. entstehen mit Hg und Zn-Salzen; mit $AgNO_3$ entsteht das normale Silbersalz. — Die S. ist identisch mit der Malamidsäure — Das Monamid der Äthyläpfelsäure konnte mit Hilfe von Cinchonin in die optisch aktiven Antipoden gespalten werden. Schwerer löslich ist das rechtsdrehende Salz des Cinchonins vom F. 84—85°. Aus dem Cinchoninsalz konnte über das Ammoniumsalz die freie d-Äthyläpfelsäure erhalten werden: $[\alpha]_D = +6{,}2°$ für 0,5 g Sb in 20 ccm W. Nach Zusatz von Uranylnitrat u. NaOH stieg der Drehwert bedeutend.

Ammoniak und 3-Bromglutarsäure (unter Mitarbeitung von **W. Mostowitsch**). Bei der Einw. von NH_3 auf 3-Bromglutarsäure (also β,β-Stellung des Bromatoms) entstand hauptsächlich das Amid der Oxysäure. *β-Bromglutarsäure*, $C_5H_7O_4Br$, aus 3-Oxyglutarsäure und bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure im Einschmelzrohr; F. 125—127°. — 30 g β-Bromglutarsäure in 250 ccm methylalkoh. NH_3 wurden 12 Tage lang stehen gelassen. Durch fraktionierte Fällung des eingedampften Rohprod. mit $AgNO_3$ konnte das *Silbersalz des 3-Oxyglutarsäuremonamids* erhalten werden; — *3-Oxyglutarsäuremonamid*, $C_5H_9O_4N$, F. 108—109°; ll. in W., A., Methylalkohol. — Als Nebenprodd. könnten auch *3-Aminoglutarsäure* und *3-Oxyglutarsäure* vorhanden gewesen sein. Mit Barythydratlsg. entsteht aus dem Amid *β-Oxyglutarsäure*.

II. *Einwirkung von Aminen und ringförmigen Basen auf Halogenbernsteinsäuren.* Benzylamin und Halogenbernsteinsäuren (C. **1900**. II. 1009). Synthese optisch-aktiver Phenyl- und Tolylasparaginsäuren. Bei der Einw. von Anilin und den stellungsisomeren Toluidinen entstehen als Hauptprodd. Asparaginsäuren, wobei, von der l-Brombernsteinsäure ausgehend, mitunter starke Racemisierung eintritt.

Anilin und l-Brombernsteinsäure (gemeinsam mit **W. Jurkewitsch**). (Vgl. Anschütz u. Wirtz, Liebigs Ann. **239**. 151; C. **87**. 890.) 30 g l-Brombernsteinsäure in 300 ccm W. u. 45 g Anilin gaben nach 5 Tagen einen krystallinischen Nd., das *Anilinsalz der Phenylasparaginsäure*, $C_{16}H_{18}O_4N_2$. — $Ag_2 \cdot C_{10}H_9O_4$. Aus dem Anilinsalz wurde über das Bleisalz die freie *Phenylasparaginsäure* dargestellt: Die erste Fraktion war ein Gemisch der racemischen S., $C_{10}H_{11}N_4O \cdot H_2O$, mit etwas aktiver S.; die zweite und dritte Fraktion waren fast reines aktives Produkt, $C_{10}H_{11}O_4N$, $[\alpha]_D = +25°$ für C = 1,5; mit H_2SO_4 $[\alpha]_D = +60{,}7°$. Bei der Rk. war also teilweise Racemisierung eingetreten.

l-Phenylasparaginanil, $C_{16}H_{17}O_2N_2$, durch Erwärmen des Anilinsalzes der Phenyl-

asparaginsäure 1 Stde. lang auf 147—155°; Nadeln aus A.; F. 212°; $[\alpha]_D = -10,3°$ für C = 1,5 in Pyridin, $[\alpha]_D = -10,3°$ in Aceton.

Entsprechend verläuft die Rk. mit o-Toluidin. Das *Toluidinsalz der o-Tolylasparaginsäure*, $C_{18}H_{22}O_4N_2$, aus l-Brombernsteinsäure u. o-Toluidin. Enthält Krystallwasser, das bei 40° im Vakuum fortgeht. F. 103°. $[\alpha]_D = +34,4°$ für C = 1,685 in W. + H_2SO_4. — $Ag_2 \cdot C_{11}H_{11}O_4N$. — *o-Tolylasparaginsäure*, $C_{11}H_{13}O_4N$, ll., amorphe M. $[\alpha]_D = +53,2°$ in W. + H_2SO_4 für 0,338 g Sb in 20 ccm Lösungsmittel. $[\alpha]_D = +18,9°$ in Methylalkohol, $[\alpha]_D = +25,1°$ in W., $[\alpha]_D = +10,95°$ in W. + NaOH. Das *m-Toluidinsalz der m-Tolylasparaginsäure*, $C_{18}H_{22}O_4N_2$, aus 20 g l-Brombernsteinsäure, 35 g m-Toluidin u. 150 ccm W. + Methylalkohol; F. 126°. $[\alpha]_D = +28,8°$ für 0,5 g Sb in 20 ccm W. + H_2SO_4. — $Ag_2 \cdot C_{11}H_{11}O_4N$, zersetzliche M. — *m-Tolylasparaginsäure*, $C_{11}H_{13}O_4N$, verharzt völlig beim Vers., dieselbe umzukrystallisieren. $[\alpha]_D = +20,7°$ für 0,3 g in 20 ccm W.; $[\alpha]_D = -4,0°$ in Methylalkohol, $[\alpha]_D = +38,0°$ in W. + H_2SO_4, $[\alpha]_D = +9,17°$ in W. + NaOH. — Das *p-Toluidinsalz der p-Tolylasparaginsäure*, $C_{18}H_{22}O_4N_2$, F. 160—163°, aus p-Toluidin u. l-Brombernsteinsäure; $[\alpha]_D = +20,2°$ für 0,5 g Sb in 20 ccm W. + H_2SO_4. — $Ag_2 \cdot C_{11}H_{11}O_4N$. — *p-Tolylasparaginsäure*, $C_{11}H_{13}O_4N \cdot H_2O$; der F. variiert stark in Abhängigkeit von der Menge des beigemengten aktiven Produkts. Die erste Fraktion ist fast reines inaktives Prod., die weiteren Fraktionen waren aktiv (ohne Krystallwasser): $[\alpha]_D = +10,67°$ für 0,3 g Sb in 20 ccm W. + H_2SO_4. Auch bei der p-Toluidinverb. war also teilweise Racemisierung eingetreten.

Synthese der optisch-aktiven Dibenzylasparaginsäure und Dibenzylmalamidsäure (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 841; C. **1908**. I. 2039). Einwirkung von Piperidin und Pyridin auf Halogenbernsteinsäuren (vgl. C. **1900**. II. 1009). Durch Einw. von Piperidin auf l-Brombernsteinsäure wurden beide möglichen Reaktionsprodd. erhalten. Das Rohprod. aus 26 g Piperidin, 20 g l-Brombernsteinsäure und 200 ccm methylalkoh. Ammoniak wurde mit $AgNO_3$ fraktioniert gefällt, und aus den Silbersalzen wurden die freien SS. dargestellt. *d-Piperidinasparaginsäure*, $C_9H_{15}O_4N$, farbloses Krystallpulver; wl. in W.; ll. in verd. SS. und Laugen; F. 179—180°; $[\alpha]_D = -5°$ für 0,2 g Sb in W. + H_2SO_4; $[\alpha]_D = +5,67°$ für 0,3 g Sb in W. + NaOH. — *Piperidinmalamidsäure*(?) sirupöse M. als Nebenprod.

Einwirkung von Hydrazin u. Phenylhydrazin auf l-Brombernsteinsäure (vgl. C. **1900**. II. 1009).

Über den Bildungsmechanismus der beiden entstehenden SS., der Aminosäuren (und der Amide der Oxysäuren, I.) wäre zu bemerken, daß bei der B. der

$$\text{I.}\quad \begin{array}{l} Br \cdot CH_2 \cdot COOH \\ \quad\;\; | \\ \quad CH_2 \cdot COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} HO \cdot CH \cdot COOH \\ \quad\;\; | \\ \quad CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \end{array}$$

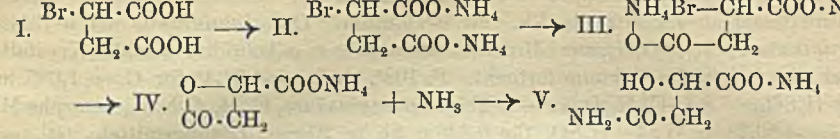
Amide der Oxysäuren die entferntere Carboxylgruppe auch nur dann reagiert, wenn sie frei ist, im entgegengesetzten Falle entstehen unter Abspaltung vom Halogenwasserstoff ungesättigte Verbb.:

$$\begin{array}{l} Br \cdot CH \cdot COOH \\ \quad\;\; | \\ \quad CH_2 \cdot COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CH \cdot COOH \\ \quad\;\; \| \\ \quad CH \cdot COOH \end{array} + HBr.$$

Daß die nähere Carboxylgruppe nicht beteiligt ist (vergl. auch Posner, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2318; C. **1905**. II. 478 und Basler, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 1498) geht unter anderem auch daraus hervor, daß bei der Einw. von NH_3 auf das Anhydrid der l-Brombernsteinsäure das Diamid der Äpfelsäure entsteht:

$$\begin{array}{l} Br \cdot CH \cdot CO \\ \quad\;\; | \\ \quad CH_2 \cdot CO \end{array} > O + NH_3 \longrightarrow \begin{array}{l} Br \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad CH_2 \cdot COOH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} HO \cdot CH \cdot CO \cdot NH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad CH_2 \cdot CO \cdot NH_2 \end{array}.$$

Der Reaktionsverlauf wäre dann also folgender:



Das entstandene Lacton IV. tritt mit NH_3 in Rk. (V.). Beim Vergleich der Aktivität der Reaktionsprodd., z. B. Phenylasparaginsäure und dem freien Phenylasparagin (noch nicht abgeschlossene Unterss.) geht hervor, daß (während der Einw. von Anilin auf l-Brombernsteinsäure) entweder bei der l-Brombernsteinsäure oder bei der l-Bromsuccinamidsäure optische Inversion nach WALDEN stattfindet, indem das eine Mal eine Verb. der Linkreihe, das andere Mal eine Verb. der Rechtsreihe entsteht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1491—1589. 9/12. 1909. Riga. Analyt. Lab. des Polyt. Inst.) FRÖHLICH.

M. Roshdestwenski, *Einwirkung von Senfölen auf Alkohole und Mercaptane.* I. Mitteilung. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 107; C. **1909**. I. 1232.) *Neue Methode zur Darstellung von monosubstituierten Thio- und Dithiourethanen einwertiger Alkohole und Mercaptane.* Die Darstellungsmethode für Thiourethane bestand in der Einw. von Alkoholaten auf Senföle nach folgender Gleichung, wobei stets vorzügliche Ausbeuten an fast reinen Prodd. erhalten wurden:

$$R\cdot NCS + R'\cdot ONa = R\cdot N : C(SNa)\cdot OR';$$
$$RN : C(SNa)\cdot OR' + HCl = NaCl + RNH\cdot CS\cdot OR'.$$

Bei Anwendung von Mercaptiden entstanden analog Dithiourethane: $RNH\cdot CS\cdot SR'$.

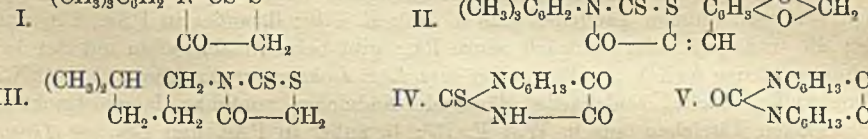
Die praktische Anwendung der Methode war im allgemeinen folgende: Zu dem Alkoholat, gewöhnlich aus Natriumstaub in Xylolsuspension dargestellt, gibt man die berechnete Menge des Senföles, in Bzl. gel., wobei die Rk. fast momentan verläuft. Nach Zusatz von verd. S. wird die Xylolschicht abgehoben, das Xylol abgeblasen und das Prod. mit Ä. extrahiert. Meist genügt einmaliges Umkrystallisieren.

Phenylthiocarbaminsäuremethylester, C_8H_9NSO, farblose Krystalle aus A., F. 92,5 bis 93,5°. — *Phenylthiocarbaminsäureäthylester*, $C_9H_{11}NSO$, farblose Krystalle aus A., F. 68—69°. — *Phenylthiocarbaminsäureallylester*, $C_{10}H_{11}ONS$, aus 2,7 g Na, 30 g Xylol, 7 g Allylalkohol in 7 g Xylol und 14,1 g Phenylsenföl in 14 g Bzl. Das Rohprod. kann noch über das Bariumsalz gereinigt werden. Nadeln aus Lg., F. 64,5—65,5°; ll. in den meisten Lösungsmitteln. — *Phenylthiocarbaminsäurebenzylester*, $C_{11}H_{13}NSO$, aus 2,3 g Na, 45 g Xylol, 15 g Benzylalkohol in 20 g Xylol und 13,5 g Phenylsenföl in 50 g Xylol; farblose Krystalle aus A., F. 82—82,5°. — *Phenylthiocarbaminsäurementhylester*, $C_{17}H_{25}ONS$, aus 12 g Na, 80 g Xylol, 78 g Menthol in 80 g Xylol und 67 g Phenylsenföl in Xylol; pyramidenartige Krystalle aus A., F. 74—75°. — *β-Naphthylthiocarbaminsäuremethylester*, $C_{12}H_{11}ONS$, aus 1,7 g Na in 17 g Methylalkohol und 12,3 g β-Naphthylsenföl in Bzl.; bräunlich gefärbte Krystalle aus A., F. 104—105°. — *β-Naphthylthiocarbaminsäurepropylester*, $C_{14}H_{15}ONS$, aus 1,7 g Na, 25 g Propylalkohol und 12,3 g β-Naphthylsenföl in 20 g Bzl.; Krystalle aus A., F. 83—84°. — *Allylthiocarbaminsäuremethylester*, C_5H_9ONS, aus 3,5 g Na in 35 g Methylalkohol und 14,5 g Allylsenföl; Kp.$_{27}$ 121—122°; D.$^{20}_{20}$ 1,0811, D.$^{20}_{4}$ 1,0792; n_D^{20} = 1,5379; leichtbewegliche Fl. von schwachem Geruch; addiert leicht Brom. — *Allylthiocarbaminsäureborneylester*, $C_{14}H_{23}ONS$, aus 2,3 g Na, 60 g Xylol, 15,4 g Borneol in 30 g Bzl. + 10 g A. und 9,9 g Allylsenföl in A.; farblose Krystalle aus A., F. 59—60°.

Die Darst. der Dithiourethane war im allgemeinen folgende: Die Lsg. des Mercaptans in 20—30%ig. Natronlauge wurde allmählich unter starkem Schütteln mit der berechneten Menge des Senföles versetzt, wobei letzteres in Lsg. geht. Das durch Ansäuern ausgefällte Dithiourethan wird durch Umkrystallisieren gereinigt. — *Phenyldithiocarbaminsäuremethylester*, $C_8H_9NS_2$, Krystalle aus Bzl., F. 95 bis 96°. — *β-Naphthyldithiocarbaminsäuremethylester*, $C_{12}H_{11}NS_2$, Krystalle aus Bzl., F. 116—117°. — *Phenyldithiocarbaminsäureäthylester*, $C_9H_{11}NS_2$, Krystalle aus Lg., F. 60—61°. — *Phenyldithiocarbaminsäurepropylester*, aus 1,5 g Na in 50 g absol. Ä., 5,1 g Mercaptan in 5 g Bzl. und 9 g Phenylsenföl in 9 g Bzl.; Krystalle aus Lg., F. 66—67°.

Die beschriebenen Urethane eignen sich infolge ihrer guten Eigenschaften vorzüglich zur Charakterisierung von Alkoholen und Mercaptanen, anstatt der Verbb. mit Phenylisocyanat. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1438—54. 9/12. 1909. Moskau. Zentral-Lab. des Finanzministeriums.) FRÖHLICH.

Ludwig Kaluza, *Über substituierte Rhodaninsäuren und deren Aldehydkondensationsprodukte.* (VIII. Mitteilung; VII. vergl. ANDREASCH, Monatshefte f. Chemie **29**. 399; C. **1908**. II. 1038.) Der Vf. hat substituierte Rhodaninsäuren aus Pseudocumidin und Isohexylamin dargestellt. Durch Einw. von Monochloressigsäureäthylester auf das NH_4-Salz der *Pseudocumyldithiocarbaminsäure* (dieses wurde dargestellt durch Mischen von molekularen Mengen Pseudocumidin, CS_2 u. konz., wss. NH_3 mit etwas A. unter Kühlung; erhalten als gelbe, ölige Fl.) mit wenig A. auf dem Wasserbad entsteht der *Pseudocumyldithiocarbaminessigsäureäthylester*, $C_{14}H_{19}O_2NS_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot CS \cdot S \cdot CH_2CO_2C_2H_5$; kurze, dicke, wasserhelle, drusenförmig zusammengesetzte Prismen; F. 84°; sll. in A., Ä., Chlf. und Aceton, wl. in Bzl., unl. in PAe. — Die Darst. der *ν-Pseudocumylrhodaninsäure* (I.) in krystallisiertem Zustand gelang nicht; es wurde nur ein Öl erhalten und dieses weiter mit Aldehyden durch Erhitzen in Ggw. von Eg. kondensiert. — *β-Benzal-ν-pseudocumylrhodaninsäure*, $C_{19}H_{17}ONS_2$; lockerer Filz von citronengelben, nadelförmigen Kryställchen (aus A.); F. 127°; ll. in Ä., Aceton, wl. in Chlf., Bzl., Eg. und PAe. — *β-Methylen-3,4-dioxybenzal-ν-pseudocumylrhodaninsäure*, $C_{20}H_{17}O_3NS_2$ (II.); entsteht durch Kondensation der öligen Pseudocumylrhodaninsäure oder des Pseudocumyldithiocarbaminessigsäureesters mit Piperonal in Ggw. von Eg.; chromgelbe, mkr., kurze, prismenartige Nädelchen aus h. A.; F. 188°; ll. in Ä., Aceton, Chlf. u. CS_2; swl. in Eg. u. PAe. — *β-m-Nitrobenzal-ν-pseudocumylrhodaninsäure*, $C_{19}H_{16}O_3N_2S_2$; fein krystallinisches, schwefelgelbes Pulver (aus



Aceton); F. 224°; ll. in Chlf. und Bzl., swl. in A. und Ä., fast unl. in Eg. — *β-p-Nitrobenzal-ν-pseudocumylrhodaninsäure;* fein krystallinisches, dunkelgelbes Pulver; bräunt sich beim Erhitzen auf 190°, sintert von 200° an langsam zusammen und schm. bei 230°; Löslichkeit wie bei der m-Verb. — *β-Dimethyl-p-aminobenzal-ν-pseudocumylrhodaninsäure*, $C_{21}H_{22}ON_2S_2$; blutrote, dicke Nädelchen oder dunkler gefärbtes, grob krystallinisches Pulver (aus A.); F. 192°; die alkoh. Lsg. ist verd. tief chromgelb, konz. blutrot; ll. in Ä., Aceton, Chlf., CS_2 und Bzl., wl. in PAe. u. Eg. — *β-p-Methoxybenzal(Anisal)-ν-pseudocumylrhodaninsäure*, $C_{20}H_{19}O_2NS_2$; feine, glänzende, chromgelbe Schüppchen; mkr. abgeplattete, aneinandergereihte Prismen (aus h. A.); F. 174°; sll., zwl. in PAe. und Eg.

Isohexyldithiocarbaminsaures Isohexylamin, $C_{13}H_{30}N_2S_2$ = $C_6H_{13}NH \cdot CS \cdot S \cdot NH_3C_6H_{13}$; aus 2 Mol. Isohexylamin, wenig absol. Ä. u. 1 Mol. CS_2; schneeweiße, krystallinische M. von mkr. prismatischen Krystallen; F. 85°; wl. in Ä.; gibt mit Monochloressigester und etwas A. *ν-Isohexylrhodaninsäure*, $C_9H_{15}ONS_2$ (III.); hellgelbes, ziemlich leicht fl. Öl von schwachem, eigentümlichem Geruch; $Kp._{10,5-11}$ 199 bis 200°. — *β-Benzal-ν-isohexylrhodaninsäure*, $C_{16}H_{19}NS_2$; lockerer Filz von hellgelben, langen, seidenglänzenden Nadeln (aus A.); F. 87°; ll. in Ä., Aceton, Chlf., Bzl. und CS_2, l. in PAe., wl. in Eg. — *β-m-Nitrobenzal-ν-isohexylrhodaninsäure*, $C_{16}H_{18}O_3N_2S_2$; hellgelbe, fettglänzende Schüppchen (aus h. A.); F. 166—167°, ll. in Chlf., unl. in Eg. — *β-p-Nitrobenzal-ν-isohexylrhodaninsäure;* bräunlichgelbes, feinkrystallinisches Pulver; F. 130—131°; zwl. in h. A., unl. in Eg. — *β-Methylen-3,4-dioxybenzal-ν-isohexylrhodaninsäure*, $C_{17}H_{19}O_3NS_2$; goldgelbe, glänzende Nadeln mit blauer Oberflächenfarbe (aus A.); F. 98°; ll. außer in PAe. und Eg. — *β-Dimethyl-p-aminobenzal-ν-isohexylrhodaninsäure*, $C_{18}H_{24}ON_2S_2$; dichter Filz von neuroten Nädelchen mit Seidenglanz u. blauer Oberflächenfarbe (aus A.); F. 140°; ll. außer in PAe. u. Eg.; die alkoh. Lsg. ist sattchromgelb bis blutrot; zeigt starkes Färbevermögen. — *β-o-Oxybenzal-(Salical-)ν-isohexylrhodaninsäure*, $C_{16}H_{19}O_2NS_2$; orangegelbe Nädelchen (aus A.); F. 170—172°; ll. außer in PAe. und Eg.; die Lsg. des Na-Salzes in A. ist blutrot, ebenso löst NH_3 mit blutroter Farbe; färbt Wolle und Seide hellgelb. — *β-p-Methoxybenzal-(Anisal-)ν-isohexylrhodaninsäure*, $C_{17}H_{21}O_2NS_2$; lange, chromgelbe, seidenglänzende Nädelchen (aus A.); F. 85°; swl. in Eg. u. PAe. — *β-Cinnamal-ν-isohexylrhodaninsäure*, $C_{18}H_{21}ONS_2$, gelbe, mussivgoldähnliche Schüppchen (mkr., rechteckige Täfelchen); F. 129—131°; swl. in Eg.

Isohexylsenföl, $C_7H_{13}NS$ = $SC : NC_6H_{13}$; aus Chlorkohlensäureäthylester und isohexyldithiocarbaminsaurem Isohexylamin nach ANDREASCH (Monatshefte f. Chemie **27**. 1211; C. **1907**. I. 970); schwachgelbe, leicht bewegliche Fl. von nicht unangenehmem Geruch, der gleichzeitig an Senföle und an Pelargonium erinnert; Kp. 208—209°; $Kp._{18}$ 120—121°; Ausbeute 80% der Theorie; gibt mit NH_3 und A. in gelinder Wärme *Isohexylthioharnstoff*, $C_7H_{16}N_2S = NH_2 \cdot CS \cdot NHC_6H_{13}$; fettglänzende, weiße Schüppchen (mkr. dünne, rechteckige Täfelchen wie Cholestrophan aus h. W.); F. 62°; ll. in h. W., A., Ä., Chlf. und Aceton, wl. in CS_2, PAe. und Bzl. — *Diisohexylthioharnstoff*, $C_{13}H_{28}N_2S$ = $CS(NHC_6H_{13})_2$; bei gelindem Erwärmen einer alkoh. Lsg. von Isohexylsenföl mit Isohexylamin; silberglänzende, weiße Schüppchen (mkr. dünne, rhombische Täfelchen) aus verd. A.; F. 46°; fast unl. in W., sll. außer in PAe. u. Eg. — *Isohexylthioparabansäure*, $C_9H_{14}O_2N_2S$ (IV.); beim Einleiten von Cyangas in eine gut gekühlte Lsg. von Isohexylharnstoff in A.; man dampft die Fl. mit konz. HCl auf dem Wasserbad langsam ein; hellgelbe, feine Schüppchen von mkr. dünnen Täfelchen (aus h. W.); F. 110°; ll. außer in PAe., CS_2 und Eg.; die wss. Lsg. zeigt schwach saure Rk.; gibt beim Entschwefeln mit der berechneten Menge $AgNO_3$ in alkoh. oder wss. Lsg. *Isohexylparabansäure*, $C_9H_{14}O_3N_2$; schneeweiße, flache, seidenartig glänzende Nädelchen von mkr. langgestreckten, rechteckigen Täfelchen (aus h. W.); F. 76°; ll. außer in PAe. und CS_2. — *Diisohexylthioparabansäure*, $C_{15}H_{26}O_2N_2S$; flach nadelförmige, citronengelbe Krystalle; F. 40°; ll. in Ä., A., PAe., Aceton und Chlf., wl. in Eg. und h. W.; gibt bei der Entschweflung in alkoh. Lsg. *Diisohexylparabansäure* (V.), Sirup; sll. in A., Ä., Chlf., Aceton und Bzl., unl. in CS_2, Eg. und PAe.; die Lsg. in viel h. W. gibt mit $CaCl_2$ u. NH_3 beim Erwärmen die für Parabansäuren charakteristische Trübung durch Calciumoxalat. (Monatshefte f. Chemie **30**. 701—26. November. [14/10.] 1909. Chem. Lab. von R. ANDREASCH in Graz.) BLOCH.

Iwan Kablukow und **A. Ssachanow**, *Über komplexe Verbindungen des Aluminiumbromids mit organischen Stoffen.* Vff. haben nach der thermometrischen

Methode (Best. der Erstarrungstemp.) die binären Systeme aus $AlBr_3$ und verschiedenen organischen Verbb. untersucht. Diese Unterss. zeigten, daß nur stickstoff- und sauerstoffhaltige organische Verbb. mit $AlBr_3$ Molekularverbb. eingehen. Im einzelnen hatten Vff. folgendes beobachtet: 1. Aromatische KW-stoffe, und zwar Bzl., Toluol, Xylol, Naphthalin und Diphenylmethan, bilden mit $AlBr_3$ keine Additionsverbb. Die homogenen Lsgg. des $AlBr_3$ in diesen KW-stoffen entmischen sich aber beim längeren Stehen derselben, wobei die untere $AlBr_3$-reiche Schicht stets rötlichgelb erscheint. — 2. Halogenderivate der KW-stoffe, und zwar das Methylenbromid, Brombenzol und Dibrombenzol, bildeten mit $AlBr_3$ ebenfalls keine Molekularverbb. — 3. *Anilin* bildete mit $AlBr_3$ vier verschiedene Additionsverbb. von der Zus.: $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_5NH_2$, F. 90°; $Al_2Br_6 \cdot 3C_6H_5NH_2$, F. 114°; $Al_2Br_6 \cdot 4C_6H_5NH_2$, F. 105°, und $Al_2Br_6 \cdot 8C_6H_5NH_2$, F. 112°. Alle diese Molekularverbb. werden vom W. zu $Al(OH)_3$ und $C_6H_5NH_2 \cdot HBr$ zers., wobei das $Al(OH)_3$ teilweise in Lsg. bleibt. — 4. Anilinderivate und andere stickstoffhaltige aromatische Verbb. charakterisiert dieselbe Tendenz zur Komplexbildung. So bildet p-Bromamidobenzol die beiden Molekularverbb.: $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_4Br(NH_2)$, F. 140°, u. $Al_2Br_6 \cdot 5C_6H_4Br(NH_2)$, F. 125°; Diphenylamin die Verb. $Al_2Br_6 \cdot 2(C_6H_5)_2NH$, F. ca. 200°; Dimethylanilin die Verb. $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_5N(CH_3)_2$, F. 95°; Monomethylanilin die Verb. $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_5NH \cdot CH_3$, F. 78°; Nitrobenzol die Verb. $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_5NO_2$, F. 84°; Pyridin die Verb. $Al_2Br_6 \cdot 4C_6H_5N$, F. ca. 170°, u. Benzonitril sogar drei Additionsverbb. von der Zus.: $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_5CN$, F. ca. 140—150°; $Al_2Br_6 \cdot 3C_6H_5CN$, F. ca. 140°, und $Al_2Br_6 \cdot 4C_6H_5CN$, F. ca. 150°. — 5. Organische Sauerstoffderivate, wie z. B. die Alkohole, Aldehyde, Ketone, SS. u. Ester, reagieren mit $AlBr_3$ schon in der Kälte, aber die gebildeten Molekularkomplexe sind im allgemeinen weniger stabil als diejenigen mit Stickstoffverbb. Näher untersucht wurde von diesen Komplexen nur die Additionsverb. mit *Benzoesäuremethylester* von der Zus. $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_5COOCH_3$, F. 100°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1755—62. 9/1. Moskau. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Gilbert T. Morgan und **Joseph A. Pickard**, *Die Bildung von p-Diazoimiden aus Alkyl- und Arylsulfonyl-p-diaminen. Eine allgemeine Reaktion.* In dieser Erweiterung früherer Verss. (Journ. Chem. Soc. London **93**. 602; C. **1908**. I. 1768) wird der Nachweis geführt, daß die Fähigkeit zur B. von p-Diazoimiden bei organ. Sulfonylderivaten des p-Phenylendiamins, $R \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, unabhängig von der Natur des organischen Radikals der Sulfosäure ist. — *Benzol-1,3,5-trisulfonylter-p-nitroanilin*, $C_{24}H_{18}O_{12}N_6S_3 = C_6H_3(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_3$, aus 1 Mol. Benzol-1,3,5-trisulfonylchlorid und 3 Mol. p-Nitroanilin bei mehrstdg. Kochen in trocknem Pyridin; zur Isolierung des Prod. dampft man die Lsg. ein, kocht den mit W. extrahierten Rückstand mit wss. Na_2CO_3 und macht die alkal. Lsg. salzsauer; weißes Krystallpulver aus Methylalkohol, F. 278°. — Beim Verdünnen der methylalkoh. Mutterlaugen des Benzoltrisulfonylter-p-nitroanilins mit W. scheidet sich das *Pyridinsalz*, $C_{23}H_{19}O_{11}N_5S_3 = C_6H_3(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2 \cdot SO_3H \cdot C_5H_5N$, ab, gelbe Krystalle aus A., unl. in W., verd. HCl. — *Benzol-1,3,5-trisulfonylter-m-nitroanilin*, $C_{24}H_{18}O_{12}N_6S_3$, aus Benzol-1,3,5-trisulfonylchlorid und m-Nitroanilin in sd. Pyridin, weiße Nadeln aus 50%ig. Essigsäure, F. 199°, ll. in Eg., wss. Alkali. — *Benzol-1,3,5-trisulfonylter-p-phenylendiamin*, $C_{24}H_{24}O_4N_4S_3 = C_6H_3(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_3$, aus Benzol-1,3,5-trisulfonylter-p-nitroanilin, in 100 ccm W. suspendiert, bei 3-stdg. Erhitzen mit 10 g Eisenspänen und 1 ccm Eg.; die mit überschüssigem $NaHCO_3$ versetzte Lsg. wird filtriert und essigsauer gemacht; farblose Warzen aus W. oder Aceton, F. 256°. — *Benzol-1,3,5-trisulfonylter-p-phenylendiazoimid*, $C_{24}H_{15}O_6N_9S_3 = C_6H_3(SO_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N_2)_3$, aus Benzol-1,3,5-trisulfonylter-p-phenylendiamin beim Diazo-

tieren und Umsetzen des Diazoniumchlorids mit Natriumacetat, hellgelber, mikrokrystallinischer Nd., der bei 146° explodiert, unl. in den gewöhnlichen Solvenzien; hält Hydratwasser sehr fest; wird am Licht dunkel; wird durch HCl in das Diazoniumchlorid zurückverwandelt. — *Benzol-1,3,5-trisulfonylter-p-aminobenzolazo-β-naphthol*, $C_{54}H_{48}O_9N_9S_3$ = $C_6H_3(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH)_3$, aus dem Diazoniumchlorid und alkal. β-Naphthol oder aus dem Diazoimid beim Verreiben mit β-Naphthol und Pyridin, dunkelrotes Krystallpulver aus A., F. 265—266°; die Lsg. in H_2SO_4 ist tiefrot.

Toluol-ω-sulfonyl-p-nitroanilin, $C_{13}H_{12}O_4N_2S$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus p-Nitroanilin bei 2—3-stdg. Kochen mit je 1 Mol. Toluol-ω-sulfonylchlorid u. Triäthylamin in Toluol unter völligem Ausschluß von W.; der Rückstand der eingedampften Toluollsg. wird mehrfach mit sd. Na_2CO_3-Lsg. ausgezogen, dann scheidet sich beim Abkühlen ein swl. Na-Salz ab, das bei 0° mit verd. HCl zers. wird; Krystalle aus wss. A., F. 155°. — *Toluol-ω-sulfonyl-p-phenylendiamin*, $C_{13}H_{14}O_2N_2S$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, aus 4 g Toluol-ω-sulfonyl-p-nitroanilin bei ½-stdg. Kochen mit 5 g Eisenspänen und 100 ccm 4%ig. Essigsäure, man macht sodaalkal. u. filtriert; Prismen aus A., F. 121—122°. — *Toluol-ω-sulfonyl-p-phenylendiazoimid*, $C_{13}H_{11}O_2N_3S$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot \underbrace{N \cdot C_6H_4 \cdot N_2}$, aus der salzsauren Lsg. des diazotierten Toluol-ω-sulfonyl-p-phenylendiamins durch Natriumacetat abgeschieden, citronengelbe Nadeln, die bei 136° dunkel werden und bei 141° explodieren, unl. in den gewöhnlichen Fll., färbt sich am Licht schnell dunkel. — *Toluol-ω-sulfonyl-p-aminobenzolazo-β-naphthol*, $C_{23}H_{19}O_3N_3S$ = $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$, aus dem Diazoimid und β-Naphthol in Ggw. von Pyridin oder aus dem durch HCl aus dem Diazoimid regenerierten Diazoniumchlorid und alkal. β-Naphthol, rotes Krystallpulver aus A., F. 211°.

Die Derivate der Methandisulfosäure und Methansulfosäure wurden unter Mitwirkung von **F. M. G. Micklethwait** bearbeitet. *Methandisulfonylbis-p-nitroanilin*, $C_{13}H_{12}O_8N_4S_2$ = $CH_2(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$, aus 1 Mol. Methionsäurechlorid und 2 Mol. p-Nitroanilin in trocknem Toluol, hellgelbe Prismen aus A., F. 248—249° (Zers.); zers. l. und unl. Carbonate. — *Methandisulfonylbis-p-phenylendiamin*, $C_{13}H_{16}O_4N_4S_2$ = $CH_2(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, aus der Nitroverb. bei 2-stdg. Erhitzen mit Eisenfeile und 4%ig. Essigsäure; man macht sodaalkal., filtriert schnell und macht das Filtrat essigsauer; farblose Nadeln aus Essigester, F. 227°, ist stark amphoter. — *Methandisulfonylbis-p-aminobenzoldiazoniumchlorid*, $C_{13}H_{12}O_4N_6Cl_2S_2$ = $CH_2(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot Cl)_2$, aus Methandisulfonylbis-p-phenylendiamin, in alkoh. HCl gel., und Amylnitrit, hellgrauer, krystallinischer Nd., unl. in A.; muß im Dunkeln dargestellt werden. Nitrat, $C_{13}H_{12}O_{10}N_6S_2$, gelbliche Nadeln aus W., zers. sich lebhaft bei 156—160°, zwl. in W.

Verb. $C_{13}H_{13}O_4N_5S_2$ = $\underbrace{NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot CH_2 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2}$, aus Methandisulfonylbis-p-phenylendiamin in Eg. und Äthylnitrit, gelbliche, unbeständige Substanz aus Eg. durch A. + Ä. abgeschieden. — *Methandisulfonylbis-p-phenylendiazoimid*, $C_{13}H_{10}O_4N_6S_2$ = $CH_2(SO_2 \cdot \underbrace{N \cdot C_6H_4 \cdot N_2})_2$, aus Methandisulfonylbis-p-aminobenzoldiazoniumchlorid, in konz., wss. Lsg., und krystallisiertem Natriumacetat, orangegelbe Mikrokrystalle, zers. sich heftig bei 120°; wird am Licht sehr schnell dunkel, unl. in k. Wasser. — *Methandisulfonylbis-p-aminobenzolazo-β-naphthol*, $C_{33}H_{26}O_6N_6S_2$ = $CH_2(SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot OH)_2$, aus dem Diazoimid u. β-Naphthol in Ggw. von Pyridin oder aus dem Diazoniumchlorid und alkal. β-Naphthol, rotes Pulver, F. 272°, swl. in den gewöhnlichen organischen Fll.

Methansulfonyl-p-nitroanilin, $C_7H_8O_4N_2S$ = $CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus 10,5 g p-Nitroanilin, in w. Toluol gel., und 10 g Methansulfonylchlorid in Ggw. von 10 g

Triäthylamin; man kocht 15 Min., dampft ein, zieht den Rückstand mit wss. Na_2CO_3 aus u. säuert die k. filtrierte, alkal. Lsg. mit HCl an; gelbliche Nadeln oder gelbe Prismen aus verd. A., F. 186°, wl. in W.; wird aus alkal. Lsg. durch Essigsäure nicht gefällt. — *Methansulfonyl-p-phenylendiamin*, $C_7H_{10}O_2N_2S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, aus 2 g Methansulfonyl-p-nitroanilin, in 20 ccm 50%ig. A. gel. bei kurzem Kochen mit 0,5 g NH_4Cl u. Zinkstaub; das Filtrat wird schnell eingedampft u. der Rückstand mit Bzl. ausgezogen; farblose Nadeln aus Bzl., F. 122°. Chlorhydrat, $C_7H_{10}O_2N_2S \cdot HCl$, farblose Blättchen, F. 223°, ll. in W., A. — *Methansulfonyl-p-phenylendiazoimid*, $C_7H_7O_2N_3S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot \underbrace{N \cdot C_6H_4 \cdot N_2}$, aus Methansulfonyl-p-phenylendiamin in k., wss. Lsg. und 1 Mol. $NaNO_2$; man dunstet die bis zum Auftreten einer klaren gelben Farbe wiederholt filtrierte Lsg. im Vakuum ein und erhält hierbei die Substanz mit NaCl verunreinigt, das die sonst sehr geringe Beständigkeit der Substanz zu erhöhen scheint. — *Methansulfonyl-p-aminobenzolazo-β-naphthol*, $C_{17}H_{15}O_3N_3S$, aus dem Diazoimid und β-Naphthol in Ggw. von Pyridin oder aus diazotiertem Methansulfonyl-p-phenylendiamin und alkal. β-Naphthol, rote Nadeln aus Eg., F. 244—246°, fast unl. in A. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 48—63. Januar. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

Gilbert T. Morgan, Frances M. G. Micklethwait und **George Stafford Whitby**, *Organische Derivate des Antimons.* Teil I. *Tricamphorylstibinchlorid und Triphenylstibinoxynitrat und -oxysulfat.* (Vgl. Journ. Chem. Soc. London **95**. 1473; C. **1909**. II. 1427.) Bei Zusatz einer Lsg. von Antimontrichlorid in Toluol zu einer Suspension von Natriumcampher in Toluol entsteht unter Wärmeentw. ein dichter Nd.; man erwärmt das Prod. auf dem Wasserbade, behandelt es nach mehrtägigem Stehen mit W., destilliert die Toluollsg. mit Wasserdampf und zieht den Rückstand mit Bzl. aus; beim Einengen der benzolischen Lsg. krystallisiert *Tricamphorylstibinchlorid*, $C_{30}H_{45}O_3Cl_2Sb = (C_{10}H_{15}O)_3SbCl_2$, in eisähnlichen Krystallen, F. 244° (Zers.), bei schnellem Erhitzen F. 247—248°, wl. in A., unl. in W., $[\alpha]_D^{20} = +367{,}3°$ (0,3120 g in 25 ccm Chlf.); in saurer Lsg. ziemlich beständig; beim Erwärmen mit wss. NaOH zerfällt es in HCl, Antimonsäure und Campher.

Triphenylstibinoxynitrat, $C_{18}H_{16}O_4NSb = (C_6H_5)_3Sb(OH) \cdot NO_3$, erhält man beim Auflösen des Prod. aus Triphenylstibinchlorid (MICHAELIS, REESE, LIEBIGS Ann. **233**. 43) u. 2 Mol. $AgNO_3$ in sd. W., farblose Blättchen aus W., F. 224—225° (nach dem Erweichen bei 220°), fast unl. in k. W., sll. in A. — Oxysulfat, $[(C_6H_5)_3Sb(OH)]_2SO_4$, aus dem Chlorid, in A. gel., bei Zusatz zu einer sd., wss. Lsg. von Ag_2SO_4, farblose Warzen, fast unl. in k. W. — Oxychlorid, $(C_6H_5)_3Sb(OH) \cdot Cl$, aus dem Chlorid, in A. gel., bei Zusatz zu viel sd. W., farblose, spitze Krystalle aus Bzl., F. 218°. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 34—37. Januar. London. South Kensington. Royal College of Science.) FRANZ.

R. Giovetti, *Einwirkung von Wasser auf Nitrosohydrazine.* PONZIO (Gaz. chim. ital. **38**. I. 509; C. **1908**. II. 405) erhielt beim Erhitzen von Benzoylphenylnitrosohydrazin, $C_6H_5CONH \cdot N(NO)C_6H_5$, mit W. zum Kochen Benzoylphenylhydrazin, $C_6H_5CONH \cdot NHC_6H_5$, unter Entw. nitroser Dämpfe. Diese Rk. gilt allgemein für *Acylarylnitrosohydrazine*, RCONHN(NO)Ar, die mit w. W. die entsprechenden *Acylarylhydrazine*, RCO·NH·NHAr, liefern.

Formylphenylnitrosohydrazin, $HCO \cdot NH \cdot N(NO)C_6H_5$, wurde so durch Erhitzen mit W. in das bereits bekannte *Formylphenylhydrazin*, $HCO \cdot NH \cdot NHC_6H_5$, F. 145°, übergeführt. *Formyl-p-tolylhydrazin*, $HCO \cdot NH \cdot NHC_6H_4CH_3$, durch Erhitzen von 2 Mol. 50%ig. Ameisensäure mit 1 Mol. p-Tolylhydrazin bis zum beginnenden

Kochen bereitet, weiße Nadeln, F. 164°, wl. in k. A., in Chlf., unl. in Ä., wurde, in 2-n. NaOH gel., mit der theoretischen Menge $NaNO_2$ unter Eiskühlung und dann mit überschüssiger 2-n. H_2SO_4 versetzt und so in das *Formyl-p-tolylnitrosohydrazin*, $HCO \cdot NHN(NO)C_6H_4CH_3$, übergeführt; fast weiße Blättchen, F. 85—86° unter Zers., ll. in k. Bzl. und Chlf., unl. in W., l. in konz. H_2SO_4 unter Gelbrotfärbung, l. in Alkalien; gibt die LIEBERMANNsche Rk.; liefert, mit W. erhitzt, das Formyl-p-tolylhydrazin, $C_8H_{10}ON_2$, Krystalle (aus A.), F. 163,5°. Analog wurde das *p-Toluyl-p-tolylhydrazin*, $CH_3C_6H_4CONH \cdot NHC_6H_4CH_3$, weiße Nadeln (aus A.), F. 177°, unl. in W., wl. in k. A., unl. in Ä., ll. in Chlf. und Eg., aus 2 Mol. p-Tolylhydrazin in Ä. und 1 Mol. p-Toluylchlorid unter Eiskühlung bereitet; dieses Hydrazin wurde dann in absol. alkoh. Lsg. mittels konz. HCl und der theoretischen Menge $NaNO_2$ in konz. wss. Lsg. in die entsprechende *Nitrosoverb.* $CH_3C_6H_4CONHN(NO)C_6H_4CH_3$ übergeführt; gelbliche Blättchen, F. 110° unter Zers., l. in k. A., Bzl., Chlf., wl. in Ä., l. in konz. H_2SO_4 unter Grünfärbung, l. in Alkalien; gibt die LIEBERMANNsche Rk. Liefert beim Erhitzen mit W. das entsprechende *Hydrazin*, $C_{15}H_{16}ON_2$, F. 177—178°.

Analog wurde aus 1 Mol. Anisoylchlorid und 2 Mol. p-Tolylhydrazin in Ä. das *Anisoyl-p-tolylhydrazin*, $CH_3OC_6H_4CONH \cdot NH \cdot C_6H_4CH_3$, weiße Nadeln (aus A.), F. 158°, unl. in W. und Ä., l. in w. A., ll. in Chlf. und Eg., bereitet, das (1 Mol.), in w. Eg. gel., unter schneller Abkühlung auf 0° tropfenweise mit der theoretischen Menge Amylnitrit versetzt und so in das *Nitrosoprod.* $CH_3OC_6H_4CONHN(NO)C_6H_4CH_3$, gelbliche Blättchen, F. 107—109° unter Zers., l. in k. A., Chlf., Ä., Bzl., l. in konz. H_2SO_4 unter Blaufärbung, übergeführt wurde. Gibt die LIEBERMANNsche Rk.; liefert mit W. das beschriebene *Hydrazin*, $C_{15}H_{16}O_2N_2$, F. 158°. *Formyl-p-bromphenylhydrazin*, $HCO \cdot NH \cdot NHC_6H_4Br$, F. 198°, läßt sich bequemer als nach REHEMANN (Journ. Chem. Soc. London **57**. 56) beim Kochen eines Gemisches von p-Bromphenylhydrazin mit überschüssiger 5%ig. Ameisensäure gewinnen und in NaOH-Lsg. durch $NaNO_2 + H_2SO_4$ unter Kühlung in das *Nitrosoprod.* $HCONH \cdot N(NO)C_6H_4Br$, gelbliche Blättchen (aus Ä. durch PAe.), F. 84—85° unter Zers., l. in k. A., Ä., Chlf., l. in konz. H_2SO_4 unter Rotfärbung, überführen; gibt die LIEBERMANNsche Rk. und beim Erhitzen mit W. das obige *Hydrazin*, $C_7H_7ON_2Br$, F. 194°. *p-Toluyl-p-bromphenylnitrosohydrazin*, $CH_3C_6H_4CONHN(NO)C_6H_4Br$. B. wie das p-Toluyltolylnitrosohydrazin. Gelbliche Blättchen, F. 99—102° unter Zers., l. in A., zl. in Ä., wl. in k. Bzl. und Chlf., unl. in k. W.; gibt mit konz. H_2SO_4 eine violette Färbung und die LIEBERMANNsche Rk. Liefert mit sd. W. das bereits von PONZIO und CHARRIER (Gaz. chim. ital. **39**. I. 596; C. **1909**. II. 804) beschriebene *p-Toluyl-p-bromphenylhydrazin*, $C_{14}H_{13}ON_2Br$, F. 202° unter Zers. *Anisoyl-p-bromphenylnitrosohydrazin*, $CH_3OC_6H_4CONHN(NO)C_6H_4Br$. B. aus 2 Mol. p-Bromphenylhydrazin und 1 Mol. Anisoylchlorid. Hellgelbe Blättchen, F. 100—101° unter Zers., l. in A., wl. in k. Ä., Bzl., Chlf.; gibt die LIEBERMANNsche Rk. und liefert mit sd. W. das ebenfalls von PONZIO und CHARRIER bereits beschriebene *Anisoyl-p-bromphenylhydrazin*, $C_{14}H_{13}O_2N_2Br$, F. 183° unter Zers. (Gaz. chim. ital. **39**. II. 655—60. 14/1. 1910. [Juni 1909.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. Troeger und **A. Westerkamp**, *Beiträge zur Kenntnis der Azoarylhydrazinsulfosäuren.* (Vgl. TRÖGER u. PUTTKAMMER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 206; C. **1907**. I. 803). Vff. haben weitere *Hydrazinsulfosäuren*, ausgehend von Aminoazokörpern, synthetisch dargestellt und, soweit sie in W. ll. waren, auf dem Wege über das p-Toluidinsalz gereinigt. Außer diesen neuen Hydrazinsulfosäuren ist noch eine neue Aminoazoverb., die als Ausgangmaterial nötig war, dargestellt und beschrieben worden. Um zu sehen, ob diese synthetisch aufgebauten Hydrazinsulfosäuren das gleiche Verhalten, wie die durch direkte Einw. von SO_2 auf die Di-

azoniumverbb. des Anilins u. m-Toluidins erhaltenen zeigen, wurde in den Fällen, wo die Beschaffung des Ausgangsmaterials nicht zu schwierig war, das Verhalten gegen $SnCl_2$ und die B. von Hydrazonen durch Einw. von Aldehyden in Ggw. von SS. geprüft. Bei der $SnCl_2$-Spaltung sind auch die älteren Hydrazinsulfosäuren nochmals geprüft und die Spaltungsprodd., deren Isolierung nach dem früher eingeschlagenen Verf. viele Mühe machte, auf einfachere Weise, und zwar die Basen durch Einw. von Essigsäureanhydrid in Ggw. von Eiswasser, unter Umgehung der Perforation der Diamine, identifiziert worden. Diese $SnCl_2$-Spaltung erfolgte stets im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5N : NC_6H_4NH \cdot NHSO_3H + 3H_2 + H_2O = C_6H_5NH_2 + NH_2C_6H_4NH_2 + NH_3 + H_2SO_4.$$

In zwei Fällen wurden auch Azide nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N : NC_6H_4NH \cdot NHSO_3H + NOOH = 2H_2O + C_6H_5N : NC_6H_4N{<}N_2{\gg}$$

dargestellt und der $SnCl_2$-Spaltung:

$$C_6H_5N : NC_6H_4N{<}N_2{\gg} + 3H_2 = C_6H_5NH_2 + NH_2C_6H_4NH_2 + N_2$$

unterworfen.

Experimenteller Teil. *Azobenzol-p-hydrazinsulfosäure*, $C_{12}H_{12}O_3N_4S = C_6H_5N : NC_6H_4NH \cdot NHSO_3H$, dargestellt nach den Angaben von TRÖGER, MÜLLER und FRANKE (Journ. f. prakt. Chem. [2] **78**. 371; C. **1909**. I. 355; Arch. der Pharm. **244**. 307; C. **1906**. II. 1315). Die $SnCl_2$-Spaltung ergab Anilin, p-Phenylendiamin, NH_3 u. H_2SO_4. *p-Phenylendiamin*, Krystalle, F. 147°, ll. in W.; *Diacetat*, Oktaeder aus h. Eg., F. 303°. Zur Darst. des *Azids*, $C_6H_5N : NC_6H_4N{<}N_2{\gg}$, wurde die freie Hydrazinsulfosäure mit festem $NaNO_2$ verrieben, das Gemisch allmählich mit alkoh. HCl versetzt und die M. nach 12 Stdn. in Eiswasser gegossen. Bronzefarbene Blättchen aus A., F. 90—91°, wird durch $SnCl_2$ u. HCl in Anilin, p-Phenylendiamin u. N gespalten. — *m-Toluolazo-m-toluol-p-hydrazinsulfosäure (2,3'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfosäure)*, $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, erhalten nach den Angaben von TRÖGER u. PUTTKAMMER (Journ. f. prakt. Ch. [2] **78**. 455; C. **1909**. I. 356); wird durch $SnCl_2$ u. HCl in m-Toluidin, *1,2,5-Toluylendiamin*, NH_3 u. H_2SO_4 gespalten. *2,5-Diacetyl-1,2,5-toluylendiamin*, hellgelbe, blättrige Krystalle aus A., F. 220°.

o-Toluolazo-o-toluolhydrazinsulfosäure (3,2'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfosäure), $C_{14}H_{16}O_3N_4S$. Das als Ausgangsmaterial dienende *o-Toluolazo-o-toluidin (4-Amino-3,2'-dimethylazobenzol)*, $CH_3 \cdot C_6H_4N : NC_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$, wurde nach dem von STÄDEL u. BAUER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 1954) für das Aminoazobenzol angegebenen Verf. dargestellt; gelbe, glänzende Blättchen aus verd. A., dicke, rote blauschimmernde Prismen aus starkem A., F. 100°, swl. in W., leichter in A. u. Ä.; das Chlorhydrat bildet rote, langgestreckte Täfelchen, swl. in W., leichter in A. Um von diesem Aminoazokörper zur Hydrazinsulfosäure zu gelangen, diazotiert man 5 g des ersteren in Ggw. von 75 ccm 25%ig. HCl u. 500 ccm W., gießt die Diazolsg. unter Rühren in eine mit K_2CO_3 stark alkal. gemachte Kaliumsulfitlsg., läßt das Ganze zwecks Umwandlung des abgeschiedenen, gelblichbraunen, labilen Salzes $CH_3 \cdot C_6H_4N : NC_6H_3(CH_3)N : NOSO_2K$ in das rotbraune stabile Salz $CH_3 \cdot C_6H_4N : NC_6H_3(CH_3)N : NSO_3K$ 12 Stdn. stehen und unterwirft letzteres in noch feuchtem Zustande der Reduktion durch gelbes Schwefelammonium. Aus der tiefdunkelrotbraunen Fl. scheidet man nach dem Filtrieren und völligen Erkalten die freie Hydrazinsulfosäure durch HCl als dunkelrotbraunen, amorphen, in A. u. Ä. zl. Nd. ab und reinigt sie auf dem Wege über das p-Toluidinsalz. $C_{14}H_{15}O_3N_4SK$, rötlichgelbe Nadeln. $(C_{14}H_{15}O_3N_4S)_2Ba$, gelbe Nadeln. p-Toluidinsalz, $C_{14}H_{16}O_3N_4S \cdot C_7H_9N$, gelbe Nadeln aus A., F. 158°. — *o-Oxybenzal-3,2'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*,

$C_{21}H_{20}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4N : NC_6H_3(CH_3)NH \cdot N : CHC_6H_4OH$, durch zweistündiges Erhitzen von äquimolekularen Mengen Hydrazinsulfosäure u. Salicylaldehyd mit alkoh. HCl am Rückflußkühler und Zers. des gebildeten Chlorhydrats durch wss. NH_3, gelbrote Nadeln aus A., F. 130—131°, unl. in W., ll. in den organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von PAe. $C_{21}H_{20}ON_4 \cdot HCl$, mkr. violette Nadeln. $C_{21}H_{20}O_4N \cdot H_2SO_4$, blaue, grünlich schimmernde Nadeln. — *p-Nitrobenzal-3,2'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*, $C_{21}H_{19}O_5N_2$, rotbraune Nadeln aus A., F. 158°. $C_{21}H_{19}O_5N_2 \cdot HCl$, mkr. tiefblaue Nadeln. — *p-Methoxybenzal-3,2'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*, $C_{22}H_{22}O_4N$, rötlichgelbe Nadeln aus A. + Ä., F. 147°; die Kondensation wird hier durch 6stdg. Erhitzen mit Eisessig-HCl ausgeführt. $C_{22}H_{22}O_4N \cdot HBr$, blaue Nadeln. — *Benzal-3,2'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*, $C_{21}H_{20}N_4$, orangerote Krystalle aus A., F. 160°. $C_{21}H_{20}N_4 \cdot HCl$, dunkelviolette Nadeln. — Durch $SnCl_2$ und HCl wird die 3,2'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfosäure in o-Toluidin, 1,2,5-toluylendiamin, NH_3 und H_2SO_4 gespalten. — *Azid*, $CH_3 \cdot C_6H_4N : NC_6H_3(CH_3)N < N_2 \gg$, rotbraune, glänzende Nadeln aus A., F. 67°.

p-Toluolazo-o-toluolhydrazinsulfosäure (3,4'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfosäure), $C_{14}H_{16}O_3N_4S$. Die Darst. des *p-Toluolazo-o-toluidins (3,4'-Dimethylaminoazobenzols)*, $C_{14}H_{15}N_3$, erfolgte nach den Angaben NIETZKIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 665); goldglänzende Blättchen aus verd. A., F. 127—128°; Chlorhydrat, zinnoberrote, stahlblau reflektierende Nädelchen. Die Darst. der Hydrazinsulfosäure, rotbrauner, in W. swl., in A. u. Ä. leichter l. Nd., wurde in der oben angegebenen Weise ausgeführt; die Reinigung erfolgte über das K-Salz. $C_{14}H_{15}O_3N_4SK$, große, gelbe Blättchen aus verd. A., kleine gelbe Nadeln aus starkem A. p-Toluidinsalz, $C_{14}H_{16}O_3N_4S \cdot C_7H_9N$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 183°. — *p-Methoxybenzal-3,4'-dimethylazobenol-4-hydrazon*, $C_{22}H_{22}ON_4$, goldgelbe Blättchen aus A., F. 148°. $C_{22}H_{22}ON_4 \cdot HCl$, dunkelblaue, lange Nadeln. — *o-Oxybenzal-3,4'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*, $C_{21}H_{20}ON_4$, rote, säulenförmige Krystalle aus A., F. 120—121°. $C_{21}H_{20}ON_4 \cdot H_2SO_4$, blaue, grünschimmernde Nadeln. — *m-Nitrobenzal-3,4'-dimethylazobenzol-4-hydrazon*, $C_{21}H_{19}O_2N_5$, rotbraunes, sandig-krystallinisches Pulver, F. 176—177°. $C_{21}H_{19}O_2N_5 \cdot HBr$, violette Nädelchen.

p-Toluolazo-m-toluolhydrazinsulfosäure (2,4'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfosäure). Die Darst. des *p-Toluolazo-m-toluidins (2,4'-Dimethylaminoazobenzol)*, orangegelbe, flache Stäbchen aus verd. A., F. 127°, Chlorhydrat, feine, violette, in HCl-haltigem W. wl., in A. etwas leichter l. Nadeln, erfolgt in der gleichen Weise wie beim p-Toluolazo-o-toluidin, die Darst. der Hydrazinsulfosäure, $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, rotbrauner, in W. swl., in A. u. Ä. ll. Nd., wie bei der p-Toluolazo-o-toluolhydrazinsulfosäure. $C_{14}H_{15}O_3N_4SK$, große, goldgelbe Nadeln aus verd. A., p-Toluidinsalz, $C_{14}H_{16}O_3N_4S \cdot C_7H_9N$, rötlichgelbe Nadeln aus verd. A., F. 171°. — *p-Toluolazo-p-toluolhydrazinsulfosäure (1,1'-Dimethylazobenzol-4-hydrazinsulfosäure)*, $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, indigoblauer Nd. Zur Darst. des *Aminoazo-p-toluols* löst man p-Toluidin in 10 Tln. Ä., setzt der Lsg. auf je 2 Mol. Toluidin 1 Mol. Amylnitrit zu, trägt das beim Verdunsten des Ä. sich abscheidende *Diazoamino-p-toluol*, $CH_3C_6H_4N : N \cdot NHC_6H_4 \cdot CH_3$, schwach hellgelbe Prismen aus alkoh. Schwefelammonium, F. 115—116°, in die 5—6fache Menge geschmolzenes p-Toluidin ein, setzt auf je 1 Mol. der Diazoaminoverb. 1 Mol. trockenes p-Toluidinchlorhydrat zu und erhitzt die M. 12 Stdn. auf dem Wasserbade. Orangerote Nadeln aus Essigester, F. 118,5°. Die Diazotierung dieser Aminoazoverb. hat in Ggw. eines großen Überschusses von konz. HCl zu erfolgen. p-Toluidinsalz, $C_{14}H_{16}O_3N_4S \cdot C_7H_9N$, große, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 154°. Anilinsalz, $C_{14}H_{16}O_3N_4S \cdot C_6H_7N$, rötlichgelbe Nadeln, F. 139°. $(C_{14}H_{15}O_3N_4S)_2Ba$, gelbe Nadeln aus h. W.

p-Toluolazobenzol-p-hydrazinsulfosäure (4'-Methylazobenzol-4-hydrazinsulfosäure), $C_{13}H_{14}O_3N_4S$, dunkelroter Nd., zwl. in HCl-haltigem W., etwas leichter in reinem

W., ll. in A. u. Ä. Das *p-Toluolazoanilin* (*4'-Methylaminoazobenzol*), dunkelgelbe, blauschimmernde Nadeln aus A., F. 147°, wurde analog dem p-Toluolazo-o-toluidin dargestellt; Chlorhydrat, rosenrote, rhombische, perlmutterglänzende Täfelchen. p-Toluidinsalz, $C_{13}H_{14}O_3N_4S \cdot C_7H_9N$, gelbe Sternchenhaare aus verd. A., F. 170° unter Zers. p-Xylidinsalz, $C_{13}H_{14}O_3N_4S \cdot C_8H_{11}N$, goldgelbe, filzige Krystallmasse aus verd. A., F. 175° unter Zers. $C_{13}H_{13}O_3N_4SK$, goldgelbe Nadeln aus verd. A.

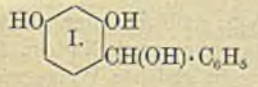
Benzolazo-1,2,4,p-xylolhydrazinsulfosäure (*1,4-Dimethylazobenzol-2-hydrazinsulfosäure*), $C_{14}H_{16}O_3N_4S$, dunkelroter, mikrokrystallinischer Nd., swl. in W., ll. in A. u. Ä. Zur Darst. des *Benzolazo-1,2,4,p-xylidins*, $C_{14}H_{15}N_3 = C_6H_5N : NC_6H_2(CH_3)_2NH_2$, diazotiert man 7,6 g Anilin in Ggw. von 30 g 40%ig. HCl u. 30 g W. mit 6,7 g $NaNO_2$, gel. in 5 Tln. W. und läßt die Diazolsg. in eine 50° h. Lsg. von 10 g p-Xylidin in 80 g A. eintropfen. Dunkelorangeglänzendes Krystallpulver aus Bzl. + Lg., goldglänzende Blättchen aus verd. A., F. 104—105°. $C_{14}H_{15}N_3 \cdot HCl$, große, rote Nadeln. $C_{14}H_{15}N_3 \cdot HNO_3$, lange, blaue Nadeln, die bei 110° unter Grünfärbung HNO_3 verlieren. $C_{14}H_{15}N_3 \cdot H_2SO_4$, violette Nadeln. Oxalat, goldglänzende Blättchen aus A. — p-Toluidinsalz der Hydrazinsulfosäure, $C_{14}H_{16}O_3N_4S \cdot C_7H_9N$, rötlichgelbe Nadeln aus verd. A., F. 158°. $C_{14}H_{15}O_3N_4SK$, rötlichgelbe Sternchenhaare aus verd. A.

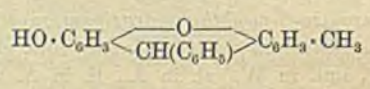
Benzolazo-α-naphthylhydrazinsulfosäure, $C_{16}H_{14}O_3N_4S$, violetter Nd., swl. in W., ll. in A. u. Ä. — Das *Benzolazo-α-naphthylamin* wurde nach dem Verf. von BAMBERGER u. SCHIFFELIN dargestellt; breite, rotglänzende Nadeln aus A., F. 123°, l. in A., Ä. u. Bzl. mit blutroter Farbe. $C_{16}H_{13}O_3N_4SK$, rötlichgelbe Nadeln aus verd. A. — *p-Methoxybenzalbenzolazo-α-naphthyl-4-hydrazon*, $C_{24}H_{20}ON_4$, orangeglänzende Nadeln aus verd. A., F. 158—160°. $C_{24}H_{20}ON_4 \cdot HCl$, mkr. tiefblaue Nadeln. — *o-Oxybenzalbenzolazo-α-naphthylhydrazon*, $C_{23}H_{18}ON_4$, gelbe Nadeln oder goldglänzende Blättchen aus Bzl., F. 205°. $C_{23}H_{18}ON_4 \cdot HCl$. mkr. blauviolette Nadeln. — *p-Nitrobenzalbenzolazo-α-naphthylhydrazon*, $C_{23}H_{17}O_2N_5$, tief dunkelrote Krystalle aus Bzl. + PAe. F. 172—173°, sll. in Bzl. u. Chlf., ll. in A. und Ä., swl. in PAe., unl. in W. $C_{23}H_{17}O_2N_5 \cdot HCl$, tief dunkelgrünes, sandig-krystallinisches Prod. oder kleine, blauschwarze Nadeln, je nachdem ob die Kondensation in alkoh. HCl oder in Eisessig-HCl ausgeführt wird. — Die Benzolazonaphthylhydrazinsulfosäure wird durch Zinkstaub und Essigsäure in Anilin, NH_3, α-Naphthylendiamin u. H_2SO_4 gespalten. — Das der obigen Hydrazinsulfosäure entsprechende Azid konnte bisher nicht in reiner Form erhalten werden.

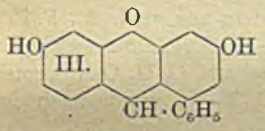
Benzolazo-β-naphthylhydrazinsulfosäure, $C_{16}H_{14}O_3N_4S$, kaffeebrauner, in W. zl. Nd. Das *Benzolazo-β-naphthylamin*, rote, glänzende, grünschimmernde Nadeln, F. 102 bis 104°, unl. in W., zl. in A., ll. in Ä. u. Bzl., wurde in gleicher Weise wie das α-Derivat dargestellt. $C_{16}H_{14}O_3N_4S \cdot C_7H_9N$, braunrote Nadeln aus verd. A., F. 165° unter Zers. $C_{16}H_{13}O_3N_4SK$, rote Nadeln aus verd. A. — *m-Xylolazo-m-xylolhydrazinsulfosäure* (*1,3,1',3'-Tetramethylazobenzol-4-hydrazinsulfosäure*), $C_{16}H_{20}O_3N_4S$, roter, in W. swl., in A. u. Ä. zl. Nd. Das *Aminoazo-m-xylol*, $C_{16}H_{19}N_3$, wurde nach den Angaben von NÖLTING und FOREL dargestellt; orangegelbe Blättchen, F. 78°, fast unl. in W., swl. in k. A., ll. in h. A. u. Bzl. p-Toluidinsalz, $C_{16}H_{20}O_3N_4S \cdot C_7H_9N$, gelbe Nadeln aus verd. A., F. ca. 170° unter Zers. Anilinsalz, $C_{16}H_{20}O_3N_4S \cdot C_6H_7N$, rotgelbe Krystalle, F. 153° unter Zers. p-Xylidinsalz, $C_{16}H_{20}O_3N_4S \cdot C_8H_{11}N$, dunkelgelbe, blätterige Krystalle aus verdünntem A., F. 176° unter Zers. — *α-Naphthylazo-α-naphthylhydrazinsulfosäure*, $C_{20}H_{16}O_3N_4S$, dunkelblauer Nd. Das *α-Aminoazonaphthalin* wurde nach den Angaben von MICHAELIS u. ERDMANN dargestellt; rotbraune Nadeln, F. 173—175°, fast unl. in W., ll. in h. A., Ä. und Bzl. Die Diazotierung dieser Aminoazoverb. machte wie die des Benzolazo-β-naphthylamins große Schwierigkeiten. (Arch. der Pharm. **247**. 657—98. 20/1. Braunschweig. Pharm.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

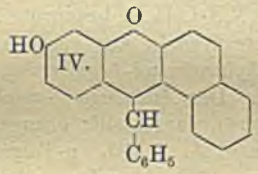
O. Hinsberg, *Über das Verhalten von Phenylsulfid gegen Hydroperoxyd.* Das Phenylsulfid gibt mit 1 Mol.-Gew. H_2O_2 in Eg.-Lsg. allerdings nur Phenylsulfoxyd, der früher (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 2836. 4294; C. **1908.** II. 1348; **1909.** I. 277) angegebenen Regel entsprechend; läßt man dagegen einen Überschuß (mehr wie 2 Mol.-Gew.) des Peroxyds bei Zimmertemp. zur Einw. kommen, so erhält man *Phenylsulfon.* Je nach der Menge des zugesetzten H_2O_2 kann man also Sulfoxyde oder Sulfone erzeugen. — Bei Verwendung von Aceton als Lösungsmittel wirkt H_2O_2 (30%ig. wss. Lsg.) bei Zimmertemp. kaum auf Phenylsulfid ein; erst bei einstündigem Erwärmen einer Acetonlsg. von H_2O_2 und Phenylsulfid bei 80—100° tritt Rk. ein, welche nur bis zum *Phenylsulfoxyd* führt. Man kann daraus schließen, daß der energische Verlauf der Rk. bei Ggw. von Eg. auf einer Mitwirkung desselben, wahrscheinlich in Form von *Acetpersäure*, $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot OH$, beruht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43.** 289—90. 12/2. [14/1.] Freiburg i/B.) BLOCH.

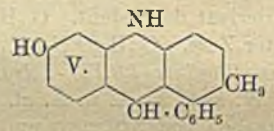
Frank George Pope und **Hubert Howard**, *Die Kondensation von Benzaldehyd mit Resorcin.* In Ggw. von wss. Alkali kondensiert sich *Benzaldehyd* mit *Resorcin* zu 2,4-Dioxybenzhydrol, das weiterhin mit Phenolen oder Aminen durch Chlorzink zu Xanthenen, bezw. Dihydroacridinen kondensiert werden kann. *2,4-Dioxybenzhydrol*, $C_{13}H_{12}O_3$ (I.), aus 22 g Resorcin, in einer Lsg. von 50 g NaOH in 500 ccm W. gel., und 21,2 g Benzaldehyd unter zeitweiligem Schütteln und Ansäuern der entstandenen Lsg. nach 1 Tag, gelbliche Substanz, die sich bei ca. 200° in einen Teer verwandelt, l. in A., Eg., ll. in Pyridin, kann aber aus diesen Lsgg. nicht krystallisiert erhalten werden, sehr empfindlich gegen Luft; die alkal. Lsgg. sind blutrot. Dikaliumverb. $K_2 \cdot C_{13}H_{10}O_3$, rote Krystalle aus W. — *2,4-Diacetoxybenzhydrol*, $C_{17}H_{16}O_5$, aus 5 g Dioxybenzhydrol bei 3-stünd. Kochen mit 25 g Essigsäureanhydrid und 1 g Zinkstaub, farblose Krystalle aus verd. Essigsäure, die sich bei ca. 200° zers., l. in Aceton, Chlf., Bzl., Eg., unl. in PAe. — *2,4-Dibenzoyloxybenzhydrol*, $C_{27}H_{20}O_5$, aus 4,32 g Dioxybenzhydrol, in 2 Mol. wss. Alkali gel., beim Schütteln mit 5,62 g Benzoylchlorid, fast farblose Krystalle aus verd. Essigsäure, F. ca. 195° (Zers.), nach dem Dunkelwerden bei ca. 170°, l. in Bzl., Chlf., Eg., unl., in PAe. — *2,4-Dimethoxybenzhydrol*, $C_{15}H_{16}O_3$, aus 4 g Dioxybenzhydrol in 50 ccm Methylalkohol bei 4-stünd. Kochen mit 4,5 g KOH u. 6 g CH_3J, bräunliche Mikrokrystalle aus verd. Essigsäure, zers. sich oberhalb 130°, l. in Aceton, Bzl., Eg.











6-Oxy-9-phenyl-2-methylxanthen, $C_{20}H_{16}O_2$ (II.), aus 4 g 2,4-Dioxybenzhydrol und 2 g p-Kresol bei 4-stünd. Erhitzen mit 4 g Chlorzink auf 170°, rote Krystalle aus A., F. 112°, ll. in A., wl. in Eg.; hier wie in den folgenden Fällen, dürfte die rote Farbe auf eine oberflächliche Oxydation zu Fluoron zurückzuführen sein. — *3,6-Dioxy-9-phenylxanthen*, $C_{19}H_{14}O_3$ (III.), aus 4 g Dioxybenzhydrol u. 2 g Resorcin bei 4-stünd. Erhitzen mit 4 g $ZnCl_2$ auf 160°, rote Nadeln aus A., F. 136°, l. in A., Pyridin, Bzl., Eg. — *3,6-Dibenzoyloxy-9-phenylxanthen*, $C_{33}H_{22}O_5$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, rötliche Krystalle aus verd. A., F. 125° (Zers.). — *Tetra-*

brom-3-oxy-9-phenylfluoron, $C_{19}H_8O_3Br_4$, aus 3,6-Dioxy-9-phenylxanthen u. Brom in Eg., rote Nadeln aus Amylacetat, l. in Pyridin, Chlf., Eg., wl. in A.; die alkoh. Lsg. fluoresciert gelbgrün; die durch Zinkstaub entfärbte alkoh.-alkal. Lsg. oxydiert sich sehr schnell wieder. — *8-Oxy-11-phenyl-β-naphthaxanthen*, $C_{23}H_{16}O_2$ (IV.), aus 4,32 g Dioxybenzhydrol u. 2,88 g β-Naphthol bei 6-stünd. Erhitzen mit 5 g $ZnCl_2$ auf 150°, dunkelrotes Krystallpulver aus A., F. 84°. — *8-Benzoyloxy-11-phenyl-β-naphthaxanthen*, $C_{30}H_{20}O_3$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, fast farblose Nadeln aus A., die sich bei ca. 103° zers. — *8-Oxy-5-phenyl-3-methyldihydroacridin*, $C_{20}H_{17}ON$ (V.), aus 8,64 g Dioxybenzhydrol und 4,26 g p-Toluidin bei 4-stünd. Erhitzen mit 10 g $ZnCl_2$ auf 160°, bräunliches Pulver aus verd. A. — *8-Benzoyloxy-5-phenyl-3-methyldihydroacridin*, $C_{27}H_{21}O_2N$, nach SCHOTTEN-BAUMANN dargestellt, fast farblose Nadeln aus verd. A., zers. bei ca. 135°. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 78—83. Januar. London. Univ. East London College.) FRANZ.

O. Anselmino, *Über Isomerie bei Schiffschen Basen.* (Vgl. MANCHOT, FURLONG, S. 28.) Der absolute Beweis für das Vorliegen stereoisomerer Formen eines Anils wird erst dadurch erbracht, daß es gelingt, aus den beiden Formen durch eine und dieselbe eindeutige Rk. zwei verschiedene, wohl charakterisierte Derivate zu erhalten. Vf. hält die chemische Verschiedenheit der von MANCHOT, FURLONG beschriebenen beiden Modifikationen noch nicht für bewiesen; vielmehr ist es wünschenswert, ausgedehnte Verss. zur Erzielung isomerer Umwandlungsprodd. anzustellen. — Das primäre Auftreten der gelben Modifikation aus A. kann auch lediglich als das primäre Entstehen einer labilen Form angesehen werden. — Mit bezug darauf, daß das Rk.-Gemisch durch Abkühlen zur sofortigen Krystallisation gebracht wurde, bemerkt Vf., daß gerade die Krystallisationstemp. von bestimmendem Einfluß auf das entstehende Prod. ist. — Daß $CH_3 \cdot MgBr$ bei 30° anders reagiert als bei 40°, ist nicht anzunehmen. — Beim *β-Oxy-α-naphthalanilin* (KNOEVENAGEL, SCHRÖTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 4488; C. **1905**. I. 248) ist die beständigere, gelbe Form die höher schmelzende. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 462—63. 12/2. [24/1.].) JOST.

W. Ipatjew, *Katalytische Reaktionen bei hohen Temperaturen und Drucken. Hydrogenisierung aromatischer Säuren in Gegenwart von Nickeloxyd und Kupferoxyd.* (XXV. Mitteilung.) (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1414—19. — C. **1909**. II. 342.) FRÖHLICH.

C. Liebermann und **H. Trucksäß**, *Neue Umwandlungsfälle von Allo- und Isozimtsäure.* Nachdem Vff. S. 175 aus Lg. vom Kp. 30—50° alle drei Zimtsäuren stets unverändert wieder zurückerhalten hatten und die Angabe BILMANNS, der aus Lg. vom Kp. 60—70° stets 58°-Säure erhielt, nicht bestätigen konnten, haben sie nunmehr, einer Anregung VAN'T HOFFS folgend, die Verss. des Umkrystallisierens von neuem aufgenommen, und zwar unter Bedingungen, durch welche speziell die störende Wrkg. von Krystallkeimen ausgeschlossen werden sollte. Tatsächlich gelang jetzt die Überführung von 68°- und 58°-Säure in die 42°-Säure; das Gelingen des Vers. erfordert jedoch eine gewisse Übung. Man verwendete so viel Substanz (0,3—0,4 g), daß Krystallform u. F. scharf festgestellt werden konnten. Die Ausführung des neuen Verf. beschreiben Vff. in eingehender Weise. Das verwendete Lg. versiedete von 30—40° bis auf den letzten Tropfen. Als Gefäß benutzte man ein Rohr, das auf einer Seite zugeschmolzen, auf der anderen zu einem dünnen Halse ausgezogen war. Die verd. Säurelsg. gab man mittels Trichters hinein, so daß die Wandungen nicht benetzt wurden, und ließ im Wasserbad (35°) etwa $^1/_3$ des Rohrinhalts absieden. Alsdann wurde das Rohr zugeschmolzen und

in eine Kältemischung gebracht. Man gewinnt auf diese Weise die 42°-Säure in dünnen, rhombischen Blättchen, bezw., wenn man nach der ersten Abscheidung die Kühlung unterbricht, in flächenreichen Platten. Beim Öffnen des Rohrs muß besonders vorsichtig verfahren werden. Etwa $^1/_3$—$^1/_2$ der vorhandenen S. krystallisierte aus; F. 40—40,5°, nach dem Umlösen 41,5°. — Von 10 Verss. mit Allozimtsäure erhielt man in 2 Fällen Allosäure zurück, in 2 anderen wurden die Blättchen (anscheinend 42°-Säure) beim Abfiltrieren trübe und schm. bei 68°; die übrigen Verss. lieferten 42°-Säure. Von 4 Verss. mit 58°-Säure ergaben 2 Allosäure, die beiden anderen 42°-Säure. — Diese Verss. sprechen sehr für die Präexistenz auch in Lg.-Lsg. von 42°-Säure und für die Polymorphie der drei SS. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 411—14. 12/2. [27/1.] Berlin. Organ. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

C. N. Riiber und **V. M. Goldschmidt**, *Über den Unterschied von Storaxzimtsäure und synthetischer Zimtsäure.* (Chemischer Teil von RIIBER, krystallographischer von GOLDSCHMIDT.) Zunächst stellen Vff. die krystallographischen Unterschiede von Storaxsäure (α-Modifikation) und der nach PERKIN erhaltenen S. einwandfrei fest. Storaxsäure wurde in 1—2 cm breiten, einige mm dicken Tafeln durch langsames Abdunsten der äth. Lsg. erhalten; aus dem letzten Rest der Mutterlauge schieden sich ausschließlich Zwillinge ab. — In gleicher Weise brachte man synthetische Säure (aus Benzaldehyd) zum Krystallisieren; definierbare Krystalle sind schwer zu erhalten; meist ergeben sich Aggregate kleiner gekrümmter, seidenglänzender Blättchen, die durch mehrfaches Umkrystallisieren deutlicher werden. Trotz des tiefgreifenden Unterschiedes im Habitus zeigt sich krystallographische Übereinstimmung mit der Storaxsäure. — Die Tatsache, daß durch mehrfaches Umkrystallisieren der synthetischen S. Annäherung an den Krystallhabitus der Storaxsäure erreicht wird (ERLENMEYER) deutet auf eine Verunreinigung hin, die den Unterschied beider SS. bedingt.

Um über den krystallographischen Charakter des Unterschiedes Klarheit zu erlangen, hängte man dicktafelige Storakrystalle an dünnem Platindraht in eine gesättigte, äth. Lsg. der synthetischen Säure. Bei langsamem Verdunsten der Lsg. zeigte sich, daß ein Fortwachsen des Krystalles ausschließlich an den Rändern stattfindet; während an der b-Fläche kein Weiterwachsen sichtbar ist, umgibt sich der Rand mit einem flossenartigen Saum, der nach außen zu immer dünner wird (messerschneidenartig) und, wie die gewöhnlichen Krystalle der synthetischen S., wellig gekrümmt ist. (Abbildung im Original.) — Nach ERLENMEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 513; C. **1909**. I. 848) ist der Unterschied beider SS. einem Gehalt der synthetischen S. an etwa 50% *Heterosäure* zuzuschreiben. Indessen fehlt es an Beweisen für die Einheitlichkeit der letzteren S., die durch Unters. des Esters hätte festgestellt werden können. Auffällig ist, daß der F. der synthetischen S. keine nennenswerte Depression gegenüber dem ihrer Komponenten zeigt; auch diese Erscheinung deutet auf eine bloße Verunreinigung hin.

Als Ausgangsmaterial für die Isolierung dieser Verunreinigung diente 1 kg *Zimtsäureäthylester*, der die letzte Fraktion von 4 kg im Vakuum destilliertem Ester bildete. 500 g dieses Prod. zerlegte man unter 20 mm Druck systematisch in Fraktionen, die zum Teil wieder fraktioniert und vereinigt wurden. Auf diese Weise ergaben sich folgende 6 Fraktionen:

$D.^{20}_4$ Vak. . . .	1,0505	1,0506	1,0511	1,0527	1,0566	1,0653
F.	+6,4°	6,3°	6,0°	5,2°	3,6°	0,0°

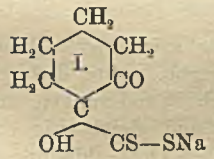
Fraktion 6 destillierte man bei 20 mm ab, bis der Rückstand etwa 16 g betrug. Es hatte sich in diesem eine Gallerte abgeschieden, weshalb mit Ä. verd.

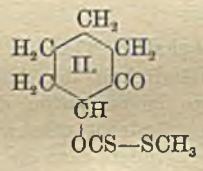
und abfiltriert wurde. Nach Verdampfen des Ä. zerlegte man bei 0,2 mm in drei Fraktionen: 90—93° (6 g), 93—107° (5 g) und 107—200° (3 g). Bei nochmaliger Dest. ging die Hauptmenge der 3 g unter 120° über. — Nun wurden die 3 Fraktionen verseift; 1 enthielt noch viel Zimtsäure, 2 u. 3 dagegen gaben ein ziemlich gleichartiges K-Salz; der Unterschied beider Fraktionen lag in dem verschiedenen Gehalt an unverseifbarer Substanz. Die aus dem K-Salz durch HCl frei gemachte organische S. bildet ein weißes, krystallinisches Pulver (5 g); schwer vollständig l. in Ä. und Aceton. Durch Analyse des Ag-Salzes, sowie durch Mol.-Gew.-Best. in Aceton hat sich herausgestellt, daß *Monochlorzimtsäure*, $C_9H_7O_2Cl$, vorliegt.

Die Verunreinigung der synthetischen Säure ist also keine isomere Zimtsäure. Mischt man die isolierte Halogensäure mit Storaxsäure und bringt zur Krystallisation, so erhält man tatsächlich die typischen, seidenglänzenden Aggregate der synthetischen S.; zur Erzielung dieser Wrkg. genügt bereits die Ggw. von 1% der Cl-Verb. Um die vollständige Identität dieser künstlichen synthetischen Säure mit der käuflichen nachzuweisen, hängte man einen Storaxkrystall in die Lsg.; es zeigte sich dasselbe Anwachsen des Krystalls, das man an der synthetischen S. beobachtet hatte. — Dementsprechend ist die *α-Heterozimtsäure* nichts als eine *α-Storaxzimtsäure*, in welcher die Verunreinigung etwas angereichert ist (etwa doppelt so hoch wie in der synthetischen S.). — In gleicher Weise gelang die Überführung der Storaxsäure in „synthetische" S. bei Verwendung von o-Chlorzimtsäure, die aus o-Nitrozimtsäure durch Diazotieren u. Verkochen mit Cu_2Cl_2 + HCl dargestellt worden war. — Damit ist endgültig dargetan, daß der Unterschied zwischen Storaxzimtsäure und Zimtsäure, die nach PERKINS Synthese dargestellt ist, nicht auf Isomerie beruht, sondern die Folge einer geringen Verunreinigung durch eine fremde Substanz ist. Als wirksamste Substanz kommt in erster Linie o-Chlorzimtsäure in Betracht; p-Chlorzimtsäure hat eine ähnliche Wirkung.

Da ERLENMEYER auch aus chlorfreiem Benzaldehyd bisweilen eine Zimtsäure von den Eigenschaften der synthetischen erhielt, lag die Vermutung nahe, daß andere substituierte Zimtsäuren gleichfalls den Krystallhabitus der Storaxsäure entsprechend ändern. In der Tat zeigte sich, daß *o-Nitrozimtsäure* dieselbe Wrkg. ausübt; hier genügt sogar ein Zusatz von 0,3%. Andere Substanzen dürften die gleiche Eigenschaft besitzen. Die Erklärung des krystallographischen Vorganges ist nicht ganz einfach. — Bei der ERLENMEYERschen α- und β-Zimtsäure liegt ein typischer Fall von Dimorphie vor; schon LEHMANN (Ztschr. f. Krystallogr. **10**. 329. [1885]) kannte die Dimorphie der Zimtsäure und gab eine sehr zutreffende Beschreibung der labilen β-Modifikation. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 453—62. 12/2. [2/2.] Kristiania. Chem. Lab. u. Mineralog. Inst. d. Univ.) JOST.

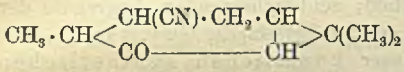
L. Tschugajew, *Eine Bemerkung zur Abhandlung von Kötz und Grethe: Über das $\Delta^{1,5}$-Dihydrophenol usw.* Die von KÖTZ und GRETHE (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 473; C. **1909**. II. 2149) angewandte Rk., das Cyclohexanon-1-ol-2 in das Cyclohexen-2-on-1 umzuwandeln, stellt nur einen speziellen Fall der vom Vf. aufgefundenen Xanthogenrk. vor. Der Vf. findet auch keine Gründe für die Formulierung (I.) des Xanthogenats gegenüber der bisher üblichen Formel (II.), die eine solche Abänderung zu rechtfertigen vermöchten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 188—89. 3/2. 1910. [Dezember 1909.] St. Petersburg.) BLOCH.



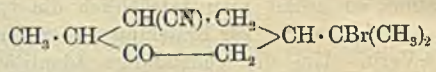


Reginald William Lane Clarke und **Arthur Lapworth**, *Cyancaron.* In ähnlicher Weise wie Caron aus Dihydrocarvon entsteht Cyancaron (I.) aus Cyandihydrocarvonhydrobromid (II.) (Journ. Chem. Soc. London **89**. 1826; C. **1907**. I. 568). Der Cyclopropanring des Cyancarons, dessen Existenz durch die Oxydation zu Caronsäure nachgewiesen ist, wird durch Anlagerung von Halogenwasserstoff wieder aufgespalten. Alkali spaltet aber, besonders leicht in Ggw. von Ferrohydroxyd, die Elemente des Cyanwasserstoffs aus Cyancaron ab, wobei man an Stelle des zu erwartenden α,β-ungesättigten Ketons Eucarvon erhält. Diese B. des Eucarvons ist ein experimenteller Beweis der Erklärung, die WALLACH (LIEBIGS Ann. **339**. 94; C. **1905**. I. 1320) für die Umwandlung von Carvon in Eucarvon gegeben hat.

I.



II.



Experimentelles. *Cyancaron*, $C_{11}H_{15}ON$, aus 160 g Cyandihydrocarvonhydrobromid in 300 ccm Methylalkohol suspendiert und 36 g KOH in 150 ccm Methylalkohol bei 0°; nach mehreren Stunden sättigt man mit CO_2, filtriert, destilliert den Methylalkohol ab, behandelt den Rückstand mit Wasserdampf, schüttelt das halbfeste Prod. mit eiskalter, wss. Lsg. von $KMnO_4$, solange diese noch entfärbt wird, und entfernt das MnO_2 mittels SO_2; sechsseitge Krystalle aus A., F. 54—55°, sd. oberhalb 300° mit geringer Zers., sll. in A., Methylalkohol, Ä., Aceton, Bzl., l. in PAe., fast unl. in W., $[\alpha]_D^{18} = +298°$ (0,201 g in 25,05 ccm der absol. alkoh. Lsg.). — *Semicarbazon*, $C_{12}H_{18}ON_4$, rechtwinklige Tafeln aus A., F. 218—221° (unscharf unter Zers.). — *Eucarvon*, aus 20 g Cyancaron beim Destillieren mit 12 g KOH, 4 g $FeCl_2$ und 150 ccm W.; im Rückstand bleibt *Verb.* $C_{11}H_{17}O_2N$, quadratische Tafeln oder Würfel aus W. oder A., F. 210—212°, die ein gesättigtes Lactam oder Anhydramid ist. Beim Erhitzen mit konz. HCl liefert Cyancaron *β-Dihydrocarvoncarbonsäure*, Krystalle aus Essigester, F. 141—142°, neben stereoisomeren SS. — Sättigt man die Suspension von Cyancaron in konz. HCl mit HCl, so entsteht *Cyandihydrocarvonhydrochlorid*, $C_{11}H_{16}ONCl$, Nadeln aus A., F. 69°. — Nach längerem Stehen mit seiner Mutterlauge löst sich das Hydrochlorid wieder auf; nach dem Verdünnen dieser Lsg. mit 2 Vol. W. u. Zusatz von konz. NH_3 scheidet sich das ungesättigte *Amid*, $C_{11}H_{17}O_2N$, ab, Nadeln aus W., F. 130°, ll. in k. W., Bzl., sll. in A., Aceton, Chlf., Essigester, wl. in k. W., PAe., entwickelt beim Kochen mit wss. NaOH NH_3, reduziert $KMnO_4$ und entfärbt Br in Eg., geht beim Erhitzen mit konz. HCl in β-Dihydrocarvoncarbonsäure über. — *Cyandihydrocarvonhydrobromid*, $C_{11}H_{16}ONBr$, aus Cyancaron beim Auflösen in einer gesättigten Lsg. von HBr in Eg. — *cis-Caronsäure*, $C_7H_{10}O_4$, aus Cyancaron beim Erhitzen mit wss. $KMnO_4$ auf dem Wasserbade, Krystalle aus W., F. 173—174°; in Ggw. von H_2SO_4 scheint die Oxydation zu einem Oxydicarbonsäurelacton zu führen. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 11—18. Januar. New-Cross. GOLDSMITH's College. Manchester. Univ.) FRANZ.

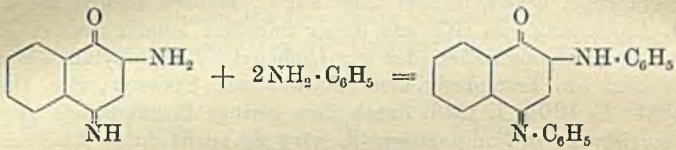
Arthur Lapworth und **Elkan Wechsler**, *Versuche über substituierte Allencarbonsäuren.* Teil I. Die geringe Beständigkeit der Allenverbb. sollte dadurch gehoben werden können, daß man ihre Isomerisation durch Wanderungen der doppelten Bindungen durch Substitution möglichst erschwert und gleichzeitig die große Restaffinität des Systems vermindert, indem man die beiden Doppelbindungen mit zwei anderen ungesättigten Systemen in Konjugation bringt. Als Beispiel einer solchen Verbindung sollte die α,γ-Diphenyl-γ-1-naphthylallen-α-carbonsäure, $C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5) : C : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$, synthetisiert werden, die auch insofern großes

Interesse beansprucht, als sie nach den von VAN'T HOFF entwickelten theoretischen Anschauungen in zwei enantiomorphen Formen existieren müßte, ohne ein asymm. Atom im strengen Sinne des Begriffes zu enthalten. Zur Darst. dieser Substanz wurde β-Benzoyl-α-phenylpropionsäureäthylester, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, mittels α-Naphthylmagnesiumbromids in α,γ-Diphenyl-γ-1-naphthylbutyrolacton, $C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_5$ (O——CO), umgewandelt, das nun bei Einw. von PCl_5 unter HCl-Entw. ein Prod. liefert, in dem nicht nur O, sondern auch H durch Cl ersetzt ist. Durch Abspaltung von HCl aus dieser Substanz kommt man zu einer Verb., die die Zus. und Eigenschaften der α,γ-Diphenyl-γ-1-naphthylallen-α-carbonsäure besitzt, die aber von Tetraphenylallen (VORLÄNDER, SIEBERT, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1024; C. **1906**. I. 1346) durch ihre geringe Beständigkeit gegen $KMnO_4$ unterschieden ist; als α,β-ungesättigte S. wird sie leicht durch Na-Amalgam reduziert, während sie durch die sehr leichte Umwandlung in ein Lacton unter dem Einfluß von Mineralsäuren als β,γ-ungesättigte S. charakterisiert ist. Andererseits addiert sie aber nur 1 Mol. Brom unter B. eines Monobromlactons, das nun gegen $KMnO_4$ sehr beständig ist. Verss. zur Spaltung der S. scheiterten daran, daß keine krystallisierten Salze mit aktiven Basen erhalten werden konnten.

Experimentelles. *β-Benzoyl-α-phenylpropionitril* (vgl. HANN, LAPWORTH, Journ. Chem. Soc. London **85**. 1358; C. **1904**. II. 1645) stellt man in größeren Mengen am besten dar, indem man eine Lsg. von 23,4 g Benzalacetophenon in 120 ccm 96%ig. A. und 8 ccm Eg. bei 50° mit einer Lsg. von 15 g KCN in 25 ccm W. unterschichtet und nach 15 Min. abkühlt. Zur Hydrolyse löst man 10 g Nitril unter Schütteln und Erwärmen in einem Gemisch von 50 g H_2SO_4 und 25 g W. und erhitzt die Lsg. mehrere Stunden auf dem Wasserbade; die beim Erkalten sich ausscheidende *β-Benzoyl-α-phenylpropionsäure* wird mittels alkoh. H_2SO_4 verestert. — *α,γ-Diphenyl-γ-1-naphthylbutyrolacton*, $C_{26}H_{20}O_2$, aus *β-Benzoyl-α-phenylpropionsäureäthylester*, in 20 Tln. Bzl. gel., und α-Naphthylmagnesiumbromid in Ä., Krystalle aus Eg., F. 166°, krystallisiert aus Aceton mit Krystallaceton, F. 90° (bei schnellem Erhitzen), unl. in W., swl. in sd. A., Methylalkohol, Ä., PAe., l. in CS_2, ll. in Eg., Aceton, Chlf., CCl_4, Bzl.; die aus der Lsg. des Lactons in sd. wss. Alkali durch SS. ausgeschiedene Oxysäure geht sehr schnell wieder in das Lacton über. — Der beim Eingießen des Prod. der Rk. zwischen dem Lacton und 2 Mol. PCl_5 in A. entstehende gechlorte Ester $C_{28}H_{26}O_2Cl_2$ konnte nicht rein erhalten werden; er reagiert weder mit Br, noch mit einer sd. Lsg. von $KMnO_4$ in Aceton. — *α,γ-Diphenyl-γ-1-naphthylallen-α-carbonsäureäthylester*, $C_{28}H_{22}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5) : C : C(C_6H_5) \cdot CO_2C_2H_5$, aus dem gechlorten Ester beim Erhitzen mit 12 Tln. Pyridin; das Prod. löst man in Ä. und entfernt das Pyridin durch Ausschütteln mit Ä.; farblose Nadeln aus A., die beim Erhitzen gelb werden, F. 118,5°, ll. in Aceton, Eg., Bzl., Chlf., CCl_4, wl. in Methylalkohol, PAe.; entfärbt Br in Eg. sofort. — *α,γ-Diphenyl-γ-1-naphthylallen-α-carbonsäure*, $C_{26}H_{18}O_2 = C_{10}H_7 \cdot C(C_6H_5) : C : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$, aus 23 g Ester bei 5-stdg. Erhitzen mit 100 ccm n. NaOH und 100 ccm Pyridin; man verjagt das Pyridin durch Kochen und säuert mit verd. Essigsäure an; rhombische Krystalle aus Ä. mit $1\,C_4H_{10}O$, F. 185—193°, zl. in sd. A., wl. in k. Ä., ll. in Aceton, Eg., l. in Bzl., Chlf., A., unl. in W.; entfärbt Brom in Eg. u. k. wss. $KMnO_4$. — *Bromlacton*, $C_{26}H_{17}O_2Br$, aus 2 g Äthylester in 40 ccm Eg., 1 g Natriumacetat u. 2 At. Br (10%ig. Lsg. in Eg.), farblose Nadeln aus Eg., F. 192°, swl. in A., Ä., Bzl., fast unl. in PAe., ll. in sd. Aceton, Chlf., sd. Eg.; reagiert weder mit Br in Eg., noch mit $KMnO_4$ in Aceton. — *Verb.* $C_{26}H_{18}O_2$, aus Diphenylnaphthylallencarbonsäure beim Erhitzen mit einigen Tropfen konz. HCl in Eg., Krystalle aus sd. Eg., ll. in Aceton, Eg., Bzl., Chlf., wl. in sd. A., fast unl.

in k. A.; entfärbt eine sd. Lsg. von $KMnO_4$ in Aceton nicht; löst sich nicht merklich in sd. wss. Na_2CO_3 oder NaOH. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 38—48. Jan. New Cross. GOLDSMITHS College.) FRANZ.

O. Miller und **I. Smirnow**, *Aminoanilide des α-Naphthochinons und einige neue Anilide desselben.* (Vorläufige Mitteilung.) Die Einw. von aromatischen Aminen auf das Chlorhydrat des *Aminoimino-α-naphthochinons* (Diimino-α-naphthols) ist noch wenig untersucht.



Die Rk. verläuft in zwei Phasen:

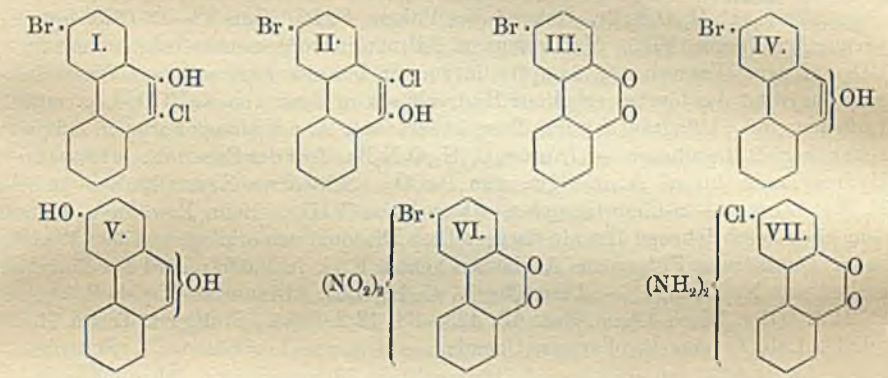
$$\text{I.}\quad C_{10}H_5O(NH_2)(NH) + NH_2\cdot R = NH_3 + C_{10}H_5O(NH_2)(NR),$$
$$\text{II.}\quad C_{10}H_5O(NH_2)(NR) + NH_2\cdot R = NH_3 + C_{10}H_5O(NHR)(NR).$$

Vff. ist es gelungen, die Zwischenprodd. nach I. zu isolieren. Die Aminoanilide entstehen in alkoh. Lsg., während die Dianilide, infolge größerer Reaktionsgeschwindigkeit, in essigsaurer Lsg. erhalten werden. — *Aminoanilid*, rote Nadeln, F. 121°. — *Amino-o-toluidid*, rote Nadeln, F. 115°. — *Amino-m-toluidid*, rote Nadeln, F. 110°. — *Amino-p-toluidid*, rote Nadeln, F. 122,5°. — *Aminoxylidid*, 1 : 2 : 4 (CH_3 : CH_3 : NH_2), rote Prismen, F. 144°. — *Aminoxylidid*, 1 : 3 : 4, hellrote Prismen, F. 160°. — *Aminoxylidid*, 1 : 4 : 5, rotbraune Prismen, F. 153°. — *Aminopseudocumidid*, rote Nadeln, F. 155°.

Di-o-toluidid, orangefarbige Prismen, F. 123,5°. — *Di-m-toluidid*, rote Nadeln, F. 147°. — *Dixylidid*, 1 : 2 : 4, rotbraune Prismen, F. 184°. — *Dixylidid*, 1 : 3 : 4, rotbraune Prismen, F. 154° (?). — *Dixylidid*, 1 : 4 : 5, rotbraune Prismen, F. 114° (?). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1420—21. 9/12. [Okt.] 1909. Moskau.) FRÖHLICH.

Julius Schmidt und **Hermann Lumpp**, *Umwandlung des 9-Chlor-10-oxyphenanthrens in weitere Phenanthrenderivate. Studien in der Phenanthrenreihe.* 26. Mitteilung. (25. Mitteilung vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4215; C. **1909**. I. 181.) Das 9-Chlor-10-oxyphenanthren gibt mit Br das *3-Brom-9,10-chloroxyphenanthren*, dem eine der beiden Formeln I. oder II. zukommt. Die Stellung der Br ist durch die Oxydation der Bromverb. zu *3-Bromphenanthrenchinon* (III.) bewiesen. Bei der Einw. von Zinkstaub und Eg. liefert das 3-Brom-9,10-chloroxyphenanthren das *3-Brom-9(10)-oxyphenanthren* (IV.), das sich gleichfalls zu 3-Bromphenanthrenchinon oxydieren läßt. Eine Entscheidung über die Stellung der Hydroxylgruppe in der Brücke des Phenanthrenkerns ließ sich für die Verb. nicht treffen. Beim Schmelzen mit KOH geht das Bromoxyphenanthren in das *3,9(10)-Dioxyphenanthren* (V.) über. — Den früheren Mitteilungen (vgl. z. B. SCHMIDT, SÖLL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3689; C. **1908**. II. 1868) über Beziehungen zwischen Konstitution und Körperfarbe in der Phenanthrenreihe werden die Beobachtungen an dem 3-Bromphenanthrenchinon, dem 3-Bromdinitrophenanthrenchinon, ihren Monoximen und Semicarbazonen, dem Dioxim und dem Phenylhydrazon des 3-Bromphenanthrenchinons angefügt (näheres vergleiche Original). — Das oben erwähnte *3-Bromdinitrophenanthrenchinon* (VI.) wird beim Kochen von Bromphenanthrenchinon mit konzentrierter HNO_3 erhalten. Seine Konstitution konnte bisher nicht aufgeklärt werden. Wird die Bromdinitroverbindung mit Sn + HCl reduziert, so erfolgt neben der Überführung

der NO_2- in NH_2-Gruppen gleichzeitig ein Austausch von Br gegen Cl, so daß nach Oxydation des entstandenen Hydrochinons zum Chinon das *3-Chlordiaminophenanthrenchinon* (VII.) resultiert. Dieses gibt über die Diazoverb. das *3-Chlordioxyphenanthrenchinon* (VIII.). — Bei der Einw. von NH_3 auf 3-Bromdinitrophenanthrenchinon wird ein *3-Bromnitroaminophenanthrenchinon* (IX.) erhalten, welches bei der Reduktion mit Sn + HCl in das oben erwähnte 3-Chlordiaminophenanthrenchinon übergeht. — Aus einem Vergleich des Chlordiaminophenanthrenchinons (grauschwarz) und seines Dioxims (schwarz) ergibt sich, daß hier bei der Umwandlung der beiden C : O- in die beiden C : NOH-Gruppen abweichend von den bisherigen Beobachtungen keine Farbaufhellung, sondern Farbvertiefung eintritt.



3 - Brom - 9,10 - chloroxyphenanthren (I. oder II.). Aus 9-Chlor-10-oxyphenanthren in CS_2 mittels Br im Sonnenlicht. Fast weiße Prismen aus A., F. 142°, meist zll.; l. in Alkalihydroxyden mit grüner Farbe. — *Acetylverb.*, $C_{14}H_7ClBr \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$. Aus der Oxyverb. durch sd. Acetanhydrid. Fast weiße Prismen aus A., F. 158—159°. — *Benzoylverb.*, $C_{21}H_{12}O_2ClBr$. Gelbe Prismen aus A., F. 179 bis 180°. — *3-Brom-9-(10-)oxyphenanthren* (IV.). Durch Reduktion des 3-Brom-9,10-chloroxyphenanthrens mittels Zinkstaub und sd. Essigsäure. Flocken aus Eg. durch W., F. 190° nach vorherigem Erweichen, sll. — *Acetylverb.*, $C_{16}H_{11}O_2Br$. Aus der Oxyverb. mittels Acetanhydrid u. Eg. Hellgelbe Prismen aus A., F. 135°. — *3-Bromphenanthrenchinon* (III.). Wird zweckmäßig durch Oxydation des 3-Brom-9,10-chloroxyphenanthrens mittels CrO_3 in sd. Eg. dargestellt. Gelbe oder rotbraune Krystalle, F. 268° (SCHMIDT, LADNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3571; C. **1904**. II. 1403). — *Dioxim*, $C_{14}H_7Br(:NOH)_2$. Aus dem Chinon u. salzsaurem Hydroxylamin in A. in Ggw. von $BaCO_3$. Grüne Krystalle aus A., F. 212° unter Gasentw. — *Semicarbazon*, $C_{14}H_7BrO : N \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ [9 oder 10]. Gelbe Krystalle, F. 242° (Zers.). — *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_7BrO : N \cdot NH \cdot C_6H_5$ [9 oder 10]. Rote Krystalle, F. 177°, meist wl. — *3-Brom-9,10-diacetoxyphenanthren*, $C_{10}H_7Br(O \cdot CO \cdot CH_3)_2$. Man kocht 3-Bromphenanthrenchinon in benzolischer Suspension mit Phenylhydrazin u. erhitzt nach beendigter Stickstoffentw. die erhaltene Lsg. mit Acetanhydrid zum Sieden. Fast weiße Nadeln aus Eg., F. 177—178°. — *3,9(10)-Dioxyphenanthren* (V.). Aus 3-Brom-9(10)-oxyphenanthren durch geschm. KOH bei ca. 340°. Fast weiße Krystalle aus verd. A., F. 175°, l. in NaOH je nach ihrer Konzentration mit rotbrauner, bezw. grüner Farbe; die grüne Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit Salpeter und KNO_2 charakteristische Farbenrkk. — *Benzoylverb.* Gelblichweiße Nadeln aus A., F. 125°.

3-Bromdinitrophenanthrenchinon (VI.). Man übergießt 3-Bromphenanthrenchinon oder 3-Brom-9,10-chloroxyphenanthren mit roter rauchender HNO_3 (D. 1,52) unter Kühlung und erwärmt dann die erhaltene Lsg. zum Sieden. Hellgelbe Nadeln aus Eg., F. 298°; zwl.; l. in konz. H_2SO_4 mit hellgelber Farbe. — *Oxim*, $C_{16}H_6N_3O_6Br$. Grüne Prismen aus A., F. 196° (Zers.). — *Semicarbazon*, $C_{15}H_8O_6N_5Br$. Gelbbraune Prismen aus A., F. 272°. — *3-Bromdinitrophenanthrophenazin*, $C_{20}H_9O_4N_4Br$. Aus der Dinitroverb. und salzsaurem o-Phenylendiamin in sd. A. Rötlichweißes Pulver, schm. nicht bis 300°. — *3-Bromnitroaminophenanthrenchinon* (IX.). Beim Erwärmen von 3-Bromdinitrophenanthrenchinon mit konz., wss. NH_3 auf dem Wasserbade neben einer bei 250° schm. Verb. Braune Flocken aus A., F. 280—282° (Zers.). — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{11}O_6N_2Br$. Ockergelbes Pulver, F. 260° (Zers.). — *3-Chlordiaminophenanthrenchinon* (VII.). Man reduziert 3-Bromdinitrophenanthrenchinon mit Sn u. HCl auf dem Wasserbade, dampft die von Sn befreite Lsg. auf dem Wasserbade ein u. oxydiert das hierbei erhaltene Hydrochinon in Ggw. von $NaHCO_3$-Lsg. mittels Luftsauerstoff. Die grauschwarze Base ist zwl. in h. A. mit blauer Farbe u. läßt sich ziemlich glatt diazotieren. — *Dioxim*, $C_{14}H_{11}O_2N_4Br$. Aus der Base mittels salzsaurem Hydroxylamin in sd. A. in Ggw. von $BaCO_3$. Schwarzes Krystallpulver aus A., F. 264° (Zers.). — *3-Chlordioxyphenanthrenchinon* (VIII.). Beim Erwärmen der aus dem eben beschriebenen Diamin dargestellten Diazoniumchloridlsg. auf dem Wasserbade. Dunkelrotes Pulver aus A., besitzt keinen F., l. in NaOH; wird bei längerem Stehen mit NaOH zers. — *Diacetylverb.*, $C_{18}H_{11}O_6Cl$. Braunrote Krystalle aus A., F. 245°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 423—38. 12/2. [26/1.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. reine u. pharmaz. Chemie.) SCHMIDT.

K. Holdermann und **R. Scholl**, *Untersuchungen über Indanthren und Flavanthren. XII. Über die Einwirkungsprodukte von Salpetersäure auf Flavanthren, nebst Anmerkungen über die Elementaranalyse kohlenstoffreicher, schwer verbrennlicher Körper.* (XI. Mitteilung s. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2534; C. **1908**. II. 796.) Konz. Salpetersäure (D. 1,52) löst *Flavanthren* schon bei gewöhnlicher Temp. unter Wärmeentw. als Nitrat mit orangegelber Farbe, wirkt aber selbst bei Siedehitze nur langsam nitrierend und unter Entw. brauner Dämpfe ein. Wesentlich rascher erfolgt die Einw. bei Verwendung einer sd. Mischung von HNO_3 (1,52) und konz. H_2SO_4. — Durch 8-stdg. Kochen von 30 g Flavanthren mit 300 g HNO_3 (1,52) und 120 g konz. H_2SO_4 unter Rückfluß, wobei sich nach ca. 1 Stde. ein gelbes Krystallpulver auszuscheiden beginnt, entstehen mindestens drei sich durch verschiedene Zahl der Nitro-, Nitroso- u. Hydroxylgruppen voneinander unterscheidende Körper; die Unters. wurde auf den in konz. HNO_3 am wenigsten l. Anteil beschränkt. Man rührt Nitrierfl. + Nd. in 1 l W., wäscht den orangefarbigen Nd. mit W., schüttelt nach dem Trocknen mit 10 Tln. HNO_3 (1,52) 5 Min. bei gewöhnlicher Temp. und filtriert durch Asbest. Aus dem Filtrat läßt sich durch Eg. ein amorpher, dann durch W. ein mittels Aceton weiter zerlegbarer gelber Nd. fällen.

Der in HNO_3 nicht gelöste Rückstand ist *Dinitrodinitrosodioxyflavanthren*, $C_{28}H_8O_{10}N_6$; gelbes, lockeres, aus mkr. Blättchen bestehendes, beim Reiben stark elektrisch werdendes Pulver, unl. in tiefsiedenden Mitteln, swl. in sd. Nitrobenzol u. daraus beim Erkalten krystallisierend. Swl. in sd. HNO_3 (1,52) mit orangegelber, in k. konz. H_2SO_4 mit rötlicher Farbe u. schwach gelbroter Fluorescenz. Sd. verd. Alkalilauge wirkt nur schwer ein; mit sd. 25%ig. oder w. 50%ig. KOH entsteht ein schwarzes K-Salz. Sd. Pyridin oder Chinolin lösen, wohl unter Salzbildung, schwer mit grüner Farbe, die beim Kochen mit Benzoylchlorid in Olivbraun umschlägt. Wss. schweflige S. verändert auch beim Kochen nicht, im Gegensatz zu dem nicht mit HNO_3 extrahierten Rohprodukt, das sich mit k. SO_2 olivgrün, beim Erhitzen dunkelgrün färbt. Durch h. alkal. Hydrosulfitlsg. wird die Verb. leicht unter B.

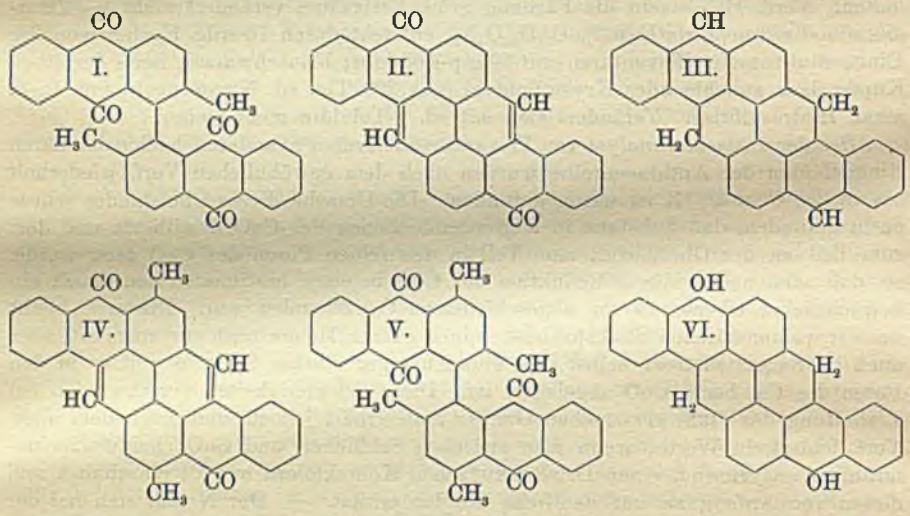
der blauen Küpe des Tetraaminodioxyflavanthrens reduziert. Die Nitrogruppen sind durch Arylidogruppen leicht ersetzbar u. befinden sich wahrscheinlich in den α-Stellungen des Anthrachinonkerns.

Tetraaminodioxyflavanthren, $C_{28}H_{16}O_4N_6$, entsteht durch 6-stdg. Rühren von 2 g Dinitrodinitrosodioxyflavanthren mit 300 ccm verd. $(NH_4)_2S$-Lsg. und 100 ccm verd. NH_3 auf dem sd. Wasserbade u. läßt sich durch Lösen in konz. H_2SO_4 u. Fällen mit W. reinigen. Krystalle aus sd. Nitrobenzol, äußerst wl. auch in hochsiedenden Mitteln. Gibt mit w. alkal. Hydrosulfitlsg. eine dunkelblaue Küpe, deren Ausfärbungen auf Baumwolle an der Luft in Schwarzblau übergehen u. dann mit verd. HCl grün, mit W. wieder schwarzblau werden. Durch kurzes Erhitzen mit Bromwasser wird die Färbung rein schwarz und dann durch SS. nicht mehr verändert. — *Dianilinodinitrosodioxyflavanthren*, $C_{40}H_{20}O_6N_6$, wird durch 2-stdg. Kochen von Dinitrodinitrosodioxyflavanthren mit 20 Tln. Anilin erhalten; grüne, verfilzte Nadeln (aus 250 Tln. sd. Nitrobenzol oder 150 Tln. sd. Anilin), rotbraun l. in konz. H_2SO_4. Gibt beim Erwärmen mit alkal. Hydrosulfitlsg. nur schwer eine hellblaue Küpe, deren Färbungen auf Baumwolle an der Luft ihren blauen Ton beibehalten, also wahrscheinlich das Reduktionsprod., Dianilinodiaminodioxyflavanthren, enthalten. Verd. HCl macht die Färbung grün, Essigsäure verändert nicht. — *Tetratoluidinodinitrosoflavanthren* (?), $C_{56}H_{38}O_4N_8$, entsteht durch 16-stdg. Kochen von 2 g Dinitrodinitrosodioxyflavanthren mit 50 g p-Toluidin; blauschwarzes, beim Zerreiben Kupferglanz annehmendes Krystallpulver (aus 200 Tln. sd. Nitrobenzol), unl. in h. alkal. Hydrosulfitlsg. Verändert sich mit sd. p-Toluidin nicht weiter.

Bei der *Elementaranalyse* von Flavanthrenderivaten u. anderen hochmolekularen Ringgebilden der Anthracenreihe wurden nach dem gewöhnlichen Verf. wiederholt bis zu 2% C u. 3% N zu wenig gefunden. Die Ursache dieses Übelstandes wurde darin gefunden, daß Substanz in angrenzende Zonen des CuO destillierte und dort zum Teil an der Oberfläche, zum Teil in den feinen Poren des CuO zers. wurde, so, daß auch nach völliger Reduktion des CuO in einer bestimmten Zone noch ein beträchtlicher Überschuß an abgeschiedenem C vorhanden war. Dieser C bleibt bei der volumetrischen Stickstoffbest. seiner ganzen Menge nach unverbrannt, aber auch im Sauerstoffstrom selbst bei stundenlanger starker Glut, soweit er in den Poren des Cu, bezw. CuO abgelagert ist. Diese Schwierigkeiten verschwinden bei Einhaltung des DENNSTEDTschen Gangs; man erhält jedoch auch nach dem alten Verf. fehlerfreie Werte, wenn man zwischen Schiffchen und CuO, beiderseits unmittelbar angrenzend, einen DENNSTEDTschen Kontaktstern aus Pt einschaltet und diesen von Anfang an auf deutliche Rotglut erhitzt. — Der N läßt sich bei der volumetrischen Best. nur dadurch völlig austreiben, daß man für eine völlige Verbrennung der in das teilweise reduzierte CuO eingebetteten stickstoffhaltigen Kohle Sorge trägt. Hierzu eignet sich folgender Weg: Man bringt ca. 1 g $KClO_3$ in einem Porzellanschiffchen in das vordere, dem Hauptrohr zugewendete Ende des seitlichen, den Magnesit oder das Bicarbonat enthaltenden Rohres, stellt, sobald die N-Entw. nach dem gewöhnlichen Verf. beendet ist, bei starker Glut des Hauptrohrs die CO_2-Entw. ab, entzündet die Flamme unter dem $KClO_3$ und setzt die O-Entw. so lange fort, bis sich ein O-Überschuß an der beginnenden Schwärzung der Kupferspirale im vordersten Teil des Hauptrohrs zu erkennen gibt. Den Stickstoffrest treibt man dann durch Neubeleben des CO_2-Stroms ins Azotometer über. Prüfung mit alkal. Pyrogallol ergab, daß unter diesen Bedingungen keine nachweisbaren Mengen O ins Azotometer gelangen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 340 bis 345. 12/2. [19/1.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

Roland Scholl, *Pyranthron, ein stickstofffreies Methinanalogon des Flavanthrens, und Dimethylpyranthron (13. Mitteilung über Küpenfarbstoffe der Anthracenreihe)*

Das zur Ermittlung der Konstitution des Flavanthrens benutzte *2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl* (I.) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 1691; C. **1907.** I. 1798) geht durch Kondensation unter Wasserabspaltung leicht in ein Pyren der Anthrachinonreihe, das *Pyranthron* (II.), über. Dieser als *Indanthrengoldorange* in den Handel kommende Farbstoff liefert mit alkal. Hydrosulfit eine purpurrote Küpe, die auf ungebeizter Baumwolle leuchtende, an der Luft in Orangegelb bis Feuerrot von unerreichter Echtheit übergehende Färbungen erzeugt. Pyranthron ist der erste stickstoff- und schwefelfreie, rötlich färbende Küpenfarbstoff. Gegenüber dem Flavanthren ist es ein neues Beispiel für die von WILLSTÄTTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37.** 4606; C. **1905.** I. 361) festgestellte Tatsache, daß die Doppelbindung zwischen C-Atomen stärker chromophor wirkt als zwischen C und N. Durch Reduktion mit HJ + P geht es in seine Stammsubstanz, das *Pyranthren* (III.), über. — Auf demselben Weg wie das Pyranthron wurde das *4,4'-Dimethylpyranthron* (IV.) aus 1,3-Dimethylanthrachinon über das *2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-dianthrachinonyl* (V.) dargestellt. Verb. IV. färbt ungebeizte Baumwolle goldgelb; die Einführung der 2 Methyle in das Pyranthren wirkt also wie in vielen anderen Fällen farberhöhend.



I. Pyranthron (mit **Ch. Seer**). Durch langsames Versetzen einer Lsg. von 1 Tl. Dimethyldianthrachinonyl in 14 Tln. konz. H_2SO_4 mit 0,5 Tln. KNO_3, 17-stdg. Stehenlassen bei gewöhnlicher Temp., dann 1-stdg. Erwärmen auf 80—90°, oder reiner durch 3—5-tägiges Stehenlassen einer Lsg. von 1 Tl. Dimethyldianthrachinonyl in 7,5 Tln. HNO_3 (D. 1,52) bei gewöhnlicher Temp. erhält man *Dinitro-2,2'-dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl*, $C_{30}H_{16}O_8N_2$; mkr., gelbe Nadeln (aus sd. Nitrobenzol), wl. in sd. Eg. und Xylol, ll. in sd. Nitrobenzol, wl. in k., konz. H_2SO_4 mit gelber Farbe. — *Diamino-2,2'dimethyl-1,1'-dianthrachinonyl*, $C_{30}H_{20}O_4N_2$, entsteht durch 1—2-stdg. Kochen von 5 g gefälltem Dinitro-2,2'-dimethyldianthrachinonyl mit 100 g W., einer durch Sättigen von 50 g 25%ig. NaOH mit H_2S erhaltenen Sulfhydratlsg. und 50 g 25%ig. NaOH; dunkelrote, mkr., anscheinend oktaedrische Krystalle (aus sd. Nitrobenzol oder Nitrobenzol + Eg.), wl. in sd. Eg. und Xylol, ll. in sd. Nitrobenzol; braun l. in konz. H_2SO_4. Mit alkoh. Kali bei 145° nach dem Verf. der Pyranthrondarst. (s. u.) behandelt, gibt es einen dunkelbraunen Küpenfarbstoff, wahrscheinlich Diaminopyranthron, dessen alkal. Hydrosulfitküpe auf

ungebeizter Baumwolle violett, an der Luft in Dunkelbraun übergehende Färbungen erzeugt.

Die Kondensation des 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonyls zu *Pyranthron* erfolgt u. a. durch halbstündiges Erhitzen für sich auf 350—380° oder mit W. auf 230—250°, $^1/_4$-stdg. Schmelzen mit 30 Tln. Chlorzink bei ca. 280°, $^1/_2$-stdg. Schm. mit 15 Tln. KOH und 1 Tl. wasserfreiem Natriumacetat bei 240°. Zweckmäßig erhitzt man 15 g Dimethyldianthrachinonyl mit 225 g gepulvertem KOH und 255 g A. 2 Stdn. auf 140—145° unter Rückfluß; da das alkoh. KOH dabei auch reduzierend wirkt, erhält man das Pyranthron in Form einer Hydroverb. als schwarzroten Nd. in purpurroter Lsg. Man verd. mit $1^1/_2$ l W. und bläst durch die sd. Fl. Luft, bis sie entfärbt und der Nd. braun bis orange geworden ist. Ausbeute quantitativ. Kleine Mengen von Verunreinigungen lassen sich durch 1-stdg. Kochen mit 100 Tln. m-Xylol entfernen. *Pyranthron*, $C_{30}H_{14}O_2$ (II.), wird so als braunes Pulver erhalten, unl. in tiefsiedenden Mitteln, gelb l. in ca. 850 Tln. sd. Nitrobenzol, kryst. daraus beim Abkühlen in rotbraunen, schwach stahlblau glänzenden Nadeln. Verkohlt bei hoher Temp., ohne vorher zu schm.; l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe, die mit wenig W. in Rotviolett übergeht. Durch schm. Ätzkali wird es langsam oxydiert, wahrscheinlich zunächst unter Hydroxylierung; die Schmelze löst sich zum Teil purpurrot in W., enthält also eine dem oxydierten Anteil entsprechende Menge hydrierten Pyranthrons, das durch den Luftsauerstoff rasch wieder in Pyranthron umgewandelt wird. Alkal. Reduktionsmittel liefern eine purpurrote, küpenartige Lsg., die an der Luft wieder den Farbstoff ausscheidet und sich gut zum Färben und Bedrucken der pflanzlichen Faser eignet.

Während Indanthren und Flavanthren mit alkal. Hydrosulfit zunächst eine Dihydroverb. (blaue Küpe) u. erst bei längerer Einw. unter geeigneten Bedingungen die Tetrahydroverb. (gelbbraune Küpe) liefern, wird die purpurrote Farbe der Pyranthronküpe auch bei langem Erhitzen mit überschüssigem, alkal. Hydrosulfit im Wasserstoffstrom nicht verändert. Pyranthren geht beim Erwärmen mit alkal. Hydrosulfit sofort in *Tetrahydropyranthron* (VI.) über, welches als Na-Salz in der roten Küpe enthalten ist. Die Isolierung gelang in Form der Brombenzoylverb. (mit **Julius Potschiwauscheg**). Man erhitzt 0,5 g aus Nitrobenzol kryst. Pyranthron mit 92 g W., 5 g NaOH und 2 g wasserfreiem Natriumhydrosulfit 1 Stde. im H-Strom auf 70°, läßt erkalten und im H-Strom eine äth. Lsg. von p-Brombenzoylchlorid unter Schütteln bis zur Entfärbung einfließen. *Di-p-brombenzoyltetrahydropyranthron*, $C_{44}H_{24}O_4Br_2$, gelbe, mkr. Nadeln (aus sd. Nitrobenzol), schm. nicht unter 360°; l. in konz. H_2SO_4 mit braunvioletter Farbe, die beim Erhitzen in ein violettstichiges Blau, mit konz. HNO_3 in ein braunstichiges Dunkelrot übergeht.

Durch Bromieren, z. B. 8-stdg. Erhitzen mit 10 Tln. Br im Rohr auf 100°, wird Pyranthron in ein *Bromderivat* verwandelt, das eine violette Küpe und rotstichigere Färbungen liefert als Pyranthron. Durch HNO_3 (D. 1,52) wird Pyranthron schon bei gewöhnlicher Temp. leicht nitriert u. zugleich hydoxyliert. Die orangegelben bis hellbraunen Prodd. erzeugen aus alkal. Hydrosulfitküpe violette Färbungen, die an der Luft in Grünblau bis Graublau (wahrscheinlich Aminooxypyranthron) übergehen. — *Pyranthren*, $C_{30}H_{18}$ (III.), entsteht durch 7-stdg. Erhitzen von 1 g Pyranthron mit 8 g HJ (D. 1,7) und 0,2 g rotem P auf 165—175°. Braune, feine Nadeln (bei rascher Krystallisation) oder gelbgrüne, kurze, grün fluorescierende Prismen (aus 100 Tln. sd. m-Xylol bei langsamer Krystallisation), F. über 360° zu orangeroter Fl., die einen orangeroten Dampf entwickelt; zll. in sd. Xylol mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz, sll. ohne Fluorescenz in sd. Nitrobenzol; wl. in k., konz. H_2SO_4 mit violettblauer Farbe, die beim Erwärmen in reines Blau übergeht, wahrscheinlich infolge von Oxydation zu Pyranthron.

II. 4,4'-Dimethylpyranthron. Zur Darst. der als Ausgangsprodukt dienen-

den *m-Xylolyl-o-benzoesäure* (ELBS, Journ. f. prakt. Ch. [2] **41.** 2) löst man 200 g Phthalsäureanhydrid in 220 g sd. m-Xylol, fällt es durch Zusatz von 300 g Lg. (Kp. 80—100°) in feiner Form wieder aus und gibt zu dem im ANSCHÜTZschen Kolben am Rückflußkühler sd. Gemisch allmählich 200 g fein gepulvertes $AlCl_3$. Das nach ELBS (l. c.) dargestellte 1,3-Dimethylanthrachinon krystallisiert man aus Xylol-A. um. — Durch 10-stdg. Kochen von 20 g Dimethylanthrachinon mit 250 g HNO_3 (D. 1,37) am Rückflußkühler entsteht *4-Nitro-1,3-dimethylanthrachinon*, $C_{16}H_{11}O_4N$. Hellgelbe Krystalle (aus sd. Eg.), F. 234°; färbt sich im zerstreuten Tageslicht langsam, im direkten Sonnenlicht rasch orangegelb. — *2,4-Dinitro-1,3-dimethylanthrachinon*, $C_{16}H_{10}O_6N_2$, entsteht beim Eintragen von 20 g Dimethylanthrachinon in 200 g HNO_3 (D. 1,52) u. 10-stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temp. Krystalle (aus Eg.), F. 283—285°; heller gefärbt als die Mononitroverb. — Durch $^1/_2$-stdg. Kochen von 5 g feinst gepulvertem oder gefälltem 4-Nitro-1,3-dimethylanthrachinon mit 100 g W., 16 g einer durch Sättigen von 25%ig. NaOH mit H_2S erhaltenen Natriumsulfhydratlsg. und 16 g 25%ig. NaOH erhält man *4-Amino-1,3-dimethylanthrachinon*, $C_{16}H_{13}O_2N$; rote Nadeln (aus Eg.), F. 235—236°. — Analog entsteht aus 2,4-Dinitro-1,3-dimethylanthrachinon das *2,4-Diamino-1,3-dimethylanthrachinon*, $C_{16}H_{14}O_2N_2$; dunkelrote Krystalle (aus Eg.), F. ca. 230° unter Zers. — *4-Jod-1,3-dimethylanthrachinon*, $C_{16}H_{11}O_2J$, entsteht durch Diazotieren von 5 g 4-Amino-1,3-dimethylanthrachinon in 20 ccm konz. H_2SO_4 mit Nitrose unter gelinder Kühlung, Eintragen der Lsg. in 400 g Eis + W., Zers. der filtrierten Diazoniumsulfatlsg mit 5 g KJ in 20 g W., 3-stdg. Stehen unter Zusatz von etwas Natriumdisulfitlsg. und Aufkochen. Ausbeute 5,4 g. Krystalle (aus Eg.), F. 118—119°.

Zur Darst. von *2,4,2',4'-Tetramethyl-1,1'-dianthrachinonyl*, $C_{32}H_{22}O_4$ (V.), erwärmt man 8 g Joddimethylanthrachinon mit 6,5 g ULLMANNschem Kupferpulver auf 210°, wobei die Temp. spontan auf 245° steigt, und erhitzt noch 10 Min. auf 250°. Die erkaltete, fein gepulverte Schmelze reinigt man mit sd. Ä. Ausbeute 35% der Theorie. Gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 296—298°. — *4,4'-Dimethylpyranthron*, $C_{32}H_{18}O_2$ (IV.), entsteht durch 3-stdg. Kochen von 3 g Tetramethyldianthrachinonyl mit 90 g einer bis zum Kp. 135° konz. Lsg. von KOH in A. unter Rückfluß, verdünnt mit $^1/_2$ l W. und Einblasen von Luft in die h. Fl., bis diese farblos, und der Nd. orangerot erscheint. Ausbeute 2,5 g. Orangerote Nadeln (aus sd. Nitrobenzol). Die mit w., alkal. Hydrosulfitlsg. entstehende purpurrote Küpe erzeugt auf ungebeizter Baumwolle purpurrote Färbungen, die an der Luft in Goldgelb, mit h. Bromwasser in Orangegelb übergehen. — Durch 7-stdg. Erhitzen von 1 g Dimethylpyranthron mit 11 g HJ (D. 1,7) u. 0,22 g rotem P auf 165—175° entsteht *4,4'-Dimethylpyranthren*, $C_{32}H_{22}$ (mit J. POTSCHIWAUSCHEG). Braune Nadeln (aus m-Xylol), zll. in sd. m-Xylol mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz. K., konz. H_2SO_4 löst mit violetter Farbe, die beim Erwärmen in Blau übergeht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43.** 346—56. 12/2. [19/1.] Karlsruhe. Chem. Inst. der Techn. Hochschule, u. Graz. Univ.) HÖHN.

William Küster, *Beiträge zur Kenntnis des Blutfarbstoffes.* Bei der Überführung des nach der Methode SCHALFEJEWS dargestellten Acethämins in Dehydrochloridhämin entsteht in geringer Menge eine Verb., die anscheinend mit dem eisenfreien, aus MÖRNERschem Hämin gewonnenen *Prod.*, $C_{36}H_{30}O_3N_4$, von KÜSTER und FUCHS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40.** 2021; C. **1907.** II. 70) identisch ist. Die früher für die B. dieser Verb. gegebene Erklärung kann nicht aufrecht erhalten werden. — Verss. zur Darst. der eisenfreien Muttersubstanz des Hämatins haben den Vf. zu einer Auffassung der zwischen Hämin u. Hämatin einerseits, zwischen diesen und dem Blutfarbstoff andererseits bestehenden Beziehungen geführt, die von der üblichen in einigen wesentlichen Punkten abweicht. Wie sich aus den

am Hämatin sowohl mit konz. HCl als mit möglichst wasserfreier HBr angestellten Verss. ergibt, sind *Hämin* und *Hämatin* als Ferriverbindungen aufzufassen. Beide Verbb. unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen HCl dadurch, daß die erstere das Fe nur schwer und unvollkommen, die letztere dagegen unter gleichen Bedingungen fast vollständig abspaltet. Hiermit ist die Möglichkeit gegeben, die aus Hämatin erhaltenen und als Hämin angesprochenen Prodd. auf ihren Gehalt an letzterem zu untersuchen. Für die nach den Angaben von v. SIEWERT (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **58**. 386; C. **1908**. I. 2179) und von EPPINGER (Dis. München 1907) dargestellten Präparate ist festgestellt worden, daß diese nicht als typisches Hämin anzusehen sind. Das durch Lösen von Hämin in Lauge entstehende gewöhnliche Hämatin kann nicht mehr in Hämin zurückverwandelt werden. Hämatin erfährt bei längerer Einw. von NaOH eine Veränderung, indem es sich nach der Annahme des Vfs. polymerisiert. Auch dem gewöhnlichen Hämatin, für das die Bezeichnung *β-Hämatin* vorgeschlagen wird, liegt ein polymerisierter Körper vor. — Als *α-Hämatin* wird die von ZEYNEK (Ztschr. f. physiol. Ch. **30**. 126; C. **1900**. II. 682) aus Oxyhämoglobin gewonnene Verb. bezeichnet, die als die zum Hämin gehörige Base ($R > FeOH \longrightarrow R > FeCl$) anzusprechen ist. Das *Hämochromogen* ist als die dem Hämatin entsprechende Ferroverb. anzusehen. — Der Vf. leitet folgende Beziehungen ab: Hämoglobin = Globin + Hämochromogen; Oxyhämoglobin = Globin + Hämochromogenperoxyd und Methämoglobin = Globin + Hämatin.

Zum Nachweis von Carboxylgruppen in dem Molekül des Hämatins wurde die Salzbildung untersucht. 1 Mol. Hämin setzt sich mit 3 Mol., 1 Mol. Dehydrochloridhämin mit 2 Mol. Alkali um. Von Carbonaten verlangen sowohl Dehydrochloridhämin, wie Hämin nur 2 Mol. Die Salze der Erdalkalien weisen im Metallgehalt Abweichungen von dem theoretischen Werte auf; die Ag-Salze sind sehr wechselnd zusammengesetzt. In den Fe-Salzen ist das zu den Fällungen verwendete Fe anders gebunden als das Metall in den übrigen Salzen, z. B. Ba. Sowohl Ferrosalz wie Ferrisalz sind in NaOH l., besitzen also sauren Charakter. Die Mitteilung von PILOTY (S. 361) veranlaßt den Vf., auf den von ihm bereits früher (Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 539; C. **1908**. II. 36) erbrachten Beweis, daß Hämopyrrol und Hämatinsäure aus verschiedenen Komplexen des Hämatinmoleküls gebildet werden, aufmerksam zu machen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 370—75. 12/2. [22/1.] Stuttgart. Tierärztl. Hochschule. Chem. Inst.) SCHMIDT.

Hans Einbeck, *Alkaloidchemie.* Bericht über Fortschritte im Jahre 1909. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 75—82. 15/2.) BLOCH.

Alberto Scala und **Giuseppe Bonamartini**, *Verbindungen des Kupfers mit Ovalbumin.* (Vgl. LOMBARDI u. BONAMARTINI, Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 165; C. **1909**. I. 195.) Weitere Verss. bestätigten, daß der aus Albuminlsgg. durch Kupfersulfat erhaltene Nd. zwar nicht Cu und H_2SO_4 genau in dem Verhältnisse enthält, um $CuSO_4$ zu bilden, sondern immer Cu im Überschusse aufwies. Dieser Überschuß schwankt je nach der Konzentration des Albumins in der Lsg., aus der der Nd. erhalten worden ist. Er ist geringer in den Präparaten, die weniger Albumin, größer in denjenigen, die mehr davon enthalten. Z. B. enthält Präparat I bei 88,32 Albumin 2,24 überschüss. Cu, Nr. II bei 78,1 Albumin 1,67, Nr. III bei 77,79 0,41 und Nr. IV bei 70,45 Albumin 0,29 überschüssiges Cu. So erklärt sich auch, daß unter verschiedenen Bedingungen man Ovalbuminverbb. mit wechselndem Cu-Gehalt beobachtet, da, um dieselbe Verb. darzustellen, die Albumin- und Kupfersulfatlsgg. stets dieselbe Konzentration und dieselbe Temp. aufweisen müssen. Darum aber sind es noch keine Absorptionsverbb., vielmehr stimmen Vff. anderen

Forschern darin bei, daß die Albuminoide mit den Metallsalzen wahre Verbb. geben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 551—59. 5/12. 1909. Rom. Hygien. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Thomas B. Osborne und **Isaak F. Harris**, *Die Proteine der Erbse* (*Pisum sativum*). (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 142—46. — C. **1907**. II. 614.) BLOCH.

Thomas B. Osborne und **S. H. Clapp**, *Hydrolyse des krystallinischen Globulins des Kürbissamens* (*Cucurbita maxima*). (Ztschr. f. analyt. Ch. **49**. 146—52. — C. **1908**. I. 50.) BLOCH.

Emil Löwy, *Über krystallinisches Chitosansulfat.* Das *Chitin* aus Crustaceenpanzer wurde nach OFFER, das *Chitosan* nach FÜRTH und RUSSO dargestellt (vgl. Biochem. Ztschr. **7**. 117; C. **1908**. I. 624; und Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **8**. 163; C. **1906**. II. 134). Zur Darst. des *Chlor-* und *Bromhydrats* wurde das Chitosan in einem kleinen Volumen h. W. suspendiert, mit verd. HCl-, bezw. HBr in Lsg. gebracht, hierauf konz. HCl, bezw. HBr so lange zugesetzt, als noch ein Nd. ausfiel. Es wird aufgekocht und langsam erkalten lassen. Der Nd. ist stets krystallinisch, bisquitartige oder quadratische Formen. — Zur Darst. des *Sulfats* wurde das Chitosan in so viel verd. H_2SO_4 gel., daß beim Erwärmen vollständige Lsg., beim Erkalten wieder Fällung erfolgt. Krystallformen des Sulfats und des analog bereiteten *Phosphats* stimmen mit denjenigen des Chlor-, bezw. Bromhydrats überein. Das reine Sulfat ist in W. unl. — *Chitosan* ist in W., A., Ä., konz. HCl, HBr, mäßig konz. H_2SO_4 in der Kälte unl., in verd. Essigsäure und anderen verd. SS. schon in der Kälte ll. — Konz. Lsgg. geben mit Salzen der alkal. Erden und der Schwermetalle voluminöse, gallertartige Ndd. Phosphorwolfram-, Phosphormolybdänsäure, Jodquecksilberkalium, Jodwismutkalium fällen in stark verd. Lsgg., Pikrinsäure, Tannin etc. nur in konz. Chitosanlsgg. Chitosan u. deren Salze reduzieren nicht, mit Phenylhydrazin keine Additionsprodd. Von Jodjodkalium nur bei Ggw. von Chlorzink rotviolett, von Br scharlachrot gefärbt; die Färbungen gehen beim Erwärmen oder mit A. sehr leicht verloren. Mit Benzoyl-, Benzolsulfo-, Naphthalinsulfochlorid körnige, swl. Additionsprodd. Das Chitosan wird von Permanganat leicht angegriffen; es wird bei langdauerndem Erhitzen mit konz. HCl in Glucosamin und Essigsäure gespalten. Die Chitosansalze zersetzen sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Zus. des Chitosansulfats $C_{28}H_{56}N_4S_3O_{31}$, was am besten mit der B.: $2\,C_{14}H_{26}N_2O_{10} + 3\,H_2SO_4 = C_{28}H_{50}N_4O_{19}(H_2SO_4)_3 + H_2O$ verständlich ist. Wie die Verss. zeigen, vermag das Chitosan je 2 N oder je einem Monoacetyldiglucosaminkomplex entsprechend je ein Brom- oder Jodatom aufzunehmen. Bei der Spaltung des Chitosansulfats mit konz. HCl unter Zusatz von Zinnchlorür wurde die Gesamtmenge des im Chitosan enthaltenen N in Form von Glucosamin erhalten; daneben traten keine anderen reduzierenden Kohlenhydrate auf. Entsprechend der Auffassung des Chitosamins als eines polymeren Mononacetylglucosamins, liefert dasselbe bei der hydrolytischen Spaltung je 2 N-Atomen, d. h. je 2 Glucosaminmolekülen entsprechend 1 Mol. Essigsäure. Die Zus. des Chitosans entspricht der Formel $(C_{28}H_{50}N_4O_{19})_x$; die hydrolytische Spaltung erfolgt glatt nach der Gleichung: $(C_{28}H_{50}N_4O_{19})_x + 5\,xH_2O = 4\,x(C_6H_{13}NO_5) + 2\,x(CH_3 \cdot COOH)$. (Biochem. Ztschr. **23**. 47—60. 15/12. [26/10.] 1909. Wien. Physiolog. Inst.) RONA.

J. A. Mandel, *Über die Spaltungsprodukte des Nucleoproteids der Milchdrüse.* Das nach HAMMARSTEN dargestellte *Milchdrüsennucleoproteid* enthielt 15,72% N, 0,551% P, Schwefel in Spuren. — Beim Kochen mit Orcin und HCl positive Rk. mit typischen Streifen im Amylalkoholauszug. Nach der Säurehydrolyse wurde

erhalten in %: Glykokoll 0, Leucin + Valin 8,18, Glutaminsäure 8,58, Tyrosin 2,47, Tryptophan vorhanden, Lysin 4,11, Arginin 3,02, Histidin 3,06, Guanin 1,725, Adenin 0,93, Thymin 0,346, Cytosin 0,732. Es besteht demnach eine weitgehende Übereinstimmung in der Zus. des Caseins u. des Milchdrüsennucleoproteids. Dies spricht dafür, daß Casein vielleicht durch einen Abbau des Drüsennucleoproteids unter Abspaltung von Kohlenhydraten, Purin- u. Pyrimidinbasen entsteht. (Biochem. Ztschr. **23**. 245—49. 24/12. [19/11.] 1909. New-York. Chem. Lab. d. Univ. and Bellevue Hospital Medical College.) RONA.

Physiologische Chemie.

Frank Tutin und **Hubert William Bentley Clewer**, *Die Bestandteile von Rumex Ecklonianus.* Der alkoh. Extrakt von Rumex Ecklonianus liefert bei der Behandlung mit Wasserdampf kleine Mengen eines äth. Öles u. einer festen Substanz, gelbbraune Prismen aus Essigester, F. 159°, deren alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ eine Grünfärbung gibt. Ein von der noch h. wss. Fl. abgetrenntes grünes Harz wird erst mit PAe., dann mit Ä. ausgezogen. Aus der äth. Lsg. des mittels PAe. gewonnenen Extraktes scheidet sich beim Schütteln mit wss. Ammoniumcarbonat *Emodinmonomethyläther*, $C_{10}H_{12}O_5$, ab, goldne Tafeln aus Essigester, F. 197°, der mit dem von JOWETT und POTTER (Journ. Chem. Soc. London **77**. 1330; C. **1904**. I. 100) aus Emodin dargestellten Methyläther identisch ist; *Acetylderivat*, gelbliche Nadeln, F. 185—186°. Kaliumcarbonat entzieht der äth. Lsg. Fettsäuren und ein *Phytosterin*, $C_{20}H_{34}O$, farblose Tafeln mit $1H_2O$ aus einem Gemisch von Essigester und verd. A., F. 134°, das wahrscheinlich in Form eines sauren Esters vorlag; es scheint mit *Rhamnol* identisch zu sein. Hieraus entzieht wss. KOH der äth. Lsg. *Chrysophansäure*, $C_{15}H_{10}O_4$, goldfarbige Flitter aus einem Gemisch von Essigester und A., F. 190°. — *Chrysophansäuredimethyläther*, $C_{17}H_{14}O_4$, aus trocknem chrysophansauren Na bei 6-stdg. Erhitzen mit CH_3J auf 100°, gelbe Prismen aus Essigester, F. 190°; die Lsg. in konz. H_2SO_4 ist tief purpurfarbig; löst sich langsam in sd. wss. KOH. Die neutralen Bestandteile der äth. Lsg. lieferten bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH *Cerylalkohol*, $C_{27}H_{56}O$, farblose Blättchen aus A., F. 75°, Kp.$_{20}$ 305°, etwas *Ipuranol* u. Palmitin-, Stearin-, Linol-, Isolinolen- u. Ölsäure. — Dem äth. Extrakt des Harzes wird durch wss. K_2CO_3 ein Gemisch von *Kämpferol*, $C_{15}H_{10}O_6$, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 276°, und *Emodin*, $C_{15}H_{10}O_5$, dunkelrote Nadeln, F. 255°, entzogen, das durch Krystallisation aus Eg. zerlegt werden kann. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 1—11. Januar. London. The Wellcome Chemical Research Lab.) FRANZ.

W. Zaleski und **A. Reinhard**, *Die Wirkung der Mineralsalze auf die Atmung keimender Samen.* Vorläufige Mitteilung. Vff. studierten die Wrkg. der Mineralsalze auf die Atmung keimender Samen von Lupinus angustifolius, Zea Mais u. Pisum sativum in verschiedenen Stadien, sowie den Einfluß derselben auf den Charakter der Atmungskurve. Die erhaltenen Resultate sind im Original einzusehen. (Biochem. Ztschr. **23**. 193—214. 24/12. [14/11.] 1909. Charkow. Pflanzenphysiol. Lab. d. Univ.) RONA.

G. Ciamician und **C. Ravenna**, *Über die Bildung von Glucosiden durch die Pflanze.* Die Annahme, daß die B. von Glucosiden durch die lebende Pflanze (vgl. Vff., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 419; C. **1909**. II. 138) der Wkg. von Enzymen zuzuschreiben sei, bestätigten Vff. dadurch, daß sich, ebenso wie die lebende Pflanze, die fein zerriebenen Pflanzen verhielten. Diese wurden,

z. B. 1—2 kg Maispflanzenbrei, in einem Kolben mit der wss. Lsg. von z. B. *Salicin*, *Saligenin*, *Brenzcatechin*, *Hydrochinon* u. *Benzalcyanhydrin* etwa 2 Monate stehen gelassen; als Antisepticum diente Toluol. Bei Anwendung von Salicin fand sich ein Teil des Glucosids unverändert, ein anderer Teil in seine Bestandteile gespalten. Bereitet man einen wss. Extrakt des Pflanzenbreis, erschöpft dann mit Ä. und fügt nach Verjagen desselben etwas Emulsin hinzu, so extrahiert man eine etwa 3—12% des angewandten Glucosids entsprechende Menge Saligenin. Der Zusatz von überschüssiger Glucose zum Salicin war anscheinend ohne Einfluß. Wie bei den Verss. mit den lebenden Pflanzen, traten auch hier, allerdings wohl geringere Verluste durch Oxydation ein; so wurde z. B. die Ggw. von *Salicylsäure* beobachtet. Bei analogen Verss. mit Saligenin fanden sich etwa 0,3—0,4% desselben als Glucosid, wobei der Zusatz von Glucose und meist auch das Licht ohne Einfluß war. In einem Vers. allerdings wurden vom Saligenin $1^1/_2$% im Licht gebunden, während bei demselben Vers. im Dunkeln nur Spuren des Glucosids entstanden waren. Bei Behandlung äquimolekularer Mengen von Saligenin u. Glucose in W. mit Emulsin wurden nur 0,25—0,8% der eingeführten Substanz als Glucosid gebunden. Danach entspricht das Verhalten der wahrscheinlich im Mais enthaltenen enzymatischen Substanzen auch in synthetischer Hinsicht dem des Emulsins. Brenzcatechin lieferte analog ganz geringe Mengen eines Glucosids, ebenso anscheinend *Mandelsäurenitril*, auch Hydrochinon ergab eine nicht weiter identifizierte krystallinische Substanz. Nach diesen Verss. vermögen also die im Maispflanzenbrei enthaltenen aktiven Substanzen neben der spaltenden Wirkung auf Glucoside, wie z. B. Salicin, aromatische Stoffe in Glucoside zu verwandeln. Der Einfluß des Lichtes bedarf noch näherer Erforschung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 594—96. 19/12. 1909.) ROTH-Cöthen.

W. Zaleski, *Über die Rolle des Sauerstoffs bei der Eiweißbildung in den Pflanzen.* Vorläufige Mitteilung. Die Verss. zeigen, daß Sauerstoff keine direkte Rolle bei dem Eiweißbildungsprozeß aus Aminosäuren selbst in den Pflanzen spielt. (Biochem. Ztschr. **23**. 150—52. 15/12. [28/10.] 1909. Charkow. Pflanzenphysiol. Lab. der Univ.) RONA.

C. Ravenna und **M. Zamorani**, *Über das Verhalten von Pflanzen gegen Lithiumsalze.* Verss. ergaben, daß für die Tabakpflanze das Lithium kein großes Gift ist. Etwa eine solche Menge Lithium, wie sie dem in den gewöhnlichen Nährlsgg. vorhandenen Kalium entsprach, wurde von der Tabakpflanze ohne Schaden vertragen, die sich n. entwickelte. Auch wurde Lithium in ziemlich hohem Maße absorbiert, ohne stark toxische Wrkgg. auszuüben; in der Pflanzenasche fanden sich bis 1,53% Li. Wie die Tabakpflanze verhielt sich gegen Lithium auch die Kartoffel, dagegen wurde die Vegetation von Hafer und Bohnen durch Lithiumsalze, wenigstens bei größeren Mengen, beeinträchtigt. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 626—30. 19/12. 1909. Bologna. Agrikulturchem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Lawrence J. Henderson, *Das Neutralitätsgleichgewicht in Blut und Protoplasma.* Die Arbeit ist theoretischer Natur und richtet sich gegen die Veröffentlichung von ROBERTSON (Journ. of Biol. Chem. **6**. 313; C. **1909**. II. 1062), dessen Schlußfolgerungen Vf. nicht anerkennen kann. Die Fähigkeit von Proteinen, in Lsg. Neutralität zu erhalten, läßt sich unter den im Organismus obwaltenden Bedingungen mit der von anorganischen Blut- u. Protoplasmabestandteilen nicht vergleichen. Auch existiert kein Beweis dafür, daß größere Mengen der aus dem Blut in den Lungen in Freiheit gesetzten Kohlensäure von Na-Dicarbonat stammt, das sein Na im Sinne einer einfachen, in den Geweben umgekehrten Rk. an Proteine ab-

gegeben hat. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 29—35. Dez. 1909. HARVARD Medical School.) HENLE.

S. Itami, *Über Atemvorgänge im Blut und Blutregeneration.* Die von MORAWITZ (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. **60**. 298; C. **1909**. II. 460) bei experimentellen Anämien beobachtete O_2-Zehrung ist ein zuverlässiger Maßstab für den Reichtum des Blutes an jungen Erythrocyten und damit auch für die Intensität der Regenerationsvorgänge. Das O-Bindungsvermögen des Hämoglobins bleibt bei experimentellen Anämien unverändert. (Arch. f. exper. Pathol. u. Pharmak. **62**. 93—103. 9/2. Heidelberg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

S. Itami, *Weitere Studien über Blutregeneration.* Der Wiederersatz verlorenen Blutes vollzieht sich bei der hämolytischen Giftanämie schneller als bei der Aderlaßanämie. Die Blutregeneration wird auch bei der Aderlaßanämie beschleunigt, wenn lackfarbenes Blut intraperitoneal injiziert wird. Hierbei erfolgt entweder eine Verwertung von dargebotenem Bildungsmaterial oder eine Reizung der hämatopoetischen Organe. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 104—17. 9/2. Heidelberg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

Ferdinand Winkler, *Über experimentelle Darstellung von Granulationen in Leukocythen.* Durch Einw. von Pyocyanase auf gonorrhoischen Eiter konnte Vf. das Auftreten von Granulationen in den Leukocythen beobachten, die durch die Anwesenheit von Ammoniumcarbonat bedingt werden. Auch durch 0,5%ig. wss. Kaffeinlsg. und 1%ig. Antipyrinlsg. treten Granulationen auf, die sich durch Neutralrot färben lassen. Die Granulationen sind innerhalb der Zellen in lebhafter Bewegung, besonders bei solchen, die durch Kaffeinwrkg. entstanden sind. Auch durch Jod lassen sich Granulationen in den Leukocythen sichtbar machen. (Fol. hämatol. **9**. 94—98. 18/2. Wien.) BRAHM.

K. Kawashima, *Über das Verhalten der Antikörper des Blutserums gegen Lösungsmittel und andere Reagenzien.* In Verss. an trockenem Serumpulver konnte gezeigt werden, daß das *Antilab* und *Antitrypsin* in wasserfreiem A. u. in A. löslich sind. Bei Einw. von Methylalkohol wird die Antilabwrkg. so abgeschwächt, daß sie nicht mehr nachweisbar ist, während die antitryptische Wrkg. durch Methylalkohol nicht beeinträchtigt wird. Vorzugsweise ist das Antitrypsin in der methylalkoh. unl. Fraktion nachweisbar. Aceton löst weder Antitrypsin, noch Antilab. Wasserstoffsuperoxyd und Salicylaldehyd schädigen die beiden Serumantikörper; Behandlung mit Säuren und Alkalien, sowie mit Fermenten haben bisher keine Differenzen im Verhalten der beiden Antikörper ergeben. (Biochem. Ztschr. **23**. 186—92. 24/12. [10/11.] 1909. Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.) RONA.

Wilhelm Meyerstein, *Über die Hemmung der Seifenhämolyse.* Die Seifenhämolyse wird ebenso wie durch Cholesterin (vgl. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 385; C. **1909**. II. 920) auch durch andere lipoide Substanzen, *Kephalin* und *Cerebron* gehemmt. *Na-Stearinat* u. *Na-Palmitinat*, die selbst hämolytisch wirken, vermögen die Na-Oleathämolyse herabzusetzen. Alkoholextrakte von Organen hemmen die Seifen- und Saponinhämolyse. Gelöste Erythrocyten sind imstande, weitere Erythrocyten vor der Lsg. zu schützen. Dieser Schutz ist durch Substanzen lipoider Natur bedingt, die sich mit A. extrahieren lassen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 145—55. 9/2. Straßburg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

H. Matthes und **W. Heintz**, *Über die unverseifbaren Bestandteile des Japantalges.* (Vgl. Ber. Dtsch. Pharm. Ges. **19**. 325; C. **1909**. II. 1137.) Der von

E. MERCK, Darmstadt, bezogene Japantalg zeigte folgende Konstanten: D. 1,0032, F. 53—53,5°, SZ. 17,8, EZ. 193, VZ. 210,8, Jodzahl 10,6, REICHERT-MEISSLsche Zahl 3,1, Hehnerzahl 89,0. Nach zweimaliger Behandlung mit sd. alkoh. Kalilauge blieben 65 g = 0,68% Unverseifbares in Form einer gelbbraunen, eigenartig riechenden, salbenartigen M., Jodzahl 36,25, zurück. Beim Durchkneten des Unverseifbaren mit etwas gekühltem PAe. trennte sich die M. in einen festen und einen fl. Teil. Der erstere bestand aus *Myricylalkohol*, $C_{30}H_{62}O$, F. 88°; Ausbeute ca. 5 g. Aus dem fl. Anteil konnten Vff. ein *Phytosterin*, $C_{27}H_{44}O \cdot H_2O$, weiße Nadeln aus absol. A., F. 139°, $[\alpha]_D = -22,11°$, Jodzahl 61,81, Acetat, F. 126°, Propionat, F. 114°, isolieren; Ausbeute 1 g. Ferner enthielt der fl. Anteil 0,3 g *Cerylalkohol*, $C_{26}H_{54}O$, F. 79°, einen gesättigten *Alkohol*, vermutlich von der Formel $C_{10}H_{40}O$, Blättchen aus PAe., F. 65°, gibt keine Phytosterinreaktionen, Acetat, F. 41°, und ungesättigte, sauerstoffhaltige, fl. Prodd., welche ca. 60% des Unverseifbaren ausmachten und fast die gleichen Phytosterinreaktionen wie das reine Phytosterin zeigten. (Arch. der Pharm. **247**. 650—57. 20/1. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. J. J. Vandevelde, *Über polarimetrisch meßbare Zuckerzerstörungen in physiologischen Flüssigkeiten.* Der Milchzucker wird durch Leber- und Pankreasextrakt nicht zersetzt; die früher vom Vf. bei der *Milch* beobachtete Änderung (Biochem. Ztschr. **11**. 68; C. **1908**. II. 534) ist für diese Fl. spezifisch. — Bei Glucose bleiben Polarisations- und Reduktionswerte mit Organextrakten unverändert. Bei Lactose ist im normalen Harn bei geringer Abnahme der Polarisation die Reduktion nahezu unverändert; ebenso waren die Verhältnisse bei Glucose im normalen Harn. (Biochem. Ztschr. **23**. 324—28. 24/12. [2/12.] Gent. 1909.) RONA.

J. Nerking, *Zur Methodik der Lecithinbestimmung.* Vf. hat nach der FRENKELschen Methode ein Affengehirn extrahiert u. die einzelnen Extrakte auf ihren P-Gehalt untersucht. Die Verteilung auf die einzelnen Auszüge war: Acetonauszug 60,57% des Gesamt-P; PAe.-Auszug 8,26% des Gesamt-P; Bzl.-Auszug 6,34% des Gesamt-P; A. abs. Auszug 15,87% des Gesamt-P; A.-Auszug (85%) 7,85% des Gesamt-P. — Der in den Acetonauszügen vorhandene P dürfte hauptsächlich oder allein *Lecithin* sein. — Die Gesamtmenge des P betrug 0,297, bezw. 0,364%. — Durch Zusatz von wenig gesättigter alkoh. Chlormagnesiumlsg. läßt sich das Lecithin aus äther. Lsg. durch Aceton quantitativ ausfällen. (Biochem. Ztschr. **23**. 262—69. 24/12. [19/11.] 1909. Düsseldorf. Biochem. Abt. d. Inst. f. exper. Therapie.) RONA.

N. Sieber, *Zur Frage der Einwirkung von Alkohol auf den Gehalt der tierischen Organe an Phosphatiden.* Aus den Verss. ergibt sich ein Phosphatid- u. Lecithinverlust bei mit A. gefütterten Hunden. Der Alkoholeinfluß ist auf den Phosphatid- und Lecithingehalt in verschiedenen Organen sehr verschieden. Der mittlere prozentische Verlust an Phosphatiden in verschieden Organen ist: im Gehirn 11%, in der Magenschleimhaut 4,15%, Darmschleimhaut 3,22%, Milz 3,18%, Leber 2,74%, im Herzen 2,52%, in der Lunge 1,34%, Darmwand 1,10%, Magenwand 0,57%. (Biochem. Ztschr. **23**. 304—23. 24/12. [19/11.] 1909. St. Petersburg. Chem. Lab. des Kais. Inst. f. exp. Med.) RONA.

H. Thar, *Die Purinbasen des Knochenmarks. Vorläufige Mitteilung.* 1000 g *Pferdeknochenmark* enthielten an *Purinen:* Guanin 0,3125 g, Adenin 0,1710 g, Hypoxanthin 0,0724 g, Xanthin 0,02875 g. (Biochem. Ztschr. **23**. 43—44. 15/12. [25/10.] 1909. St. Petersburg. Chem. Lab. d. Kais. Inst. f. exp. Medizin.) RONA.

H. Höft, *Vergleichende Prüfungen verschiedener Labpräparate.* Es sollte durch vergleichende Verss. über die Wrkg. verschiedenartiger Labpräparate auf verschiedene Milchproben die Frage beantwortet werden, ob die für die Labenzymwrkg. der verschiedenen Labpräparate auf die einzelnen Milchproben gefundenen Werte untereinander gleiche Verhältniszahlen aufweisen müssen. Solange das Wesen und die Wrkg. des Labenzyms noch nicht aufgeklärt ist, läßt sich diese Frage ohne direkte Verss. nicht entscheiden. Bei 7 Versuchsreihen mit 3 Labpräparaten an 2 Milchproben verschiedener Herkunft (fast sämtlich frische Morgenmilch von denselben 2 größeren Viehbeständen) wurden im Mittel folgende Verhältniszahlen (Gerinnungszeit von Lab *A* = 100 gesetzt) gefunden für:

Milch 1:			Milch 2:		
Lab *A*	*B*	*C*	Lab *A*	*B*	*C*
100	150	95	100	156	102

Die charakteristischen Unterschiede der Labpräparate treten stets deutlich hervor; indes kommen größere oder kleinere Abweichungen der Verhältniszahlen untereinander vor, so daß bei solchen Vergleichungen ein gewisser Spielraum zugelassen werden muß, dessen Höhe jeweils zu ermitteln ist. Weitere, während eines Jahres mit 12 Labproben in gleicher Weise angestellte Verss. sollten zur Aufklärung der Frage nach der Haltbarkeit des Normallabs beitragen. Es ergab sich, daß größere Schwankungen der Verhältniszahlen als bei den vorher angeführten Verss. auftraten, daß aber aus vereinzelten erheblichen Steigerungen der Verhältniszahlen nicht ohne weiteres auf eine Verschlechterung des betreffenden Labpräparates geschlossen werden darf, da solche Steigerungen im Laufe des Jahres wieder zurückgingen. Die Ursache hierfür ist wohl in der größeren oder geringeren Eignung der verschiedenen Milchproben für die Labwrkg. zu suchen. Bei schlecht labender Milch, also bei hohen Gerinnungszeiten, scheinen die Verhältniszahlen zu steigen. Im Laufe des Versuchsjahres scheinen wesentliche Unterschiede in der Haltbarkeit der Labpräparate, von denen 2 bei Beginn der Verss. bereits etwa 6 Monate gestanden hatten, nicht aufgetreten zu sein (vgl. DEVARDA, Landw. Vers.-Stat. **47**. 401). (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **6**. 49—53. Februar. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwes.) RÜHLE.

E. Choay, *Wirkung der Hitze auf trockenen Pankreasextrakt.* (Vgl. S. 553.) Die nach dem früher (Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 398; C. **1909**. II. 2185) beschriebenen Verf. im Vakuum eingedampften Extrakte von Pankreaspulpe wurden trocken, während 1—2 Stdn. auf 80, 100 und 120° erhitzt und danach auf ihr lipolytisches, peptolytisches u. amylolytisches Vermögen geprüft. Tempp. von 80—100° zeigten sich beinahe unwirksam. Bei 120° werden die Fermente geschädigt, um so mehr, je länger die Einw. ist. Das amylolytische Ferment wird durch die Hitze am wenigsten angegriffen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 10—16. 1/1.) GUGGENH.

Alexander Lipschütz, *Untersuchungen über den Phosphorhaushalt des wachsenden Hundes.* Durch *Fütterung von wachsenden Hunden mit phosphorarmer Nahrung* (Reis, Hühnereiweiß) gelang es, bei den Tieren einen Zustand „relativen P-Hungers" zu erzeugen, ihre P-Bilanz so herabzudrücken, daß sie nur den 6.—15. Teil der Menge P ansetzten, deren der normale Hund bedarf. Nach mehrwöchiger Fütterung mit der P-armen Nahrung traten bei den Versuchstieren Störungen am Knochensystem auf, die — dem mikroskopischen Bilde nach — eine Ähnlichkeit mit den Störungen des Knochensystems aufweisen, wie man sie bei der *Barlowschen Krankheit* findet. — Die Gewichtsverhältnisse bei den P-arm ernährten Tieren zeigten nichts Abnormes. Die Gewichtszunahmen waren niedriger als bei P-reich ernährten

Tieren, doch entsprachen sie ganz den verzehrten Nahrungsmengen. Im Laufe von 7 Wochen betrug die Gewichtszunahme ca. 100%. Es erscheint darum wahrscheinlich, daß der wachsende Organismus zur Bestreitung seines P-Haushaltes — abgesehen vom Knochensystem —, nur ganz geringe P-Mengen bedarf, die er möglicherweise aus Reservedepôts seines Körpers heranzuziehen weiß. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 210—43. 9/2. Göttingen. Pharmak. Inst.) GUGGENHEIM.

Alexander Lipschütz, *Über den Phosphor des Kotes.* Während die pro Tag und kg Körpergewicht zugeführten P-Mengen bis um das 10-fache differiert, bleibt der *prozentische P-Gehalt des Kotes* unverändert = 0,6%. Es ist darum wahrscheinlich, daß der P des Kotes in den Verss. nicht aus der Nahrung, sondern aus den Sekreten des Verdauungstraktus stammt. Auch der durchschnittliche Prozent des Hungerkotes eines P-arm ernährten Tieres ist der beobachteten Prozentzahl gleich. Diese darf im Sinne von PRAUSNITZ als eine Normalzahl für den P-Gehalt des Kotes beim wachsenden Hund angesehen werden. (Normalkot ist der bei vollständiger Resorption der Nahrung aus den Sekreten gebildete Kot.) Die Normalzahl des P-Gehaltes im Kote des Säuglings beträgt im Durchschnitt 0,34%. Beim Erwachsenen sind die Werte für P-Gehalt im Normalkot viel höher. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 244—52. 9/2. Göttingen. Pharm. Inst.) GUGGENH.

H. D. Dakin, *Notiz über die Uroroseinreaktion.* Ein Auftreten der Uroroseinrk. im Harn von Hunden oder Kaninchen nach Verfütterung oder subcutaner Einspritzung von *α-Cinnamalacetophenonoxim* konnte, entgegen den Angaben von CIUSA u. TERNI (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. I. 724; C. **1908**. II. 711), nicht beobachtet werden. Vermutlich enthielt der Harn der von CIUSA u. TERNI verwandten Tiere geringe Mengen Indolessigsäure; infolge der Eingabe des genannten Oxims trat dann Nitrit im Harn auf, welches im Verein mit Indolessigsäure die Uroroseinrk. veranlaßte. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 57—58. Dez. 1909. New York.) HENLE.

Helen Baldwin, *Beobachtungen über den Einfluß von Milchsäurefermenten auf die Darmfäulnis bei einem gesunden Individuum.* Einem kräftigen, 43-jährigen Manne wurden vier Monate hindurch neben der von ihm gewählten gemischten Kost Substanzen, welche milchsäurebildende Fermente enthielten, verabfolgt, nämlich nacheinander Lactobacillintabletten, Lactobacillinmalz, gewöhnliche Milch, Bacillac und Zoolak, und es wurden Harn und Faeces täglich analysiert. Zweck der Unters. war, festzustellen, ob unter der Einw. von Milchsäure erzeugenden Organismen saure Rk. im Darm auftreten und eine faulige Zers. des Darminhalts verhindern würde. Die Verss. lassen keine allgemeinen Schlußfolgerungen zu; das Befinden des untersuchten Individuums war, nach der ausgeschiedenen Menge schwefelsaurer Ester beurteilt, am besten, wenn er lediglich die von ihm selbst gewählte Kost ohne Zusatz von Milchsäurefermenten zu sich nahm. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 37—48. Dez. 1909. New York.) HENLE.

G. Galeotti und **E. Signorelli**, *Einfluß von Kohlensäureanhydrid und von Sauerstoff auf das Herz von Reptilien und Amphibien.* Das Herz niederer Tiere, wie von Kröten und Emys empfindet nur wenig den Einfluß von CO_2; erst nach längerer Zeit ist eine Verzögerung des Rhythmus u. eine Verminderung der Höhe der Kontraktion zu beobachten. Der nach ENGELMANN vorbereitete, des Markes beraubte Frosch zeigt, bereits nach 15—20 Min. Aufenthalt in der CO_2-Atmosphäre, eine Verzögerung des Herzrhythmus u. eine Verminderung der Systolen. Ersetzt man bei dem in der CO_2-Atmosphäre verweilenden Frosch die Kohlensäure mit reinem O, so bleibt das Herz manchmal stehen, oft ganz unmittelbar, öfters nach

einigen von Pausen unterbrochenen Kontraktionen. Nach einigen Minuten stellen sich wieder spontan rhythmische Bewegungen ein, bald regelmäßiger, bald unregelmäßiger Art. Läßt man nach dem Ersatz von CO_2 durch O wieder CO_2 zutreten, so beginnt das Herz entweder sofort oder nach kurzer Zeit zu schlagen. Der Rhythmus ist dann wieder regelmäßig, und die Systolen sind stärker. CO_2 ist danach für die Herzfunktion ein wertvolles Reizmittel. Ein Konzentrationsoptimum von CO_2 scheint für das Herz nicht vorhanden zu sein. Das Herz kann sehr gut in einer an CO_2 sehr reichen Atmosphäre tätig sein, wie es aber auch vollkommen beim Überwiegen von O funktioniert. Wenn jedoch das an überschüssiger CO_2 gewöhnte Herz unversehens in eine O-Atmosphäre gebracht wird, so treten die oben beschriebenen Erscheinungen auf. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18.** II. 643—50. 19/12. 1909. Neapel. Allgem. Patholog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. Fujitani, *Einige Versuche am isolierten Froschmagen.* Vf. untersuchte mittels graphischer Registrierung die Wrkg. verschiedener in RINGERscher Fl. gel. Prodd. auf die spontane Bewegung des Magens. Schwefelsaures *Atropin* übt schon in geringer Konzentration (0,0001%) eine hemmende Wrkg. aus. Bei 0,1%ig. oder noch deutlicher bei 1%ig. Atropinlsg. sieht man häufig direkt nach der Applikation eine verstärkte Kontraktion (verursacht durch die Veränderung der osmotischen Konzentration), worauf ein Stadium des Stillstandes folgt, der bei 1% ein dauernder ist. Das *Muscarin* bewirkt in einer Konzentration von 0,00005% die Zunahme der Größe u. der Frequenz der Kontraktionen. Die optimale Konzentration ist 0,0005%. Atropin unterdrückt die Reizwrkg. des Muscarins. Zur Neutralisation der Muscarinwrkg. von optimaler Konzentration bedarf es einer 0,001%ig. Atropinlsg. Das *Morphin* wirkt hemmend. Minimale, hemmende Konzentration = 0,00001%. Der durch 2%ig. Morphinlsg. vollständig gelähmte Magen wird durch 0,0005%ig. Muscarinlsg. wieder kontraktionsfähig. Das *Pilocarpin* ist ein Reizgift. Erste Wrkg. bei 0,0001%, maximale Wrkg. bei 0,01%. *Aconitum* nitricum 0,1%ig. Lsg. verursacht vorübergehende Reizung, dann dauernde Lähmung. *Apomorphinum* hydrochloricum wirkt bei 0,01% zuerst reizend, dann lähmend. *Helleborein:* Bei schwacher Konzentration (0,02%) Verstärkung der Kontraktionen, bei stärkere (0,1—0,2%) werden sie periodenweise unterbrochen. *Veratrinum* hydrochloricum: Stillstand bei 0,0005%, dann nach langer Pause allmählich immer stärker werdende Kontraktionen bis zur maximalen Intensität, dann wieder Abnahme. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62.** 118—28. 9/2. Kyoto. Pharmak. Inst. d. kaiserl. Univ.) GUGGENHEIM.

A. Fröhlich und **O. Loewi**, *Untersuchungen zur Physiologie und Pharmakologie des vegetativen Nervensystems. II. Mitteilung. Über eine Steigerung der Adrenalinempfindlichkeit durch Cocain.* An sich ganz unwirksame Gaben von *Cocain* steigern in hohem Maße die Adrenalinwrkg., und zwar nach Intensität wie nach Dauer. Festgestellt wurde dies für die Wrkg. auf Blutgefäße, Harnblase u. Auge. Die Tatsache, daß die blutdrucksteigernde Wrkg. des Adrenalins nach subcutaner Injektion erst bei gleichzeitiger Anwendung kleinster, an sich selbst ganz wirkungsloser Cocaindosen, mindestens nach Intensität und Dauer enorm gesteigert werden kann, fordert zur Anwendung dieser Kombination in der Praxis auf. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62.** 159—69. 9/2. Wien. Pharmak. Inst.) GUGGENHEIM.

O. Loewi und **G. Mansfeld**, *Untersuchungen zur Physiologie und Pharmakologie des vegetativen Nervensystems. Über den Wirkungsmodus des Physostigmins. III. Mitteilung.* (II. s. vorst. Referat.) Das *Physostigmin* steigert die Empfindlichkeit der kranial- und sakral-autonom innervierten Organe für Nervreizung. Nachgewiesen ist dies für den quergestreiften Muskel, die Speicheldrüse, das Herz und

die Harnblase. Vff. schließen daraus, daß die peripheren Wrkgg. des Physostigmins Folge dieser Empfindlichkeitssteigerung sind, durch die normale unterschwellige Reize wirksam werden. — Mittels der Anwendung von Physostigmin läßt sich der Nachweis erbringen, daß gewisse Organe einen peripheren autonomen Nerventonus besitzen. Hierher gehören der Sphincter Iridis, der Darm und die Speicheldrüse. Der Harnblase scheint er zu fehlen. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62.** 180 bis 185. 9/2. Wien. Pharmak. Inst.) GUGGENHEIM.

Mario Truffi, *Über die Wirkung von Quecksilbersalzen auf die Autolyse.* Aus den Verss. läßt sich der Schluß ziehen, daß *Quecksilbersalze* (Quecksilberchlorid, essigsaures, salpetersaures Quecksilber, Quecksilbercyanid) auf die Autolyse eine beschleunigende Wirkung ausüben. (Biochem. Ztschr. **23.** 270—74. 24/12. [27/11.] 1909. Pavia. Inst. f. spez. Pathol. innerer Krankheiten d. Univ.) RONA.

W. Croner, *Versuche über Resorption von Fetten im Dünndarm.* Die am isolierten Dünndarm angestellten Verss. ergaben, daß die verschiedenen Abschnitte des Dünndarmes sich nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ verschieden bei der Fettresorption verhalten. Nur der untere Abschnitt resorbiert Seifen. Galle u. Bauchspeichel beseitigen die Unfähigkeit des oberen Darmabschnittes für Seifenresorption nicht. — Emulgierte Neutralfette werden von allen Teilen des Dünndarmes, reichlicher aber vom unteren Dünndarm resorbiert; die Resorption wird sowohl durch vorangegangene Einw. verd. HCl als auch durch Pankreas und Galle befördert. Die Resorption wechselt bis zu einer gewissen Grenze mit dem Gehalte des Fettes an freien SS., doch scheint neben der Menge der S. auch die Natur desselben und des Fettes die Resorptionsgröße zu beeinflussen. (Biochem. Ztschr. **23.** 97—136. 15/12. [3/11.] 1909. Berlin. Tierphysiolog. Inst. d. Landwirtsch. Hochschule.) RONA.

Albert A. Epstein, *Zur Lehre von der Harnstoffbildung.* Stoffwechselverss. an Kaninchen beweisen, daß die SCHMIEDEBERGsche Anschauung der Entstehung des Harnstoffes aus kohlensaurem Ammonium, d. h. aus zwei Molekülen NH_3 zu Recht besteht. (Biochem. Ztschr. **23.** 250—61. 24/12. [19/11.] 1909. Berlin. Chem. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

V. H. Veley und **A. D. Waller**, *Ein Vergleich von Stovain und Cocain hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Kontraktilität des isolierten Muskels.* Eine diesbezügliche Unters. ergab keinen Unterschied in der Toxizität des Stovains und Cocains; auch der Ersatz der C_2H_5-Gruppe des Stovains durch CH_3 bewirkte keine Änderung in der toxischen Wrkg. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. **82.** 147 bis 151. 14/1.) HENLE.

Jacques Loeb, *Chemische Konstitution und physiologische Wirksamkeit von Alkoholen und Säuren.* II. Mitteilung. Vf. benutzte die Umwandlung negativ heliotropischer Tiere (Süßwassercrustaceen) in positiv heliotropische (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **115.** 564) um einige Aufschlüsse über die relative Wirksamkeit der Alkohole und Säuren homologer Reihen zu erlangen. Die Verss. ergeben, daß mit Ausnahme des Amylalkohols jeder folgende Alkohol in der genannten Richtung etwa dreimal so wirksam ist als der voraufgehende. Dieses TRAUBEsche Gesetz gilt jedoch nicht für die Säuren; hier findet eine zwar nachweisbare, aber relativ unbedeutende Zunahme der Wirksamkeit mit der Zunahme der Kohlenstoffatome im Moleküle statt. (Biochem. Ztschr. **23.** 93—96. 15/12. [1/11.] 1909. Univ. of California.) RONA.

Gustava Prussak, *Versuche mit Quecksilber und Hirudin.* (Vgl. SIEVERT S. 463 und KOHEN, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **61.** 132; C. **1909.** II. 1762.) Die *Hg-Wrkg.* wird durch Hirudin beträchtlich verstärkt. Die minimale, akut tödliche Hg-Dosis wird dadurch bedeutend vermindert. Subakute Hg-Vergiftungen erzeugen bei Ungerinnbarkeit des Blutes dieselben Symptome und pathologisch-anatomischen Veränderungen, wie wenn die intravitalen Gerinnungen nicht verhindert wären. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62.** 201—9. 9/2. Bern. Pharmak. u. Med.-chem. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Aldo Patta, *Bemerkungen über das Verhalten der Hypophosphite im Organismus.* Während der als Phosphat oder Phosphit verabreichte P im Harn quantitativ in der verabreichten Form wiedergefunden wurde, zeigte sich ein abweichendes *Verhalten des als Natriumhypophosphit verabreichten Phosphors.* Bei großen Dosen (2 g) wurde ungefähr die Hälfte der injizierten Menge Hypophosphit im Harn ausgeschieden. Bei kleineren Dosen ist das Verhältnis zwischen injiziertem u. eliminiertem Hypophosphit kleiner (bei 0,6 g etwa $^1/_0$). 24 Stdn. nach der Eingabe finden sich höchstens Spuren von Hypophosphit-P im Harn.

Zum *Nachweis des Hypophosphit-P im Harn* wurde folgendes Verf. angewendet: In dem mit Essigsäure angesäuerten u. filtrierten Harn werden die Phosphate mit einer titrierten Uranacetatlsg. ausgefällt. Eine Hälfte der filtrierten Fl. wird mit HCl angesäuert u. mit $HgCl_2$ versetzt. Der in 24 Stdn. im Dunkeln ausgeschiedene Nd. von HgCl ergibt die Menge der unterphosphorigen S. Die 2. Hälfte der Fl. wird mit HNO_3 versetzt, konz. u. mit HNO_3 oxydiert, wodurch die hypophosphorige S. in phosphorige S. verwandelt und mit Uranacetat titrierbar wird. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9.** 1—7. 1/1. 1910. [Juli 1909.] Pavia. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

K. Kowalewski, *Über das Schicksal des Histidins im Körper des Hundes.* Vorläufige Mitteilung. An den Tagen der Histidindarreichung nimmt der Harnstickstoff und fast dementsprechend auch der Harnstoffgehalt zu; diese Zunahme des Gesamt-N im Urin hängt in beträchtlichem Grade von dem erhöhten Zerfall des Körpereiweißes ab (vgl. E. ABDERHALDEN u. H. EINBECK, Ztschr. f. physiol. Ch. **62.** 322; C. **1909.** II. 1762). (Biochem. Ztschr. **23.** 1—4. 15/12. [18/11.] 1909. St. Petersburg. Lab. f. physiol. Chem. d. mediz. Hochschule f. Frauen.) RONA.

G. Buglia, *Über das Schicksal der intravenös in den Organismus eingeführten Gelatine und über die dadurch bedingten Veränderungen des Blutes und des Harnes.* Die Verss. lehren, daß die minimalste tödliche Dosis der direkt ins Blut eingeführten *Gelatine* pro kg Tier (Hund) ca. 2 g ist. Bei dieser Dosis tritt der Tod innerhalb eines Zeitabschnittes von 40 Stdn. ein, wahrscheinlich infolge der großen Zunahme der Viscosität des Blutes, die von Agglutinationserscheinungen der roten Blutkörperchen herrührt. — Die Nierenabsonderung nimmt rasch ab oder hört ganz auf nach Einführung der Gelatine. Über Änderungen der physiko-chemischen Beschaffenheit des Harnes infolge der Gelatineinjektion vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **23.** 215 bis 238. 24/12. [8/10.] 1909. Neapel. Inst. f. exper. Physiol. d. K. Univ.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

F. Engel, *Ansäuerungsreinkultur vom Reichsmilchwirtschaftlichen Untersuchungslaboratorium zu Jaroslaw (Rußland).* Die Verss. sollten sich sowohl auf die Feststellung der Brauchbarkeit, als auch der Dauer der Virulenz dieser Trockenkulturen erstrecken. Der Nährboden bestand bei der einen der beiden untersuchten

Proben aus Stärke, bei der anderen aus Milchzucker. Letzterer ist ersterer vorzuziehen, da er sich in der Milch allmählich auflöst, und alle Milchsäurebakterien zur Entw. frei werden, während die Stärke beim Trocknen zusammenbäckt und zahlreiche Bakterien einschließt. Die Verss. ergaben, daß die Kulturen, namentlich nach mehrmaligem Überimpfen auf Milch, normale Säuerung der Milch erregten; die aus dem Rahm erzeugte Butter war tadellos. Die Virulenz wurde während dreier Monate bewahrt. Trockenkulturen sind unter anderem dort mit gutem Erfolge zu verwenden, wo die Reinkultur so lange im Gebrauch bleibt, als sie gut ist, wo also plötzlich Bedarf an einer neuen Kultur entstehen kann. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **6**. 63—68. Februar.) RÜHLE.

G. Ritter, *Ammoniak und Nitrate als Stickstoffquelle für Schimmelpilze.* Nach den Unterss. des Vfs. wird das Ammoniak aus seinen Mineralsalzen von den Schimmelpilzen desto besser aufgenommen, je schwächer (also ungiftiger) die freiwerdende S. ist. Die Entw. auf *Nährlösungen* mit anorgan. Ammoniumsalzen als N-Quelle steht in direktem Verhältnis zur Widerstandsfähigkeit der einzelnen Pilze gegenüber freien SS. Die deckenbildenden Pilze (Aspergillus niger, Rhizopus nigricans) entbinden bedeutend mehr, die untergetaucht wachsenden (verschiedene Mucoraceen) eher weniger S., als der Grenzkonzentration für die Keimung der Sporen entspricht. Die als „Nitratpilze" bezeichneten Aspergillus glaucus, Mucor racemosus und Cladosporium herbarum entwickeln sich auf Kosten des NH_3-N mindestens ebensogut, zum Teil sogar entschieden besser als auf Kosten des Nitrat-N; sie besitzen jedoch eine stark ausgesprochene Fähigkeit zur Nitratassimilation. Aspergillus niger, Botrytis cinerea u. Penicilliumarten liefern schon auf Ammoniumsulfat größere Ernten als auf Nitraten. Eine 3. Gruppe endlich (Rhizopus nigricans, Mucor Mucedo, Thamnidium elegans) verhält sich den Nitraten gegenüber ganz ablehnend. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **27**. 582—88. 27/1. 1910. [12/12. 1909.] Nowo-Alexandria. Inst. f. Land- u. Forstwirtschaft.) MACH.

Br. Tacke, *Bemerkungen zu der Abhandlung: „Bildung und Verbrauch von Stickoxydul durch Bakterien" von M. W. Beijerinck mit Mitwirkung von D. C. J. Minkmann* (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **25**. 30; C. **1909**. II. 2187). Vf. macht darauf aufmerksam, daß er (vgl. auch GAYON u. DUPETIT, Station agronom. de Bordeaux **1886**. 51), allerdings nicht bei Verss. mit Reinkulturen, aber bei gärenden Gemischen die B. beträchtlicher Mengen (bis über 38%) von N_2O habe beobachten können (Landw. Jahrbb. **16**. 917). Daß auch unter Umständen sehr große NO-Mengen entstehen, zeigten Verss. mit gärenden Rüben im evakuierten Raum. Bei der Denitrifikation können also unter geeigneten Versuchsbedingungen sämtliche zwischen N_2O_5 und N liegenden Reduktionsprodd., insbesondere auch NO neben N_2O in großen Mengen entstehen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 236. 3/2. Bremen. Moorvers.-Stat.) PROSKAUER.

A. J. Lebedew, *Über die Assimilation des Kohlenstoffs bei wasserstoffoxydierenden Bakterien.* Die Fortsetzung früherer Unterss. (Biochem. Ztschr. **7**. 1; C. **1908**. I. 545) hat gezeigt, daß die Reinkultur eines beweglichen Stäbchens den Kohlenstoff autotroph aus CO_2 zu assimilieren vermag. Die notwendige Energie erhält das Mikrob aus seiner Befähigung, H_2 zu W. zu oxydieren. Der energetische Prozeß verläuft unabhängig von der Assimilation des C und wird genau durch die Gleichung $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ ausgedrückt. Bei Ggw. von CO_2 wird das Verhältnis von H- u. O-Verbrauch geändert, und zwar entsprechend dem bei der Assimilation des CO_2 freiwerdenden O_2. Demgemäß ist der Chemismus der Photosynthese und der *Chemosynthese* ein u. derselbe. Das Verhältnis $H_2 : O_2$, das

bei alten Kulturen fast = 2,0 ist, wird um so kleiner, je jünger die Kultur ist; beim Wachstum der Mikroben geht daher auch eine Assimilation von O_2 vor sich. Die Assimilation von C aus CO_2 ist stets mit einer Ausscheidung von freiem N verbunden. Die H-oxydierenden Bakterien sind auch bei Abwesenheit von freiem Sauerstoff zu einer allerdings langsam vor sich gehenden Oxydation des H_2 auf Kosten des O aus CO_2 befähigt. Sie entwickeln sich ferner auf gewönlichen organ. Nährböden ganz gut. Steht ihnen gleichzeitig H_2 zur Verfügung, so wird auch dieser oxydiert, jedoch in diesem Falle wohl infolge der niedrigen Konzentration des H_2 bedeutend schwächer. (Ber. Dtsch. Botan. Ges. **27**. 598—602. 27/1. 1910. [7/12. 1909.] Odessa. Agrik.-chem. Lab. d. Univ.) MACH.

C. A. Herter, *Einwirkung von Natriumbenzoat auf die Vermehrung und Gaserzeugung verschiedener Bakterien.* Eine größere Anzahl käuflicher Nahrungsmittelpräparate (Konserven, Saucen, Marmeladen, eingemachte Früchte, alkoholfreie Getränke usw.), die teilweise mit Hilfe von 0,1% Na-Benzoat konserviert waren, wurde in der Weise untersucht, daß man 0,5 g in sterilisierte Dextrose-, Lactose- oder Saccharosebouillon einbrachte, die in Gärröhrchen enthalten war, und das Ganze einer 48-stünd. Inkubation bei 37° unterwarf. In den meisten Fällen wurden auf diese Weise geringe Mengen von Bakterien, besonders sporentragende, in den Präparaten trotz des Na-Benzoatzusatzes nachgewiesen. — Ferner wurden Verss. über die Einw. von Benzoesäure, Na-Benzoat, Hippursäure und Na-Hippurat auf Reinkulturen gewisser Darmbakterien ausgeführt, indem man die verschiedenen Substanzen zu Bouillon, Dextrosebouillon und Dextrosebouillon mit $CaCO_3$ zusetzte u. nach 24 und 48 Stdn. die Röhrchen verglich mit Kontrollröhrchen, welche Media enthielten, zu denen kein Präservativ hinzugefügt war. Es zeigte sich, daß durch Na-Benzoat in 0,1%ig. Konzentration in Dextrosebouillon B. coli u. andere Darmbakterien nur wenig in ihrer Entw. gehemmt werden, daß aber die B. von Gas in beträchtlichem Maße gehindert werden kann. — Endlich wurden einige Beobachtungen über die Einw. von Na-Benzoat und Benzoesäure auf die Darmflora normaler Erwachsener angestellt. Wurden die gemischten Fäkalbakterien von Personen, die von gemischter Kost lebten, in Gärröhrchen mit Dextrosebouillon eingeführt unter Zusatz von 0,1% oder 0,2% Na-Benzoat, so zeigte sich eine ungleichmäßige Hemmung der Bakterien; im allgemeinen schienen Organismen von der Gruppe des B. coli stärker in ihrem Wachstum beeinträchtigt zu werden, als Kokkenformen. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 59—67. Dez. 1909.) HENLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Otto Hübner, *Nahrungsmittelchemie.* Bericht über Fortschritte vom 1. Juli 1909 bis 1. Januar 1910. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 83 bis 89. 15/2.) BLOCH.

A. Burr, *Untersuchung von Molkereiwässern aus der Provinz Schleswig-Holstein.* Angaben über die Unters. von 108 Wässern, die in Meiereien als Gebrauchswasser für Butterungszwecke u. dgl. oder als Kesselwasser Verwendung finden sollten. Bestimmt wurden: äußere Eigenschaften, Reaktion, Gehalt (qualitativer) an NH_3, salpetriger und Salpetersäure und Eisen, Gehalt (quantitativer) an H_2SO_4, Trockenrückstand, Asche, Cl, MgO, CaO, Verbrauch an ccm $^1/_{100}$-n. $KMnO_4$ auf 1 l W., Härte. Fe wurde 19 mal, bis zu 23 mg in 1 l, nachgewiesen; Wässer aus moorigen und sandig-moorigen Gegenden scheinen am meisten Fe zu enthalten. NH_3, salpetrige und Salpetersäure wurden verhältnismäßig selten und meist nur in Spuren

nachgewiesen. H_2SO_4 war meist nachzuweisen. Hinsichtlich des Cl-Gehaltes macht sich vielfach die Nähe des Meeres bemerkbar; die meisten Wässer aus den Marschen enthalten sehr viel Cl (bis 5,16 g in 1 l). Die Gesamthärte (deutsche Grade) schwankt zwischen 0,7 und 45,2°; sie ist im allgemeinen verhältnismäßig niedrig. Die dauernde Härte schwankt zwischen 0,6 und 44,0°. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt 6. 53—61. Februar. Kiel. Vers.-Stat. u. Lehr-Anst. f. Molkereiwesen.) RÜHLE.

Lewis C. Merrell, *Wirtschaftliche Gründe für die Umwandlung von Milch in Pulver.* Die gegenwärtige Art der Milchversorgung hält Vf. für unrationell, unwirtschaftlich u. unhygienisch. Eine Besserung ist aber zu erzielen, wenn man die Milch einem besonders geleiteten Trockenprozeß unterwirft, wobei sie weder in ihrer chemischen Zus., noch im Geruch u. Geschmack verändert werden darf, und durch den sie vor Verunreinigung während des Transportes u. der Aufbewahrung geschützt wird; in Betracht kommt bei diesem Trockenprozeß ferner noch, daß eine Verringerung des Volumens und des Gewichts stattfindet, womit natürlich beträchtliche Ersparnis an Frachtkosten beim Transport verbunden ist. Regelung des Preises und Ausgleich von Angebot und Nachfrage, sowie die Möglichkeit, Orte mit starken Verbrauche an diesem Nahrungsmittel selbst von entfernten Orten her damit zu versorgen, und schließlich verbesserte Qualität des Prod. wird die Überführung der frischen Milch in den pulverförmigen Zustand zur Folge haben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 540—45. Aug. [3/5.] 1909.) HELLE.

R. R. Tatlock und **R. T. Thomson**, *Die Zusammensetzung des Rahms.* Um *Wässerungen* von Rahm nachweisen zu können, mußte festgestellt werden, ob ein Unterschied besteht zwischen dem Verhältnisse „*Nichtfettstoffe zu Wasser*" im Rahm und dem gleichen Verhältnisse in derjenigen Milch, aus der der Rahm gewonnen wurde. Das Ergebnis der Verss. ist, daß ganz unabhängig von der Art des Entrahmens dieser Unterschied ganz geringfügig ist und vernachlässigt werden kann. Der Gehalt an Nichtfettstoffen der fettfrei gedachten Milch-, bezw. Rahmsubstanz ist bei Rahm nur unerheblich höher als in Milch. (The Analyst **35**. 5—8. Januar 1910. [1/12.* 1909].) RÜHLE.

A. D. Emmett und **H. S. Grindley**, *Vorläufiges Studium des Einflusses, den Aufbewahrung in der Kälte auf Rindfleisch und Geflügel hat* (vgl. S. 49). Nachdem Vff. bis in alle Einzelheiten die chemische Zus. gekochten Fleisches betrachtet und die Natur des Verlustes und das Verhältnis der Verteilung der verschiedenen Bestandteile im gekochten Fleisch und den beim Kochen und Braten von Proben magerer Rindslende, die 6 u. 43 Tage lang kalt aufbewahrt worden waren, erhaltenen Brühen, bezw. Bratenfetten festgestellt haben, äußern sie sich über den Einfluß, den die 37-tägige Lagerdauer anscheinend gehabt hat, wie folgt: Viele Unterschiede, die gekochtes Fleisch von den sowohl 6 als auch 43 Tage lang kalt aufbewahrten Proben zeigt, entsprechen denen, die auch bei nicht gekochtem, kalt gelagertem Fleische beobachtet werden. Es stellte sich ferner heraus, daß gekochtes Fleisch von den 43 Tage lang aufbewahrten Proben bei der Zubereitung durch Kochen oder Braten weniger verlor, als dasjenige der nur 6 Tage lang aufbewahrten Proben, wobei die Brühe und das Bratenfett durchschnittlich einen geringeren Gehalt an l., unl. und Gesamttrockensubstanz, an organischen Extraktivstoffen, l. Eiweiß, l. Aschenbestandteilen und Fett aufwies. Das gekochte Fleisch der länger aufbewahrten Proben hatte höheren Feuchtigkeitsgehalt und war daher saftiger, es hatte ferner mehr l. und unl. Trockensubstanz, vermehrt war auch die Menge der N-haltigen, nicht N-haltigen und gesamten organ. Extraktivstoffe, des Fettes, der gesamten Asche, der l., anorganischen Bestandteile, des l. und gesamten Phosphors.

Dagegen war der %-Gehalt an Gesamtstickstoff, an unl. und gesamtem Protein praktisch der gleiche, wie bei den 6 Tage-Proben. Das gekochte Fleisch von den 43 Tage lang aufbewahrten Proben ist daher, auf Grund der chemischen Zus., mindestens ebenso nahrhaft wie dasjenige von den nur kürzere Zeit gelagerten Proben. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 580—97. Aug. [7/4.] 1909. Illinois. Lab. of physiol. chemistry. Dept. of Animal Husbandry.) HELLE.

Medizinische Chemie.

G. Mie, *Über Radiogenpräparate und deren Anwendung.* Der Vf. teilt eigene Beobachtungen über die günstige Wrkg. einer kombinierten Trink- und Badekur mit *Radiogenwasser* mit. (Pharmaz. Ztg. **54**. 987. 15/12. 1909.) BUGGE.

Gudzent, *Kritische Bemerkungen zu der Arbeit: „Vorstudien über Gicht" von Bechhold und Ziegler* (vgl. Biochem. Ztschr. **20**. 189; C. **1909**. II. 118). Die Unters. von BECHHOLD u. ZIEGLER baut sich auf Voraussetzungen auf, die mit den physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten im Widerspruch stehen; die von ihnen angegebenen Löslichkeitswerte sind, wie die aller früheren Autoren, ohne Wert. (Biochem. Ztschr. **23**. 275—77. 24/12. [27/11.] 1909.) RONA.

Paul Höckendorf, *Über den Einfluß einiger Alkohole, Oxy- und Aminosäuren der aliphatischen Reihe auf die Zucker- und Stickstoffausscheidung beim Phlorrhizindiabetes des Hundes.* 1. Mitteilung. Unterss. an phloridzindiabetischen Hunden zeigten, daß Alkohole mit ungerader Zahl C im Molekül (Methylalkohol, n. Propylalkohol, Glycerin, n. Amylalkohol) fast immer eine Erhöhung der Zuckerausscheidung bewirken; nur beim Propylalkohol ist die Erhöhung nicht regelmäßig. Die Alkohole mit 3 u. 5 C-Atomen zeigten regelmäßig auch eine Verminderung der N-Ausscheidung, der Methylalkohol aber nur bei gleichzeitiger Verabreichung von n. Valeriansäure und in geringem Maße. — Die untersuchten Alkohole mit gerader Zahl C-Atome im Molekül bewirkten keine Erhöhung der Zuckerausscheidung (A., Äthylenglykol, n. Butylalkohol, Erythrit). Auch n. Valeriansäure (mit Alkali) bewirkte keine Vermehrung der Zuckerausscheidung; Zucker- und N-Ausscheidung waren etwas vermindert. Gärungsmilchsäure (mit Alkali) bewirkte eine leichte Erhöhung der Zuckerausscheidung bei geringer Verminderung der N-Ausscheidung. d-l-Alanin ergab eine leichte Erhöhung der Zuckerzahl mit Erhöhung der N-Zahl. Olivenöl bewirkte in einem Falle eine Erhöhung der Zuckermenge, im zweiten nicht. In beiden Fällen war die N-Ausscheidung etwas erhöht. (Biochem. Ztschr. **23**. 281 bis 303. 24/12. [15/11.] 1909. Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Julius Baer und **Leon Blum**, *Über den Abbau von Fettsäuren beim Diabetes melitus.* IV. Mitteilung (III. Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 321; C. **1908**. II. 1890). An einem Diabetiker mit ziemlich schwerer Acidosis wurde der Einfluß von Buttersäure, Isovaleriansäure, Isocapronsäure, Phenylalanin, Tyrosin, l-Leucin und d-Leucin auf die *Ausscheidung der Oxybuttersäure* verfolgt. Nach Eingabe von 26 g dl-Leucin stieg die Oxybuttersäureausscheidung um 10,4 g = 50% der theoretisch möglichen Menge. 26 g d-Leucin bewirkte eine unbedeutende Vermehrung der Oxybuttersäure, 26 g l-Leucin eine Steigerung von 17 g. 33 g dl-Phenylalanin verursachten eine Mehrausscheidung von 8,4 g. Die übrigen Verss. mit Buttersäure, Isovaleriansäure, Tyrosin und Isocapronsäure sind wegen der großen Schwankungen unbrauchbar.

Die Resultate mit *d-* und *l-Leucin* stehen im Widerspruch mit den Durch-

blutungsverss. von EMBDEN (Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. **11.** 348; C. **1908.** I. 2049), der bei Durchblutung mit l-Leucin keine Acetonbildung beobachtete, wohl aber bei Verwendung von d-Leucin. Die Wiederholung dieser Verss. durch die Vff. ergab keinen deutlichen Unterschied zwischen d- und l-Leucin. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62.** 129—38. 9/2. Straßburg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

S. Yagi, *Über das Vorkommen der hämolysierenden Substanz im Schistosomum japonicum, Erreger einer in Japan epidemisch auftretenden Krankheit.* Die Emulsion der Krankheitserreger (Würmer) und ebenso die NaCl-Lsg., worin die Würmer aufbewahrt waren, zeigte deutliche Hämolyse. Mit Ä. konnte aus den getrockneten Tieren eine hämolysierende Substanz extrahiert werden, so daß vermutet wird, daß wie bei der Botriocephalusanämie (FAUST, TALLQUIST, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **57.** 370; C. **1908.** I. 550) *Ölsäure* die Ursache der Hämolyse ist. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62.** 156—58. 9/2. Kyoto. Pharmakol. Inst. d. Kais. Univ.) GUGGENHEIM.

M. Nishi, *Über Glykogenbildung in der Leber pankreasdiabetischer Schildkröten.* Im Blute normaler Schildkröten finden sich keine Spuren reduzierender Substanz. Wenige Tage nach Totalexstirpation des Pankreas tritt eine intensive Hyperglucämie und Glucosurie auf. In diesem Stadium geht die B. von Glykogen, bei Durchleitung der Leber mit RINGERscher Glucoselsg. in gleichem Ausmaße wie bei normalen Schildkröten vor sich. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62.** 170—79. 9/2. Wien. Pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

Eduard Hanausek, *Warenkunde.* Bericht über Neuheiten im Jahre 1909. (Chem.-Ztg. **34.** 157—58. 17/2. 175—76. 19/2. 194—96. 24/2. Wien.) BLOCH.

Oliver C. M. Davis, *Die Bestimmung von ebullioskopischen Konstanten für alkoholische Zubereitungen.* Von einer großen Zahl *Tinkturen* und anderen alkoh. Präparaten wurde die D. u. mit Hilfe eines Siedepunktsbestimmungsapparates der Unterschied der Kpp. dieser Zubereitungen und des zu ihrer Herst. jeweilig benutzten A. bestimmt. Die erhaltenen Werte hat Vf. in Tabellen zusammengestellt, die im Original einzusehen sind. Aus ihnen geht besonders hervor, daß der Unterschied der Kpp. nicht proportional der D. ist. (Pharmaceutical Journ. [4] **30.** 4—5. 1/1.) HEIDUSCHKA.

E. M. Holmes, *Museumsnotizen.* Vf. berichtet über folgende dem Museum eingesandte *Drogen:* Ricinusöl, Erdnußöl, Leinsamenöl und Sonnenblumenöl (Jodzahl 114,2) aus Transvaal. — Blätter und Wurzeln von Tephrosia Macropoda. — Rinde und Wurzeln von Morinda Longiflora. — Seifennüsse von Sapindus emagrinatus, diese Früchte bestanden aus 54% Perikarp und 48% Samen, das Perikarp enthielt 41,9% rohes *Saponin.* — *Herbstzeitlosensamen*, in einer Reihe von Samen u. daraus hergestellten Tinkturen wurde der Glucosegehalt bestimmt, der teilweise sehr wesentlich war. — Wurzeln von Aconitum laciniatum. — Arnikawurzel, es wird eine neue Verfälschung davon beschrieben. — Quassiaholz, Proben von nicht ausgezogenem und ausgezogenem Holz wurden untersucht. — Jaborandiblätter, als Ersatz dafür wird auch eine Cascariaart verwendet. — Süßholzwurzel. — Früchte von Laurus nobilis. (Pharmaceutical Journ. [4] **30.** 50—52. 15/1.) HEIDUSCHKA.

W. Schoeller und **W. Schrauth**, *Zur Synthese des Asurols.* Vff. legen die wissenschaftlich-chemischen Voraussetzungen dar, welche sie zur Synthese des

Asurols geführt haben. Das Asurol ist ein Doppelsalz aus Quecksilbersalicylat und aminooxyisobuttersaurem Na mit einem Hg-Gehalt von 40,3%; es ist in W. ll., enthält das Hg in mittelfester Bindung im Anion, koaguliert Eiweiß nicht und gelangt nach relativ reizloser Resorption im Organismus zu voller Wrkg., ohne eine schädigende Giftwrkg. zu entfalten. Die wss. Lsgg. sind haltbar und greifen Metallinstrumente nicht an.. (Therap. Monatsh. **23.** 4 Seiten. Dezember 1909. Berlin. Chem. Inst. d. Univ.; Sep. von Vff.) DÜSTERBEHN.

Alb. Neisser, *Asurol, ein neues Quecksilbersalz zur Syphilisbehandlung.* (Vgl. vorst. Ref.) Vf. empfiehlt das Asurol zur Behandlung der Syphilis in Verb. mit Injektionen von Ol. cinereum. (Therap. Monatsh. **23.** 4 Seiten. Dezember 1909. Breslau. Sep. vom Vf.) DÜSTERBEHN.

Erich Harnack und **H. Hildebrandt**, *Über unzuverlässige moderne Handelspräparate des Apomorphins.* Vff. machen darauf aufmerksam, daß neuerdings gewisse Apomorphinpräparate im Handel aufgetaucht sind, die zu billigeren Preisen vertrieben werden und für die arzneiliche Anwendung als völlig unbrauchbar zu bezeichnen sind. Ein derartiges, im Gegensatz zum reinen Apomorphinhydrochlorid schneeweißes, voluminöses Präparat, dessen wss. Lsg. schwach saure Rk. zeigte und sich beim Stehen fast gar nicht grün färbte, erwies sich bei näherer Unters. als ein Gemenge von Apomorphinchlorhydrat mit 66—75% eines Körpers, der sich mit ziemlicher Sicherheit als *Trimorphinchlorhydrat* identifizieren ließ. Möglicherweise ist der Apomorphingehalt des fraglichen Präparates auch ein etwas höherer, da sich herausstellte, daß die gleichzeitige Ggw. des Trimorphins die Apomorphinwrkg. in nicht unerheblichem Grade abschwächt und innerhalb gewisser Mengengrenzen geradezu aufhebt. — Das Trimorphin, welches übrigens ein krystallinisches Salicylat bildet, ruft bereits in sehr kleinen Gaben bei Tieren recht kräftige narkotische Wrkgg. hervor. (Pharmaz. Ztg. **54.** 938—39. 27/11. 1909. Halle. Pharmakol. Inst.) DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, *Über falsches Apomorphinhydrochlorid.* Vf. hat auf Wunsch von KNOLL & Co., Ludwigshafen, ein von anderer Seite in den Handel gebrachtes, von der genannten Fabrik als Trimorphinchlorhydrat erkanntes Prod., welches höchstens Spuren von Apomorphin enthält, nachgeprüft. Dieses fragliche Präparat ist im Gegensatz zum reinen Apomorphinchlorhydrat nicht krystallinisch und nicht erst in etwa der 40-fachen, sondern bereits in etwa der gleichen Menge W. l. und wird nicht aus seiner wss. Lsg. durch konz. HCl wieder krystallinisch ausgeschieden. In einem Gemisch mit reinem Apomorphinchlorhydrat läßt sich das falsche Prod. dadurch nachweisen, daß man 0,1 g des Präparates auf einem kleinen, trockenen Filter mit 5 ccm einer Mischung aus 1 Tl. HCl und 4 Tln. W. übergießt und das Filtrat mit Kaliumquecksilberjodidlsg. versetzt. Reines Apomorphin gibt höchstens eine opalisierende Trübung, während bei Ggw. anderer, in HCl ll. Alkaloide ein Nd. entsteht. So lieferte ein mit 10% falschem Apomorphin versetztes Prod. einen starken, käsigen Nd., ein morphinhaltiges Prod. eine gallertige Fällung. (Apoth.-Ztg. **24.** 928—29. 11/12. 1909. Bonn.) DÜSTERBEHN.

Arnold Voswinkel, *Apomorphinum hydrochloricum „Marke Avos“.* Erwiderung auf die Publikationen von HARNACK u. HILDEBRANDT u. FRERICHS (s. vorst. Reff.), in der darauf hingewiesen wird, daß das Apomorphin kein einheitliches chemisches Prod. sei, und das beanstandete Apomorphinchlorhydrat ausschließlich durch Anhydrisierung von Morphin gewonnen worden sei, daher nicht als „verfälscht“ bezeichnet werden könne. (Apoth.-Ztg. **24.** 939—40. 15/12. 1909. Berlin-Köpenick.) DÜSTERBEHN.

Erich Harnack und **H. Hildebrandt**, *Über neuere unzuverlässige Apomorphinpräparate.* Weitere Mitteilung. Auf die Mitteilung von FRERICHS (S. 949) bezug nehmend, bemerken Vff., daß das Ausbleiben einer krystallinischen Abscheidung auf Zusatz von HCl zur wss. Lsg. des fraglichen Produkts noch kein Beweis für die völlige Abwesenheit von Apomorphin sei, weil die gleichzeitige Ggw. von Trimorphin das Auskrystallisieren des Apomorphins in ziemlich weiten Grenzen verhindert. Es zeigte sich, daß in 1%ig. Lsgg. eines Gemisches von reinem Trimorphin und reinem Apomorphin durch Zusatz des gleichen Volumens konz. HCl ein Auskrystallisieren von Apomorphinchlorhydrat erfolgt, wenn das Verhältnis von Apomorphin zu Trimorphin 2 : 3 ist, während bei einem Apomorphingehalt von 2 : 4 keine Ausscheidung mehr erfolgt. Das Avospräparat enthält im Minimum 20% Apomorphin, aber nicht viel mehr. Jedenfalls läßt sich aber durch die FRERICHSsche Rk. entscheiden, ob ein Apomorphin frei von anderen Basen ist. Möglicherweise liegt in dem Avospräparat kein Gemenge, sondern eine Doppelverb. von der Zus. $(C_{17}H_{19}O_3N \cdot HCl)_3 + C_{17}H_{17}O_2N \cdot HCl$, bezw. ein Apotetramorphin vor, welches unter gewissen Bedingungen, z. B. bei der Überführung in das Salicylat, in Trimorphin u. Apomorphin zerfällt. (Pharmaz. Ztg. **55**. 6—7. 1/1. Halle, Pharmakol. Inst.) DÜSTERBEHN.

G. Frerichs, *Über falsches Apomorphinhydrochlorid.* Der Vf. weist die Behauptungen von VOSWINKEL (S. 949), daß das Apomorphin kein einheitlicher chemischer Stoff sei, und daß das Avospräparat sich in seinen Identitätsrkk. mit denen des DAB. vollkommen decke, zurück. (Apoth.-Ztg. **25**. 14—15. 5/1. Bonn.) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Rinne, *Durch Entgasung bewirkte Krystallisation in Schmelzflüssen.* An zwei Diagrammen wird gezeigt, wie Verfestigung von Schmelzflüssen durch Krystallisation bei genügendem Temperaturabfall erfolgt, wie sie aber auch ohne Temperaturänderung möglich ist. Einen Fall letzterer Art bietet der Puddelprozeß dar, bei welchem Konzentrationsänderung der Schmelze Eisenkohlenstoff zugunsten des Eisens stattfindet, und zwar ohne Sinken der Temperatur. Die infolge von Entgasung erfolgende Krystallisation ließ sich im Herdflammofen leicht beobachten u. wurde durch Entnahme und Unters. von Proben schrittweise verfolgt. Bei der Unters. der abgekühlten Proben ist natürlich zu beachten, daß während des Abkühlens ein Umstehen erfolgt ist. Es ergab sich, daß der C-Gehalt bis zum völligen Schmelzen schon von 4,34 auf 3,39 und bis zum völligen Ablauf des Prozesses dann weiter auf 0,16% sank. Als entsprechend verlaufende Prozesse erläutert Vf. das Abtreiben von Blei aus Bleisilber- und Bleigoldschmelzen. Alle diese Fälle sind Analoga der Krystallausscheidungen aus Lösungen infolge Verdunstens des Lösungsmittels. Natürlich übt die Temp. auf den Krystallisationseffekt einen Einfluß aus. Da die Löslichkeit des C, bezw. des Carbids im Fe mit wachsender Temp. sinkt, wird in höheren Tempp. sich C-ärmerer Carboferrit bilden. Aus der Bleigoldschmelze scheiden sich aus zwischen 1064 u. 418° Krystalle von Gold, zwischen 418 u. 254° von Au_2Pb, zwischen 254 und 215° von $AuPb_2$. Ganz entsprechend krystallisiert aus Lsg., als kälterer Schmelze, z. B. bei Temperaturen über 0° wasserfreies Kochsalz, aus solchen unter 0,15° das Hydrat $NaCl \cdot 2H_2O$ aus. In der Natur vollziehen sich in zahllosen Fällen Krystallisationen durch Konzentrationsänderungen von Lsgg. (N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 129—39. 25/1. Leipzig.) ETZOLD.

Alessandro Martelli, *Petrographische und chemische Untersuchungen über die Granitbildungen von Gavorrano.* Aus dem Inhalt dieser rein petrographischen Arbeit seien nur einige Angaben über die bisher noch nicht beschriebenen *Pyritkrystalle* von Gavorrano wiedergegeben. Diese ähneln denen der Insel Elba; in ihnen herrscht die Form {100} vor, bald allein, bald mit einer oder mehreren der Formen: {111}, π {321}, π {210}; neben diesen vier häufigsten Formen finden sich noch manchmal wenig entwickelt die Formen: π {421}, {211} und π {320}. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 661—67. 19/12. 1909. Florenz. Mineralog. Lab. des R. Istituto Superiore.) ROTH-Cöthen.

Aurelio Serra, *Über einen bemerkenswerten Scheelitkrystall von Traversella.* Der Krystall ähnelte den bisher bekannten Scheelitkrystallen von Traversella, hatte aber nicht, wie für diese bisher als charakteristisch angesehen wurde, die Form {111} vorherrschend. Die beobachteten Formen sind: *e* {101}, *p* {111}, *h* {313}, von denen {101} bei weitem die ausgedehnteste ist. (101) : (10$\bar{1}$) = 66° 10′. Danach sind bei der B. der Scheelitkrystalle von Traversella zwei Perioden zu unterscheiden, eine, die bei weitem wichtigere, in der Krystalle mit vorherrschender Bipyramide {111} sich bildeten, und eine zweite beschränktere, in der die für Traversella eine Ausnahme darstellenden Krystalle, wie der eben beschriebene, entstanden. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 630—32. 19/12. 1909. Sassari. Mineralog. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

J. K. Nenadkewitsch, *Materialien zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung russischer Mineralien.* 1. *Tetradymit* aus der WOIZschen Grube im Kemschen Kreise, Gouv. Archangelsk; 2. aus der SCHILOWO-ISSETSKschen Grube bei Schilowaja am Isset, Gouv. Perm. — 3. *Gold* von der WOIZschen Grube. — 4. u. 5. *Gold* (*Wismutaurit*) von der Schilowo-Issetskschen Grube.

	S	Te	Bi	Cu	Se	Au	Ag	Unl. (SiO_2)	Summe	D.
1.	4,24	35,80	59,44	Sp.	Sp.	—	—	—	99,48	—
2.	4,45	35,57	59,15	0,48	—	—	—	—	99,65	—
3.	—	—	—	0,35	—	89,76	9,45	0,08	99,64	17,96
4.	—	—	0,13	0,10	—	96,79	2,88	—	99,90	18,22
5.	—	—	2,92	0,11	—	94,92	2,84	—	100,09	17,58.

(Trav. d. Musée Géol. Pierre le Grand près l'Acad. sc. St. Pétersbourg **1**. 81—84. 329—30; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 332—33. 25/1. Ref. DOSZ.) ETZOLD.

P. Pilipenko, *Materialien zur Mineralogie Sibiriens.* 1. *Prehnit* aus dem Minussinskschen Kreise des Gouv. Jenisseisk. $D.^{19,5}$ 2,915. — 2. *Phosgenit* aus der Syrjanowschen Grube. Geoden im Bleiglanz, hellrosa bis weingelb, völlig durchsichtig. — 3. *Galenit* aus der Grube Tschudak im Altai hat 0,47 Se, 12,92 S, 85,56 Pb, 0,12 Fe, 0,45 Zn und 0,09 unl. (Quarz):

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	PbO	CO_2	Cl	H_2O	Summe
1.	44,39	22,70	1,24	0,77	26,23	—	—	—	4,75	100,08
2.	—	—	—	—	—	81,78	8,13	12,91	—	102,82

(Nachrichten [Iswjestja] d. Tomsker Univ. **1906**. 14 S.; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 368—69. 25/1. Ref. DOSZ.) ETZOLD.

V. Rosický, *Krystallographische Mitteilungen. Adamin* von der Insel Thasos wies einige neue Flächen auf, hatte hohe Licht- und positive Doppelbrechung, D. 4,484, und bestand aus 39,80 As_2O_5, 56,98 ZnO, Spur Fe, 3,22 H_2O. (Abh. d.

böhm. Akad. **1908**. Nr. 28; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 358—59. 25/1. Ref. SLAVÍK.) ETZOLD.

Giorgio Spezia, *Chemische Einwirkung von Kaliumchlorat auf Pyrit und Hauerit.* Vf. prüfte, wie Kaliumchlorat auf Pyrit, Hauerit, Markasit, Antimonglanz und Schwefel auf trockenem u. auf nassem Wege einwirkt. Gemenge von feinstem Pyritpulver mit Kaliumchlorat in dem Verhältnis, daß entweder ein oder zwei Schwefelatome im Pyrit oxydiert werden, explodieren bei Berührung mit einem glühenden Hölzchen oder mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 heftig, ebenso bei einem Schlag oder beim Zerreiben im Mörser. Bei Mischungsverhältnissen zwischen den genannten detoniert das Gemenge ebenfalls, bei anderen außerhalb dieser liegenden findet nur rasches Abbrennen statt, ebenso in einem Gemenge von S oder von Antimonglanz mit Kaliumchlorat in solchem Verhältnis, daß aller S oxydiert werden kann. Reagieren die genannten Mineralien so in der Hitze im wesentlichen gleich auf Kaliumchlorat, so verhalten sie sich auf nassem Wege sehr verschieden. Ein Gemenge von Pyrit und Kaliumchlorat mit etwas W. erhitzt, zeigt bei 75° lebhafte Rk., die sich auch ohne weitere Erwärmung bis zum Sieden steigert und nach Cl riechende Dämpfe liefert. Die Fl. scheidet einen gelben Rückstand aus, auch sie selbst ist gelb u. enthält viel H_2SO_4. Mit S und Antimonglanz ist sogar bei 100° noch keine lebhafte Rk. zu bemerken, erst nach längerem Anhalten dieser Temp. enthält die Fl. ein wenig H_2SO_4. Auf Pyrit findet auch bei gewöhnlicher Temp. Einw. statt. In 24 Stdn. wird die Fl. langsam grünlich und gelblich und enthält dann viel H_2SO_4. Mit S und Antimonglanz war die Einw. unter diesen Umständen noch schwächer, und der Schwefelsäuregehalt noch geringer als in der Wärme. Markasit verhält sich auf trockenem und nassem Wege wie Pyrit, das nasse Gemenge zeigt aber schon bei 70° die lebhafte Einw. Hauerit von Raddusa zeigt zwar auf trockenem Wege dasselbe Verhalten wie Pyrit, nur eine etwas weniger heftige Detonation, auf nassem Wege aber ist auch bei 100° noch ebensowenig eine Einw. zu beobachten wie beim S und Antimonglanz. Auf einem Pyritwürfel entstanden bei 90° in einer konz. Lsg. von Kaliumchlorat schöne Ätzfiguren. Vf. erhofft aus solchen Verss. Aufklärung über die chemische Konstitution des Pyrits. Er stellte endlich durch Verss. fest, daß Hauerit sehr viel leichter und bei niedrigerer Temp. einen Teil seines S verliert als der Pyrit. Er gibt bei 350° in 15 Min. genau die Hälfte ab u. geht in MnS über, während Pyrit in der Hitze nicht ganz die Hälfte seines S verliert. (Atti R. Accad. d. sc. Torino **43**. 9 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 334. 25/1. Ref. BAUER.) ETZOLD.

E. Manasse, *Melanterit und Fibroferrit der Cetine (Siena).* Beide Mineralien sind aus reichlich vorkommendem Markasit entstanden. 1. *Eisenvitriol* hatte Zus. 1., beim Erhitzen tritt Oxydation u. Entwässerung ein. Bei 160° ist nur noch 10,35% FeO neben 15,42% Fe_2O_3 vorhanden, und das Pulver ist nur noch in angesäuertem W. l. — 2. *Fibroferrit* mit Eisenvitriol in sehr feinen, seidenglänzenden, strohgelben Fasern verwachsen, in angesäuertem W. l. Analyse 2 entspricht fast der Zus. $Fe_2S_2O_9 + 10H_2O$, da LINCK die Formel $Fe_2(OH)_2[SO_4]_2 + 9H_2O$ schreibt, stellte Vf. den Wasserverlust bei verschiedenen Tempp. fest. Das W. entwich ganz stetig, so daß kein Grund, Krystall- und Konstitutionswasser anzunehmen, vorliegt, und die Formel in der nebenstehenden Form zu schreiben ist. Zunächst ist aus dem

$$O<\begin{matrix}Fe=[SO_4]\\Fe=[SO_4]\end{matrix} + 10H_2O$$

	Fe_2O_3	FeO	MgO	SO_3	H_2O	Summe
1.	—	26,92	Sp.	28,18	44,90	100,00
2.	32,07	0,37	—	31,92	35,24	99,60.

Markasit Eisenvitriol entstanden, der dann durch weitere Oxydation in Fibroferrit überging. (Atti soc. tosc. d. sc. nat. Proc. verb. **17**. 51—56; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 363—64. 25/1. Ref. BAUER.) ETZOLD.

H. Arsandaux, *Beitrag zur Kenntnis der Lateritformationen.* Vf. stellt sich im Anschluß an frühere Unterss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 682; C. **1909**. II. 2193) die Aufgabe, den Vorgang der Lateritisierung chemisch zu verfolgen. Auf jedem lateritisierten Gestein lassen sich zwei durch Übergänge verbundene, aber strukturell recht verschiedene Zonen unterscheiden. Auf das frische Gestein folgt nämlich eine Zone, innerhalb deren die Struktur des ersteren vollkommen erhalten ist, aber die Feldspäte durch ein weißliches Gemenge von Tonerdeverbb., die gefärbten Gemengteile durch Eisenoxydhydrat ersetzt sind. In der darauf lagernden Zone ist die ursprüngliche Gesteinsstruktur vollkommen verloren gegangen, sie besteht aus einer tonigen, ziemlich einförmig rötlichgelb oder mehr oder weniger rot gefärbten M. von der mittleren Zus. der unteren Zone, insbesondere mit gleich reichlichen Quarzkörnern. Offenbar entsteht die obere Zone nicht durch Umarbeitung, sondern durch einfaches Sichsetzen aus der unteren Zone. Schließlich liegt auf beiden Zonen eine Deckschicht, deren Natur nach den gebotenen Bedingungen wechselt. In unebenem Terrain besteht diese Decke aus den von den Rieselwassern zurückgelassenen Auswaschungsprodukten (primären und sekundären Quarzen, Gesteinsbröckchen), während die weggeführten feinen Teilchen nach mehr oder minder langem Wege sich als alluviale Laterite ablagern. Auf ebenem Terrain entsteht dagegen eine schlackenartige Kruste, indem Eisenhydroxyd den Sand, das Tonerdehydrat und den Ton verkittet und gleichmäßig rotbraun färbt. Vf. konnte an zahlreichen, des Goldgrabens wegen gemachten Schürfen solchen Laterit mit Kruste studieren und sah, wie sich von unten nach oben das Eisen schwammartig sammelte u. verhärtete, um schließlich an der Oberfläche jene für die Rieselwasser undurchdringliche Kruste zu bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 1082—84. [6/12.* 1909.].) ETZOLD.

Rudolf Lenz, *Chemische Untersuchung über Laterit.* Vf. gibt Analysen einer zum Teil lateritisierten Gesteinsreihe aus der jungmiocänen Tonformation Soeban Cladi (Südsumatra), sowie eines Silursandsteines von Bolivia und des daraus entstandenen Laterits. Diese Analysen sind die ersten, welche sich auf aus Sedimentgesteinen entstandene Laterite beziehen, alle früheren bezogen sich auf aus krystallinischen Silicatgesteinen hervorgegangene. Die Ergebnisse werden in folgende Sätze zusammengefaßt: Wie bei der Lateritisierung von Massengesteinen wird auch bei der Verwitterung von Sedimentärgesteinen alles Fe als Hydroxyd ausgeschieden. Im Gegensatz zu den echten Lateriten sind bei den untersuchten Gesteinen die Silicate, vor allen der Feldspat, in Kaolin übergegangen, wobei ein Teil der Kieselsäure weggeführt wird, während die Quarzmenge annähernd gleich bleibt. So wie die am meisten veränderten Proben jetzt vorliegen, als tonige Lehme, enthalten sie sehr wahrscheinlich keine freien Tonerdehydrate. Da jedoch bei den untersuchten Gesteinen die Zers. noch nicht völlig beendet ist, bleibt offen, ob nicht doch bei noch weitergehender Umwandlung schließlich auch das Al als freies Hydroxyd zur Ausscheidung gelangt. Ob der für zwei Sedimentgesteine gefundene Verwitterungsverlauf der normale ist u. auch bei Massengesteinen vorkommt, bedarf noch weiterer Unters. Mit Sicherheit aber läßt sich sagen, daß in den Tropen neben echten Lateriten mit Tonerdehydraten auch die gleichen kaolinhaltigen Verwitterungsprodd. gebildet werden wie in der gemäßigten Zone. Ob diese tonigen Lehme nur ein Durchgangsstadium bei der B. echter Laterite sind, oder ob beide Prodd. ganz ver-

schiedenen Vorgängen ihre Entstehung verdanken, läßt sich zurzeit noch nicht entscheiden. (N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 347. 25/1. Freiburg i. Br.) ETZOLD.

Charles Baskerville und **W. A. Hamor**, *Ölschiefer von Amerika.* Vff. schildern den Aufschwung, den die Verarbeitung öllieferndcr Schiefer in Amerika genommen hat. Die hauptsächlichsten und am besten zugänglichen Gebiete sind zurzeit Taylorville, Albert Mines und Baltimore; an allen diesen Orten ist das Anstehende genau festgestellt. Die Unters. eines Baltimoreschiefers ergab folgendes: Mäßig glänzende, feste und dichte Stücke von unregelmäßigem Bruche und ohne natürliche Andeutung von Spaltbarkeit; Querbruch eckig, teils muschelig. D. 1,44. Brennbar mit qualmender Flamme, wenn mittels Zündschnur entzündet. Die Zus. des Schiefers war durchschnittlich folgende: Feuchtigkeit 0,35 %, flüchtige Stoffe 44,77 %, fixer Kohlenstoff 5,95 %, Asche (lichtbraun; mit 0,3 % P_2O_5, Spuren Chrom, jedoch ohne Vanadin) 48,93 %. Gesamtschwefel 1,43 %, Schwefel im verkokten Prod. 0,20 %, Stickstoff 1,96 %. Bei der trockenen Dest. (dunkle Rotglut) aus einer zylindrischen, gußeisernen Retorte wurde in einer Ausbeute von 55 Gall. auf die Tonne (2000 Pfd.) ein grünlichschwarzes, etwas teeriges Öl erhalten, D. 0,93; der ausdestillierte, im Rückstand bleibende Schiefer glich im Aussehen verbranntem Koks. Das im Laboratorium nach abgeänderter TERVETscher Methode rektifizierte Öl ergab: Naphtha (0,72) 9,09 %, Leichtöl (0,79) 16,57 %, Schweröl (0,916) 14,00 %, Paraffin 7,54 %.

In einem anderen Falle wurden 48 Gall. Rohöl (ohne Naphtha) und 77 Pfd. Ammoniumsulfat auf die große Tonne (2240 Pfd.) Schiefer gewonnen; das rohe Öl war bräunlichschwarz, D. 0,92, Flammpunkt 194° Fahr., Stockpunkt 54° Fahr. Schwefelgehalt 0,62 %, Heizwert 18474 B.T.U. Eine beträchtliche Menge Gas wurde während der Dest. entwickelt; eine zwischen dem NH_3-Scrubber und der Retorte entnommene Probe (D. 0,613; Luft = 1) ergab: CO_2 29,67 %, CO 5,06 %, Olefine 1,33 %, Methan 11,02 %, Wasserstoff 52,92 %. Bei der Rektifikation lieferte das Rohöl auf die Tonne (in U. S.-Gallonen): Naphtha 0,7, Brennöl 5,1, Gasöl 6,7, Putzöl 0,9, Schmieröl 4,9, Paraffin 1,3, Rückstand 1,8, Kreosot, Teer, Pech, Koks 26,6. Die Ausbeute an NH_3 wurde nach der bekannten BAILEYschen Methode bestimmt.

Ölschiefer sind nach den Beobachtungen der Vff. stets verschieden, richtige Durchschnittsproben von den verschiedenen Flözen zur Unters. zu erhalten, ist fast unmöglich; indessen hat sich doch ergeben, daß die Ölschiefer von Neu-Braunschweig nicht so sehr verschiedene Ausbeute an Rohöl und NH_3 geben wie die Schiefer von Schottland (in welchem Lande Schieferöl sehr wohl trotz Petroleum bestehen kann). Die Lager von Ölschiefer in Neu-Braunschweig sind mächtiger als diejenigen anderer Länder; das als Nebenprod. bei der trockenen Dest. der Schiefer gewonnene, früher nicht verwertete NH_4-Sulfat bringt mehr ein, als die Kosten für Schürfung und weitere Behandlung ausmachen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 507—11. August [10/5.] 1909. New-York. College of the City.) HELLE.

C. Engler und **O. Routala**, *Über Naphthenbildung. IV. Mitteilung. Bildung der Naphthene aus Olefinen und aus künstlichem Schmieröl, und die Synthese des letzteren* (III. vgl. S. 300). Die Vff. besprechen die bisher geäußerten Ansichten über die B. der Schmieröle im natürlichen *Petroleum* u. den Wert des von ASCHAN geführten Nachweises eines Zusammenhanges zwischen der B. von Schmieröl aus einem Olefin, dem Amylen, mittels $AlCl_3$ und daneben sich bildender Naphthene. Die Frage ist, warum bei Erhitzung des Amylens verhältnismäßig so viel Naphthene neben Schmieröl entstanden sind, bei der Behandlung mit $AlCl_3$ aber nur so wenig, und ob die B. der Naphthene beim Erhitzen des *Amylens* nicht auf eine Folgerk.

zurückzuführen, oder ob diese nicht auch aus primär gebildetem Schmieröl entstanden sein können. — Die Verss. der Vff. bestätigen die Annahme, daß die Primärprodd. der Polymerisation von Olefinen Verbb. mit sehr labilem H sind. Beim Erhitzen von Amylen im Druckrohr findet sich im gebildeten Gas neben viel Methan freier H, man muß das Gemisch von Amylen und $AlCl_3$ künstlich kühlen, wenn nicht Gasentw. erfolgen soll, wobei hauptsächlich reichlich Methan auftritt. Setzt man aber das Anlagerungsprod. von offenbar schon polymerisiertem (und teilweise schon dehydriertem) Amylen und $AlCl_3$ durch W. in Freiheit, so findet eine lebhafte Entw. von Gasen (hauptsächlich wieder Methan) statt, und als Rest bleibt ein viscoses dickes Öl zurück, Schmieröl, welches H-ärmer als die Olefine ist. Aber auch schon während der Einw. von $AlCl_3$ auf Amylen findet eine intramolekulare Verschiebung des H statt, indem neben dem dicken Anlagerungsprod. ein leichtes Öl gebildet wird, welches vorwiegend aus Methanhomologen besteht (der H ist auf Kosten der Schmieröle entnommen worden). Die Zus. der so erhaltenen künstlichen Schmieröle stimmt auffallend mit der von natürlichen Schmierölen überein, sie geben die charakteristischen Formolitverbb. von NASTJUKOW.

Die Umwandlung von künstlichem (aus Amylen mit $AlCl_3$ oder durch Druckerhitzung erhaltenen) und natürlichem Schmieröl durch Druckerhitzung in ein Gemisch von leicht sd. Paraffinen und Naphthenen (n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, nicht normales Nonan, Decan, Dodecan; Methylcyclohexan, Octonaphthen, Isodekanaphthen (?), Undekanaphthen, Dodekanaphthen; die untersten Fraktionen enthalten hauptsächlich Methanhomologe, mit steigendem Kp. nimmt der Naphthengehalt zu) neben einem zähen asphaltartigen Rückstand durch die Vff. spricht dafür, daß die Umwandlung der Olefine in Naphthene nicht bloß direkt, in manchen Fällen vielleicht nur zum geringsten Teil direkt erfolgt, sondern daß bei der Leichtigkeit, mit der dieser Vorgang statthat, zunächst Polymerisation zu Polyolefinen eintritt, und daß diese erst infolge ihres Gehalts an sehr labilem H in Paraffine u. je nachdem auch Naphthene einerseits und im Schmieröle andererseits zerfallen. Geht die Umsetzung bei niederer Temp. vor sich, wie z. B. mit $AlCl_3$ bei gewöhnlicher Temp. oder bei nur schwacher Erwärmung (Kochtemp. des Amylens), so entstehen bei der Zers. neben Paraffinen u. Schmieröl relativ weniger Naphthene; erfolgt sie bei höherer Temp., so entstehen mehr Naphthene. So erklärt sich auch die reichliche B. der Naphthene beim Erhitzen von Amylen allein, da dabei schon entstandene Schmieröle unter Naphthenbildung teilweise zerfallen müssen. Neben dieser Naphthen- und Schmierölbildung über die Olefine kann auch eine solche direkt aus den bituminierten organischen Resten nebenherlaufen.

Die *Schmieröle* dürften nach der Auffassung NASTJUKOWS gemäß ihrer Elementarzus. als höher kondensierte, gesättigte und ungesättigte cyclische KW-stoffe anzusehen sein, die wahrscheinlich über aliphatische ungesättigte KW-stoffe durch Polymerisation und Kondensation entstanden sind. Je nach V. enthalten die natürlichen Schmierölfraktionen wechselnde Mengen solcher gesättigten und ungesättigten Öle, wie ein ähnlicher Unterschied auch hinsichtlich des Paraffingehalts vorliegt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 388—97. 12/2. [17/1.] Chem. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

C. Engler und **B. Halmai**, *Über Naphthenbildung. V. Mitteilung. Die Produkte der Druckerhitzung eines Zylinderöles.* Aus den Versuchen der Verfasser mit einem dicken Zylinderöl aus Bakuer Rohöl, $D.^{15}$ 0,9290, das 4—6 Stunden bei 400—430° erhitzt wurde, kann mit ziemlicher Sicherheit folgendes abgeleitet werden: Die untersten Fraktionen bestehen nur oder fast nur aus leichten Paraffinkohlenwasserstoffen (n. Pentan, dem etwas Isopentan beigemischt ist); erst in der IV. Fraktion machen sich nach den physikalischen Konstanten u. der Elementarzusammen-

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

setzung deutlichere Mengen Naphthene bemerkbar, noch mehr in der V. Fraktion, die zwar zum weitaus größten Teil noch aus Hexan besteht, doch schon merkliche Mengen Naphthen, wohl Methylcyclobutan, enthalten muß. Mit steigendem Kp. nehmen die Paraffine immer mehr ab, die Naphthene entsprechend zu, bis sie in den höchsten Fraktionen fast ausschließlich vertreten sind. Von einzelnen Naphthenen darf außer dem schon erwähnten Methylcyclobutan die Anwesenheit erheblicher und immer steigender Mengen an Cyclohexan, Heptanaphthen (Methylcyclohexan), Octonaphthen (Kp. 119°), Isooctonaphthen (Kp. 122—123°), Nononaphthen, α- u. β-Decanaphthen bis zum Pentadecanaphthen als erwiesen betrachtet werden.

Mononitronononaphthen, $C_9H_{17}O_2N$, aus der Fraktion vom Kp. 132—137°, welche mehr als zur Hälfte aus Nononaphthen (1,2,4-Trimethylcyclohexan nach KONOWALOW) besteht, mit dem vierfachen Volumen verd. HNO_3 (1 Teil HNO_3 D. 1,38, + 2 Tl. W.) bei 115—120° nach 4—5 Stdn.; gelbliches, charakteristisch riechendes Öl; $Kp._{15}$ 100 bis 110°; $D.^{18}$ 1,024—1,013; Brechungsindex bei 18° 1,45832. — *Tertiäres Mononitro-α-decanaphthen*, $C_{10}H_{19}O_2N$; dargestellt auf gleiche Weise aus der Fraktion vom $Kp._{15}$ 158—165°; Öl; $Kp._{12}$ 112—120°; $D.^{18}$ 1,0354(?) Brechung bei 18° 1,46360; bildet wohl ein Gemisch von einander nahestehenden Isomeren.

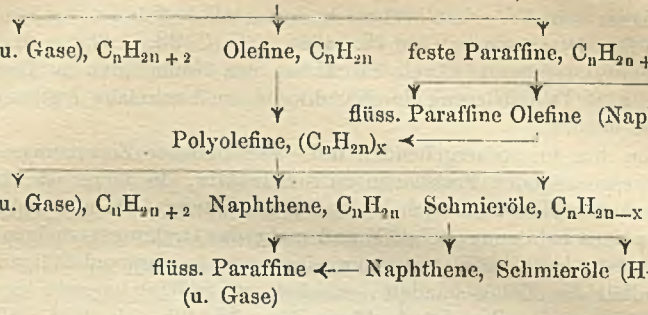
Ganz analog den Prodd., welche durch Erhitzen der aus Amylen künstlich dargestellten Schmieröle unter Überdruck erhalten wurden (vgl. vorst. Ref.), liefert also auch das natürliche Schmieröl beim Erhitzen unter Druck ein Zersetzungsölgemisch, das in seinen untersten Fraktionen aus reinen Paraffinkohlenwasserstoffen, in den höher siedenden mehr und mehr aus Naphthenen und in den höchstsiedenden wiederum aus Schmierölen besteht. Natürliches und künstliches (aus Amylen erhaltenes) Schmieröl verhalten sich also vollkommen gleich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges **43**. 397—405. 12/2. [17/1.] Chem. Inst. der Techn. Hochschule Karlsruhe.)

BLOCH.

C. Engler, *Über Naphthenbildung. VI. Mitteilung. Schlußfolgerungen auf die mögliche Bildung der Kohlenwasserstoffe und auf die Erhaltung der optischen Aktivität des Erdöls.* Die Identität der Zersetzungsöle beim Erhitzen unter Druck von künstlichem und natürlichem Schmieröle (vgl. die vorst. Reff.) läßt sich wohl nur damit erklären, daß die beiderseitigen Schmieröle selbst gleicher oder doch ähnlicher Natur sind, was zugunsten einer B. auch der natürlichen Schmieröle aus Olefinen spricht. Für die B. der Naphthene des Erdöls sind danach hauptsächlich zwei Wege in Betracht zu ziehen. 1. B. aus den Olefinen auf dem näheren Weg über die Polyolefine, welche ihrerseits unter H-Wanderung in die H-ärmeren Schmieröle und die H-reicheren gasförmigen und leichter flüchtigen Paraffinkohlenwasserstoffe, sowie in Naphthene zerfallen. Dieser Prozeß kann in langer Zeit für sich allein verlaufen, aber auch unter Wärmedruckwrkg. rascher vor sich gehen. Im ersteren Falle bilden sich gemäß dem Versuch weniger, im letzteren mehr Naphthene. — 2. Treten höhere Tempp. mit entsprechenden Drucken auf, so werden die vorher aus den Polyolefinen entstandenen Schmieröle weiter zers. und bilden neben Gasen (Methan und Homologe) und leichten Paraffinölen größere Mengen von Naphthenen, sowie H-ärmere Schmieröle. Immer entstehen in der ersten Spaltung der Polyolefine neben Paraffinen und Naphthenen Schmieröle, die aber teilweise weiter in Paraffine und Naphthene übergehen können.

Nachstehendes Schema (S. 957) verdeutlicht diese Vorgänge, wobei die Einzelstadien über- und vielfach nebeneinander verlaufen können.

Für Erdöle, welche gleichzeitig reich an Schmierölen und Naphthenen sind (Baku, Wietze u. a.), kann man in einem Übergangsstadium ihrer Bildungsgeschichte aus tierischen und pflanzlichen Resten eine gewaltsame Rk. annehmen, die zur B. der Olefine führt, soweit diese nicht direkt aus Ölsäureglyceriden oder anderen ungesättigten Rohstoffen erfolgt ist. Bei Ölen mit vorwiegend paraffinreichem



Charakter (Pennsylvanien, Tegernsee, Elsaß etc.) hat man es entweder mehr mit einer jüngeren B. zu tun, oder aber mit einem zwar schon sehr alten, aber bei niederer Temp. weniger gewaltsamen Abbau der Ausgangsmaterialen, wobei die B. von Olefinen fast ganz oder größtenteils unterbleibt. In diesen Ölen werden Schmieröle und Naphthene nur in geringer Menge vorhanden sein. Die Erklärung dafür, daß es wohl paraffinierte Öle ohne Naphthene, aber keine naphthenreichen Öle ohne relativ erheblichen Mengen von Paraffinkohlenwasserstoffen in den leichtest flüchtigen Fraktionen gibt, erklärt sich nach den oben beschriebenen Verss. dadurch, daß sich mit den Naphthenen stets auch leichte Paraffine bilden, das Umgekehrte aber nicht stattfindet. Das ausnahmsweise Fehlen von Naphthenen in schmierölreichem Öl kann von einer Verdampfung der leichter sd. Naphthene herrühren, das Fehlen von Schmieröl in naphthenreichem Öl von einer Abgabe der schwersten Bestandteile des ursprünglich schmierölreichen Erdöls auf seiner Wanderung durch gewisse Erdschichten nach DAY. Die Mitteltypen des Erdöls (galizische und rumänische) können entweder unter besonderen mittleren Bedingungen von Temp., Druck und Zeit entstanden sein, oder es kann ein ursprünglich rein paraffinreiches Öl durch Zersplitterung hochmolekular fester Paraffine, z. B. unter Polymerisation der entstehenden Olefine, nachträglich zum Teil in naphthen- und schmierölhaltiges Öl übergegangen sein.

Jedes natürliche Erdöl ist ein aus vorher bituminierten, tierischen und pflanzlichen Resten entstandenes Prod., welches in seiner Zus. einem durch die äußeren Bildungsbedingungen (Zeit, Temp. und Druck) zwischen Ausgangsmaterial u. Umsetzungsprodd. zustande gekommenen Beharrungszustand entspricht. Da dieser sich sehr langsam herstellt, so sind wohl die meisten Erdöle noch im Ausgleich begriffen. Jede Temperatursteigerung muß eine Beschleunigung des natürlichen Vorgangs, eine raschere Veränderung der Öle in der Richtung einerseits der Minderung vorhandener hochmolekularer (fester) Paraffine, event. auch schon gebildeter Schmieröle, andererseits eine Vermehrung der Naphthene u. Schmieröle zur Folge haben. Da die Prozesse aber nicht reversibel sind, so kann auch ein nachträgliches Hineingelangen in kältere Zeiten und Zonen eine Veränderung der Zus. der Erdöle nicht mehr zur Folge haben. Ebensowenig können aus naphthen- und schmierölhaltigen Erdölen wieder Öle mit festem Paraffin entstehen.

Ganz langsamer Abbau bei verhältnismäßig niedriger Temp. führt also zu vorwiegend paraffinischen Ölen, wobei je nach dem Zersetzungsstadium die ursprünglichen hochmolekularen Paraffine teilweise schon in leichte Paraffine und Olefine gespalten sein können (welch letztere weiterhin Naphthene u. Schmieröle bildeten). Die Olefine können aber auch schon als Primärprodd. auftreten für den Fall, daß in dem Ausgangsmaterial z. B. Ölsäureglyceride (oder andere Ester) enthalten waren.

Die Möglichkeit der B. von Benzolhomologen aus Zersetzungsprodd. von *Eiweiß-*

stoffen (vgl. NEUBERG, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1907**. 451; C. **1907**. II. 265) ist vom Vf. schon früher experimentell begründet worden (vgl. ENGLER u. LOEW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **26**. 1436 [1893]; C. **93**. II. 260; z. B. Bldg. von Toluol aus Phenylessigsäure). Auch ein Abbau von Naphthenen zu Benzolkohlenwasserstoffen, z. B. Dehydrierung durch Schwefel, an harzreiche Ausgangsstoffe etc., muß gedacht werden.

Von dem im vorhergehenden Ref. beschriebenen Zersetzungsöl waren alle bis 180° übergegangenen Fraktionen optisch inaktiv, die höher sd., bei 15 mm Druck fraktionierten Öle zeigten erhebliche Rechtsdrehung. Da also bei der wiederholten vollständigen Erhitzung auf 400° und mehr das Drehungsvermögen nicht vernichtet worden ist, kann es sich nur um einen sehr widerstandsfähigen optisch-aktiven Bestandteil des Erdöls handeln, welcher nur äußerst langsam desaktiviert, bezw. racemisiert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 405—11. 12/2. [17/1.] Chem. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

C. F. Eichleiter, *Chemische Untersuchung der Arseneisenquelle von S. Orsola bei Pergine in Südtirol.* Die Quelle entspringt in einem alten, in stark zersetztem und pyrithaltigem Porphyrit getriebenen Stollen, hat rötlichgelbe Farbe und im Stollen gleich der dortigen Luft 9,4°, $D.^{22}$ 1,007. In 10000 Gewichtsteilen sind enthalten Gramm: 45,9337 SO_3, 0,2554 Cl, 0,9030 SiO_2, 0,4283 P_2O_5, 0,0969 As_2O_3, 0,1312 K_2O, 0,2237 Na_2O, 6,7954 CaO, 1,2351 MgO, 14,3705 Fe_2O_3, 1,7347 FeO, 4,4209 Al_2O_3, 0,2363 MnO, 0,0114 CuO, 0,0029 NiO, 0,0531 organ. Substanz. Danach ist das W. an As_2O_3 reicher als Levico und die Guberquelle von Srebrenica, aber ärmer als Roncegno, eisenärmer als Levico, aber reicher als Roncegno, mit dem es den Al_2O_3-Gehalt nahezu gemeinsam hat. (Jahrb. geol. Reichsanst. Wien. **57**. 529—34; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 373. 25/1. Ref. HLAWATSCH.) ETZOLD.

Ferdinand Henrich, *Über die Radioaktivität des Wassers der Thermalquellen von Wiesbaden.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4196; C. **1909**. I. 315.) Das Wasser der *Wiesbadener Thermalquellen* ist *radioaktiv.* Die verschiedenen Quellen zeigen verschieden hohe Aktivität (0,9—16 M.-E.); im allgemeinen sind die tieferliegenden Quellen radioaktiver als Kochbrunnen und Adlerquelle. Die Messung der Radioaktivität erfolgte mittels Fontaktoskop von ENGLER u. SIEVEKING. *Thoriumemanation* konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden. Möglicherweise ist sie ursprünglich im W. enthalten, wird aber durch den sich ausscheidenden Sinter entfernt. Dagegen konnte die *Radiumemanation* sowohl durch ihren Zerfall als auch durch die Abklingungskurve des mit dem W. induzierten Blechgefäßes nachgewiesen werden. Die Unterschiede in der Radioaktivität der Quellen sind nicht durch die chemische Beschaffenheit der Quellen verursacht, sondern scheinen von der Länge des Weges abzuhängen, den die Thermalwässer von ihrem Ursprung bis zur Entnahmestelle zurücklegen. Zu den verschiedensten Jahreszeiten und bei mannigfachen Luftdrucken ausgeführte Aktivitätsmessungen ließen Schwankungen erkennen, aus denen sich aber keine Gesetzmäßigkeiten folgern lassen. Es konnte nachgewiesen werden, daß das W. der Thermen eine geringe Restaktivität zeigt, d. h. radioaktive Salze gelöst enthält. Von den untersuchten *Taunusgesteinen* (Sericitgneis, Phyllit, Quarzit, Schwerspat, Basalt, Sandstein) scheint keines die Radioaktivität der Quellen zu bedingen. Weiche verwitterte Gesteine sind stärker aktiv als feste unverwitterte. Durch die Verwitterung werden also inaktive Bestandteile fortgeführt. **Henrich sen.** unterwarf Taunusgesteine künstlichen Zersetzungen durch kohlensäurehaltiges W. Die in Lsg. gegangenen Bestandteile waren inaktiv. Extraktionsrückstände von Sericitschiefer zeigten sich inaktiv, von Basalt etwas stärker aktiv als das ursprüngliche Material.

Der Sinter der Quellen ist gleichfalls aktiv. Die Aktivität des Sinters wird durch *Radiothorium* und winzige Mengen *Radium* bewirkt. Künstlich hergestellter Sinter (durch Behandlung von Taunusgesteinen mit CO_2-haltigem W.) ist inaktiv. — Der natürliche radioaktive Sinter kann zur künstlichen Aktivierung von inaktivem W. verwendet werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **65**. 117—35. 23/12. [Oktober.] 1909. Erlangen.) BUGGE.

W. Petraschek, *Geologisches über die Radioaktivität der Quellen, insbesondere derer von St. Joachimsthal.* Eine Zusammenstellung der Resultate, welche mit Bezug auf die Ursache der Radioaktivität der Quellen bis jetzt gewonnen wurden, ferner Tabellen über die Radioaktivität vieler Quellen, Mineralien und Gesteine. Die Radioaktivität der Quellen rührt in einzelnen Fällen von dem Gehalt an radioaktiven Salzen selbst her, in der Mehrzahl der Fälle aber von der im W. gelösten Emanation. Da diese durch erhöhte Temp., durch Gasströme, durch größeren Salzgehalt zerstört oder verringert wird, wird auch die Radioaktivität durch diese Faktoren beeinträchtigt. Wenn heiße Quellen vielfach radioaktiv sind, so ist an deren weiteren Weg durch radioaktive Gesteine, größere Lockerung derselben und damit an die Möglichkeit, sich stärker mit Emanation zu beladen, zu denken. Der Einfluß von Druck und Temp. auf die Radiumstrahlung ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen, darum ist auch die Ursache, warum gerade in jungvulkanischen Gegenden häufig radioaktive Quellen auftreten, noch unklar. Die Gasemanationen sind sehr verschieden aktiv, während borsäurereiche sehr stark aktiv sind; ist z. B. die Hundsgrotte bei Neapel nicht auffallend stark. Besonders die granitischen Gesteine zeigen starke Radioaktivität, u. unter den Mineralien sind es die dunklen Gemengteile, namentlich aber die zirkon- u. titanhaltigen, also gerade die in granitischen und foyaitischen Gesteinen gern auftretenden. Nach den Graniten folgen die krystallinischen Schiefer, Phyllite, Tone, Sande und schließlich Kalke. Bei manchen Quellen ist der dunkle Schlämmrückstand stark radiumhaltig (Kreuznach). — Als Beispiel einer direkt durch Uranmineralien aktivierten Quelle wird Joachimsthal näher besprochen und eine Tabelle der Aktivität verschiedener Grubenwässer gegeben. Dabei zeigt sich, daß namentlich die sächsischen Quellen bedeutend weniger aktiv sind. Die aktivste Quelle (die des Danielistollens) ist sehr wenig ergiebig. Der verschiedene Gehalt der Quellen kann zum Teil darin liegen, daß viele Wässer nicht gleich abgefangen werden, längere Zeit mit der Luft in Berührung bleiben u. hierbei ihren Emanationsgehalt verlieren. Die Quellen selbst sind vados. Aus der mittleren Aktivität der Quellen wurde ein hierzu erforderliches Quantum von 33000 kg Pecherz berechnet, eine gewiß sehr geringe Zahl, die aber steigt, wenn man erwägt, daß die Berechnung unter der Annahme von Uranerz in Stücken geschah, was in der Natur sicher nicht der Fall ist. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1908**. 365—91; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 373—78. 25/1. Ref. HLAWATSCH.) ETZOLD.

H. J. Johnston-Lavis und **L. J. Spencer**, *Chlormanganokalit, ein neues Vesuvmineral, und seine Begleiter.* Das Mineral bildet zusammen mit den Chloriden von Na und K Ausfüllungsmassen von Spalten und Hohlräumen in großen 1906 bei Ottajano niedergefallenen Blöcken, u. zwar in Gestalt glänzender, wohl ausgebildeter, flach rhomboedrischer, citronen- bis kanariengelber Krystalle. Nach der Analyse ergibt sich, falls $MgCl_2$, Na_2SO_4 u. H_2O unberücksichtigt bleibt, die Formel $4\frac{1}{2}KCl \cdot MnCl_2$ oder unter der Annahme, daß KCl durch anhaftenden Sylvin erhöht ist. $4KCl \cdot MnCl_2$. Dieses Sublimationsprod. ist hexagonal-rhomboedrisch, a : c = 1 : 0,5801, Härte 2,5, D. 2,31, schwache, positive Doppelbrechung, stark hygroskopisch. — Das von JOHNSTON-LAVIS als *Chlornatrokalit* (Nature **74**. 174; C. **1907**. II. 1104) be-

schriebene Mineral ist nach neuerer Unters. ein Gemenge von Steinsalz u. Sylvin. — Unter den Sublimationsprodd. wurden auch spitze Skalenoeder von *Eisenglanz* beobachtet.

K	Mn	Mg	Cl	Na	SO_4	H_2O	Unl.	Summe
36,34	11,52	0,04	48,13	0,38	0,81	1,52	0,71	99,45.

(Min. Mag. **15**. 54—61; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. II. 331—32. 25/1. Ref. Busz.)
Etzold.

Analytische Chemie.

L. Michaelis und **P. Rona**, *Der Einfluß der Neutralsalze auf die Indicatoren.* In Weiterführung früherer Verss. (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 251; C. **1908**. I. 2202) prüften Vff. den Einfluß der Neutralsalze auf die Indicatoren. Es ergab sich, daß nach Salzzusatz Methylviolett, Tropäolin, Methylorange, Alizarinrot, Phenolphthalein, Paranitrophenol scheinbar nach der sauren, Kongorot, Rosolsäure, Trinitrobenzol scheinbar nach der alkalischen Seite verschoben werden. Die durch die Neutralsalze bedingte Fehlerquelle ist für die meisten Indicatoren im Bereich der physiologisch vorkommenden Salzkonzentration (ca. $^1/_8$-n. Lsgg.) sehr unbedeutend, so daß sie für praktische Zwecke fast vernachlässigt werden kann. Bedeutsam ist die Verschiebung nur beim Methylviolett und sehr merklich auch beim Kongorot und beim Neutralrot. (Biochem. Ztschr. **23**. 61—67. 15/12. [30/10.] 1909. Berlin. Biochem. Lab. des Städt. Krankenh. am Urban.) Rona.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Neuer sehr empfindlicher Indicator, das Dimethylbraun.* In der Absicht, das kürzlich von Rupp u. Loose (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3905; C. **1909**. I. 43) beschriebene Methylrot darzustellen, diazotierte Vf. Anthranilsäure in salzsaurer Lsg., kuppelte die Diazolsg. mit einem großen Überschuß von Dimethylanilinchlorhydrat und verwandelte die erhaltene Diazoaminoverb. durch Kochen mit überschüssiger HCl u. Dimethylanilinchlorhydrat in die Aminoazoverb. Letztere fällte Vf. aus der filtrierten Lsg. durch NaCl aus, wusch den an den Gefäßwandungen haftenden Farbstoff rasch mit k. W. ab und löste ihn in absol. A. Diese braunrote Lsg. ist der neue Indicator. Derselbe ist braun in neutraler oder saurer Lsg., gelb in alkal. Lsg. Der Farbenumschlag ist ein außerordentlich scharfer. Der Indicator reagiert nur mit starken SS., z. B. nur mit dem ersten H der H_3PO_4. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 560—61. Dezember 1909.)
Düsterbehn.

K. Charitschkow, *Neues Reagens auf Wasserstoffperoxyd.* Eine äth. Benzin- oder Benzollsg. von Naphthensäure, die aus den Abfallaugen der Alkaliraffination gewonnen und einer Reinigung unterworfen wird, färbt sich beim Schütteln mit neutralen oder schwach sauren Lsgg. von Co-Salzen rosarot, bei der weiteren Oxydation dunkelbraun oder olivgrün. Diese Farbenrk., die wahrscheinlich infolge B. der Salze höherer Kobaltoxyde, wie Co_2O_3 auftritt, ermöglicht es, *naphthensaures Kobalt als Reagens auf Wasserstoffperoxyd* zu verwenden; die Empfindlichkeit dieser Rk. übertrifft noch diejenige mit Chromsäure. Man tränkt einen Streifen Filtrierpapier mit der Lsg. des Kobaltsalzes in Benzin, trocknet und tränkt das rosagefärbte Papier mit H_2O_2, worauf es sich sofort olivgrün färbt. Selbst bei 0,03% H_2O_2 ist die Färbung noch deutlich sichtbar. (Ozon wirkt direkt auf das Reagenspapier nicht ein.)

Nach den Beobachtungen des Vf. ist die *B. von Wasserstoffperoxyd in der Flamme* sehr unwahrscheinlich. Bei plötzlichem Richten der Flamme auf Eis konnte

der Vf. im W. des schmelzenden Eises Spuren von H_2O_2 wohl nachweisen. (Chem.-Ztg. **34.** 50. 18/1. 1910.) BLOCH.

A. Skrabal und **J. P. Vacek**, *Über eine Methode der maßanalytischen Bestimmung von Wasserstoffperoxyd neben Perschwefelsäure.* Zur Best. des Gesamtoxydationswertes versetzt man die zu titrierende Lsg. von H_2O_2 und Persulfat mit verd. H_2SO_4 und einer gemessenen Menge Ferrosulfatlösung, fügt ein dem Volumen der Fl. gleiche Menge sd. W. zu und titriert den Überschuß des Ferrosalzes mit Permanganat zurück. Die Rkk. sind folgende:

$$H_2O_2 + 2FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O;$$
$$H_2S_2O_8 + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4;$$
$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O.$$

Eine gleiche Menge der zu untersuchenden Lsg. versetzt man mit einer Lsg. von 3—5 g krystallisiertem Mangansulfat, säuert mit H_2SO_4 an und läßt Permanganat bis zur B. einer reichlichen Menge von Nd. (Mangansuperoxyd) zufließen. Hat die Gasentw. aufgehört, so versetzt man mit Ferrosulfat im Überschuß, verdünnt mit einer dem Volumen der Fl. gleichen Menge sd. W. und titriert mit Permanganat zurück. Nach dieser Methode wurden gutstimmende Werte erhalten. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13.** 27—29. 1/2.) ALEFELD.

W. Cronheim, *Über den Nachweis von Fluorwasserstoff neben Fluorsalzen.* Will man Fluorwasserstoff neben Fluorsalzen nachweisen, so versetzt man die zu untersuchende Lsg. mit A. (95 %) in reichem Überschuß; die Abscheidung des Nd. wird durch Ä. (ebenfalls im Überschuß zugesetzt) begünstigt. Dabei wird das Fluorsalz quantitativ gefällt, Flußsäure bleibt in Lsg., organisch gebundenes F höchstwahrscheinlich auch. Man läßt den Nd. in der Kälte absitzen, filtriert nach 1-stdg. Stehen ab und macht das Filtrat mit Kalk- oder Barytwasser alkal. Nach mehrstündigem Absitzen sammelt man dann den gebildeten Nd. auf einem Filter, verascht und prüft mittels der Ätzmethode. Auf diese Weise konnte in wss. Lsg., wie in reinem Fruchtsaft auch noch HF 1 : 800000 nachgewiesen werden. (Biochem. Ztsch. **23.** 143—45. 15/12. 1909. Berlin. Tierphysiolog. Inst d. K. Landwirtsch. Hochschule.) RONA.

O. Lutz und **P. Swinne**, *Über den Nachweis von Arsensäure bei Gegenwart von arseniger Säure durch Magnesiamischung.* (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41.** 1488—91. — C. **1909.** II. 2197.) FRÖHLICH.

Harrison E. Patten und **William Roy Mott**, *Elektrolytische Ausscheidung einiger Metalle aus Acetonlösung.* Es wurden Lsgg. von NaJ, SrJ_2, $CdCl_2$, $FeCl_3$, $CuCl_2$, $SnCl_2$, $SbCl_3$, $BiCl_3$ und $AsCl_3$ in Aceton hergestellt und zwischen Platinelektroden elektrolysiert. Bei gewöhnlicher Temp. und niedrigen Stromdichten wurden aus den Lsgg. ihrer Chloride ausgeschieden Cd, Sn, Sb, Bi und As; Fe und Cu erforderten zur Ausfällung bei gewöhnlicher Temp. eine ziemlich hohe Stromdichte; ebenso wurden Na und Sr aus den gesättigten Lsgg. ihrer Jodide erst bei höherer Stromdichte (0,2 Amp. pro qcm) ausgeschieden. — *Natriumjodid* gibt mit Aceton eine in Nadeln krystallisierende Verb. von der Zus. $NaJ + 3CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$; dieselbe gibt an der Luft Aceton ab und geht dabei in wasserfreies NaJ über. (Chem. News **100.** 319—21. 31/12. 1909. University of Wisconsin.) HENLE.

Percy H. Walker und **H. A. Whitman**, *Schnelle Analyse von Babbittmetall.* Zur Best. des *Kupfer*gehaltes löst man in einem Becherglase von 250 ccm Inhalt

1 g der Legierung in einem Gemisch von 20 ccm HCl und 5 ccm W. unter Zusatz kleiner Mengen (1—2 ccm) HNO_3; dann dampft man auf dem Wasserbade die überschüssige S. fort, versetzt den teigigen Rückstand mit 25 ccm einer Lsg. von 200 g Weinsäure und 260 g KOH in so viel W., daß das Ganze 500 ccm ausmacht, erhitzt auf dem Dampfbade, bis völlige Lsg. eingetreten ist, fügt 25 ccm W. hinzu, kocht auf, setzt dann 25 ccm einer 0,2 %ig. Invertzuckerlsg. hinzu, kocht 2 Minuten lang, filtriert durch Asbest, wäscht das ausgeschiedene Cu_2O mit W., löst es in HNO_3 — die Lsg. läßt man in ein 200 ccm-Kölbchen ablaufen — und bestimmt das Kupfer volumetrisch nach irgend einer guten Methode. Gleich gute Ergebnisse erhält man auch, wenn man nach LOWS Jodid- oder nach JAMIESON, LEVY und WELLS Rhodanat- u. Jodatmethode arbeitet; alle Resultate aber sind gleichmäßig etwas zu niedrig, was daher rührt, daß ungefähr 6 % des vorhandenen Kupfers nicht als Cu_2O gefällt werden. Bringt man eine dementsprechende Korrektur an, so erfährt man den genauen %-Gehalt der Legierung an Kupfer.

Zur Ermittlung des *Blei*-Gehaltes löst man 0,5—1 g der Legierung wie vorher bei der Best. des Kupfers angegeben, bringt auf dem Dampfbade zur Trockne, nimmt mit 5 ccm starker HCl (bei Gehalt bis zu 10 % Sb muß man 10 ccm nehmen) auf, erwärmt einige Minuten, entfernt vom Dampfbade, fügt unter Umrühren 150 ccm 95 %ig. A. hinzu, läßt bei Zimmertemp. 2 Stdn. lang stehen, filtriert durch einen GOOCH-Tiegel u. wäscht mit etwa 100 ccm 95 %ig. A. aus. Man saugt möglichst trocken, trocknet dann 1 Stde. lang im Luftbade bei 105°, zählt zum Gewicht des Nd. 0,0085 g hinzu und multipliziert dann mit 0,74476; das Prod. ergibt das Gewicht des Bleies.

Antimon wird am besten nach der von den Vff. etwas abgeänderten LOWschen Methode bestimmt. 1 g Legierung erhitzt man in einem 450 ccm fassenden ERLENMEYER-Kolben mit 10—15 ccm konz. H_2SO_4 bis zum vollständigen Zerfall (etwa 30 Minuten lang), dann kühlt man ab, setzt 200 ccm W. und 20 ccm konz. HCl hinzu, kocht auf, so daß alle SO_2 entweicht, kühlt abermals ab und titriert nun schnell mit $KMnO_4$-Lsg., die gegen metallisches Sb eingestellt ist.

Zur Best. des *Zinns* behandelt man 0,2—1 g der Legierung (mit nicht mehr als 0,2 g Zinn) ebenso wie vorher angegeben in der Hitze mit 10—15 ccm konz. H_2SO_4, gibt nach dem Abkühlen 200 ccm W., 30 ccm konz. HCl, sowie ungefähr 1 g Stahldrehspäne hinzu und erwärmt, bis die Reduktion vollständig zu sein scheint; bevor jedoch alles Eisen gelöst ist, versieht man den ERLENMEYER-Kolben mit geeigneter Vorrichtung, um in CO_2-Atmosphäre weiter arbeiten zu können. Ist die Luft im Kolben durch CO_2 ersetzt, so erhitzt man zum Sieden, bis alles Eisen gelöst ist, kühlt möglichst schnell ab, gibt — unter andauerndem Einleiten von CO_2 — Stärkelsg. hinzu und titriert mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg., die auf reines Zinn eingestellt worden ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 519—22. August [21/5.] 1909. The Contracts Laboratory. Bureau of Chemistry.) HELLE.

Luigi Ermanno Cavazza, *Eine neue Methode zur Bestimmung des Kaliums.* (I. Mitteilung.) An Stelle der bisherigen *Bestimmungsmethoden für Kalium* empfiehlt Vf. ein neues Verf., das auf der Umwandlung der Alkalichloride in Alkalicarbonate über die Oxalate beruht. Durch Vorverss. hatte Vf. festgestellt, daß es gelingt, durch 3—4-maliges Eindampfen von Alkalichloridlsgg. mit einem Überschuß von Oxalsäure und Glühen der erhaltenen Oxalate quantitativ in die entsprechenden Carbonate überzuführen. Ammoniumoxalat bewirkt keine quantitative Überführung. Zur Kaliumbest. in Erden empfiehlt Vf. nachstehendes Verf.: 500,0 bei 100° getrocknete Erde werden mit 200—350 ccm 10 %ig. HCl $^1/_2$ Stde. auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln digeriert, und 20—35 ccm des Filtrates, entsprechend 50,0 des Ackerbodens, mit 5,0 Oxalsäure unter häufigem Umrühren

eingedampft. Diese Operation wird viermal wiederholt, bis kein Entweichen von HCl mehr stattfindet. Der Rückstand wird verascht und gewogen. Durch wenig W. werden die Carbonate des K und Na entfernt, der Rückstand getrocknet und wieder gewogen. Der Gehalt an Alkalicarbonaten kann durch Titration unter Benutzung von Methylorange als Indicator bestimmt werden. Auch zur Wertbest. von Kalidüngemitteln empfiehlt Vf. das neue Verf. (Alba. Scuola di Vitic. ed Enol. Januar. Sep.) BRAHM.

H. M. Ullmann und **J. W. Boyer**, *Die Bestimmung des Titans in tonhaltigem Kalkstein.* Das fein pulverisierte Material wird im Pt-Tiegel geröstet, mit K-Pyrosulfat geschm., in sd. 30%ig. H_2SO_4 gel. und das Titan nach der WELLERschen H_2O_2-Methode colorimetrisch bestimmt. (Chem. News **100**. 323—25. 31/12. 1909. South Bethlehem, Pennsylvania. Lehigh University.) HENLE.

Hugo Kühl, *Die Milchsäurereaktion nach Uffelmann.* Die amethystblaue Färbung, die entsteht, wenn einige Tropfen Fe_2Cl_6-Lsg. zu einer 2%ig. Phenollsg. gegeben werden, schlägt nicht nur auf Zusatz einer Milchsäure enthaltenden Fl. in Citronengelb um, sondern auch auf Zusatz von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure und Äpfelsäure. Lävulinsäure, Benzoesäure und anorganische SS. führen den Umschlag nicht herbei. Die Rk. ist somit nicht zum Nachweise der Milchsäure, wohl aber zur Prüfung auf ganze Gruppen organischer SS. geeignet. Die Rk. ist um so empfindlicher, je verdünnter die Lsgg. der Reagenzien sind. An Stelle des Phenols, bei dem eine stärkere Verdünnung (s. o.) kaum möglich ist, da die Blaufärbung dann nicht mehr wahrgenommen wird, verwendet Vf. die *Salicylsäure.* Die Reagenzien sind: 1. Eine k. bereitete wss. Lsg. der Salicylsäure (400 Tle. W. von 15° lösen 1 Tl. S.) wird mit W. in den Verhältnissen 1 : 10 und 1 : 100 verd.; letztere Lsg. enthält dann in 1 ccm 0,000025 g Salicylsäure. 2. Lsg. von 5 g Fe_2Cl_6 in 100 ccm W. oder Liquor Ferri sesquichlorati des D. A. B. Die organischen SS. wurden in der Verdünnung 1 : 1000, die Milchsäure auch in einer solchen 1 : 5000 verwendet. Es werden 5 ccm der Salicylsäurelsg. 1 : 100 mit einem Tropfen der Fe_2Cl_6-Lsg. versetzt und nun wenige Tropfen der zu prüfenden Lsg. zugefügt. Auch die *Benzoesäure* läßt sich als Reagens benutzen; ihre bei 15° bereitete wss. Lsg. gibt mit einem Tropfen der Fe_2Cl_6-Lsg. eine weiße Trübung (Fe-Benzoat) mit grünlichem Schimmer; auf Zusatz einiger Tropfen der obengenannten Säurelsgg. entsteht eine stark gelbgefärbte Lsg. mit grünlichem Schimmer. Auch Lävulinsäure, ebenso wie oxalsaures Ammonium, reagiert mit Benzoesäure wie angegeben. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **6**. 61—63. Februar; Pharmaz. Ztg. **55**. 120—21. 9/2. Nahrungsmittelunters.-Amt der Landw.-Kammer f. die Prov. Schleswig-Holstein.) RÜHLE.

C. A. Browne, *Die Benutzung von Temperaturkorrektionen bei der Polarisation von Rohzuckern und anderen Produkten mittels Quarzkeilsaccharimetern.* (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 567—79. — C. **1909**. I. 2020.) HELLE.

A. Prochnow, *Über die Bestimmung der Xanthinbasen in Kakao und Schokolade.* Vf. hat die Verff. von HILGER-EMINGER, DEKKER-WELMANS, BECKURTS-FROMME und deren Abänderung durch KATZ einer kritischen Durchsicht unterzogen. Die Ergebnisse waren folgende. — Die Anwendung von Sand bei der Extraktion der Basen ist in jedem Falle von Nachteil. Die Perforationsmethode ist den anderen Verff. vorzuziehen; der KATZsche Perforator gestattet ein schnelleres Arbeiten als der FROMMEsche, doch ist die Perforation auf 6 Stdn. bei starkem Kochen des Wasserbades auszudehnen. Ein Zusatz von Phenol zum Chlf. ist jedenfalls zu empfehlen. Der große Vorteil der FROMME-BECKURTSschen Methode besteht in der

Gewinnung fettfreier Basen. Vf. empfiehlt daher, die Best. der Xanthinbasen nach dieser Methode unter Einhaltung folgender, den Prozeß etwas beschleunigender Arbeitsweise auszuführen. — 6 g gepulverten Kakaos oder 12 g gepulverter Schokolade kocht man in einem tarierten Literkolben $^1/_2$ Stde. mit 197 g W. und 3 g verd. H_2SO_4 am Rückflußkühler, setzt 400 g W. u. 8 g damit angeriebene Magnesia hinzu, kocht eine weitere Stde., gibt sofort 30—50 g W. hinzu, schüttelt gut durch u. stellt das Gewicht des Kolbeninhalts abzüglich der Kakao-, bezw. Schokoladenmenge fest. Man läßt absetzen, filtriert $^5/_6$ des ermittelten Gewichts = 5 g Kakao, bezw. 10 g Schokolade durch ein Faltenfilter, dampft die Fl. in einer Porzellanschale fast zur Trockne, verdünnt den Rückstand mit W. auf etwa 25 ccm, gibt 25 Tropfen verflüssigtes Phenol hinzu u. schichtet die M. über das im KATZschen Perforator befindliche Chlf. In dem am Perforator befestigten Extraktionskölbchen muß sich ebenfalls eine größere Menge Chlf. befinden. Man perforiert 6 Stdn. bei lebhaft sd. Wasserbade, destilliert das Chlf. ab, bläst die 25 Tropfen Phenol vorsichtig aus dem erwärmten Kölbchen mittels Blasebalgs ab, trocknet den Kolben bis zur Gewichtskonstanz und wägt. — Nach diesem Verf. ausgeführte Analysen ergaben bei gerösteten Kakaoschalen 0,578—1,380%, bei ungerösteten Kakaokernen 1,460—1,812%, bei gerösteten Kakaokernen 1,536—1,880% Theobromin. (Arch. der Pharm. **247**. 698—711. 20/1. Braunschweig. Pharm.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

F. W. F. Arnaud und **Edward Russell**, *Bemerkungen zu der Milchversorgung zweier großer Städte.* Vff. zeigen an den verhältnismäßig geringen Schwankungen, die der *Fettgehalt der* nach Portsmouth und Bristol gelieferten *Milch* im Monatsmittel erleidet, daß diese Milch während ungefähr 9 Monaten eines Jahres durch Zusatz von Magermilch künstlich auf den gesetzlich vorgeschriebenen Fettgehalt herabgesetzt wird. (The Analyst **35**. 8—11. Januar 1910. [1/12.* 1909].) RÜHLE.

S. Hata, *Über die Bestimmung des Pepsins durch Aufhellung von trüben Eiereiweißlösungen.* Verd. Hühnereiweißsuspension ist sehr empfindlich gegen Pepsinverdauung. Zur Bereitung der Suspension wird *Ovalbumin* in einer großen Reibschale verrieben, unter Umrühren aufs 5-fache verd., die Verdünnung durch einen durch Gaze verstopften Trichter koliert und in einem Wasserbad 20 Min. auf 60° erwärmt. Vor dem Gebrauch wird die homogene Suspension noch mit dem 9-fachen Volumen dest. W. verd. Diese Suspension ist fast gleich empfindlich wie eine $^1/_{500}$-Ricinlsg. Unter Chlf.-Zusatz im Eisschrank hält sie sich monatelang; man kann das Reagens auch in getrockneter Pulverform aufbewahren. Die Unters. erfolgt so, daß man in eine Reihe von Reagensgläsern steigende Mengen von Pepsin, bezw. Magensaft einfüllt, ergänzt mit W. auf 1 ccm, setzt dazu 0,5 ccm $^1/_{10}$-n. HCl und 2 ccm von der genannten Suspension. Nach einer bestimmten Zeit ermittelt man bei bestimmter Temp. die eben lösende Dosis der untersuchten Pepsinlsg., bezw. des Magensaftes. Die Zeit und die Fermentmenge stehen, wie der Vers. zeigt, ungefähr umgekehrt proportional zueinander. — Normaler Menschenmagensaft hat eine ungefähr gleiche Kraft wie eine $^1/_{00}$ige Pepsinlsg.; Hundemagensaft hat im allgemeinen viel stärkere Kraft. Beim letzteren trat, in größeren Mengen angewandt, eine Trübung der einmal aufgeklärten Eiweißsuspension wieder ein; diese wird durch Kochen in saurer Rk. zur flockigen Koagulation gebracht. (Biochem. Ztschr. **23**. 179—85. 24/12. [10/11.] 1909. Berlin. Biochem. Lab. d. Krankenhauses.) RONA.

F. Schönfeld, *Die Berechnung des Stammwürzegehaltes.* Durch seine Verss. konnte Vf. zeigen, daß bei Berechnung des *Stammwürzegehaltes* aus dem Alkohol- und Extraktgehalte des *Bieres* nach der BALLINGschen Formel höhere Werte ge-

funden werden, als wenn die Berechnung auf Grund der durch die vorliegenden Unterss. ermittelten, von den BALLINGschen Zahlen abweichenden Faktoren des Vf. vorgenommen wird. Einzelheiten sind im Original einzusehen. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 57—61. 5/2.) BRAHM.

Tanzo Yoshida, *Über die Formoltitration der Aminosäuren im Harne.* Bei der Nachprüfung der „Formolmethode" von SÖRENSEN auf Best. der *Aminosäuren* im *Harn* nach Angaben von HENRIQUES (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 1; C. **1909**. II. 70) fand Vf. dieselbe gut anwendbar u. schnell u. bequem in der Ausführung. Sie gibt allerdings anscheinend im Harne infolge Ggw. von Ammoniumsalzen zu niedrige Werte an. Bei normalen Individuen beträgt der Aminosäuren-N ca. 1% (0,5—2,0%) des Gesamt-N; die Tagesmenge schwankt zwischen 0,05—0,18 g. Sie ist bei verschiedenen Individuen verschieden und schwankt auch bei derselben Person innerhalb gewisser Grenzen. In einer Anzahl pathologischer Fälle konnten keine auffallenderen Störungen im Aminosäurenstoffwechsel, solange die Leberfunktion n. ist, aufgedeckt werden. (Biochem. Ztschr. **23**. 239—44. 24/12. [18/11.] 1909. Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

Hans Ury, *Über den quantitativen Nachweis von Enzymen in den Faeces.* In normalen Stühlen fehlt Pepsin u. Lipase; dagegen ist Amylase sowohl als Trypsin (in geringen Mengen) vorhanden. Nuclease fehlt entweder völlig oder ist nur in minimalen Spuren vorhanden; Maltase fehlt ganz. Invertin ist in geringer Menge vorhanden. Methodisch sei hervorgehoben, daß zur Trypsinbest. am besten die VOLHARDTsche Methode anzuwenden ist. Über Faeces nach Darreichung von Folia Sennae wie auch über Bittersalzfaeces vgl. Original. (Biochem. Ztschr. **23**. 153 bis 178. 15/12. [5/11.] 1909. Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

E. Winterstein, *Ein Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Morphins.* Vf. kritisiert die von RÜBSAMEN (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **59**. 225; C. **1908**. II. 1118) benutzte Methode, die auf der Annahme beruht, daß bei neutraler Rk. das infolge hydrolytischer Dissoziation freigewordene Morphin vollständig aus einer stark verd. Lsg. in Chlf., dessen Menge $^1/_{10}$ des Volumens der wss. Lsg. beträgt, übergeht. Nach den Beststs. des Vfs. ist die Löslichkeit der Morphinbase in W. nicht sehr verschieden von derjenigen in Chlf. 100 ccm W. lösen bei 20° 0,0264 g, 100 ccm Chlf. 0,0520 g. Eine Nachprüfung ergab infolgedessen auch die Unbrauchbarkeit der Methode. Nur ein Teil der Morphinbase ging in das Chlf., während der größere Teil in der wss. Lsg. blieb. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 139—44. 9/2. Zürich. Agrikulturchem. Lab. des Polytechn.) GUGGENHEIM.

Richard Kissling, *Die Praxis der Untersuchung des Erdöles und der Erdölprodukte.* Kurze, nicht erschöpfend sein sollende Betrachtung der Art der Unters. im Hinblick auf gewisse, eng umgrenzte Aufgaben. Es handelt sich nicht um Angaben über neue analytische Verff., sondern um Hinweise auf die jeweils angebrachte Arbeitsweise. *I. Untersuchung der Erdöle.* Die Unters. hat sich nach verschiedener Richtung zu erstrecken, je nachdem es sich A) um die Prüfung einer bekannten Erdölsorte auf Reinheit und vertragsmäßigen Zustand, oder B) um die Wertbest. eines Erdöles von unbekannten Eigenschaften handelt. Zu A) wäre auszuführen: Best. des Gehaltes an Fremdstoffen (W. und Schmutz), der D., der Zus. durch fraktionierte Dest. und Prüfung auf Verfälschung mit ungesättigten KW-stoffen; zu B) Best. des Gehaltes an Fremdstoffen, asphaltartigen Stoffen und Paraffin, der D., der Zus. durch fraktionierte Dest., der MAUMENÉschen Zahl, des Heizwertes, der spezifischen und Verdampfungswärme, Ermittlung der daraus gewinnbaren Erzeugnisse. (Petroleum **5**. 505—11. 2/2. Bremen.) RÜHLE.

Porter W. Shimer, *Die Bestimmung flüchtiger verbrennlicher Stoffe in Koks und Anthrazit.* Vf. verwendet, um bei der Best. keine mechanischen Verluste zu erleiden oder fehlerhafte Resultate infolge Oxydation zu erhalten, zwei Platintiegel ohne Deckel von je 15 ccm Fassungsvermögen; der eine von ihnen muß etwas kleiner sein, so daß, wenn er in den anderen, größeren, eingesetzt wird, am Boden noch ein Zwischenraum von etwa $^1/_4$ Zoll bleibt. Es läßt sich auch ein entsprechend geformter Porzellantiegel als Einsatz verwenden, indessen ist ein Platintiegel vorzuziehen. Nach dem Ausglühen beider Tiegel wägt man in den äußeren 1 g Koks oder Anthrazit ein, drückt dann den kleineren Tiegel vorsichtig u. fest ein, glüht $3^1/_2$ Min. über dem Bunsenbrenner u. gleich darauf ebensolange über der Gebläselampe. Um möglichst ohne Fehler infolge mechanischen Verlustes oder solchen durch Oxydation zu arbeiten, kann man auch noch die Fuge zwischen beiden Tiegeln mit wenig steifem Stärke- oder Mehlbrei verstreichen, bezw. vor dem Glühen 10 Tropfen absol. Alkohols auf den Koks geben und diesen durch vorsichtiges Erwärmen zum Abbrennen bringen; den Mehlbrei muß man natürlich kurz vor Beendigung des Glühens zum Verbrennen bringen. Da der den Koks enthaltende Tiegel in gewissen Fällen mehr oder weniger angegriffen wird, so empfiehlt es sich, einen aus dünnem Platinblech gefertigten, die Koksprobe ganz aufnehmenden Behälter zu benutzen, der in den Tiegel hineingepaßt ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 518—19. Aug. [12/5.] 1909.) HELLE.

Technische Chemie.

R. Gans, *Die Mangangefahr bei der Benutzung von Grundwasser zur Trinkwasserversorgung und deren Beseitigung.* Vf. schildert zunächst das Vorkommen von Mn im Grundwasser, und insbesondere erörtert er die Breslauer Wasserverhältnisse. Sodann bespricht Vf. an der Hand einer Zusammenstellung LÜHRIGS (Gesundh.-Ing. **31**. 629; C. **1909**. I. 321) alle Vorschläge zur Entmanganung des W. und kommt zu dem Schluß, daß alle l. Fällungsmittel bei der Entmanganung zu vermeiden sind, weil bei der in bezug auf Mn, Fe und Härte stetig wechselnden Beschaffenheit des W. eine genaue Dosierung selbst bei gewissenhafter Kontrolle unmöglich erscheint, und damit die Gefahr der Lieferung eines hygienisch nicht einwandfreien W. vorliegt. Diesen Gefahren kann man begegnen, wenn man in W. unl. Fällungsmittel benutzt. Ein solches unl. Fällungsmittel bieten uns die *Permutite*, künstlich hergestellte zeolithartige Silicate (vgl. Chem.-Ztg. **31**. 355; C. **1907**. I. 1645). Die Zeolithe gestatten binnen kurzer Zeit die Herst. einer großen Oberfläche von höheren Manganoxyden. Zu dem Zwecke behandelt man die Calciumzeolithe zuerst mit einer Lsg. von $MnCl_2$ und führt sie dadurch in Manganzeolithe über. Läßt man auf diese Zeolithe nun Lsgg. von Permanganaten einwirken, so entsteht wieder ein Calciumzeolith und daneben höhere Oxyde des Mn. Diese höheren Manganoxyde haften fest im und am Zeolithkern u. beeinträchtigen die Filtrationsgeschwindigkeit in keiner Weise. Eine Regeneration, die von Zeit zu Zeit vorgenommen werden muß, wird durch Waschen mit Lsgg. von Calciumpermanganat (bezw. $KMnO_4$) ausgeführt, indem man entweder die Lsgg. langsam durch das Filter fließen oder in der Filterschicht auf und ab steigen läßt. Die chemischen Rkk. bei diesem ganzen Prozeß scheinen nicht einheitlicher Natur zu sein. So sind bei allen diesen Prozessen mehrere Umsetzungen möglich, auch die Ausfällung des Mn aus dem W. führt je nach der Schnelligkeit der Filtration zu verschiedenen Reduktionsstufen der Manganoxyde. 1. Überführung des Calciumzeoliths in einen Manganzeolith:

$$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot CaO + MnCl_2 = 2SiO_3 \cdot Al_2O_3 \cdot MnO + CaCl_2.$$

2. Die Herst. der höhere Manganoxyde in mechanischer Bindung enthaltenden Calciumzeolithe läßt verschiedene theoretische Möglichkeiten zu, die auch tatsächlich einzutreten scheinen:

$$\text{a)}\quad 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MnO + CaMn_2O_8 = 2SiO_2 Al_2O_3 \cdot CaO + MnO \cdot Mn_2O_7;$$

$$\text{b)}\quad 2(2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MnO) + H_2O + CaMn_2O_8 = (2SiO_2 \cdot Al_2O_3)_2 \cdot CaO \cdot H_2O + 2MnO \cdot Mn_2O_7;$$

$$\text{c)}\quad 3(2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot MnO) + 2H_2O + CaMn_2O_8 = (2SiO_2 \cdot Al_2O_3)_3 \cdot CaO \cdot (H_2O)_2 + 3MnO \cdot Mn_2O_7.$$

Bei b u. c entstehen saure Zeolithe, wie man sie in der Tat nachweisen kann, wenn man einen Zeolith abwechselnd mit Manganoxydulsalzen u. Permanganaten behandelt. 3. Ausfällung des Mn aus dem Trinkwasser mittels der höheren Manganoxyde:

$$\text{a)}\quad 2(MnO \cdot Mn_2O_7) + 3Mn(HCO_3)_2 = 5MnO \cdot 2Mn_2O_7 + 6CO_2 + 3H_2O;$$

$$\text{b)}\quad 2MnO \cdot Mn_2O_7 + 3Mn(HCO_3)_2 = 5MnO \cdot Mn_2O_7 + 6CO_2 + 3H_2O;$$

$$\text{c)}\quad 2(3MnO \cdot Mn_2O_7) + 9Mn(HCO_3)_2 = 15MnO \cdot 2Mn_2O_7 + 18CO_2 + 9H_2O.$$

Die hierbei entstehenden freien SS. sättigen sich auf Kosten der Basen der Manganoxyde und der Zeolithe, diese Basen werden zum Teil durch die bei der Regeneration frei werdenden Basen der Permanganate, zum Teil durch den Kalk der den Zeolithen aufgelagerten Kalksteinschicht wieder ersetzt.

Nach diesem Verf. wurde in Glogau ein Filter in Betrieb gesetzt und die sich auf den Zeitraum von $^1/_2$ Jahr erstreckenden günstigen Erfahrungen berechtigen zu der Annahme, daß durch das beschriebene Verf. die Entmanganungsfrage als definitiv gelöst zu betrachten ist. (Chem. Ind. **33**. 48—51. 15/1. 66—69. 1/2. 1910. [28/9. 1909.] Berlin.) HEIDUSCHKA.

Elmer A. Sperry, *Die Fabrikation von trocknem Chlor aus feuchten verdünnten Gasen und seine industrielle Verwendung zur Entzinnung mittels Chlor.* Eine Beschreibung der durch Patente — namentlich der in Amerika, aber auch in anderen Ländern genommenen — geschützten Arbeitsweise. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 511—18. Aug. [20/3.] 1909.) HELLE.

August Harpf, Max Langer und **Hans Fleißner**, *Blaue Eisenhochofenschlacken.* Durch ausführliche Besprechung der Literatur wird zunächst gezeigt, daß die Meinungen über die Ursache der Blaufärbung der Eisenhochofenschlacken noch ungemein zersplittert sind. Die Vff. haben eine Reihe von verschieden gefärbten Eisenhochofenschlacken u. Scherben von Zinkdestillationsmuscheln eingehend untersucht. Durch quantitative Analyse verschieden stark gefärbter Schichten einer u. derselben Schlacke läßt sich die Frage nicht entscheiden, da der färbende Stoff in der übrigen Schlackenmasse in so geringer Menge verteilt ist, daß er die Analysenergebnisse nicht wesentlich beeinflussen kann. Die Hauptresultate der noch nicht abgeschlossenen Unterss. sind folgende: Weder Titan, noch Vanadin ist die Ursache der Blaufärbung der untersuchten blauen Schlacken. Andere in der Literatur angegebene Ursachen, wie phosphorsaures Eisen, Eisenoxyd, Mangansulfid, Blausäure sind von vornherein unwahrscheinlich oder unmöglich. Ob das Eisenoxydul, das nach DRALLE Glasflüsse blau färben kann, auch die Färbung blauer Schlacken verursacht, läßt sich noch nicht entscheiden. Solche Schlacken müßten dann wahrscheinlich eigentliche Gläser, also durchsichtig und nicht steinig sein, oder sie müßten wenigstens glasähnlich sein und auch in durchfallendem Licht blau oder blaugrün erscheinen. Bei einigen untersuchten Schlackenproben ist die Mitwirkung von Eisenoxydul an der Färbung möglich, da sie im auffallenden Licht grünlich-

blau, im durchfallenden flaschengrün erschienen. Die blauen Teile der meisten Schlacken sind aber steinig und rein blau. Sie erscheinen jedoch nur im auffallenden Licht blau, im durchfallenden meist braun oder grau. In diesen Fällen ist eine Blaufärbung durch Eisenoxydul sehr unwahrscheinlich.

Man kann dagegen immer noch an der Möglichkeit einer *Färbung von Schlacken durch Ultramarin* festhalten. Zwar müßte sich Ultramarinblau bei der Schmelztemp. der Schlacken längst zers.; doch enthalten alle untersuchten blauen Schlacken sämtliche zur Ultramarinbildung nötigen Bestandteile: Kieselsäure, Tonerde, Schwefel und Alkalien, oder zum Ersatz der letzteren Kalk. Es ist möglich, daß diese Bestandteile nach dem Herausfließen der Schlacke während des langsamen Erstarrens und Abkühlens zu Ultramarinblau zusammentreten; sie haben ausreichend Zeit u. durchschreiten dabei auch die für die Ultramarinbildung günstigste Temp., das ist Rotglut. Der Farbstoff könnte in der übrigen, mehr oder minder hell gefärbten Schlackenmasse verteilt sein und dadurch die Blaufärbung verursachen. Allerdings sollten solche Schlacken wahrscheinlich auch im durchfallenden Licht blau erscheinen.

Für die Ansicht, daß *Ultramarin* in den Schlacken vorhanden ist u. deren Blaufärbung verursacht oder wenigstens daran mitwirkt, sprechen noch folgende Umstände: Das Blau war in allen untersuchten Proben niemals in den rein glasigen, sondern immer nur in den steinigen und email- oder opalartigen, also den ganz oder halb entglasten, daher verhältnismäßig langsam erstarrten Partien zu finden. Ferner findet sich das Blau meist in den inneren Partien der Schlackenmasse, also wieder in den langsam erstarrten Teilen. Die blauen Schlacken verhalten sich gegen HCl, sofern sie darin l. sind, wie Ultramarinblau; sie zers. sich unter Entfärbung, Kieselsäureabscheidung u. Schwefelwasserstoffentw. Einige blaue Schlacken zeigen eine solche Zers. nicht, sind aber überhaupt nur teilweise und wenig in HCl l.; wahrscheinlich wird in ihnen die färbende Substanz von unl. Silicaten eingehüllt und dadurch vor dem Angriff der HCl geschützt. — Die Unters. wird von Fleissner fortgesetzt. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **57**. 709—15. 20/11. 727—31. 27/11. 746—51. 4/12. 762—66. 11/12. 1909. Přibram. Chem. Lab. d. montan. Hochschule.) Höhn.

H. Holm, *Theoretische Betrachtungen über die Vorgänge im Kupolofen.* Vf. gibt eine kurze Darlegung der Vorgänge in einem Gaserzeuger (mit Koks beschickter Schachtgenerator mit Rost), vergleicht sie mit dem Prozeß im unteren Teil des Kupolofens und bespricht den Einfluß der Windmenge, der Feuchtigkeit, der Temp. des Gebläsewindes, der Beschaffenheit und Menge des Satzkoks. (Stahl u. Eisen **30**. 201—5. 2/2. Nürnberg.) Groschuff.

Eduard Moufang, *Zur Bestimmung der Abdarrtemperatur.* Vf. glaubt, die beim Einteigen von Malzschrot im W. entstehende Temperaturerhöhung benutzen zu können, um die zur Herst. des Malzes benutzte Abdarrtemp. feststellen zu können. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 61—62. 5/2.) Brahm.

Ernst Niemczyk, *Der Wassergehalt des Malzes bei Silo- und Bodenlagerung.* Vf. bespricht die verschiedenen Quellen der Wasserzunahme in Malz bei Silo- und Bodenlagerung. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 62—63. 5/2. Landsberg b. Halle. Aktienmalzfabrik.) Brahm.

James W. McBain und **Millicent Taylor**, *Über die elektrische Leitfähigkeit von Seifenlösungen.* (Vorläufige Mitteilung.) Nach den Arbeiten von F. Krafft sind die Seifen in konz. Lsgg. echte, einfache, neutrale Kolloide, ohne Siedepunkts-

erhöhung und ohne Dampfdruckerniedrigung (SMITS), während verd. Lsgg. merklich hydrolysiert sind. Die Vff. stellen genaue *Leitvermögensmessungen von Natriumpalmitatlösungen* bei 89,75° an, die sie durch Messungen an gleich konz. Lsgg. von *Natriumacetat* und *Natriumhydroxyd* kontrollieren (Gefäßmaterial Silber). Aus den Messungen geht hervor, daß die Seifen keine Kolloide sind, das eigentliche Kolloid scheint nur das unl., saure Natriumpalmitat zu sein. Bezeichnet V die kg W. pro Grammäquivalent, so ist das molekulare Leitvermögen bei 89,75° für V =

	Natriumhydroxyd	Acetat	Palmitat
1	397	129,7	64,8
10	479,8	194,9	78,8
100	516,0	228,2	135,3.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 321—22. 12/2. 1910. [Dezember 1909.] Bristol-Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

P. Rohland, *Über die Adsorption durch Tone II.* (Vgl. Biochem. Ztschr. **17**. 220; C. **1909**. I. 1912.) Die Adsorptionsfähigkeit der vom Vf. untersuchten Tone erstreckt sich auf Kolloide, kompliziert zusammengesetzte anorganische u. organische Farbstoffe, auf CO_3-, HCO_3-, B_4O_7- u. (teilweise) PO_4-Ionen, auf starke Gerüche. — Lufttrockene, feingepulverte Tone mit W. und gesättigten Kohlenwasserstoffen der aromatischen Reihe digeriert, werden für letztere undurchgängig; außerdem sind sie für organische Fll. wie Chlf., CS_2, PAe., auch Petroleum impermeabel. Vom Vf. untersuchter Ton D vermochte ungesättigte KW-stoffe C_nH_{2n} u. C_nH_{2n-2} aufzunehmen und festzuhalten. Man kann auf diesem Wege *ungesättigte KW-stoffe von gesättigten* trennen. (Biochem. Ztschr. **23**. 278—80. 24/12. [29/11.] 1909. August. Inst. f. Elektrochem. u. techn. Chem. d. Techn. Hochschule.) RONA.

H. Strache, *Über Ballongase.* Vortrag über Darst. u. Transport des Wasserstoffes. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 45. 15/2. [28/1.*].) BLOCH.

Oskar Krahner, *Fat-liquor.* In der Chromledergerberei benutzt man zum Einfetten des Leders sogenannte *Fat-liquors*, d. h. Emulsionen von Fett und Öl mit W., die unter verschiedenen Phantasienamen in den Handel kommen. Die Hauptbestandteile sind aber immer Seife, Olivenöl, Klauenfett, Weißgerberdegras, Glycerin, Ricinusöl und dergleichen. Als Seife hat sich eine Ricinusölseife am besten bewährt. Vf. gibt einige Rezepte für die Zusammenstellung derartiger Fettmischungen für die Chromlederfabrikation, bezüglich deren aber auf das Original verwiesen sei. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **17**. 33—35. Febr.) ROTH-Cöthen.

Paul Haas, *Notiz über die anorganischen Bestandteile zweier ägyptischer Mumien.* Der Vf. teilt die Resultate der Analysen zweier *Mumien* (2500 v. Chr.) mit. Bemerkenswert ist die Ggw. von *Aluminium.* Möglicherweise machten die alten Ägypter beim Einbalsamieren Gebrauch von der adstringierenden Wrkg. der Al-Salze. (Chem. News **100**. 296. 17/12. 1909. ST. THOMAS Hospital, S.E. Chem. Lab.)
BUGGE.

Patente.

Kl. 4g. Nr. 219202 vom 3/1. 1909. [18/2. 1910].

Rob. Muencke, G. m. b. H., Berlin, *Bunsenbrenner mit einem im unteren Teil als Hahn ausgebildeten Mischrohr.* Das Mischrohr ist in einem als Hahngehäuse

dienenden Anschlußkörper drehbar gelagert u. mit einer zur Mischrohrachse unter einem spitzen Winkel geneigt in der Wandung des hohlen Hahnkörpers angebrachten Gasaustrittsbohrung versehen. Außer dieser Bohrung ist in der Wandung des hohlen Hahnkörpers eine zweite Bohrung angebracht, welche mit der schrägen Bohrung durch eine Einkerbung im Mantel des Hahnkörpers verbunden und annähernd senkrecht durch die Wandung des Hahnkörpers geführt ist.

Kl. 8i Nr. 219042 vom 3/11. 1908. [14/2. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216898 vom 29/2. 1908; C. **1910**. I. 698.)

Fr. Gruner, Eßlingen a. N., Württ., *Verfahren zur Herstellung eines Wasch- und Bleichmittels aus Natriumsuperoxyd mit einem schützenden Deckmittel.* An Stelle von Chlorsubstitutionsprodd. der KW-stoffe der Paraffinreihe werden Chlorsubstitutionsprodd. der KW-stoffe der Olefinreihe verwendet; wie z. B. *Dichloräthylen*, *Tetrachloräthylen* und *Perchloräthylen*. Diese Prodd. sind so gut wie indifferent gegen Eisen, Kupfer, Blei und Zink.

Kl. 8k. Nr. 219116 vom 30/3. 1908. [18/2. 1910].

Karl Goldstein, Lauf b. Nürnberg, *Verfahren zur Herstellung wasserdicht und unentflammbar imprägnierter Asbestfäden, -geflechte und -gewebe.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das *Asbest*material mit einer Lsg. von *Acetylcellulose* überzieht, der Zusätze von Talkum, Kaolin oder andere gefärbte und ungefärbte indifferente Stoffe beigegeben werden können.

Kl. 12e. Nr. 219542 vom 28/6. 1906. [1/3. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216211 vom 11/2. 1906; C. **1909**. II. 2053.)

Gutehoffnungshütte, Aktienverein für Bergbau und Hüttenbetrieb, Oberhausen, Rhld., *Verfahren zum Kühlen und Reinigen technischer Gase.* Die Abänderung des durch das Hauptpat. geschützten App. ist gekennzeichnet durch die Verwendung von besonderen, mitrotierenden Gaszuführungen in jeder Abteilung, die so weit in den eigentlichen Schleuderraum hineinragen, daß das ungereinigte Gas nahe dem Umfange in den App. eingeführt und seine Vermischung mit dem bereits gereinigten, in der Nähe der Achse befindlichen Gas vermieden wird.

Kl. 12i. Nr. 219154 vom 14/12. 1906. [17/2. 1910].

Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger, Flörsheim a/M., *Verfahren zur Herstellung von reinem Wasserstoffsuperoxyd oder dessen Lösungen durch Destillation.* Das Verf. besteht darin, daß *Wasserstoffsuperoxyd* beliebiger Konzentration und Reinheit bei Tempp. unterhalb von etwa 85° unter Einleiten eines kräftigen Gasstromes, zweckmäßig eines Luftstromes, destilliert wird. Soll reines, konz. oder wasserfreies Wasserstoffsuperoxyd erhalten werden, so fängt man die zuerst übergehenden, wasserhaltigen Destillate getrennt von den später übergehenden hochprozentigen Lsgg., bezw. reinem Wasserstoffsuperoxyd auf. An Stelle der Luftstromes können andere auf das Wasserstoffsuperoxyd chemisch nicht einwirkende Gase benutzt werden.

Kl. 12i. Nr. 219400 vom 8/11. 1908. [28/2. 1910].

Hans Klencke, Harburg a. E., *Verfahren zur Verhütung der von fluorhaltigen Röstgasen hervorgerufenen Störungen im Turm- und Kammerbetriebe bei der Schwefelsäurefabrikation.* Bei dem Verf. werden zwei Glovertürme hintereinander geschaltet, wobei der erste Turm überhaupt keine Füllkörper enthält, und die Gase in den zweiten Gloverturm erst dann eintreten, wenn sie auf eine geeignete, jedenfalls unterhalb des Schmelzpunktes von Blei liegende Temp. abgekühlt sind. Dadurch,

daß im ersten Turm Füllkörper überhaupt vermieden werden, und schon im ersten Turm eine nicht unbeträchtliche Abscheidung des Fluorsiliciums, bezw. seiner Zersetzungsprodd. erfolgt, werden Verstopfungen und Zerfressungen vermieden.

Kl. 12i. Nr. 219494 vom 11/4. 1908. [2/3. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von Stickstoffoxyden oder konzentrierter Salpetersäure aus Stickstoff und Sauerstoff enthaltenden Gasgemischen.* Wenn man *Kohlenoxyd* unter Druck verbrennt, lassen sich in den von einer solchen Flamme aufsteigenden Gasen Partialdrucke an *Stickoxyd* von 0,2—0,5 Atmosphären erreichen. Um die nitrosen Prodd. rasch zu entfernen, empfiehlt es sich, der Flamme eine nadelförmige Gestalt zu geben u. sie in einem langen Kanal brennen zu lassen, dessen Wände die aufsteigenden Gase bespülen. Auch kann man die Spitze der Flamme gegen eine kalte Wand schlagen lassen. Durch Abkühlung der noch nicht expandierten Gasgemische kann man die Stickstoffoxyde in fester oder fl. Form abscheiden. Man kann auch direkt *konz. Salpetersäure* darstellen, indem man Wasserdampf oder Wasserstoff oder wasserstoffhaltige Brennstoffe den zur Verbrennung bestimmten Gasen (dem Kohlenoxyd, bezw. der Luft oder dem Luft-Sauerstoffgemenge) zufügt. Aber es ist dabei stets erforderlich, die Zusätze so zu wählen, daß das aus der Verbrennung hervorgehende Wasserdampfvolumen tunlichst klein bleibt. Wenn man das Gas, nachdem es den Kühler passiert hat, unter Arbeitsleistung entspannen läßt, so kann man die Energie, welche zur Kälteerzeugung für die nachströmenden Anteile erforderlich ist, gewinnen. Indem man andererseits die Druckflammen in Rohren brennen läßt, welche durch Dampfkessel geführt sind, kann man ihre Verbrennungswärme zur Dampferzeugung u. weiter zur Gewinnung der Arbeit nutzbar machen, welche für die Kompression aufzuwenden ist.

Kl. 12o. Nr. 218863 vom 11/1. 1908. [19/2. 1910].

Charles Henri Jacob, Lyon, *Verfahren zur Herstellung von essigsauren Salzen aus Alkohol.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß *Alkohol* mit Luft in Ggw. eines durch Einw. von Aluminium auf Bleioxydalkali dargestellten Bleischwammes als Sauerstoffträger voroxydiert u. hierauf in dem Anodenraum einer elektrolytischen Zelle in Ggw. eines geeigneten Elektrolyten einer weiteren Oxydation unterworfen wird, worauf die daselbst gebildete *Essigsäurelösung* in dem Kathodenraum derselben Zelle durch Verb. mit der dort frei werdenden Base in essigsaures Salz übergeführt wird.

Kl. 12o. Nr. 218989 vom 3/5. 1907. [23/2. 1910].

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung von Mischungen von Camphen und Camphenhydrat aus Pinenchlorhydrat durch Einwirkung von Alkali- oder Erdalkalihydroxyden.* Es wurde gefunden, daß *Pinenchlorhydrat* durch Natronlauge oder Kalkmilch in Ggw. von *Glycerin*, *Mannit*, *Dextrin*, *Rübenzucker*, *Glucose* und *Stärke* in ein Gemisch von chlorfreiem *Camphen* und *Camphenhydrat* übergeführt werden kann. Letzterer Körper läßt sich durch Einw. von verd. SS. in Camphen verwandeln. Die l. Kohlenhydrate werden dadurch vollständig, die unl. nur unvollständig zerstört und in Salze umgewandelt, von denen die wichtigsten diejenigen der *Milchsäure* sind. Die Milchsäure, die leicht als freie S. oder als Salz isoliert werden kann, bildet ein wertvolles Nebenprod. Diese Säurebildung bedingt die Anwendung eines großen Alkaliüberschusses.

Kl. 12o Nr. 219002 vom 21/1. 1909. [23/2. 1910].

A. Buss, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von reinem Calciumcitrat aus Roh-*

citrat. Das Verf. zur Darst. von reinem *Calciumcitrat* aus Rohcitrat ist dadurch gekennzeichnet, daß man dieses in verd. Salzsäure auflöst und die erhaltene Lsg. mit Alkalien oder Erdalkalien oder deren Salzen fällt.

Kl. 12o. Nr. 219043 vom 19/4. 1908. [25/2. 1910].

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Katalysatoren für die Anlagerung oder Abspaltung von Wasserstoff in organischen Verbindungen.* Die *Katalysatoren* für die Anlagerung oder Abspaltung von *Wasserstoff* in organischen Verbb. bestehen aus einem Gemisch eines hierfür geeigneten, fein verteilten Metalles oder fein verteilter Metalle mit geeigneten Basen, besonders mit Alkalioxyden oder -hydroxyden. Es wurde gefunden, daß dieser Zusatz von Basen eine hohe Aktivierung z. B. von *Nickel*pulver bewirkt. Reines Nickelnitrat, das ohne weitere Zusätze ein für die Überführung von Borneol in Campher ganz inaktives Nickelpulver gibt, wird in wenig W. gelöst. Hierauf gibt man 0,14% verd. reine Natronlauge (als Na_2O berechnet) zu. Nach dem Eindampfen der Lsg. zur Trockene, Verglühen des Nitrates zu Nickeloxyd und Reduktion des letzteren zu metallischem Nickel zeigt sich dieses gegen *Borneol*, bezw. *Isoborneol* stark aktiv, so daß die Überführung in *Campher* in kurzer Zeit gelingt.

Kl. 12o. Nr. 219044 vom 18/7. 1908. [25/2. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 219043 vom 19/4. 1908; vorstehend.)

Chemische Fabrik auf Aktien (vorm. E. Schering), Berlin, *Katalysatoren für die Anlagerung oder Abspaltung von Wasserstoff in organischen Verbindungen.* Die Erhöhung der Aktivität der katalytisch wirkenden Metalle kann auch erreicht werden, wenn man dem katalytisch wirkenden Metall solche Metallsalze zufügt, die weder beim Erhitzen, noch bei der Reduktion in die entsprechenden Metalle übergehen. Die Mischung erfolgt am zweckmäßigsten in der Weise, daß man den gelösten oder trockenen Salzen des eigentlichen Katalysators (z. B. den Nitraten) geeignete Mengen (höchstens 0,5—1%) von Metallsalzen der gekennzeichneten Art zusetzt, die Prodd., wie sie entweder nach gründlichem trockenen Verreiben oder nach dem Eindampfen zurückbleiben, glüht und im Wasserstoffstrom reduziert. Man kann auch so verfahren, daß man die fertigen metallischen Katalysatoren mit dem betreffenden Salz mischt, glüht und reduziert. Natriumnitrat enthaltendes *Nickel* ist wirksam auf geschmolzenes Borneol.

Kl. 12o. Nr. 219121 vom 5/12. 1908. [26/2. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 214950 vom 19/3. 1908; C. **1909**. II. 1781.)

Paul Koch, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von schwefelreichen Verbindungen (Thiozoniden).* Es wurde gefunden, daß ein Zusatz von *Thiozonat*, wie Natriumthiozonat, Na_2S_4, oder Kaliumthiozonat, K_2S_4, während oder nach der Einw. des Schwefels auf die Terpenkörper die B. haltbarer Thiozonide wesentlich begünstigt. Das Thiozonat wirkt als Schwefelüberträger u. ermöglicht so die B. der Thiozonide bei wesentlich niedrigeren Tempp., was für die Reinheit u. Haltbarkeit der Thiozonide wichtig ist. Auch liegt in der sauerstoffbindenden Kraft des Thiozonats ein Schutzmittel für die fertigen Thiozonide. Seine Ggw. verhindert ihre Oxydation u. Polymerisation zu unl. und damit technisch wertlosen Stoffen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Linalooldithiozonid* aus *Linalool* u. von *Linalylacetatthiozonid.*

Kl. 12o. Nr. 219162 vom 20/12. 1907. [26/2. 1910].

Nitritfabrik Akt.-Ges., Cöpenick b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Celluloseformiatgemischen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Cellulose*

in Schwefelsäure von etwa 55° Bé. löst, durch W. wieder ausfällt, auswäscht und dann nach event. Trockenen in *Ameisensäure* auflöst. Die in Schwefelsäure gelöste und durch W. wieder ausgefällte Cellulose wird durch Waschen mit W. völlig von Schwefelsäure befreit. Sie löst sich trotzdem in Ameisensäure auf, ohne daß sonstige Zusätze, wie Schwefelsäure oder Salzsäure, nötig wären, u. zwar entsteht ein Gemisch von *Cellulosemono-*, *-di-* und *-triformiat.* Aus dieser Lsg. kann die Cellulose wie üblich als Kunstseide etc. ausgeschieden u. das Lösungsmittel ohne Veränderung und fast ohne Verlust wiedergewonnen werden.

Kl. 12o. Nr. 219163 vom 20/12. 1907. [28/2. 1910].

Nitritfabrik Akt.-Ges., Cöpenik b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Gemischen der Celluloseformiate.* Zur Darst. von Gemischen der *Celluloseformiate* wird *Cellulose* in Mischungen von *Ameisensäure* und Zinkchlorid aufgelöst.

Kl. 12p. Nr. 218910 vom 21/2. 1908. [12/2. 1910].

Degen & Kuth, Düren, Rhld., *Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen Eisen-Mannit-Vitellinverbindungen.* Das Verf. besteht darin, daß man zunächst das im Eigelb enthaltene Nucleoalbumin, das *Vitellin*, durch Einw. von anorganischen Eisensalzen in Ggw. von Alkalilauge in eine unl. Eisenverb. überführt, diese alsdann unter reicherem Zusatz von Alkali mit *Mannit* behandelt und die erhaltene Lsg. entweder zum Trocknen eindampft oder die *Eisen-Mannit-Vitellinverbb.* durch A. oder verd. S. ausfällt. Die Verbb. sollen trocken oder in Lsgg. als Arzneimittel verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 219209 vom 14/6. 1907. [17/2. 1910].

Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von harzähnlichen, in Alkohol leicht löslichen Kondensationsprodukten aus Phenolen und Formaldehyd.* Bei der Kondensation von *Phenolen* mit *Formaldehyd* in Ggw. von neutralen, sauren oder alkal. reagierenden Salzen werden Wasserdampf oder Dämpfe solcher Mittel, welche lösend auf das zunächst entstehende primäre Kondensationsprod. wirken, wie A. oder Toluol, durchgeleitet. Man erreicht dabei neben der vollkommenen Farblosigkeit der harzähnlichen Kondensationsprodd. gleichzeitig eine Trennung von den nicht in Rk. getretenen Ausgangsstoffen. Die dargestellten Harze sind ll. in A., Aceton, Terpineol, sowie in Natronlauge, schwerer in Ä., Acetylentetrachlorid, Ricinusöl und Leinöl, unl. in Sodalsg., Schwefelkohlenstoff, Chlf., Tetrachlorkohlenstoff und Terpentinöl.

Kl. 12q. Nr. 219210 vom 20/7. 1907. [17/2. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von Homologen der 1-Aminobenzol-4-arsinsäure.* Das Verf. besteht darin, daß man die Arseniate von *o-* oder *m-Toluidin*, sowie von p-Xylidin ($NH_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 5$) als solche oder in Ggw. eines Überschusses der Basen erhitzt und die hierbei entstandenen Homologen der *1-Aminobenzol-4-arsinsäure* aus dem Reaktionsgemisch durch Behandeln der Schmelze mit Alkali- oder Erdalkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten und Mineralsäuren abscheidet. Durch Auswahl geeigneter Bedingungen, indem man z. B. 2 Teile Arsensäure mit 3 Teilen des Amins erhitzt, läßt sich sogar ein erheblicher Teil der Basen statt in Triphenylmethanfarbstoffe in die Arsinsäuren überführen. — *1-Amino-2-methylbenzol-4-arsinsäure*, aus o-Toluidin, Nadeln (aus h. W.), F. 194—195°, in A. wl., in Bzl. und Ä. unl., ll. in verd. SS., Alkalien und Alkalicarbonaten. Die 1-Amino-2-methylbenzol-4-arsinsäure läßt sich diazotieren und liefert mit den gebräuchlichen Komponenten Azofarbstoffe, die den entsprechenden Sulfanilsäurefarbstoffen ähnlich sind. —

1-Amino-3-methylbenzol-4-arsinsäure krystallisiert aus W. in vierseitigen Säulen, F. 180°. — Die aus p-Xylidin erhältliche *1-Amino-2,5-dimethylbenzol-4-arsinsäure* krystallisiert mit 1 Mol. W. in sechsseitigen Plättchen und schm. wasserfrei bei 215°.

Kl. 12q. Nr. 219325 vom 14/10. 1908. [23/2. 1910].

Les Etablissements Poulenc Frères und **Ernest Fourneau**, Paris, *Verfahren zur Darstellung des Glycerinmono-o- und -p-chlorphenyläthers.* Das Verf. zur Darst. von Chlorphenolglycerinäthern der allgemeinen Formel $Cl \cdot C_6H_4O \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CH_2(OH)$ besteht darin, daß man *Glycerinmonochlorhydrin* auf die Alkalisalze des *o-*, bezw. *p-Chlorphenols* oder auf ein Gemisch aus dem entsprechenden Chlorphenol und Alkalilauge einwirken läßt. — *p-Chlorphenolglycerinäther* krystallisiert aus einem Gemisch von Ä. und PAe. in geruchlosen, weißen Nadeln, F. 80°, $Kp._{10}$ 214—215°; wl. in k. Ä., unl. in PAe.; wl. in k. W. und in Olivenöl. — *o-Chlorphenolglycerinäther*, $Kp._{10}$ 250°, krystallisiert aus Bzl. in Nadeln, F. 65°.

Kl. 12q. Nr. 219570 vom 5/3. 1908. [2/3. 1910].

L. Sarason, Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Kondensationsprodukten aus Formaldehyd und Phenolen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man schweflige S. auf das Gemisch von *Formaldehyd* mit isolierten *Phenolen* einwirken läßt. Die Rk. verläuft bedeutend ruhiger als bei Salz- und Schwefelsäure, die Reaktionsprodd. sind erheblich heller und dabei ll. in Ätzalkalien und den meisten flüchtigen Lösungsmitteln. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Herst. eines harzartigen Prod. aus *Phenol.*

Kl. 12r. Nr. 218780 vom 1/9. 1908. [16/2. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 217659 vom 10/5. 1908; C. **1910.** I. 588.)

Chemische Fabrik Lindenhof C. Weyl & Co., A.-G., Mannheim, *Verfahren zur Entwässerung und teilweisen Destillation von Teer.* Es hat sich gezeigt, daß die Entwässerung des Teers unter Verwendung von Abwärme im luftverdünnten Raum auch derartig ausgeführt werden kann, daß der Teer nicht in Röhren, sondern um Röhren geführt wird, während die Abgase durch die Röhren streichen. Die Entwässerung erfolgt in einem über dem Heizsystem liegenden Entwässerungsapparat, durch den sowohl der zu entwässernde Rohteer von oben nach unten, als auch die in der Heizvorrichtung entwickelten Dämpfe von unten nach oben, also im Gegenstrom gehen. Die Entwässerung wird demnach vorgenommen, ehe der Teer in den über dem Röhrenbündel befindlichen Zylinder gelangt.

Kl. 21a. Nr. 219416 vom 20/12. 1906. [26/2. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 201279 vom 24/6. 1905; frühere Zus.-Patt. Nr. 204997, 212051 und 212501; C. **1909.** II. 665.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung von Wechselströmen oder variierenden Strömen hoher Periodenzahl mittels beständiger langer Lichtbögen.* Die nach Pat. Nr. 201279 (C. **1908.** II. 1139) hergestellten Lichtbögen werden zur Erzeugung von Wechselströmen oder variierenden Strömen hoher Periodenzahl verwendet.

Kl. 21f. Nr. 219300 vom 14/8. 1909. [19/2. 1910].

Wolfram-Lampen-Aktiengesellschaft, Augsburg, *Verfahren zur Anbringung von Metallglühfäden in ihren Haltern.* Die Bügelscheitel ruhen während der Befestigung der freien Enden an den Stromzuführungsdrähten auf einem Auflagegliede des Halters auf, während nach der Befestigung der freien Schenkelenden die Stützung des Scheitels durch das Auflageglied aufgehoben wird, so daß sie den Halter freischwebend umgreifen.

Kl. 21f. Nr. 219403 vom 1/9. 1906. [25/2. 1910].

Wolfram-Lampen-Aktiengesellschaft, Augsburg, *Stütze für Wolframglühfäden elektrischer Glühlampen.* Diese Stützen zum Haltern von Wolframfäden bestehen entweder durchaus aus amorphen, schwer schmelzbaren Metallen oder aus schwer schmelzbaren Stoffen (Oxyden, Oxydgemischen, Silicaten o. dgl.), welche an der Oberfläche mit amorphen, schwer schmelzbaren Metallen überzogen sind. Durch die Anwendung amorpher Metalle wird das Anfritten und Anschweißen der Wolframfäden an die Stütze verhütet

Kl. 22a. Nr. 219498 vom 3/1. 1909. [28/2. 1910].

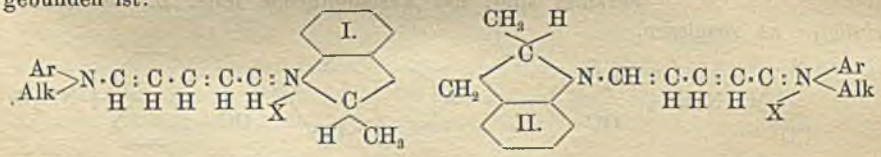
Chemische Fabrik vormals **Sandoz**, Basel, Schweiz, *Verfahren zur Darstellung von substantiven, orange bis orangerot färbenden Disazofarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß gewisse Pyrazolonsulfosäuren sich auch vorteilhaft zum Aufbau von substantiven Disazofarbstoffen eignen. Als besonders wertvoll haben sich durch die vorzügliche Lichtechtheit die gemischten Disazofarbstoffe erwiesen, welche durch Kombination des Zwischenprod. aus der Tetrazoverb. eines p-Diamins und Salicylsäure, bezw. o-Kresotinsäure mit *1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon*, bezw. *1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure* oder Kombination der Tetrazoverb. eines p-Diamins mit einem Äquivalent 1-p-Sulfophenyl-3-methyl-5-pyrazolon, bezw. 1-p-Sulfophenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure und einem Äquivalent Phenol bei nachfolgender Alkylierung erhalten werden. Sie erzeugen auf ungebeizter Baumwolle orange bis orangerot gefärbte Nuancen.

Kl. 22b. Nr. 219417 vom 28/5. 1908. [25/2. 1910].

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Basel, *Verfahren zur Darstellung violetter bis blaugrüner, nachchromierbarer Säurefarbstoffe vom Typus der Triphenylmethanreihe.* Es wurde gefunden, daß man zu wertvollen nachchromierbaren *Säurefarbstoffen* der *Triphenylmethanreihe* gelangt, wenn man ein Molekül *Dimethyl-*, bezw. *Diäthyl-p-aminobenzaldehyd* entweder mit zwei Molekülen *α-Oxynaphthoesäure* oder mit einem Molekül dieser Verb. und einem Molekül *Salicyl-* oder *o-Kresotinsäure* kondensiert. Die Kondensationen vollziehen sich am einfachsten in schwefelsaurer Lsg. Man kann dabei entweder die Leukokörper abscheiden und nachher oxydieren oder Kondensation und Oxydation direkt in derselben schwefelsauren Lsg. vornehmen. Als Oxydationsmittel hat sich Nitrosylschwefelsäure, bezw. Nitrit am günstigsten erwiesen.

Kl. 22e. Nr. 218616 vom 8/3. 1908. [12/2. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung roter, basischer Farbstoffe.* In Patent 218904 (S. 877) wird gezeigt, daß *Dihydroindol* oder *Phenmorpholin*, bezw. ihre am Kohlenstoff substituierten Derivate zur Darst. roter bis violetter *Pyridinfarbstoffe* dienen können, die sich durch gute Wasch- und Lichtechtheit sowie durch ungewöhnliche Klarheit auszeichnen. Es wurde gefunden, daß man mit den genannten sekundären Basen auch dann noch einen ähnlichen hervorragenden Effekt erzielen kann, wenn man ihre Reste nur einmal in das Molekül eines Pyridinfarbstoffs eintreten läßt. Derartige „gemischte" Produkte existieren in je zwei isomeren, in der Nuance verschiedenen Formen, je nachdem der Rest des Dihydroindols, bezw. Phenmorpholins doppelt oder einfach gebunden ist:



III. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\ |\\ N—CH_2\\ |\\ CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO\end{matrix}$ V. $C_6H_4<\begin{matrix}O\cdot CH_2\\ |\\ N\cdot CH\cdot CH_3\\ |\\ CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO\end{matrix}$

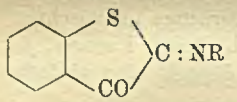
IV. $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\cdot CH\cdot CH_3\\ \diagup\\ N\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO\end{matrix}$

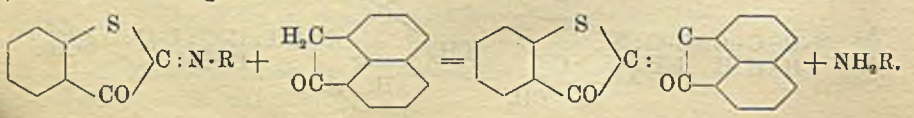
Nach ZINCKE (LIEBIGS Ann. **338.** 133) spalten die aus sekundären, aromatischen Aminen mit offenbarer Seitenkette (z. B. Monomethylanilin) darstellbaren Pyridinfarbstoffe bei der Behandlung mit Alkalien 1 Mol. Amin ab unter gleichzeitiger B. von Aldehyden der allgemeinen Formel: $\begin{matrix}Ar\\ Alk\end{matrix}>N\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$, die man als Monoalkylanilide der tautomeren Form des *Glutaconaldehyds* betrachten kann. Diese Aldehyde kondensieren sich bei Ggw. von SS. mit allen möglichen primären und sekundären, aromatischen Aminen sehr leicht wieder rückwärts zu Pyridinfarbstoffen. Verwendet man nun hierbei sekundäre Amine mit offener Seitenkette — wofür ZINCKE (LIEBIGS Ann. **338.** 137) bereits zwei Beispiele angeführt hat —, so erhält man bestenfalls orangegelbe Farbstoffe, während im Gegensatz hierzu wertvolle, scharlach- bis reinrote, sehr klare Prodd. der Formel I. gebildet werden, wenn man 1 Mol. eines solchen Aldehyds mit 1 Mol. eines Dihydroindols, bezw. Phenmorpholins bei Ggw. von SS. reagieren läßt. Identische Farbstoffe werden erzeugt, wenn man an Stelle der Aldehyde ihre Oxime oder Hydrazone (mit Einschluß der Semicarbazone, Semioxamazone, Benzhydrazid- und Aminoguanidinverbb. etc.) verwendet.

Verwendet man die aus den Farbstoffen des Pat. 218 904 durch alkal. Spaltung darstellbaren Aldehyde der Formel: $R\overset{R'}{\triangle}N\cdot CH:CX\cdot CY:CZ\cdot CHO$ (X, Y, Z = H oder beliebige Substituenten, $R\overset{R'}{\triangle}N\cdot$ = einen Rest eines Dihydroindols oder eines Phenmorpholins) zur Kondensation mit einem sekundären, aromatischen Amin, so entstehen Farbstoffe der Formel II., die gelbere Nuance als die Isomeren der Formel I. besitzen. Es lassen sich auch hier die Aldehyde durch die zugehörigen Oxime oder Hydrazone ersetzen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung des Aldehyds: $\begin{matrix}CH_3\\ C_6H_5\end{matrix}>N\cdot CH:CH\cdot CH:CH\cdot CHO$ (F. 79°), seines Oxims, F. 127°, seines Phenylhydrazons, F. 141°, ferner des Aldehyds III. (aus dem Tetrahydrochinolinpyridinfarbstoff), blauschimmernde, schmutziggelbe Prismen, F. 113°, ferner des Aldehyds IV. (aus Dihydro-α-methylindolpyridinfarbstoff), glänzende, bräunlichgelbe Blättchen, F. 126,5°, Oxim (schwefelgelbe Nädelchen, F. 181°), sowie des Aldehyds V., bräunlichgelbe Nadeln, F. 150°.

Kl. 22e. Nr. 218992 vom 16/4. 1908. [15/2. 1910].

Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen.* Es wurde gefunden, daß die stickstoffhaltigen Derivate des *2,3-Diketodihydrothionaphthens* von nebenstehender Formel (worin R ein einfaches oder substituiertes Aryl, Alkyl oder Alkaryl bedeutet) befähigt sind, mit Acenaphthenon unter B. von *Küpenfarbstoffen* zu reagieren.





Die Patentschrift enthält Beispiele für die Kondensation von *Acenaphthenon* mit dem Einwirkungsprod. aus Nitrosodimethylanilin und *3-Oxy-(1-)thionaphthen* (vgl. Pat. 214 781; C. **1909**. II. 1603), ferner mit dem Anilidoderivat aus *7-Chlor-3-oxythionaphthen*, mit *2-Anilido-3-ketodihydro-(1-)thionaphthen* (vgl. Pat. 212 782; C. **1909**. II. 767), sowie mit dem Einwirkungsprod. aus p-Nitrosodiphenylamin u. *5-Methyl-3-oxy-(1-)thionaphthen.*

Kl. 22e. Nr. 219268 vom 19/9. 1908. [26/2. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 213465 vom 24/10. 1907; C. **1909**. II. 1101.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung halogenierter, roter Thioindigofarbstoffe.* Während man gemäß dem Hauptpatent 6,6'-Dioxyäther des Thioindigos oder deren Leukoverbb. unter möglichst milden Bedingungen behandelt, wurde gefunden, daß man die Halogenierung auch in Schwefelsäure höherer Konzentration (konz. Schwefelsäure, Monohydrat etc.) bewirken kann. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Dibrom-6,6'-diäthoxythioindigo* und von *Monochlor-6,6'-diäthoxythioindigo* aus *6,6'Diäthoxythioindigo.*

Kl. 22f. Nr. 219499 vom 16/10. 1906. [2/3. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216698 vom 25/9. 1906; vgl. C. **1910**. I. 217.)

Karl Merz, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von ölunlöslichen Azokörperfarben.* Die Abänderung des Verf. gemäß Patent 216698 zur Darst. von ölunl. Azokörperfarben ist dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei an Stelle der diazotierten Anthranilsäure oder deren Kernsubstitutionsprodd. eine diazotierte *Benzolcarbonsäure* anwendet, die die Carboxylgruppe in m- oder p-Stellung zur Azogruppe enthält. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Anwendung von diazotierter *6-Chlor-3-aminobenzoesäure.*

Kl. 22f. Nr. 219500 vom 23/11. 1906. [2/3. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216698 vom 25/9. 1906; vgl. C. **1910**. I. 217.)

Karl Merz, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von ölunlöslichen Azokörperfarben.* Die weitere Ausbildung des durch die Patente 216698 und 219499 (vorstehend) geschützten Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die dort benutzten Aminocarbonsäuren durch beliebige andere aromatische, keine Sulfogruppen enthaltende Aminocarbonsäuren oder die *β-Naphtholcarbonsäure* vom F. 216° durch andere aromatische, keine Sulfogruppen enthaltende Oxycarbonsäuren ersetzt. An Stelle der Carbonsäuren können solche Verbb. verwendet werden, welche an Stelle der Carboxylgruppe eine leicht in diese umwandelbare Substituente enthalten; diese Umwandlung nimmt man dann nach der Kuppelung vor. Die Patentschrift enthält Beispiele für Kombinationen der Aminocarbonsäuren des Haupt- und ersten Zusatzpatents mit anderen Oxycarbonsäuren als β-Naphtholcarbonsäure vom F. 216° z. B. mit *1-Naphthol-2-carbonsäure.* Ferner Kombinationen anderer Aminocarbonsäuren als die in dem Haupt- und ersten Zusatzpatent angeführten mit der β-Naphtholcarbonsäure vom F. 216°. Schließlich sind Beispiele angeführt für den Ersatz beider Komponenten.

Kl. 24e Nr. 219269 vom 29/11. 1906 [28/2. 1910].

G. Ottermann & Co. und **Victor Loos**, Wien, *Verfahren zur Erzeugung eines Kraftgases aus Abfällen.* Die Abfälle werden in einem Schachtofen verbrannt, wobei die entweichenden Gase zur Anreicherung mit Kohlenstoff durch in einem anderen Ofen bereitgestellte glühende Koksmassen geleitet werden. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß zur Erreichung eines ununterbrochenen Betriebs zwei Koksöfen vorgesehen sind, die abwechselnd angeblasen werden.

Kl. 26d. Nr. 218991 vom 16/12. 1904. [14/2. 1910].

Walther Feld, Zehlendorf, *Apparat zum Reinigen von Gasen, besonders zum Auswaschen von Teer aus Gasen der trockenen Destillation.* Um eine senkrechte Achse sind ein oder mehr rotierende, konzentrische Trichter angeordnet, welche den *Teer* von unten aus nach der Peripherie der Trichter heben und an jedem Punkte der Peripherie in Gestalt eines Sprühregens in den Gasraum schleudern, wo eine Mischung mit dem zu waschenden *Gas* stattfindet.

Kl. 26d. Nr. 219310 vom 6/3. 1906. [25/2. 1910].

Walther Feld, Zehlendorf b. Berlin, *Verfahren zur Abscheidung von Teer, Wasser und Ammoniak aus Kohlengasen.* Das Verf. bezweckt, die verschiedenen Bestandteile des *Teeres* sowie das W. u. *Ammoniak* möglichst getrennt voneinander aus dem Gase abzuscheiden, indem das Gas mit seinen eigenen, daraus bereits abgeschiedenen einzelnen Teerbestandteilen und mit dem abgeschiedenen W. unmittelbar nach deren Ausscheidung u. möglichst, ehe sie sich abgekühlt haben, bei einer Temp. gewaschen wird, bei welcher die nächst niedrig sd. Bestandteile des Gases noch gasförmig bleiben, wobei man Sorge trägt, die Gase bis zur völligen Auswaschung der betreffenden Bestandteile auf der bestimmten Temp. zu halten. Die Wasserabscheidung wird nach der Teerabscheidung derart vorgenommen, daß die Gase möglichst mit einer etwas höheren Temp. als der der beginnenden Wasserabscheidung in den Wasserabscheider eintreten und in diesem durch ammoniakhaltiges, in einem Nachkühler ausgeschiedenes W. gewaschen werden, zum Zwecke, einerseits dem Gase den zur Wasserabscheidung nötigen Temperaturabfall zu geben und andererseits dabei das ammoniakhaltige W. durch die Eigenwärme des Gases zu erhitzen und dadurch das Ammoniak daraus abzutreiben und in das Gas zurückzuführen.

Kl. 29b Nr. 219085 vom 16/4. 1909. [14/2. 1910].

Erich Opfermann Aschaffenburg, **Erich Friedemann** Elberfeld, und **Aktien-Gesellschaft für Maschinenpapierfabrikation**, Aschaffenburg, *Verfahren zur Reinigung und Vorbereitung von Handelsholzzellstoff für die Zwecke der Herstellung von Kunstfäden und Nitrocellulosen oder dergleichen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man den Holz*zellstoff* mit Lsgg. von kohlensauren Alkalien eventuell unter vorsichtigem Zusatz von ätzenden oder Schwefelalkalien unter Druck kocht. Dadurch werden Inkrusten, Holzgummi und Harz gelöst und gleichzeitig wird bei der nachfolgenden Bleiche eine Ersparnis an Bleichmitteln um etwa 50% erzielt. Die Konzentration der Alkalilauge beträgt je nach der Beschaffenheit des angewandten Zellstoffes etwa $^1/_2$—2%, die Kochdauer etwa 3—6 Stdn. bei einem Druck von etwa 2—3 Atmosphären. Ein geringer Zusatz von ätzenden oder Schwefelalkalien erhöht die Weichheit des Prod. ohne seine Festigkeit zu verringern.

Kl. 39b. Nr. 218927 vom 11/10. 1908. [14/2. 1910].

Thomas Cockerill, Colombo, Ceylon, *Verfahren zum elektrolytischen Abscheiden von Kautschuk aus dem Milchsaft von Gummibäumen.* Zu dem Zwecke, die an sich bekannte elektrolytische Abscheidung von *Kautschuk* kontinuierlich zu gestalten, wird die Anode als ein in Bewegung befindliches Band ohne Ende angeordnet, welches also immer neue Niederschlagflächen darbietet. Der auf der Anode niedergeschlagene Kautschuk wird dann abgehoben, so daß er in der Form eines langen, dünnen Bandes gewonnen wird, welches gepreßt, gewaschen und schnell u. leicht getrocknet werden kann, so daß der Kautschuk als vollständig fertiges, leicht zu handhabendes Handelsprod. die Maschine verläßt.

Kl. 39b. Nr. 219305 vom 12/4. 1907. [24/2. 1910].

Curt Heinrichsdorff, Berlin und **Rudolf Zimpel**, Gr.-Lichterfelde-Ost b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer hartgummiähnlichen Masse aus Harzen, Wachsarten und Füllkörpern.* Das Verf. besteht darin, daß man den Harzen, Wachsarten und Füllkörpern Holzpech zusetzt, die M. unter Erwärmen, gegebenenfalls durch Pressen formt und sodann die fertig geformten Gegenstände einer nochmaligen, eine Verflüssigung der M. nicht bewirkenden Erhitzung aussetzt.

Kl. 39b. Nr. 219525 vom 27/10. 1908. [26/2. 1910].

Ignaz Bloch, Tirschenreuth, *Verfahren zur Vulkanisation von Kautschuk.* Es hat sich gezeigt, daß *Wasserstoffpersulfide*, für sich oder in Gemischen mit Lösungsmitteln, auf *Kautschuk* vulkanisierend wirken. Als Wasserstoffpersulfide können Anwendung finden die reinen Hydropersulfide, d. h. das *Hydrodisulfid*, H_2S_2, oder das *Hydrotrisulfid*, H_2S_3, oder Gemische dieser beiden (vgl. Pat. 209860; C. **1909**. I. 1837), ganz besonders geeignet erweist sich aber das rohe Wasserstoffpersulfid, wie es direkt aus den Polysulfiden des Natriums, Calciums etc. mit überschüssigen SS. erhalten wird. Als Lösungsmittel können Verwendung finden Schwefelkohlenstoff, Aceton, Bzl., Toluol, Xylol, Chlf., Essigester etc. Von Vorteil erweist es sich, solche Lösungsmittel anzuwenden, welche eine langsame Zers. der Wasserstoffpersulfide begünstigen, z. B. Schwefelkohlenstoff und Aceton. Auch kann man die Vulkanisationslsgg. über Substanzen schichten, welche die Zers. der Wasserstoffpersulfide fördern, wie z. B. festes Ätznatron, Soda, Magnesia etc., oder auch über Lsgg. solcher Stoffe.

Kl. 40a. Nr. 219306 vom 22/1. 1908. [23/2. 1910].

The Just Mining & Extraction Co., Syracuse (N.-Y., V. St. A.), *Verfahren und Vorrichtung zum Auslaugen von Erzen durch Behandlung der Erze in feiner Verteilung mit einer Cyanidlösung unter Einblasung von oxydierenden Gasen, insbesondere Luft.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Fl. aus dem Laugenbehälter dadurch abgezogen wird, daß sie durch poröse Wände hindurchgesaugt wird, die in Berührung mit der vom Erz durchsetzten Lsg. stehen.

Kl. 42i. Nr. 219332 vom 1/1. 1908. [26/2. 1910].

Robert Fürstenau, Charlottenburg, *Aneroidsaccharometer zum Messen des bei der Harnzuckervergärung auftretenden Kohlensäureüberdruckes mittels eines Membranmanometers.* Der App. ist gekennzeichnet durch ein Gefäß, das durch eine elastische Membran in zwei vollkommen voneinander getrennte Räume zerlegt ist, von denen der eine zur Aufnahme der Untersuchungssubstanz dient und der andere die Anzeigevorrichtung für die Durchbiegung der Membran enthält.

Kl. 48a. Nr. 219254 vom 16/7. 1907. [21/2. 1910].

(Für die zugrunde liegende Anm. ist die Priorität der belgischen Anm. vom 15/6. 1907 anerkannt.)

Société anonyme „The Cupargo Glass“, Anderlecht-lez-Bruxelles, *Verfahren zur Bedeckung der Silberbeläge von Spiegeln mit metallischen Schutzschichten auf elektrolytischem Wege.* Das Verf., den Silberbelag von Spiegeln auf elektrolytischem Wege mit einer metallischen Schutzschicht zu versehen (insbesondere mit einer Schutzhaut aus Kupfer), besteht im wesentlichen darin, daß die Spiegel mit ihren Glasseiten auf eine Trägerkathode gelegt werden und dabei mit ihren geeignet an die Stromquelle angeschlossenen Silberbelägen Teilkathoden bilden, deren Flächen durch die leitenden, nicht mit Glas bedeckten, also ebenfalls elektrolytischen Nd. empfangenden Flächen der Trägerkathode zu einer trotz etwaiger Verschiedenheit

in der Größe der nacheinander zu behandelnden Spiegelflächen in der Arbeitsflächenausdehnung sich stets konstant bleibenden Gesamtkathode ergänzt werden. Die Stromzuführung zu dem Silberbelage findet derart statt, daß der Strom gleichförmig von den Rändern des Spiegels aus verläuft. Der Anschluß an den Strom findet dabei zweckmäßig rings an den Rändern der Silberbeläge, und zwar mit der Fläche der Trägerkathode statt. Die Trägerkathode wird von zwei durchbrochenen Rahmen mit einem Netze aus Kupferstreifen gebildet. Die Rahmen sind so eingerichtet, daß sie in lotrechter Richtung im Bade verschoben werden können, wobei zweckmäßig die Verbindung mit der Stromzuleitung aufrecht erhalten bleibt.

Kl. 48a. Nr. 219255 vom 16/7. 1907. [21/2. 1910].
(Für die zugrundeliegende Anmeldung ist die Priorität der belgischen Anmeldung vom 15/6. 1907 anerkannt.)

Société Anonyme „The Cupargo Glass“, Anderlecht-lex-Bruxelles, *Verfahren und Vorrichtung zur Bedeckung der Silberbeläge von Spiegeln mit metallischen Schutzschichten auf elektrolytischem Wege.* Die Spiegel werden in geteilten Gruppen oder Kathodenhälften — zweckmäßig auf Trägerkathoden — behandelt, und zwar derart, daß eine Anode abwechselnd je der einen oder je der anderen Gruppe oder Kathodenhälfte gegenübergestellt wird, so daß während einer Bedeckungsarbeit auf der einen Hälfte die andere Kathodenhälfte der vorbereitenden elektrolytischen Arbeit unterzogen wird und die Operationen zur Bedeckungsarbeit der Spiegel in kontinuierlicher Folge ausgeführt werden.

Kl. 48a. Nr. 219256 vom 16/7. 1907. [19/2. 1910].
(Für die zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität der belgischen Anmeldung vom 15/6. 1907 anerkannt.)

Société Anonyme „The Cupargo Glass“, Anderlecht-lez-Bruxelles, *Verfahren zur Bedeckung des Silberbelages von Spiegeln mit einer metallischen Schutzschicht auf elektrolytischem Wege.* Um die elektrolytische Behandlung in einem neutralen Arbeitsbade durchzuführen, wird mit diesem ein Kompensationsbad verbunden, dessen Anode l. ist, wenn im Arbeitsbade eine unl. Anode verwendet wird, u. umgekehrt, wobei in geeigneter Weise ein Umlauf in beiden Bädern aufrecht erhalten wird. Der Flüssigkeitsumlauf findet im Arbeitsbade zweckmäßig in einer mit der Lage der Elektroden, bezw. der Spiegelebene parallelen Richtung statt.

Kl. 53g. Nr. 219591 vom 4/7. 1907. [2/3. 1910].

Heinrich Goslar, Aachen, *Verfahren zur Herstellung eines Futtermittels aus Blut.* Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß an seiner Oberfläche desinfiziertes Getreide durch Zusatz von Blut zum Keimen gebracht u. die so erhaltene M. ohne Anwendung von Wärme getrocknet wird.

Kl. 74b. Nr. 219148 vom 31/10. 1907. [18/2. 1910].

Otto Rennert, München, *Vorrichtung zur Registrierung von Temperaturen, Feuchtigkeitsgraden oder anderen Größen.* Der Zeiger, Schreibstift o. dgl. wird durch die Anker zweier Elektromagnete unter Vermittlung einer die Stromkreise mit den Thermometerkontakten jeweils herstellenden Kontaktvorrichtung gradweise bei steigender und sinkender Temperatur o. dgl. bewegt, indem im letzteren Falle der Stromkreis eines Ruhestromrelais unterbrochen und dadurch ein Relaisschalter unter Strom gesetzt wird, im ersteren Fall dagegen der Stromkreis über einen weiteren Relaisschalter geschlossen wird.

Schluß der Redaktion: den 28. Februar 1910.