Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 15. 13. April.

Apparate.

A. Gawalowski, *Drei Laboratoriumshilfsgerätschaften.* 1. Eine *kleine Tropfflasche für Schwefelkohlenstoff (Schwefelwasserstoffwasser u. dgl.)* wird beschrieben. Die Flasche aus blauem Glas trägt einen doppeltdurchbohrten Korkstopfen, durch den ein Doppelheberrohr geht, und ein Glasrohr, das unten zugeschmolzen ist, aber eine kleine seitliche Öffnung hat, und dessen oberes Ende wie ein Bischofstab gebogen ist. Dieses Glasrohr ist im Kork leicht zu verschieben; die untere Öffnung befindet sich in der Fl. Die obere Öffnung des Heberrohrs ist durch einen kleinen Helm (Kork und zugeschmolzenes Gläschen) zu verschließen; die untere ist etwas aufwärts gebogen, damit ein zum Reinhalten des CS_2 dienender Hg-Tropfen nicht mit ausgegossen wird. Der Boden der Flasche ist ⌣-, nicht ⌒-förmig gewölbt. — 2. Um kleine Mengen *Öl* aus einem *Scheidezylinder* in ein *Pyknometer* zu bringen, ohne daß Emulsion mitgeht, setzt der Vf. auf den Zylinder einen Kork auf mit Röhren wie für eine Spritzflasche; doch ist das Austrittsrohr kurz und leicht zu regulieren und wird mit der inneren Öffnung in die reine Ölschicht geschoben. — 3. *Ammoniakdampfflasche.* In einer Pulverflasche befindet sich ein trockenes Gemisch von Hirschhornsalz und gelöschtem Kalk, darüber Watte, Glaswolle u. dgl. Oben trägt sie einen Kork mit zwei Glasröhren wie eine Spritzflasche. Die Blasröhre ist unten geschlossen und hat nur eine seitliche kleine Öffnung. Die Spritzröhre ist ⌐-förmig gebogen. Wird die Flasche nicht gebraucht, so wird das Spritzrohr so herumgedreht und so weit hineingedrückt, daß der kurze Schenkel in eine kleine Vertiefung des Korkes kommt, daß die Flasche verschlossen ist. — Solche Flaschen leisten z. B. in der Färberei gute Dienste und sind auch für A., Ä., Bzn. u. dgl. gut zu verwenden. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 295—98. 21/2.)
W. A. Roth-Greifswald.

A. Gawalowski, *Reformprobierröhrchen.* Für Siedeverss. mit beim Kochen stoßenden Fll. und für die Arnoldsche Guajacprobe zur Unterscheidung roher und gekochter Milch u. dgl. benutzt der Vf. Probierröhrchen, deren unterster Teil erheblich verengt ist. Z. B. faßt der untere, enge Teil der für die Arnoldsche Probe dienenden Probierröhren ca. $1^1/_2$ ccm, so daß die verwendete Milchmenge (2 ccm) den verengten Teil des Rohres gerade ausfüllt. Die Rk. verläuft dann bequemer und glatter. Bezugsquellen Al. Kreidl-Prag oder Kaehler u. Martini-Berlin. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 298. 21/2.) W. A. Roth-Greifswald.

Fischer, *Gläser für Eisenproben mit aufschraubbarem Deckel und Gummiringverschluß.* Die Gläser sollen als Ersatz für zur Aufbewahrung von Eisenproben bisher benutzte Pappschachteln, Papierbeutel, Glasröhren etc. dienen. Zu beziehen von Gustav Müller, Ilmenau i. Thür. (Chem.-Ztg. **34**. 239. 8/3.) Rühle.

J. Bredt, *Thermometer zur Schmelzpunktsbestimmung.* Dieses Thermometer erleichtert das Anlegen der Schmelzpunktsröhrchen. Über der Quecksilberkugel

ist die Glashülle des Thermometers etwas erweitert; in diese Erweiterung sind parallel zum Thermometer, rund um dasselbe herum, Glasrinnen angebracht, die zum Einlegen der Schmelzpunktsröhrchen dienen. (Chem.-Ztg. **34**. 221. 3/3.) ALEFELD.

E. Diepolder, *Eine einfache Vorrichtung zum Filtrieren und Absaugen kleiner Mengen.* (Vgl. Fig. 44.) Auf das Glasstempelchen im Trichter legt man ein kleines, rundes Scheibchen Filtrierpapier (von etwa 7 mm Durchmesser), das man mit einem scharfen Korkbohrer herstellt oder besser aus einer mehrfachen Lage Filtrierpapier auf einer Holzunterlage mit einem Locheisen ausschlägt. Das gute Funktionieren der Vorrichtung hängt vom richtigen Größenverhältnis des Scheibchens zum Glasstempel ab. (Chem.-Ztg. **34**. 176. 19/2.) BLOCH.

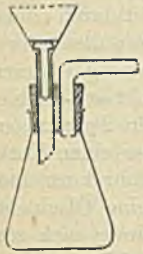


Fig. 44.

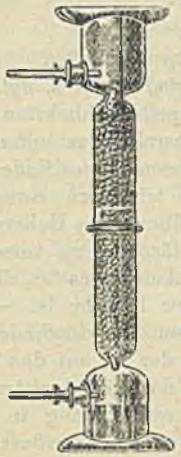


Fig. 45.

Pfeiffer, *Umkehrbare Schwefelsäuretürme zum Austrocknen größerer Gasmengen.* (Vgl. Fig. 45.) Auf dem Halsschliff eines Turmes ist ein zweiter Turm von genau derselben Form u. Größe umgekehrt stehend und luftdicht aufgesetzt. Dreht man den App. um, so rieselt die unterhalb des Tubus des unteren Turmes befindliche Schwefelsäure durch den mit Glaskugeln gefüllten Raum. Man kann bei ununterbrochenem Gasdurchströmen den App. öfters umdrehen und so eine immer neue Berieselung der Glaskugeln bewirken. Der App. tut besonders da gute Dienste, wo es sich darum handelt, große Mengen in raschem Zug befindlicher Gase schnell und gründlich zu trocknen, z. B. als Vorlage zur CAILLETETschen Gasverdichtungspumpe. Die Türme sind auch einzeln oder paarweise hintereinander geschaltet zu benutzen. — Zu beziehen von GUSTAV MÜLLER, Ilmenau. (Chem-Ztg. **34**. 142. 12/2.) BLOCH.

Richard Lorenz und **G. von Hevesy**, *Widerstandsöfen mit elektrisch geheiztem Nickeldraht.* Die Abhandlung von LE BLANC (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 683; C. **1909**. II. 1289) veranlaßt die Vff., ihre langjährigen Erfahrungen über elektrische Widerstandsöfen aus Nickeldraht zu veröffentlichen. Es erwies sich als zweckmäßig, reinen Nickeldraht nicht zu umspinnen, sondern zu umklöppeln, und ihn um den zu erwärmenden Heizkörper fest herumzuwickeln. Die Einzelheiten des Verf. müssen im Original nachgelesen werden. Das Schadhaftwerden und Durchbrennen des Heizkörpers beruht auf einer Oxydation des Nickels, die bei hoher Temp. leichter eintritt als bei tiefer. Die im Nickel stets vorhandenen Gaseinschlüsse führen zu einer Lockerung des Nickelgefüges u. begünstigen daher die Oxydation. Schüttelöfen erwiesen sich als weniger haltbar als die fest aufgestellten Öfen. Zur Konstruktion von Öfen, die höhere Tempp. (700—1200°) lange aushalten sollen, ist es notwendig, den Zutritt von Luftsauerstoff zur Heizspirale auszuschließen. Dies erreicht man durch massive Verpackung der Drahtwindungen und Umhüllung mit undurchlässigen Röhren. Zur Ermittlung der infolge der Erhitzung eintretenden Änderungen im Nickeldraht kontrolliert man von Zeit zu Zeit den Widerstand der Heizspirale. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 185—90. 15/3. [30/1.] Zürich. Lab. für physik. Chem. u. Elektrochem. Eidgen. Polytechnikum.) SACKUR.

Allgemeine und physikalische Chemie.

F. W. Clarke, *Siebzehnter Jahresbericht des Komitees für die Atomgewichte. Die im Jahre 1909 veröffentlichten Bestimmungen.* Ausführlichere Schilderung dieser Veröffentlichungen als Seite 317. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 255—67. März. [2/2.].) BLOCH.

R. Kremann, *Chemische Dynamik und Kinetik.* Bericht über Fortschritte vom April 1909 bis Januar 1910. (Dynamik: Allgemeines, homogenes Gleichgewicht in fl. und gasförmigen Systemen, heterogenes Gleichgewicht, Affinität, Valenz; Kinetik: Allgemeines, spezieller Teil, Diffusion u. Krystallisationsgeschwindigkeit.) (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 93—106. 15/3.) BLOCH.

R. Kremann, *Stöchiometrie.* Bericht über Fortschritte vom April 1909 bis Januar 1910. (Allgemeines, gasförmiger Zustand, Anwendung der VAN DER WAALSschen Gleichung, Dampfdichte, Siedepunkt, Dichte, Molekularvolumen, Oberflächenenergie, innere Reibung, spezifische Wärme, fl. Krystalle, osmotischer Druck, Mol.-Gewicht, Diverses.) (Fortschr. der Chemie, Physik u. physik. Chemie **2**. 107—22. 15/3.) BLOCH.

F. A. H. Schreinemakers, *Der Umsetzungspunkt von Doppelsalzen.* In einem System, welches aus den Salzhydraten A_1 und B_1, die das Doppelsalz D bilden, und W. besteht, kann man drei Fälle unterscheiden, je nachdem D sich aus A_1 und B_1 unter Austritt oder Aufnahme von W. oder ohne Aus- oder Eintritt von W. bildet. Die Lsg., welche mit $A_1 + B_1 + D$ im Gleichgewicht ist, ist entweder mit den Bodenkörpern kongruent, wenn sie sich aus diesen allein darstellen läßt, oder verd., wenn sie mehr, oder konz., wenn sie weniger W. enthält, als dem Gehalt der Lsg. an A_1, B_1 und D entspricht. Das Gleichgewicht $A_1 + B_1 + D +$ Lsg. ist, wenn man den Druck konstant hält, invariant. Bei verd. Lsg. können in diesem Punkt (je nach der Lage der Existenzfelder für die drei Salze) drei verschiedene Rkk. möglich sein:

$$A_1 + B_1 \rightleftharpoons D + \text{Lsg.} \quad (1)$$
$$D \rightleftharpoons A_1 + B_1 + \text{Lsg.} \quad (2)$$
$$A_1 + D \rightleftharpoons B_1 + \text{Lsg.} \quad (3)$$

Bei kongruenten Lsgg. findet die Rk.:

$$A_1 + B_1 + D \rightleftharpoons \text{Lsg.} \quad (4)$$

statt. Eine Lsg. nennt Vf. monogenetisch, wenn bei ihrer B., wie bei Rk. (4), keine weitere neue Phase entsteht, bigenetisch, wenn, wie bei den Rkk. (1) u. (3), noch eine weitere Phase entsteht, trigenetisch, wenn, wie bei Rk. (2), sich außer der Lsg. noch zwei Phasen bilden. Bei (1) ist die Temp. für D ein Minimum, bei (2) für D ein Maximum, bei (3) für D weder ein Maximum, noch ein Minimum, dagegen für B_1 ein Minimum, bei (4) für alle drei Stoffe ein Minimum. Bildet sich D aus A_1 und B_1 unter Wasseraustritt, so ist der Umsetzungspunkt für D ein Temperaturminimum; bildet es sich unter Wasseraufnahme, so ist der Umsetzungspunkt für D ein Maximum, wenn die Lsg. trigenetisch, dagegen weder ein Maximum, noch ein Minimum, wenn die Lsg. bigenetisch ist.

In dem *System Wasser-Quecksilberchlorid-Bariumchlorid* bildet sich ein *Doppelsalz* $BaCl_2 \cdot 3\,HgCl_2 \cdot 6\,H_2O$ aus $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ und $HgCl_2$ unter Wasseraufnahme, welches mit seinen Komponenten und mit Lsg. bei 17,2° (FOOTE und BRISTOL,

Amer. Chem. Journ. **32**. 246; C. **1904**. II. 1100) im Gleichgewicht ist. Aus den Löslichkeitsbestst. (M. BRANDER bestimmte die Isotherme für 30 u. 40°, J. MILIKAN Az. die für 0°) ergibt sich, daß die Lsg. trigenetisch. Bei 0° ist die Lsg. (24,05% $BaCl_2$ + 46,1% $HgCl_2$) gesättigt mit [$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + $BaCl_2 \cdot 3HgCl_2 \cdot 6H_2O$], bei 30° die Lsg. (23,2% $BaCl_2$ + 55,2% $HgCl_2$) mit [$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + $HgCl_2$], bei 40° die Lsg. (22,98% $BaCl_2$ + 56,57% $HgCl_2$) mit [$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + $HgCl_2$]. (Chemisch Weekblad **7**. 197—203. 26/2. [Januar.] Leiden. Anorgan.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

F. A. H. Schreinemakers, *Die Nichtentwässerung von Hydraten durch absoluten Alkohol.* In einem *System Wasser-Alkohol-anhydrisches Salz, in welchem ein Salzhydrat auftritt*, existieren zwei Alkohol-Wassergemische, welche den Charakter von Grenzlsgg. besitzen; die alkoholärmere derselben bezeichnet Vf. als „untere Grenzlösung", die alkoholreichere als „obere Grenzlösung". Wss. AA., deren Gehalt an A. kleiner als der der unteren Grenzlsg. ist, hydratisieren das anhydrische Salz und lassen das Hydrat unverändert; wss. AA., deren Gehalt an A. größer als der der oberen Grenzlsg., dehydratisieren das Hydrat und lassen das Anhydrid unverändert; wss. AA., deren Gehalt an A. zwischen dem der beiden Grenzlsgg. liegt, lassen sowohl Hydrat, als Anhydrid unverändert. Man kann die Zus. der beiden Grenzlsgg. für jede Temp. durch graphische Konstruktion ermitteln. Trägt man die Gleichgewichte in einem Dreieck ein, dessen Eckpunkte *Z*, *W*, *A* Anhydrid, W., bezw. A. bedeuten, während ein auf *ZW* gelegener Punkt *H* das Salzhydrat und ein im Innern des Dreiecks befindlicher Punkt *x* die Zus. der mit Hydrat und Anhydrid zugleich im Gleichgewicht befindlichen Lsg. wiedergibt, so ist der Schnittpunkt der von *Z* durch *x* gezogenen Geraden mit *WA* die untere, und der Schnittpunkt der von *H* durch *x* gezogenen Geraden mit *WA* die obere Grenzlsg. Die Zus. der beiden Grenzlsgg. verschiebt sich mit der Temp. Die untere Grenzlsg. tritt bei allen Tempp. auf, bei denen das Hydrat stabil sein kann; die obere nur dann, wenn *x* in das Dreieck *HWA* fällt. Fällt *x* in das Dreieck *HZA*, dann kann das Hydrat durch absol. A. nicht entwässert werden; doch kann es in letzterem Falle entwässert werden durch eine Lsg. von Anhydrid in absol. A., welche mehr Anhydrid enthält, als dem Schnittpunkt der durch *x* von *H* gezogenen Geraden mit *ZA* entspricht.

A. MASSING bestimmte die Isothermen des *Systems Wasser-Alkohol-Bariumchlorid* bei 30 und 60°. Löslichkeit in Mischungen von A. und W. von [$BaCl_2 \cdot 2H_2O$ + $BaCl_2 \cdot H_2O$] bei 30° 0,07% $BaCl_2$, 94,83% A., 5,10% W.; bei 60° 0,09% $BaCl_2$, 90,11% A., 9,8% W.; von [$BaCl_2 \cdot H_2O$ + $BaCl_2$] bei 30° 0,08% $BaCl_2$, 98,17% A., 1,75% W. Die *Hydrate des* $BaCl_2$ werden beide durch absol. A. entwässert.

A. D. DONK bestimmte die Isotherme des *Systems Wasser-Alkohol-*Li_3SbS_4 bei 10°; danach wird das *Hydrat* $Li_3SbS_4 \cdot 10 H_2O$ (oder $9H_2O$) durch absol. A. nicht entwässert. — Nach einer von W. JACOBS bestimmten Isotherme bei 30° wird das *Hydrat* $Li_3SbS_4 \cdot 8^1/_2 H_2O$ durch absol. A. entwässert. Löslichkeit von [$Li_3SbS_4 \cdot 8^1/_2 H_2O$] in W. 50,8% Li_3SbS_4; von [Li_3SbS_4] in absol. A. 20,5% Li_3SbS_4; in Mischungen von A. und W. [$Li_3SbS_4 \cdot 8^1/_2 H_2O$ + Li_3SbS_4] 32,3% Li_3SbS_4, 58,6% A., 9,1% W.

Nach einer von H. FILIPPO bestimmten Isotherme des *Systems Wasser-Alkohol-*$CuCl_2$ wird das *Hydrat* $CuCl \cdot 2 H_2O$ bei 30° durch absol. A. nicht entwässert. — Gleiches gilt für $CuSO_4 \cdot H_2O$. (Chemisch Weekblad **7**. 211—16. 5/3. Leiden. Anorgan.-chem. Lab.) GROSCHUFF.

W. Stortenbeker, *Konzentrationsunterschied zwischen einer Lösung und ihrer Grenzschicht.* Der Unterschied in der Konzentration einer Lsg., z. B. von *Saponin*,

und ihrer Grenzschicht, bezw. dem von ihr gebildeten Schaum, ist wegen des geringen Querschnitts der Grenzschicht nicht leicht nachzuweisen. Auf folgende Weise gelingt dies: Man bringt in ein U- oder V-förmig gebogenes, mit einer Saugflasche in Verb. stehendes Glasrohr einige ccm einer 1%ig. Saponinlsg., leitet einen langsamen Luftstrom hindurch, wodurch Schaum in die Saugflasche hineingesaugt wird, und vergleicht nach 24-stdg. Warten (damit der Schaum wieder zusammenfließen kann) die Konzentration der zurückbleibenden Lsg. mit der der ursprünglichen; erstere erweist sich als geringer. Zum Nachweis des Konzentrationsunterschiedes benutzt man zweckmäßig die Eigenschaft des Saponins, rote Blutkörperchen aufzulösen. (Chemisch Weekblad **7**. 264—67. 19/3. s'Gravenhage.) HENLE.

I. **Traube**, *Die Theorie des Haftdruckes und die Theorien des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissoziation.* Kurze Zusammenfassung der letzten Arbeiten des Vfs. und seiner Kritik der herrschenden Theorien; vgl. z. B. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2185; C. **1909**. II. 407, woselbst weitere Literaturangaben. (Chem.-Ztg. **34**. 217—18. 3/3.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. **W. Fischer**, *Über positives Eisenoxydhydrat.* Die Arbeit von MALFITANO (S. 985) veranlaßt den Vf., einen Auszug aus seiner Habilitationsschrift (vgl. C. **1909**. I. 260) über die *kolloiden Eisenoxydhydrate* und die *mineralischen Hydrate des Eisens* zu geben. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 37—52. 3/3. [7/1.] Breslau. Physik. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

L. **William Oholm**, *Die freie Diffusion der Nichtelektrolyte. I. Über die Hydrodiffusion einiger optisch-aktiven Substanzen.* Untersucht wurden *Rohrzucker, Milchzucker, Maltose, Arabinose, Raffinose, Dextrin, Nicotin* nach derselben Methode, wie früher (Ztschr. f. physik. Ch. **50**. 309; C. **1905**. I. 322) Elektrolyte untersucht wurden. Die Diffusibilität der untersuchten optisch-aktiven organischen Nichtelektrolyte ist bedeutend geringer als die der gewöhnlichen Elektrolyte, dagegen sind die Temperaturkoeffizienten größer, und zwar scheinen sie im allgemeinen mit abnehmender Diffusibilität zuzunehmen. Wie die Tabelle zeigt, steigen die

Die Diffusionskoeffizienten bei 20°:

Norm.	Rohrzucker	Milchzucker	Maltose	Raffinose	Dextrin	Arabinose	Nicotin
0,05				0,311			
0,075	0,378			0,311	0,104		
0,1	0,380	0,369	0,364	0,308	0,103	0,569 (0,525)	0,456 (0,511)
0,125				0,304			
0,2		0,361					
0,25	0,369		0,348	0,297	0,1017	0,552 (0,512)	
0,5	0,355		0,328		0,0983	0,520 (0,481)	0,370 (0,418)
1,0	0,325				0,0924		0,273 (0,311)
1,5	0,301						
2,0	0,275						

Diffusionskoeffizienten der untersuchten Substanzen stark und fast linear mit der Verdünnung. Durch Extrapolation aus den Werten der Tabelle erhält man auch die Werte des Diffusionskoeffizienten für unendliche Verdünnung k_∞ bei 20°: Rohrzucker 0,382, Milchzucker 0,377, Maltose 0,373, Raffinose 0,316, Arabinose 0,582, Nicotin 0,476, und es zeigt sich, daß die Gleichung $k_\infty \cdot \sqrt{M} = C$ wenigstens für naheverwandte Substanzen Gültigkeit hat. C ist hier etwa $= 7$. Unter der Vor-

aussetzung, daß die Gleichung $k_\infty \cdot \sqrt{M} = C$ auch für Substanzen mit weit auseinanderliegenden Mol.-Geww. allgemein gilt, wurde für Dextrin, dessen $k_\infty = 0{,}105$ ist, das Mol.-Gew. $M = 4440$ gefunden, entsprechend der Formel $(C_6H_{10}O_5)_{27 \pm (1)}$. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 378—407. Februar. Helsingfors. Lab. f. angew. Physik d. Univ.) LEIMBACH.

G. Meyer, *Beitrag zur Lehre von der Elektrocapillarität.* Es handelt sich um das Verhalten solcher *Capillarelektrometer*, welche mit Lsgg. von Metallsalzen, z. B. $ZnSO_4$ oder K_2SO_4, gefüllt sind. Die Erklärung des aufsteigenden Astes der *Oberflächenspannungskurve* durch den Einfluß der Konzentrationsverminderung des Hg-Salzes am Meniskus u. die dadurch bedingte Vermehrung der Oberflächenspannung ist wohl allgemein angenommen worden, dagegen wurde die Amalgambildung jenseits des Maximums und damit deren Einfluß auf die Oberflächenspannung in Zweifel gezogen. Vf. stellt fest, daß sich die Veränderung der Oberflächenspannung des Hg gegen Lsgg. von Sulfaten durch Zusatz von Hg_2SO_4 mit großer Annäherung durch die Gleichung: $\alpha = 100 \frac{\log (1 - b \cdot c^{-kc})}{\log (1 - b)}$ darstellen läßt, wo c die Normalität in bezug auf das Hg-Salz bedeutet, und die dem Werte $c = 0$ zukommende Oberflächenspannung $= 100$ gesetzt ist, und daß die Oberflächenspannung des Hg gegen Lsgg. von Alkalisalzen durch Zusatz von Alkalimetall zum Hg vermindert wird, und zwar in der Hauptsache bei Konzentrationen des Amalgams, welche unter 0,001 % liegen. Es ergibt sich, daß die Bedenken KRÜGERS (Ztschr. f. physik. Ch. **45**. 1) gegen die Amalgambildungstheorie nicht mit Bestimmtheit aufrecht erhalten werden können, die von GOUY aber aufgefundene Tatsache (KRÜGER, Göttinger Nachrichten **1904**. 40), daß die absteigenden Äste der Oberflächenspannungskurve in Lsgg. von Salzen der verschiedensten Alkalimetalle dieselbe starke Neigung gegen die Abszissenachse haben, ist befriedigend erklärt. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 315—29. Februar 1910. [März 1909.] Freiburg i/Br. Physik.-chem. Inst.) LEIMBACH.

P. De Heen, *Eigenschaften von dielektrischen und aelektrischen Substanzen.* Vf. unterscheidet vollständig dielektrische u. aelektrische Stoffe, wie ideale Gase, von solchen, die nur dielektrisch, aber nicht aelektrisch sind. Erstere müßten unfähig sein, sich elektrisch zu laden u. Ladungen oder Wärme fortzupflanzen. Den beiden Klassen gegenüber stehen die leitenden Körper. Vf. versucht, diese Dreiteilung mittels der Ionentheorie zu begründen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 1140—44.) LÖB.

A. F. Sundell, *Elektrolyse, vom energetischen Gesichtspunkte aus betrachtet.* Eine zusammenfassende Betrachtung der Theorien von FARADAY, CLAUSIUS, ARRHENIUS, HITTORF, MAXWELL-POYNTING u. a. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 539—50. Februar.) LEIMBACH.

M. Le Blanc, *Die Entwicklung unserer Kenntnisse über Elektrolyse und Polarisation.* Zusammenfassender Vortrag über die neueren Unterss. des Vfs., nach denen sich die Erscheinungen der Elektrolyse, der Polarisation und der Passivität unter einem einheitlichen Gesichtspunkt zusammenfassen lassen und durch die Annahme von chemischen Rkk., wie Hydratation der Ionen, die sich mit endlicher Geschwindigkeit an den Elektroden abspielen, eine befriedigende Erklärung finden. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 68—70. 15/3. [22/1.*] Leipzig-Wien.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. Bourgerel, *Studie über die in der Elektrolyse gebrauchten porösen Diaphragmen.* Alle Diaphragmen, mögen sie gut oder schlecht leiten, wirken als

Mittelleiter. Deshalb sind bei ihrer Darst. alle verdächtigen Stoffe, wie Si- und Al-Verbb., zu vermeiden. Zementdiaphragmen sind im allgemeinen brauchbar. (Moniteur scient. [4] **24**. I. 73—79. Febr.) LÖB.

R. Naumann, *Die elektromotorische Kraft der Cyanwasserstoffkette.* Die Analogie des *Cyans* mit den *Halogenen* läßt es wünschenswert erscheinen, die Affinität desselben zum *Wasserstoff* nach denselben Methoden zu bestimmen, die NERNST für die Halogene erörtert hat (Ztschr. f. Elektrochem. **15**. 687; C. **1909**. II. 1302). Zu diesem Zwecke wurde die elektromotorische Kraft von Cyangas gegen Wasserstoff an blanken Platinelektroden in neutraler u. schwefelsaurer Lsg. von *Kaliumcyanid* bestimmt, und zwar bei Tempp. von 0, 25 und 50°. Beim Einleiten des Cyans in die Elektrodenlsg. stieg die EMK. bis zu einem Maximalwert, der sich bei weiterem Einleiten verminderte. Da diese Abnahme auf sekundäre Rkk. des Cyans zurückgeführt werden kann, so wurde der bei Wiederholung des Vers. nahezu reproduzierbare Maximalwert als der richtige angenommen. Außerdem wurde der Partialdruck der Lsgg. an Cyanwasserstoff zum Teil nach einer dynamischen Methode bestimmt, zum Teil berechnet. Die direkte Best. gelang nur in den konzentrierteren, neutralen und angesäuerten Lsgg. Zur Berechnung in den verd. Lsgg. dienten die in den konz. erhaltenen Werte in Verbindung mit den in der Literatur vorliegenden Angaben über die Hydrolyse von KCN-Lsgg. Der Partialdruck an HCN beträgt z. B. in einer 1-n. KCN-Lsg. bei 25° 0,3618 mm, in einer 0,001-n. Lsg. 0,01351 mm. Aus der HELMHOLTZschen Gleichung berechnet sich auf Grund der vorliegenden Messungen für die Bildungswärme eines Mols gasförmiger *Blausäure* aus Wasserstoff u. Cyan der Wert 6650 cal., während THOMSEN in befriedigender Übereinstimmung 5770 cal. erhielt. Daraus folgt, daß die gemessene EMK. tatsächlich die Affinität der Blausäure darstellt. Setzt man die für die Gleichgewichtskonstante berechneten Werte in die NERNSTsche Näherungsformel für Gasrk. ein, so erhält man die Gleichung:

$$\log \frac{[H_2][(CN)_2]}{[HCN]^2} = -\frac{2349}{T} - 2{,}24.$$

Daraus folgt das sehr plausible Resultat, daß die chemische Konstante der Blausäure, einer stark assoziierenden Substanz, beträchtlich größer ist als die der Halogenwasserstoffsäuren. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 191—99. 15/3. [11/2.] Berlin. Phys.-Chem. Inst. d. Univ.) SACKUR.

Henry J. S. Sand und **Thomas P. Black**, *Vom Überführungswiderstand im Fall von „reversiblen" elektrolytischen Metallniederschlägen.* In saurer *Kupfersulfat*lsg. wurde gefunden und durch Unters. von *Zinksulfat-* und *Wismutnitrat*lsgg. bestätigt, daß der Überführungswiderstand während des Metallnd. eine sehr veränderliche Größe ist, abhängig nicht nur von der Stromstärke, sondern auch von der vorhergegangenen Behandlung der Kathode. Im besonderen ist gefunden worden, daß es möglich ist, den Widerstand sehr zu erniedrigen, wenn man zuvor einen starken Strom durch den Elektrolyten hindurchschickt, welcher rascher als der schwache Versuchsstrom nichtleitende Verunreinigungen der Lsg. zur Elektrode führt. Es scheinen Anzeichen dafür da zu sein, daß für jede Stromdichte Endwerte erreicht werden, wenn starke reinigende Ströme lange Zeit durch den Elektrolyten gegangen sind. Durch Zusatz von kolloidalen Substanzen kann der Überführungswiderstand sehr stark vergrößert werden. Temperaturerhöhung erniedrigt den Überführungswiderstand immer in hohem Maße, sowohl in reinen Lsgg., als auch in Lsgg. mit Kolloidzusatz. Das Gleichgewichtspotential der Metalle Cu und Zn wird vom Rühren des Elektrolyten beeinflußt, das Metall wird während des

Rührens edler. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 496—510. Februar 1910. [Februar 1909.] Nottingham. Univ. College.) LEIMBACH.

A. A. Noyes, A. C. Melcher, H. C. Cooper und **G. W. Eastman**, *Die Leitfähigkeit und Ionisation von Salzen, Säuren und Basen in wässerigen Lösungen bei hohen Temperaturen.* Es liegt ein Auszug aus einem Teil der Publikation Nr. 63 der Carnegie Institution of Washington vor. Mit neuem App. und Methode sind frühere Leitfähigkeitsmessungen (Ztschr. f. physik. Ch. **46**. 323; C. **1904**. I. 626) wiederholt worden. Neu untersucht aber wurden 1. diionische Salze: *Silbernitrat, Natriumacetat* und *Magnesiumsulfat*; 2. triionische Salze: *Kaliumsulfat* u. *Bariumnitrat*; 3. Säuren: *Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure;* 4. Basen: *Bariumhydroxyd.* Die Messungen wurden bei verschiedenen Tempp. zwischen 18 und 306° angestellt, mit Lsgg., deren Konzentration zwischen 0,1 und 0,0005 Äquivalent pro Liter lag. Näheres über App. und Methode, über Vorbereitung der Substanzen und Lsgg. und über notwendige Korrekturen muß im Original nachgelesen werden.

Eine Best. der *spezifischen Volumina* von KCl-, NaCl-, $AgNO_3$-, K_2SO_4-, $Ba(NO_3)_2$-, $MgSO_4$-Lsgg. bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen, bezogen auf das spezifische Volumen bei 4° zeigt, daß sich alle 50-millinormalen Lsgg. beträchtlich weniger als W. selbst ausdehnen, das spez. Volumen liegt bei 306° zwischen 1,425—1,429, statt bei 1,437. Bis zu 218° dehnen sich selbst die 100-millinormalen Lsgg. all der verschiedenen Salze wesentlich gleich viel aus, das spez. Volumen liegt zwischen 1,180 u. 1,182, bei 306° aber ist das spezifische Volumen der Salze von Metallen mit hohem Atomgewicht, Ag und Ba, etwas kleiner als das der anderen 3 Salze und beträgt in 50-millinormaler Lsg. 1,426 statt 1,429.

Die Resultate der *Leitfähigkeitsmessungen* sind in zahlreichen Tabellen niedergelegt. Hier sollen nur wiedergegeben werden die äquivalente Leitfähigkeit bei den Konzentrationen 0 und 100 [bezw. 80] {bezw. 10} millinormal und bei 10 verschiedenen Tempp. zwischen 18 und 306°. Die Werte für die Nullkonzentration sind außer für H_2SO_4 u. $BaSO_4$ graphisch gewonnen; für diese beiden Substanzen sind sie nach dem Prinzip der Additivität berechnet. Die rund eingeklammerten Werte ( ) stammen aus der früheren Arbeit (l. c.) (vgl. Tabelle auf S. 1321).

Die äquivalente Leitfähigkeit (Λ) und der Ionisationsgrad (γ) der Salze und der weitgehend ionisierten SS. und Basen, wie HCl, HNO_3, NaOH und $Ba(OH)_2$ wechseln mit der Konzentration ohne Rücksicht auf den Ionentypus der Substanz und die Temp. nach nahezu demselben Gesetz:

$$C(\Lambda_0 - \Lambda) = K(C\Lambda)^n \quad \text{oder:} \quad C(1-\gamma) = K(C\gamma)^n,$$

worin K und n für ein bestimmtes Salz und eine bestimmte Temp. Konstante sind. Der Exponent n hat Werte, welche mit der besonderen Natur des Salzes oder mit der Temp. nur in engen Grenzen (in den hier untersuchten Fällen zwischen 1,40 und 1,52) variieren, ist aber ohne Beziehung zu der Zahl der Ionen, in welche die Salzmoleküle dissoziieren. Für verschiedene Salze desselben Ionentypus ist bei bestimmter Konzentration und Temp. der Ionisationsgrad annähernd derselbe. Für Salze verschiedenen Ionentypus ist der einionige Teil des Salzes bei bestimmter Konzentration und Temp. etwa proportional dem Valenzprod. seiner Ionen.

In dem Fall von ein-einwertigen oder ein-zweiwertigen Salzen nimmt die Konzentration des einionigen Teils entsprechend einer bestimmten Konzentration der Ionen mit steigender Temp. in nahezu dem gleichen Maße zu, als die DE. des W. abnimmt. Die Größe der äquivalenten Leitfähigkeit oder der Beweglichkeiten der verschiedenen Ionen derselben Wertigkeit nähern sich mit steigender Temp. der Einheit. Die Mittelwerte der äquivalenten Leitfähigkeit bei der Nullkonzentration

Endwerte der äquivalenten Leitfähigkeit:

Substanz	Konzentration	18°	25°	50°	75°	100°	128°	156°	218°	281°	306°
KCl	0	130,1	(152,5)	(232,5)	(321,5)	414	(519)	625	825	1005	1120
	100 [bezw. 80]	112,0	129,0	194,5	264,6	336,0	415	489,5	[638]	[723]	[720]
NaCl . . .	0	109,0	—	—	—	362,0	—	555	760	970	1080
	100 [bezw. 80]	92,0	—	—	—	296,0	—	441,5	[500]	[674]	[680]
$AgNO_3$ . .	0	115,8	—	—	—	367	—	570	780	965	1065
	100 [bezw. 80]	94,6	—	—	—	289,0	—	[432,0]	[552]	[614]	[604]
$NaC_2H_3O_2$.	0	78,1	—	—	—	285	—	450	660	—	924
	100 [bezw. 80]	63,4	—	—	—	221	—	340	452	—	[702]
$MgSO_4$ . . .	0	114,1	—	—	—	426	—	690	1080	—	—
	100 [bezw. 80]	49,8	—	—	—	129,5	—	126,0	[75,2]	—	—
$Ba(NO_3)_2$ . .	0	116,9	—	—	—	385	—	600	840	1120	1300
	100 [bezw. 80]	79,1	—	—	—	249,0	—	[372]	[449]	[430]	{448} [1])
K_2SO_4 . . .	0	132,8	—	—	—	455	—	715	1065	1460	1725
	100	95,0	—	—	—	286,0	—	[415]	[482]	[448]	[395,5]
HCl	0	379,0	—	—	—	850	—	1085	1265	1380	1424
	100	350,6	—	—	—	754	—	929	1006	[1046]	[862]
HNO_3 . . .	0	377,0	421,0	570	706	826	945	1047	(1230)	—	(1380)
	100	346,4	385,0	516	632	728	817	880	—	—	[454]
H_2SO_4 . . .	0	383	(429)	(591)	(746)	891	(1041)	1176	1505	—	(2030)
	100 [bezw. 80]	233,3	251,2	300	336	369	404	435	483	—	[474]
$KHSO_4$ . .	2,0 [2])	455,3 [3])	506,0	661,0	754	784	773	754	—	—	—
	100	263,7	283,1	329,1	354	375	402	435	—	—	—
H_3PO_4 . . .	0	338,3 [3])	376	510	631	730	839	930	—	—	—
	100	96,5	104,0	122,7	129,9	128,4	120,2	107,7	—	—	—
NaOH . . .	0	216,5	—	—	—	594	—	835	1060	—	—
	100	200,6	—	—	—	540	—	738	873	—	—
$Ba(OH)_2$ . .	0	222	256	389	(520)	645	(760)	847	—	—	—
	100	180,1	204,2	291	373	443	503	531	—	—	—

[1]) Bei Konzentration 10.

[2]) Milliformelgewichte im Liter.

[3]) Formelleitfähigkeit.

(Λ_0) der Salze nimmt zwischen 18 und 100° etwas langsamer zu als die Fluidität des W.; zwischen 100 und 156° aber wachsen beide um nahezu denselben Betrag.

Aus der Leitfähigkeit von Lsgg. der Schwefelsäure u. von Lsgg. ihres sauren Kaliumsalzes konnte geschlossen werden, daß die primäre Ionisation in $H^{\cdot}$ und HSO_4' bei allen Tempp. nahezu ebenso weit geht wie bei Salzsäure. Die sekundäre Ionisation, der Zerfall von HSO_4' in $H^{\cdot}$ und SO_4'' geht in 0,1-n. Lsg. so weit, daß bei 18° 33% der Gesamtsäure als SO_4'' existiert, bei 100° 4%, bei 156° und höher ist die Menge SO_4'' unbestimmbar.

Durch die Tatsache, daß einige rein empirische Gesetze, die sich auf die Ionisation von Salzen in W. beziehen, noch gültig bleiben, auch wenn die physikalischen Bedingungen dieser Lösungsmittel durch eine weitgehende Temperaturänderung stark gestört sind, ist ein schon früher aufgestellter theoretischer Grundsatz bestätigt worden, nämlich daß die Ionisation von Salzen, starken SS. und Basen eine Erscheinung ist, welche in erster Linie nicht durch spezifische chemische Affinitäten bedingt ist, sondern durch elektrische Kräfte, welche von den Ladungen auf den Ionen herrühren. Sie ist nicht oder doch nur sekundär beeinflußt von der chemischen Massenwirkung und wird geregelt durch gewisse allgemeine, vergleichsweise einfache Gesetze, ziemlich gut empirisch festgelegt, aber von unbekannter theoretischer Bedeutung. Sie ist ein Phänomen ganz verschieden in fast jeder Hinsicht vom Phänomen der Dissoziation, wie sie bei chemischen Substanzen gewöhnlich entwickelt wird und die Ionisation schwacher SS. und Basen einschließt. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 335—77. Febr. 1910. [Okt. 1909.] Boston Mass. Research Lab. of Physical Chemistry. Mass. Inst. of Technology.)

LEIMBACH.

P. Walden, *Beiträge zur Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten von Lösungsmitteln.* Die Literatur zeigt, daß man dem Zusammenhang der DE. mit den anderen chemischen und physikalischen Eigenschaften der betreffenden Stoffe schon lange große Wichtigkeit beigelegt hat. Vorliegende Arbeit bestimmt die DE. verschiedener Stoffe meist für ein größeres Temperaturintervall neu u. versucht dann, die erhaltenen Zahlenwerte mit der *Oberflächenspannung, bezw. spezifischen Kohäsion, der Verdampfungswärme und dem Binnendruck* empirisch zu verknüpfen. Die Bestimmungen der DEK. wurden nach der von NERNST (Ztschr. f. physik. Ch. **14**. 622; vergl. auch RATZ, Ztschr. f. physik. Ch. **19**. 94; TURNER, Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 385; C. **96**. I. 632; **1901**. I. 7) geschaffenen Methode vorgenommen, welche mit Wellenlängen $\lambda = \infty$ arbeitet. Für DEE. $K = 10^{\cdot}$ wurde der Nickeltrog verwendet, für Medien mit großem K-Wert ein Ag- u. Pt-Trog. Als Eichflüssigkeiten dienten Äther $K_8 = 4{,}37$ (TURNER), Anilin $K_{23} = 6{,}85$ (RATZ), Amyalkohol, über Ca destilliert, $K_{60} = 10{,}66$ (RATZ) u. Wasser $K_{18} = 81{,}12$ (TURNER). Unter anderem wurde die DE. bei den in Klammern daneben gesetzten Tempp. neu bestimmt: *Äthylalkohol*, C_2H_5OH, 28,8 (1,5°), 25,4 (18,5°), 20,8 (49,2°); *Äthylenglykol*, $(CH_2OH)_2$, 46,7 (1°), 41,2 (20°), 35,5 (50,5°); *Benzylalkohol*, $C_6H_5CH_2OH$, 15,8 (1°), 13,1 (19°), 10,4 (49°); *Furfurol* 46,9 (1°), 42,0 (19,5°), 34,9 (50°); *Benzylcyanid*, $C_6H_5 \cdot CH_2CN$, 19,95 (1,3°), 18,23 (21,5°), 16,80 (51°); *Benzonitril*, C_6H_5CN, 28,6 (1,5°), 26,2 (22,4°); *Acetonitril*, CH_3CN, 41,8 (1,5°), 38,8 (20°); *Propionitril*, C_3H_5CN, 31,3 (1°), 27,5 (21°), 24,6 (50°); *Nitrobenzol*, $C_6H_5NO_2$, 35,5 (20,5°), 30,2 (50,5°); *Nitromethan*, $CH_3 \cdot NO_2$, 44,8 (1,5°), 39,4 (20°); *Methylformiat*, $HCOOCH_3$, 9,20 (1°), 8,23 (20,8°); *Äthylnitrat*, $C_2H_5ONO_2$, 21,2 (1,1°), 19,6 (20,7°), 16,9 (50°); *Acetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, 18,6 (14°), 18,1 (21°), 15,1 (56°); *Benzophenon*, $C_6H_5COC_6H_5$, fl., metastabile Form: 13,3 (21°), 11,3 (63°), feste, stabile Form: F. 48,5°, 11,2 (63°), 12,2 (46°), 12,5 (37°), 13,2 (21°), 3,1 (25,5°); *Anisol*, $C_6H_5OCH_3$, 4,7 (4°), 4,3 (23,4°), 3,9 (56°); *Äthylenchlorid* 9,4 (50°), 10,45 (19,8°), 11,55 (1°), 11,32 (0°); *Aceton*, CH_3COCH_3, 23,3 (1°), 21,2 (22°); *Monochloressigsäure*, $CH_2Cl \cdot COOH$, ca. 21 (20°), ca. 20,0 (62°); *Dichlor-*

essigsäure, $CHCl_2 \cdot COOH$, 8,8 (—9°), 8,2 (22°), 7,8 (60,5°); *Trichloressigsäure*, $CCl_3 \cdot COOH$, 4,55 (61°); *Cyanessigsäure*, $CH_2CN \cdot COOH$, 33,4 (+4°); *dichloressigsaures Äthyl*, $CHCl_2 \cdot COOC_2H_5$, 11,6 (2°), 10,3 (22°); *trichloressigsaures Äthyl*, $CCl_3COOC_2H_5$, 8,3 (2°), 7,8 (20,5°), 6,7 (60°); *brompropionsaures Äthyl*, $CH_3 \cdot CHBr \cdot COOC_2H_5$, 10 (2°), 9,3 (22°); *cyanessigsaures Äthyl*, $CH_2CN \cdot COOC_2H_5$, 27,2 (21°); *symm. Diäthylsulfit*, $SO(OC_2H_5)_2$, 17,5 (1°), 15,9 (19,5°), 13,7 (50,4°); *asymm. Diäthylsulfit*, $C_2H_5SO_2OC_2H_5$, 45,5 (1,2°), 41,9 (20°); *Dimethylsulfat*, $SO_2(OCH_3)_2$, 58,3 (3°), 54,8 (21°); *Ricinusölsäureisobutylester*, $C_{17}H_{32}(OH)COOC_4H_9$, 4,7 (21°); *Essigsäureanhydrid*, $(CH_3CO)_2O$, 22,4 (1°), 20,7 (18,5°); *Acetylchlorid*, CH_3COCl, 16,9 (2°), 15,8 (22°); *Triäthylamin* 3,15 (21°); *Benzylamin*, $C_7H_7NH_2$, 5,5 (1°), 4,6 (20,6°), 4,3 (50°); *Methylanilin*, $C_6H_5 \cdot NHCH_3$, 7,85 (1,3°), 5,93 (20,8°); *Dimethylanilin*, $C_6H_5N(CH_3)_2$, 4,8 (2°), 4,48 (20°), 3,9 (51,8°); *Äthylanilin*, $C_6H_5NHC_2H_5$, 6,3 (1,5°), 5,9 (19,8°); *Äthylbromid*, C_2H_5Br, 10,5 (1,4°), 9,4 (21°); *Brombenzol*, C_6H_5Br, 5,46 (1,2°), 5,21 (23,5°), 4,64 (50°); *Allylchlorid*, $CH_2 : CH \cdot CH_2Cl$, 8,7 (1°), 8,2 (20°); *Allylbromid*, $CH_2 : CH \cdot CH_2Br$, 7,4 (1°), 7,0 (19°); *Acetylentetrabromid*, $C_2H_2Br_4$, 8,6 (2,5°), 7,0 (21,5°); *Tetranitromethan*, $C(NO_2)_4$. 2,15 (5°), 2,13 (23,4°); *Acetaldoxim*, $CH_3CH : NOH$, 2,98 (22,6°); *Nitromethan*, $CH_3 \cdot NO_2$, 44,8 (1,5°), 39,4 (20°); *Äthylrhodanid*, C_2H_5SCN, 34,6 (2,5°), 29,3 (21°); *Äthylsenföl*, 23,4 (2°), 19,5 (21°); *Acetylaceton*, $CH_3COCH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, 25,9 (1°), 23,4 (18,2°); *Paraldehyd*, $(C_2H_4O)_3$, 14,6 (20,3°), 11,6 (52,5°); *Benzaldehyd*, C_6H_5COH, 19,9 (1,3°), 18,1 (19,5°); *Acetal*, $CH_3 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, 3,45 (24°); *Äthylenoxyd*, $\overline{CH_2 \cdot O \cdot CH_2}$, 13,9 (—1°); *Epichlorhydrin*, 25,5 (1,5°), 22,6 (22°); *Chlorhydrin*, $CH_2OH \cdot CHOH \cdot CH_2Cl$, 37,4 (3°), 31 (19°); *Brom* 4,6 (1°); *Chlorschwefel*, S_2Cl_2, 5,3 (12°), 4,9 (22°); *Zinnchlorid*, $SnCl_4$, 3,2 (22°); *Phosphortrichlorid*, PCl_3, 4,7 (22°); *Phosphoroxychlorid*, $POCl_3$, 12,7 (22°); *Phosphorsulfochlorid*, $PSCl_3$, 5,8 (21,5°); *Sulfurylchlorid*, SO_2Cl_2, 10 (21,5°).

Die Übereinstimmung der gefundenen Werte mit älteren Bestst., bezogen auf $\lambda = 73$—80 cm, ist befriedigend. Die Mehrzahl der Stoffe besitzt also keine oder nur geringe Absorption. Solche tritt auf bei einzelnen Nitrilen (Acetonitril, Benzonitril), Aldehyden, Furfurol, Benzaldehyd, Paraldehyd und Ketonen (Acetophenon, vielleicht noch Aceton). Deutlich anormal sind die Alkohole. Die Schlüsse, welche früher (Ztschr. f. physik. Ch. **54**. 228; **61**. 638; C. **1906**. I. 536; **1908**. I. 1242) aus der quantitativen Verknüpfung der DE. der Solventien mit den Dissoziationsgraden und der Löslichkeit der Elektrolyte gezogen worden sind, bleiben damit im wesentlichen unverändert bestehen. Es zeigt sich, daß der CLAUSIUS-MOSSOTTIsche Ausdruck: $\frac{K_t - 1}{(K_t + 2) d_t}$ entgegen der Theorie veränderlich ist, und mit steigender Temp. je nach der Natur des Stoffes mehr oder weniger erheblich sowohl ansteigen als auch abnehmen kann. Diese Erscheinung hängt mit der Abnahme der Assoziation der Medien bei zunehmender Temp. nicht zusammen.

Der Größenwert der DE. wird offenbar vom chemischen Charakter des Stoffes wesentlich beeinflußt. Eine Gleichung, welche THWING (Ztschr. f. physik. Ch. **14**. 297) dafür aufgestellt hat:

$$K = \frac{d}{M} (a_1 K_1 + a_2 K_2 + \cdots) \text{ bei } t = 15\text{—}18^\circ,$$

in der d die Dichte, M das Mol.-Gew., $a_1, a_2 \cdots$, bezw. $K_1, K_2 \cdots$ die Anzahl Atome oder Atomgruppen, bezw. ihre DEE. bedeuten, stimmt für eine große Anzahl von Alkoholen, Oxysäuren, Nitrokörpern, Ketonen etc. vorzüglich; in anderen Fällen aber, wie z. B. bei Tetranitromethan, versagt sie gänzlich. Dagegen stellt sich heraus, daß einzelne Gruppen als Träger dielektrischer Eigenschaften angesehen werden müssen. Vf. nennt sie dielektrophore Gruppen oder Dielektrophore. Es sind das I. OH, NO_2, CO (bezw. HCO, $\overline{\ }$CO, COOH, SO_2), also das Element O:

II. CN (Cyan), SCN (Rhodan), NCS (Isorhodan), NH_2 (Aminrest); III. die Halogene F, Cl, Br, J; durchweg Kombinationen polyvalenter Elemente (O, S, N, C) untereinander oder die siebenwertigen Halogene. Auch sind das alles negative (oder negativierende) Gruppen und Elemente, welche auch die Molekularassoziation bedingen. Damit aber diese Dielektrophore ihre Wrkg. tun können, bedürfen sie noch einer anderen Atomgruppe oder eines anderen Elements in der Molekel des Mediums; nur mit sich selbst verbunden oder angehäuft lassen sie Isolatoren entstehen. Sie bedürfen noch der sogen. Dielektrogene, wie H, CH_3, C_2H_5, $\cdots C_6H_5 \cdots$, also Wasserstoff und die Alkyl- u. Allylreste, welche wir gewöhnlich als positiv (oder positivierend) bezeichnen. Eine erhebliche DE. kann nur dann zustande kommen, wenn in dem chemischen, bezw. elektrischen Charakter der das Medium zusammensetzenden Elemente oder Gruppen eine Gegensätzlichkeit vorliegt. Eine besonders hohe DE. ist also zu erwarten, wo einem typisch positiven Element, wie dem H, stark negative Elemente und Radikale gegenüberstehen, wie O, F, Br, J, CN, SCN, NO_2 u. a. Tatsächlich ist auch für W. H_2O $K = 81$, für Blausäure HCN $K =$ ca. 95.

Um die physikalischen Eigenschaften der Solventien mit der DE. in einen einfachen Zusammenhang zu bringen, wird dann noch, ausgehend von dem früher (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 204; C. **1909**. I. 888) ermittelten Ausdruck $\frac{V \cdot \gamma}{T} \sim$ konst., das Mol.-Volumen V darin die Größe b_k der VAN DER WAALSschen Zustandsgleichung ersetzt, wodurch die Beziehung $\frac{b_k \cdot \gamma}{T} \sim$ konst. resultierte, also b_k mit der Oberflächenspannung γ bei der Siedetemp. T verknüpft wurde. In diesem Ausdruck wurde nun die Volumengröße b durch die refraktometrisch u. dielektrisch ausgewerteten wahren Molekularvolumina $\frac{M}{d} \cdot \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 2)}$, bezw. $\frac{M}{d} \cdot \frac{(K - 1)}{(K + 2)}$ ersetzt. Daraus ergeben sich für gewisse Körpergruppen zahlenmäßige Beziehungen zwischen der latenten Verdampfungswärme λ (beim Kp.) und den Lichtbrechungsexponenten, bezw. den DEE., sowie zwischen den letzteren u. den Binnendrucken, bezw. der spezifischen Kohäsion.

Die Beziehung $V_\sigma \cdot \gamma_\sigma : T_\sigma \sim 5{,}64$, bezw., wenn $b_k = 1{,}26\ V_\sigma$ gesetzt wird, $b_k \cdot \gamma_\sigma : T_\sigma \sim 5{,}64 \cdot 1{,}26 \sim 7{,}10$ wurde bestätigt an einigen nicht assoziierten Medien, wie Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Benzol, Chlorbenzol, n-Propylbenzol, Cymol, Phenethol, Propylacetal, Triäthylamin, Anilin, Hexan, Äther, Stickoxydul, Kohlenoxyd, Naphthalin. Ersetzt man $V_\sigma = M : d_\sigma$ beim Kp. T_σ durch das Innenvolumen der Molekeln $= R^2 = \frac{M(n_D^2 - 1)}{d(n_D^2 + 2)}$, so erhält man auch für $R^2 \cdot \gamma_\sigma : T_\sigma$ einen konstanten Wert, im Mittel 1,2. Auch das wird bestätigt an zahlreichen aliphatischen C-, H-, N-, Cl- und S-Verbb.: Stickoxydul, Propyl-, Isobutyl-, Allyl-, Diäthyl-, Triäthyl-, Isoamylamin, n-Hexan, Diallyl, n-Octan, Decan, Amylen, Äther, Acetal, Isovaleraldehyd, Paraldehyd, Äthylformiat, Äthylacetat, Methylbutyrat, Methylisovalerat, Äthylisovalerat, Isoamylacetat, Äthyloxalat, Acetessigester, mono- u. dichloressigsaures Äthyl, n-Propylchlorid, Isoamylchlorid, Epichlorhydrin, Äthylnitrat, Isoamylnitrat, Schwefelwasserstoff, Äthylmercaptan. Für diese Gruppe von Verbb. gilt außerdem, da man $V_\sigma = 0{,}45\ \pi$ setzen kann, wo π der kritische Druck ist, $R^2 \pi : T_\sigma \sim$ konst. $\sim 1{,}08$.

Für eine zweite Gruppe von Körpern, die sogen. assoziierten, d. h. Hydroxylverbb. (Alkohole), Carboxylverbb. (Ameisensäure u. ähnl.), Nitrile, Nitrokörper etc., ist $R^2 \cdot \gamma_\sigma : T_\sigma < 1{,}2$, und zwar in weiten Grenzen schwankend zwischen 0,44 und 1,09: Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Isoamylalkohol, Ameisensäure, Essig-

säureanhydrid, Aceton, Acetylchlorid, Acetonitril, Propionitril, Nitromethan, Nitroäthan, Methyläthylketoxim, Methylrhodanid, Methyläthylketon, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Ammoniak. In einer dritten Gruppe aber, welche zur Kategorie der nicht assoziierten Medien gehört, ist $R^2 \cdot \gamma_\sigma : T_\sigma > 1{,}2$. Dies bedeutet, daß das refraktometrisch bestimmte Innenvolumen R^2 erheblich größer ausfällt, als nach den Beobachtungen am Mol.-Volumen V_σ u. an b zu erwarten war. Es scheint das mit der Hochwertigkeit der in Betracht kommenden Elemente in Beziehung zu stehen. Hierher gehören nämlich: *Benzol* und seine Abkömmlinge, Äthyl-, Chlor-, Brom-, Nitrobenzol, Benzonitril, Naphthalin, Anilin, Dimethylanilin, Chinolin, Pyridin, Piperidin, Furfurol; außerdem die mehrfach chlorierten Körper Phosphoroxychlorid, Phosphortrichlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, dann Brom, Äthyl- und Allylenbromid, Äthyl- und Methyljodid, Jodwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Nickelcarbonyl.

Eine weitere umfangreiche Tabelle zeigt deutlich den Zusammenhang zwischen den *spezifischen Refraktionen* $\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = r^2$ und den *spezifischen Kohäsionen* a_σ^2. Für nicht assoziierende Medien gilt bei übereinstimmenden Tempp. (Kpp.) im allgemeinen, daß das Lichtbrechungsvermögen r^2 um so kleiner ist, je kleiner die spezifische Kohäsion ist: $r^2 : a_\sigma^2 \sim 0{,}062$. Da nun auch $\lambda : a_\sigma^2 \sim$ konst., wenn λ die latente Verdampfungswärme ist, so folgt $\lambda : r^2 \sim$ konst., u. es erweist sich in der Tat ~ 310. Damit ist aber auch $M\lambda : Mr^2 \sim 310$, und man kann sagen: Bei den normalen Kpp. ist für zahlreiche nicht assoziierte Stoffe der Quotient aus der molekularen Verdampfungswärme u. der Molekularrefraktion nahezu konstant; um also die Einheit des wahren Volumens dieser Molekeln aus dem fl. in den dampfförmigen Zustand überzuführen, bedarf es für solche Fll. nahezu derselben Wärmemenge. Für assoziierte Stoffe ist $r^2 : a_\sigma^2 < 0{,}062$ und $\lambda : r^2 > 310$. Für den *Binnendruck der nicht assoziierten Medien* bei ihren Kpp. aber folgt, daß er um so größer ist, je größer der (refraktometrisch gemessene) Bruchteil des von den Molekeln tatsächlich eingenommenen Raumes ist.

Setzt man für $\frac{K_t - 1}{(K_t + 2)d_t}$ die von der Temp. unabhängige Konstante K_1, so erhält man als Beziehung zwischen der DE. K_t u. der Oberflächenspannung γ den Ausdruck $\frac{K_1 \cdot M \cdot \gamma_\sigma}{T_\sigma} =$ konst. Für eine große Anzahl von Fll. sehr verschiedener Zus. mit geringem Assoziationsgrad, meist 1, selten >1, bis 1,4, mit einem Mol.-Gew. zwischen 17 und 188, einem Kp. zwischen -34 und $+235^0$ und einer DE. zwischen 4,4 u. 46,0 ist diese Konstante bestätigt $\sim 3{,}6$. In einer zweiten Gruppe von Solventien, den sogen. „indifferenten", nicht assoziierten Medien mit kleiner DE., KW-stoffen der Fett- u. aromat. Reihe ist auch der Ausdruck $K_1 \cdot M \cdot \gamma_\sigma : T_\sigma$ klein, zwischen 1,1 u. 2, die entsprechenden Werte für die stark assoziierten Medien aber liegen zwischen 3,6 u. 2. Die Tatsache, daß man mit Hilfe der DE. für das Innenvolumen der Molekeln den dreifachen Wert erhalten hat, als mit Hilfe der Molekularrefraktion R^2, läßt sich dadurch deuten, daß man in einem Fall nur einen gut leitenden, dichten Kern gemessen hat, im anderen Fall aber noch dazu das Volumen einer schlechter leitenden, weniger dichten Hülle. Für die aliphatischen Verbb. gilt in weitem Umfang die Beziehung, daß bei 20° die gehobene Molekelzahl N, bezw. der Quotient $\frac{\gamma_{20}}{M} = \frac{\text{Oberflächenspannung}}{\text{Molgewicht}}$ der DE. K_{20} annähernd proportional geht. Nicht gehorchen diesem Parallelismus aber die aromatischen (cyclischen) Verbb., CS_2 u. andere.

Für eine größere Anzahl mehr oder weniger assoziierter Stoffe aus verschie-

denen chemischen Körperklassen (Äther, Ester, Alkohole, Aldehyde, Halogenderivate der KW-stoffe, Amine, Nitrile, Nitroverbb.) mit K_r zwischen 2,93 u. 42,0 und λ zwischen 50 u. 134, aber auch für nicht assoziierte Stoffe mit extrem kleinem K_r, besteht zwischen der DE. und der latenten Verdampfungswärme λ_σ beim Kp. die Beziehung $\lambda_\sigma : K_1 = 1{,}15 \pm 5$. Bei nicht assoziierten Stoffen ist dies Verhältnis $>1{,}15$.

Schließlich aber ergibt sich noch: das dielektrisch ausgewertete molekulare Innenvolumen ist annähernd proportional der absoluten Siedetemp. der Stoffe (also auch der kritischen Temp.), und: das spezifische Kernvolumen K_1 ist annähernd proportional der beim Siedepunkt gemessenen spezifischen Kohäsion a^2. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 569—619. Febr. 1910. [14/27. Febr. 1909.] Riga. Phys.-chem. Lab. d. Polytechnikums.) LEIMBACH.

Augusto Righi, *Die magnetischen Strahlen.* Zusammenfassende Übersicht verschiedener neuerer Veröffentlichungen. Vgl. z. B. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. 555—653; C. **1909**. II. 889. 890. Daselbst auch weitere Literaturangaben. (Physikal. Ztschr. **11**. 158—70. 1/3. [5/1.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Alexander Speranski, *Über den Dampfdruck der gesättigten Lösungen.* Die Differenzen zwischen dem Dampfdruck des reinen W. und dem Dampfdruck der gesättigten *Lösungen von Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumnitrat, Weinsäure* und *Resorcin* wurde bei Tempp. zwischen 23 und 51° im BREMER-FROWEINschen Tensimeter mit α-Bromnaphthalin als Manometerflüssigkeit bestimmt. Der Dampfdruck des reinen W. wurde vorhandenen Tabellen entnommen, der Dampfdruck der gesättigten Lsg. wurde berechnet. Es zeigte sich, daß die Abhängigkeit des Dampfdruckes der gesättigten Lsg. von der Temp. durch die BERTRANDsche Formel: $p = k\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^{50}$ ausgedrückt werden kann, worin λ und k Konstanten sind. Auch für die Dampfdrucke der gesättigten Lsgg. von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, für welche Beststs. VAN'T HOFFS bei Tempp. von 0—25° existieren, ließ sich die Formel anwenden.

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes der gesättigten Lsgg. von der in g auf 100 g Lsg. ausgedrückten Konzentration kann durch die Formel:

$$\log p = a \log c + b$$

ausgedrückt werden, wo p den Dampfdruck der gesättigten Lsg., c die Konzentration bedeutet, a und b Konstante sind. Dafür kann man auch sagen: Die Dampfdrucke der gesättigten wss. Lsgg. ein und derselben Substanz bei 2 Tempp. verhalten sich wie die Konzentrationen zur Potenz a: $p_1 : p_2 = c_1^a : c_2^a$. Die Formel erwies sich anwendbar für die Lsgg. von NaCl, KCl, $NaNO_3$, Weinsäure u. auch $MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Wenn sie für Resorcin um 2,6% von den gefundenen abweichende Werte liefert, so kann das von der ungenügenden Genauigkeit der Best. des Dampfdruckes und der Best. der Löslichkeit infolge der großen Veränderlichkeit der Resorcinlsgg. herrühren.

Die Anwendbarkeit der beiden Hauptformeln wurde auch für Lsgg. von *Kaliumsulfat* kontrolliert. Die Formel: $\log p = a \log c + b$ gibt die Möglichkeit, bei kleinem a die Dampfdrucke aus der Konzentration zu berechnen. Durch Vereinigung der beiden Formeln für p und $\log p$ erhält man für die Veränderung der Löslichkeit mit der Temp. die BERTRANDsche Formel in ihrer allgemeinen Form: $c = A\left(\frac{T-\lambda}{T}\right)^n$. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 519—33. Februar. Kiew. Physik.-chem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

H. Baerwald, *Messung der Absorption von Kathodenstrahlen in Gasen mit Hilfe der Sekundärstrahlung.* Frühere Messungen sind optisch (mit dem Phosphorescenzschirm) und elektrometrisch ausgeführt; sie geben dieselben Resultate, wenn man alle Werte auf Luft bezieht; die absoluten Werte aber verhalten sich wie 1 : 2. Die elektrometrisch erhaltenen Werte werden vom Vf. nach einer anderen Methode bestätigt, die auf der Proportionalität zwischen der Intensität der Primärstrahlen und der Sekundärstrahlung beruht. Der Absorptionskoeffizient ist dem Druck des Gases proportional. Wo der Vf. kleine Abweichungen von letzterem Gesetz findet, sind sie, wie eine eingehende Diskussion zeigt, durch Störungen hervorgerufen.

Ein Kathodenrohr trägt ein kleines Al-Fenster; auf das Rohr ist ein mit dem zu untersuchenden Gase gefülltes Gefäß aufgeschliffen. In dieses ragen, spitzwinklig gegeneinander und radial zu dem Fenster zwei verschieden lange Sondenröhren hinein, die unten wieder Fenster tragen, durch die die Kathodenstrahlen in die lufterfüllten, aufgeladenen Metallröhren mit Elektroden dringen. Die in diesen Sonden erzeugten positiven Ionen werden elektrometrisch gemessen. Da beide Sondenfenster verschieden weit von der Kathodenröhre entfernt sind, gibt das Verhältnis der Aufladungen beider Elektrometer ein Maß für den Absorptionskoeffizienten des Gases. Die Messung bei verschiedenen Drucken im mittelsten Gefäß ergibt den dem Druck von 1 mm zukommenden Absorptionskoeffizienten.

Die Diskussion der Methode und ihrer prinzipiellen Fehler hauptsächlich der durch die Diffusion der Strahlen hervorgerufenen, hat nur physikalisches Interesse. In Wasserstoff treten gar keine Störungen auf, in Gasen mit höherem Mol.-Gew. immer mehr. Die Übereinstimmung der einzelnen Versuchsreihen ist ausgezeichnet. Der Vf. findet folgende Quotienten aus dem Absorptionskoeffizienten für 18° und 1 mm Druck und dem Mol.-Gew. $\frac{\alpha_0}{M}$. *Luft* 0,000107, *Wasserstoff* 0,000174, *Stickstoff* 0,000105, *Sauerstoff* 0,000112, *Stickoxydul* 0,000105, *Kohlenoxyd* 0,000089, *Kohlensäure* 0,000104, *Schwefligsäureanhydrid* 0,000111 in guter Übereinstimmung mit den von A. Becker (Ann. der Physik [4] **17**. 381; C. **1905**. II. 582) gefundenen Werten. Wasserstoff besitzt immer eine Ausnahmestellung. Dasselbe ist der Fall, wenn man den Quotientem aus der um 1 verminderten DE. und dem Mol.-Gew. berechnet. Und zwar ergibt die Zusammenstellung von $\frac{\alpha_0}{M}$ und $\frac{D-1}{M}$, daß die aus den Brechungsexponenten der Gase berechneten DEE. sicherer sind, als die direkt gemessenen, die bei leicht kondensierbaren Gasen unsicher sind. Diese auf den ersten Blick überraschende Folgerung bringt die Verwandtschaft zwischen dem Vorgang der Absorption der Kathodenstrahlen u. der Dispersion von Lichtstrahlen zum Ausdruck. (Physikal. Ztschr. **11**. 145—58. 1/3.; Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 159—71. 28/2. [Jan.] Heidelberg. Physik.-Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifsw.

J. Stark, *Über die Kanalstrahlen im parallelen elektrischen Feld.* Mannigfaltige Beobachtungen ergeben, daß die Kanalstrahlen nicht nur aus positiven Atomen bestehen, sondern auch neutrale Teile enthalten, und daß beide in einem Gleichgewicht stehen. Aus der Hypothese, daß die Träger des Linienspektrums eines Elementes seine positiven Atomionen seien, war zu folgern, daß die in einem Kanalstrahlenbündel zur Emission kommenden Serienlinien in bezug auf die Richtung des Bündels den Dopplerschen Effekt zeigen müssen, wie der Vf. vor Jahren auch gefunden hat. Wenn das Strahlenbündel aber einen nicht zu vernachlässigenden Prozentsatz neutraler Atomstrahlen enthält, verliert das Phänomen des Dopplerschen Effektes seine Beweiskraft für eine Hypothese über die Träger der Linienspektren. Beobachtungen, welche W. Wien und J. J. Thomson über den Einfluß eines verzögernden elektrischen Feldes auf den Dopplerschen

Effekt bei Kanalstrahlen angestellt haben, werden wiederholt u. anders interpretiert. Die Beobachtungen sind mit der Hypothese, daß die positiven Atome die Träger jener Lichtemission sind, immer noch vereinbar. Sie bestätigen andererseits die wechselseitige Transformation positiver und neutraler Strahlen. Die Einzelheiten der Arbeit entziehen sich jeder kurzen Wiedergabe. (Physikal. Ztschr. **11**. 171 bis 179. 1/3. 1910. [Nov. 1909.] Aachen. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. Giesel, *Über Polarisationserscheinungen an flüssigen Krystallen der Cholesterinester*. Das Licht der Schillerfarben der Cholesterinester ist zirkular polarisiert, und zwar das durchgelassene entgegengesetzt wie das reflektierte. Um die Schmelzen mit Unterkühlung bei gewöhnlicher Temp. lange in der fl. Phase und Orientierung der optischen Achsen zu halten, vermischt der Vf. das Acetat, Propionat und Benzoat noch mit geringen Mengen Caprinat und Cinnamat und kann die Achsenbilder bequem und lange beobachten. Cholesterinplatten müßten als Zirkularpolarisationen für gewöhnliches Licht zu benutzen sein. Der Vf. beschreibt einige solche Verss. (Physikal. Ztschr. **11**. 192—93. 1/3. [17/2.].) W. A. ROTH-Greifsw.

Julius Meyer, *Über die Beziehungen einiger thermischer Größen zueinander. II.* (Vgl. S. 1102.) Kombiniert man die in der ersten Abhandlung entwickelten Formeln mit der bekannten Gleichung, die die Abhängigkeit des Umwandlungs- oder Schmelzpunktes vom Druck mit der entsprechenden Volumenänderung und Wärmetönung in Beziehung bringt, so erhält man die einfache Gleichung: $\frac{dT}{dp} = \frac{(v_2 - v_1)}{(c_2 - c_1)}$, die ebenfalls für den *Schwefel* bestätigt wird. Sind Umwandlungswärme u. der Temperaturkoeffizient des Umwandlungsdruckes bekannt, so kann man die Differenz der *spezifischen Wärmen* berechnen. Schließlich wird ein in der ersten Abhandlung begangener Irrtum auf Veranlassung von NERNST richtig gestellt. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 199—201. 15/3. [15/2.] Berlin.) SACKUR.

Theodore William Richards und **Frederick Gray Jackson**, *Die spezifische Wärme der Elemente bei niedrigen Temperaturen.* Unter Einhaltung ganz besonderer Vorsichtsmaßregeln und Verwendung besonderer App. beim Abkühlen der Substanz mittels fl. Luft auf —188°, beim Verbringen der abgekühlten Substanz mit größtmöglichster Geschwindigkeit in das auf 20° gehaltene Calorimeter u. beim Ablesen der Temperaturänderungen werden die *spezifischen Wärmen* von 25 Elementen bestimmt und daraus die *Atomwärmen* berechnet, beides in Calorien, die Elemente nach Atomgewichten geordnet, wie folgt: *Kohlenstoff* 0,0959, 1,15; *Magnesium* 0,208, 5,06; *Aluminium* 0,1748, 4,73; *Silicium* 0,118, 3,34; *Phosphor* 0,169, 5,24; *Schwefel* 0,131, 4,20; *Chrom* 0,0794, 4,14; *Mangan* 0,0931, 5,12; *Eisen* 0,0859, 4,78; *Nickel* 0,0869, 5,09; *Kobalt* 0,0828, 4,88; *Kupfer* 0,0789, 5,01; *Zink* 0,0846, 5,53; *Arsen* 0,0705, 5,29; *Molybdän* 0,0555, 5,33; *Palladium* 0,0517, 5,51; *Silber* 0,0511, 5,51; *Cadmium* 0,0515, 5,79; *Zinn* 0,0502, 5,97; *Antimon* 0,0469, 5,62; *Platin* 0,0279, 5,45; *Gold* 0,0297, 5,86; *Thallium* 0,0296, 6,04; *Blei* 0,0300, 6,21; *Wismut* 0,0284, 5,91. Die Atomwärmen bei niedrigen Tempp. stimmen außer bei den Elementen mit den niedrigsten Atomgewichten angenähert auf das Gesetz von DULONG u. PETIT; die Konstante beträgt aber 5,3, ist also niedriger als bei hohen Tempp. und zeigt auch größere Abweichungen. Auch scheint es, daß die Atomwärme mit steigendem Atomgewicht steigt. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 414—51. Februar 1900. [Okt. 1905 bis April 1909.] Chem. Lab. of HARVARD College.) LEIMBACH.

Philip Blackman, *Eine neue Methode der Dampfdichtebestimmung.* Zusammenfassung früherer Arbeiten. Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 4141; C. **1909.** I. 119, und Journ. of Physical Chem. **12.** 679; C. **1909.** I. 887. (Chem. News **101.** 121—23. 18/3. London, N. E. HACKNEY Techn. Inst.) JOST.

Anorganische Chemie.

R. L. Espil, *Reaktionsgeschwindigkeit im heterogenen System.* Vf. untersucht die *Einw. von KOH auf Selen*, die nach der Gleichung verläuft:

$$6KOH + (2n + 1)\,Se = 2K_2Se_n + K_2SeO_3 + 3H_2O.$$

Bei der Prüfung des Einflusses der Reaktionsdauer, der Konzentration u. der Temp. findet Vf., daß die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der jeweilig im System vorhandenen Menge Se verläuft, daß sie proportional der Konzentration u. eine Exponentialfunktion der Temperatur ist. Es gilt also in diesem Falle das für homogene Systeme von BERTHELOT abgeleitete Gesetz. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7.** 155—58. 5/3. [28/1.].) LÖB.

L. Bruner, *Über die Leitfähigkeit der Halogene in Nitrobenzol.* Die Arbeit von WAENTIG (S. 725) veranlaßt den Vf. zu einer vorläufigen Veröffentlichung von Verss., die von **A. Galecki** über Leitfähigkeitsmessungen, Elektrolysen und Überführungszahlen in Nitrobenzol angestellt wurden. *Brom* und *Jod* geben in nicht ganz trockenem Nitrobenzol gut leitende Lsgg., die *Chlor*lsg. leitet dagegen nicht. In vollständig trockenem Nitrobenzol, das zweimal im Vakuum über P_2O_5 destilliert ist, leiten auch Lsgg. von Brom und Jod nicht. Die Elektrolyse der feuchten, leitenden Lsgg. an *Silber*elektroden ergaben an der Anode glatte Abscheidung des einwertigen *Halogens*; an der Kathode traten Reduktionserscheinungen auf; es wurden z. B. AgBr und AgJ zu Ag reduziert. Aus den Überführungsverss. folgte, daß der Elektrizitätstransport zum größten Teil von Halogenkomplexen besorgt wird, die von der Kathode zur Anode wandern. Wird an der Kathode nicht für einen Vorrat an Halogen gesorgt, so tritt die B. einer halogenfreien Nitrobenzolschicht ein, und die Stromleitung wird unterbrochen. Auch in Bromwasserstofflsgg. überwiegt die Wanderungsgeschwindigkeit des Anions. Dem kationischen Bestandteil kommt eine sehr kleine Beweglichkeit zu. (Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 204—5. 15/3. [6/3.] Krakau. II. Chem. Univ.-Lab.) SACKUR.

Gregory Paul Baxter und **Grinell Jones**, *Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Phosphors.* Erste Mitteilung. *Analyse des Silberphosphates.* Vff. haben das *At.-Gew. des Phosphors* durch Darst. des Ag_3PO_4 und Verwandlung in AgBr ermittelt und finden (für Ag = 107,88) P = **31,04**. — Nach ausführlicher Diskussion der früheren At.-Gew.-Bestst. des P wird die Darst. und Reinigung der Ausgangsmaterialien beschrieben. Dabei bot die größte Schwierigkeit die des Ag_3PO_4, von welchem 4 Proben verschiedener Herkunft verwendet wurden. Zu ihrer Darst. benutzten Vff. in allen Fällen 0,03-n. Lsgg., um Einschluß oder Okklusion fremder Substanzen zu vermeiden. Die erste Probe wurde durch Eintröpfeln von $AgNO_3$ in Na_2HPO_4 gewonnen, die zweite, indem die dabei entstehende saure Lsg. dekantiert und mit NH_3 neutralisiert wurde. Diese beiden Proben enthalten vielleicht etwas saures Phosphat. Die dritte und vierte Probe stellten Vff. durch Eintröpfeln von $Na_2(NH_4)PO_4$, bezw. $Na(NH_4)HPO_4$ in $AgNO_3$ dar. Infolge seines hohen Schmelzpunktes konnte das Ag_3PO_4 nicht geschmolzen, sondern nur im trockenen Luftstrome auf 400° erhitzt werden. Besondere Verss., bei welchen das so getrocknete Salz mit

AgCl geschmolzen wurde, ergaben, daß es praktisch wasserfrei war. Weitere Versuche (nach BAXTER u. TILLEY, Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 214; C. **1909**. I. 900) zeigten, daß der Nd. keine adsorbierte Luft enthielt. Zur Analyse wurde das Ag_3PO_4 in HNO_3 gelöst und das Ag in bekannter Weise mit HBr gefällt und gewogen.

Beim Auflösen des trockenen Ag_3PO_4 in k. HNO_3 zeigte sich stets ein geringer Rückstand, der sich erst beim Erhitzen löste. Vff. stellten fest, daß dieser Rückstand aus Ag besteht und sich durch Einw. des Lichtes auf Ag_3PO_4 bildet. Da jedoch das Gewicht des Ag_3PO_4 sich durch Belichtung nicht ändert, kann diese keinen Fehler verursachen. — Eine *Best. der D. des Ag_3PO_4* ergab D. = 6,37. — Im Durchschnitt von 9 Analysen fanden Vff. das Verhältnis $\frac{3\,AgBr}{Ag_3PO_4} = 1{,}345\,62$ u. daraus das At.-Gew. des P für Ag = 107,88 : P = 31,04; für Ag = 107,87 : P = 31,03; für Ag = 107,86 : P = 31,02.

Die Beschreibung der experimentellen Einzelheiten, sowie die Diskussion der Resultate sind im Originale nachzulesen, (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 298—318. März. [12/11. 1909.]; Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 97—121. Cambridge. Mass. Chem. Lab. of HARVARD College.) PINNER.

Arthur Rindell, *Über das Verhalten schwerlöslicher Calciumsalze zu wässerigen Lösungen von Ammoniumsalzen, besonders derjenigen von Triammoniumcitrat.* Es wurde die Löslichkeit von *Calciumcarbonat* in verschieden konzentrierten Lsgg. von *Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat* u. *Triammoniumcitrat* bei 25° bestimmt. (Vgl. nebenstehende Tabelle.)

Millimol NH_4-Salz pro Liter	Millimol CaO gelöst in:		
	Ammoniumchlorid	Ammoniumnitrat	Triammoniumcitrat
1000	6,770	—	—
500	5,008	5,267	66,87
250	3,724	3,830	39,80
125	2,743	2,779	22,64
62,5	—	2,004	14,92

Es zeigt sich, daß die lösende Wrkg. des W. durch die Ammoniumsalze, ganz besonders aber durch das Citrat gesteigert wird. Die Best. der Gefrierpunktserniedrigung der verschiedenen Lsgg. zeigt beim Citrat eine Komplexbildung an, u. es entstehen bei dieser Komplexbildung unter Beteiligung von Citrationen Ca-haltige Anionen. Infolge der Komplexbildung kann das Calcium bei Ggw. von Citraten nicht quantitativ ausgefällt werden. Aber auch die übrigen Ammoniumsalze beeinträchtigen stark die Ausfällung und Trennung des Ca nicht nur als Carbonat, sondern auch als Oxalat. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 452 bis 458. Febr. Helsingfors. Agrikulturchem. Lab. d. Univ.) LEIMBACH.

P. Roger Jourdain, *Über die durch Oxydation von Aluminiumamalgam an der Luft entstehende Tonerde.* Die durch Oxydation von Aluminiumamalgam an der Luft entstandene Tonerde, eine weiße, watteartige, außerordentlich leichte M., besaß die Zus. eines Hydrats $Al_2O_3 \cdot 5H_2O$, in dem 3,5% Hg in mkr. feinen Tröpfchen verteilt waren. Die nähere Unters. dieses Körpers ergab indessen, daß diese Tonerde kein bestimmtes Hydrat vorstellt. Während durch Erhitzen an der Luft oder im Vakuum keine Gewichtskonstanz erreicht werden konnte, nahm andererseits das geglühte, rascher noch das einfach bei 100 oder 200° getrocknete Prod. an der Luft

einen Teil des abgegebenen W. wieder auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 391—94. [14/2.*].) DÜSTERBEHN.

R. G. Van Name und **Graham Edgar**, *Über die Geschwindigkeiten gewisser Reaktionen zwischen Metallen und gelösten Halogenen.* Die Vff. sind Anhänger der Diffusionstheorie, doch ist die monomolekulare Reaktionsgleichung:

$$K = \frac{v}{t_2 - t_1} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

auch auf anderem, einfacherem Wege abzuleiten. Die Formel wird in allen Fällen bestätigt gefunden. Die Unterss. erstrecken sich auf die *Lösungsgeschwindigkeit* von *Quecksilber*, *Kupfer*, *Silber*, *Cadmium*, *Zink in Lsgg. von Jod* + Jodkalium bei 25°, und von Hg in Jodlsgg. bei 35°, sowie auf die *Lösungsgeschwindigkeit von Quecksilber* in *Brom-Bromkaliumlsgg. und in Kupferbromür*-Kaliumbromid-*Lsgg.* bei 25°.

Die Verss. werden mit verschiedenen Rührgeschwindigkeiten u. verschiedenen KJ-, bezw. KBr-Konzentrationen unter sonst absolut unveränderten Verhältnissen angestellt. Die Metalle werden als kreisförmige Scheiben verwendet, das Quecksilber in Gestalt von stark und immer von neuem amalgamierten Gold. Aus den Verss. bei 25 und 35° folgt, daß $\frac{K_{t+10}}{K_t}$ nur 1,3 ist. Größerer Gehalt an Kaliumsalz erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit bedeutend, ferner ist die Reaktionsgeschwindigkeit etwa der $^1/_5$-Potenz der Rührgeschwindigkeit proportional. Für das Blankbleiben der Metalloberfläche muß durch starken KJ(KBr)-Zusatz, bezw. beim Zn durch Zugabe einer kleiner Menge H_2SO_4, die die Hydrolyse verhindert, gesorgt werden. Ggw. von ZnJ_2 hemmt die Rk., wie früher gefunden worden ist, nicht.

Bei den Verss. mit *Brom* muß für die Verdampfungsgeschwindigkeit korrigiert werden.

Die Auflösungsgeschwindigkeiten der Metalle sind ceteris paribus nur wenig voneinander verschieden; nur für Cu u. Ag sind sie ein wenig kleiner, wohl wegen der B. einer ganz dünnen, unl. Haut. Der Vf. findet bei 25° für 240 Umdrehungen des Rührers pro Minute folgende Konstanten:

	100 g KJ/Ltr.	200 g KJ/Ltr.	400 g KJ/Ltr.	800 g KJ/Ltr.
Hg	8,81	9,55	10,48	—
Cu	—	—	9,98	10,27
Cd	8,69	9,56	—	—
Zn	8,64	9,64	—	—
Ag	—	—	9,93	—

Für Hg wird bei gleicher Rührung und Temp. in Brom (+400 g KBr/Ltr.) 12,3 gefunden, in Kupferbromür (+400 g KBr/Ltr.) 6,9.

Nimmt man für die geringen Unterschiede jene Erklärung durch einen dünnen, unl. Überzug an, so folgt, daß alle 5 Metalle mit Jod in genau der gleichen Art reagieren. Das spricht entschieden für die *Diffusionstheorie*, nach der die Nachdiffusion des gel. Jods zum Metall das Entscheidende ist. Verdopplung des KJ-Gehalts erhöht die Konstante um etwa 10%. Das läßt sich nach der Diffusionstheorie nur durch eine Erhöhung der Diffusionsgeschwindigkeit oder eine Verringerung der fest am Metall haftenden Schicht erklären. Da die Viscosität der konz. KJ_3-Lsgg. wenig variiert, ist letztere Erklärung unwahrscheinlich. Über die Diffusion von KJ_3 liegen keine Daten vor (daß in den Lsgg. vor allem KJ_3 und KBr_3, nicht freies Halogen vorhanden ist, folgt aus den Gleichgewichtskonstanten). Einfache Verss. ergaben den Vff., daß sich die braune Zone in konz. KJ-Lsgg.

rascher verschiebt als in verd., obwohl man das Gegenteil erwarten sollte. Der Vergleich der drei Zahlen für KJ_3, KBr_3 u. Cuprobromid ergibt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit für KBr_3 etwas größer sein muß als für KJ_3, für das Cuprosalz aber erheblich geringer. Letzteres ist durchaus wahrscheinlich.

Die gefundenen Daten stehen also mit der Diffusionstheorie im besten Einklang. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 237—55. März. Yale-Univ. Kent. Chem. Lab.) W. A. ROTH-Greifswald.

André Rassenfosse, *Beitrag zum Studium der Farbe der Salze.* Vf. zieht aus seinen spektroskopischen Verss. an *Kupferbromid, -chlorid, -sulfat, -nitrat, -chlorat* und *-acetat* den Schluß, daß weder die Hydratationstheorie, noch die Ionisationstheorie die Farbphänomene restlos erklären. Die Verss. wurden in verschiedenen Lösungsmitteln u. unter Zusatz verschiedener Substanzen durchgeführt u. die dabei auftretenden Verschiebungen des Gleichgewichts u. die Zersetzungserscheinungen untersucht u. erörtert. Wegen Einzelheiten sei auf das Original verwiesen. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 1289—1321. Sept. 1909. Lüttich. Inst. f. allgemeine Chemie.) LÖB.

E. Oliveri-Mandalà, *Reaktionsgeschwindigkeit zwischen $CuSO_4$ und KJ.* Beim Mischen verd. Lsgg. von $CuSO_4$ und KJ wird Jod mit meßbarer Geschwindigkeit frei, die bei sehr starken Verdünnungen sehr gering wird:

$$2\,CuSO_4 + 4\,KJ = 2\,CuJ + 2\,K_2SO_4 + J_2.$$

Nach TRAUBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 1064) verläuft der Prozeß in folgenden zwei Phasen:

$$2\,CuSO_4 + 4\,KJ = 2\,K_2SO_4 + 2\,CuJ_2;\quad 2\,CuJ_2 = 2\,CuJ + J_2$$

In Lsg. würde das Gleichgewicht: $2\,CuJ_2 \rightleftharpoons 2\,CuJ + J_2$ bestehen. Nach Vf. ist die Rk. zwischen $CuSO_4$ und KJ dritter Ordnung, wenn man auch eigentlich nach der Zahl der an der Rk. teilnehmenden 6 Moleküle eine hexamolekulare Rk. erwarten sollte; doch hängt die Größenordnung einer Rk. durchaus nicht immer von der Zahl der Moleküle ab. Die Bildungsgeschwindigkeit von Jod ist annähernd proportional der Konzentration des Kupfersulfats und dem Quadrate der Konzentration des Jodkaliums. Danach würden Jodkalium u. Kupfersulfat nach dem Schema: $CuSO_4 + 2\,KJ = CuJ + K_2SO_4 + J$; $J + J = J_2$, oder bei Annahme der B. von CuJ_2 nach TRAUBE nach dem Schema:

$$CuSO_4 + 2\,KJ = CuJ_2 + K_2SO_4,\quad CuJ_2 = CuJ + J;\quad J + J = J_2$$

verlaufen. Jedenfalls läßt sich auf dem angegebenen Wege mittels der elektrolytischen Dissoziationstheorie nicht entscheiden, ob bei der Rk. zwischen $CuSO_4$ u. KJ die intermediäre B. von CuJ_2 eintritt, da die Gleichungen:

$$\text{a) } Cu + 2\,J = CuJ + J \text{ und: b) } Cu + J + J = CuJ + J$$

identisch sind. (Gaz. chim. ital. **40**. I. 107—12. 18/2. 1910. [28/12. 1909.] Palermo. K. Chem. Inst.) ROTH-Cöthen.

M. A. Hunter, *Metallisches Titan.* Nach einer Besprechung der früheren Verss. zur *Darst. von metallischem Titan* berichtet Vf. über Verss., die er zu diesem Zweck nach verschiedenen Methoden unternommen hat. — Reduktion von Titanfluoriden durch Alkalimetall. Na_2TiF_6 wurde mit der berechneten Menge K in einem lose verschraubten eisernen Zylinder erhitzt, der sich in einem zweiten evakuierten Zylinder aus Kupfer befand. Die Heizung erfolgte elektrisch durch

einen Nickeldraht, mit dem der innere Zylinder umwickelt war. Das Reaktionsprod. wurde mit A. und W. ausgelaugt. Das zurückbleibende schwarze Pulver, das in einem Falle an der Luft Feuer fing, enthielt wechselnde Mengen Ti, höchstens 73%. Nach Ansicht des Vfs. findet vollständige Reduktion des Doppelfluorids statt, doch wird das feinverteilte Metall nachträglich durch das W. unter B. von TiO und TiO_2 angegriffen. — Verss., bei denen K_2TiF_6 und $BaTiF_6$ angewandt wurden, ergaben noch schlechtere Resultate.

Reduktion von TiO_2 durch Kohle. Erhitzen von TiO_2 mit reinem Lampenruß im ARSEMschen Vakuumofen ergab stets C- und O-haltige Prodd., die im wesentlichen aus TiC und TiO bestanden. Das Material des Tiegels und die Temp. (1700—2400°) waren auf die Zus. von Einfluß. Bei der höchsten Temp. u. Anwendung eines Tungsteintiegels war der C-Gehalt am kleinsten (4,6%).

Reduktion von $TiCl_4$ mit Na. Das $TiCl_4$ wurde durch Chlorieren von annähernd reinem TiC hergestellt und durch fraktionierte Dest. völlig gereinigt (Kp. 136,5° unkorr.). Die Reduktion wurde durch Erhitzen mit der halben Menge Na in einer Bombe von Maschinenstahl vorgenommen, die einen inneren Druck von 40000 kg aushalten konnte. Mit besonderer Sorgfalt wurde während der Reduktion die Anwesenheit von Luft vermieden. — Die Rk. in der Bombe tritt beim Erhitzen auf dunkle Rotglut scheinbar plötzlich ein. Das Prod. (90% der Theorie) besteht teils aus feinem Pulver, teils aus zusammengesintertem oder ganz geschmolzenem Material, das sich als reines metallisches Ti erwies.

Eigenschaften des Metalls. Titan hat das Aussehen polierten Stahls. Es ist in der Kälte hart und spröde, läßt sich aber bei dunkler Rotglut wie Eisen schmieden. An der Luft erhitzt, verbrennt es bei 1200°; beim Erhitzen im H-Strome entsteht eine poröse M., die im Aussehen dem TiC ähnelt. Eine *rohe Best. des F.* mit Hilfe einer GEMschen Glühlampe und eines WANNERschen Pyrometers ergab 1800—1850°. Die *Dichte* fand Vf. zu 4,50. — Einzelheiten der verwendeten Apparate und der Versuchsanordnung sind aus dem Original zu ersehen. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 330—36. März. Troy, N.-Y. RENSSELAER Polyt. Inst. Dept. of Physics and Electrochem.) PINNER.

William H. Chapin, *Haloidbasen des Tantals.* Durch Glühen von $TaBr_5$ mit 4 Teilen 3%ig. Na-Amalgam im Vakuum erhielt Vf. ein dem von CHABRIÉ (C. r. d. l'Acad. des sciences **144**. 804; C. **1907**. II. 25) dargestellten Chlorid analoges Bromid in einer Ausbeute von 15% der Theorie. (Die in W. unl. „Nebenprodukte" dieser Rk., braune Pulver, die beim Trocknen grau werden, scheinen aus niedrigen Oxyden des Ta zu bestehen und gehen beim Glühen in Ta_2O_5 über.) Daß in dem Bromid eine Ta-Verb. vorlag, erwies Vf. durch die fast vollständige Verwandlung der „Nebenprodd." in das Bromid, sowie durch dessen Überführung in K_2TaF_7. — Zur Analyse der Verb., welche die Formel $Ta_6Br_{14} \cdot 7H_2O$ ergab, wurde das Ta durch NH_3 gefällt, das Br im Filtrat entweder mit Ag gefällt oder als NH_4Br gewogen, das W. durch Glühen mit PbO (um das Br festzuhalten) bestimmt. Die Einheitlichkeit der Verb. ergab sich aus der konstanten Zus. der verschiedenen Fraktionen einer fraktionierten Krystallisation.

Das Bromid bildet mkr. kleine, schwarze, hexagonale Krystalle und wird beim Zerreiben im Mörser dunkelgrün. Bemerkenswert ist seine starke färbende Kraft: die 1%ig. wss. Lsg. ist in $^1/_2$ Zoll dicker Schicht völlig undurchsichtig. Seide erhält durch Eintauchen in die Lsg. eine grüne Färbung, die sich nicht auswaschen läßt. Da in der Kälte durch $AgNO_3$ nur $^1/_7$ des Br als AgBr gefällt wird, nimmt Vf. ein komplexes positives Ion Ta_6Br_{12} an und gibt dem Bromid, das er *Bromotantalbromid* nennt, die Formel $(Ta_6Br_{12})Br_2 \cdot 7H_2O$. Diese Formel wird bestätigt durch Mol.-Gew.-Beststt. mittels Beststt. des Kp. der Lsg. in Propylalkohol und des

E. der wss. Lsg. — Durch NaOH fällt aus der wss. Lsg. das krystallinische *Bromotantalhydroxyd*, $(Ta_6Br_{12})(OH)_2 \cdot 10H_2O$, dünne, hexagonale Platten, unl. in A. und Ä., wl. in W., an der Luft unter 100° beständig. — Durch Lösen des Hydroxyds in HCl oder mehrmaliges Eindampfen des Bromids mit HCl entsteht das *Bromotantalchlorid*, $(Ta_6Br_{12})Cl_2 \cdot 7H_2O$ (das Cl ersetzt ausschließlich das ionisierte Br). — *Bromotantaljodid*, $(Ta_6Br_{12})J_2 \cdot 7H_2O$, durch Lösen des Hydroxyds in HJ. — Neue Analysen des Chlorids von CHABRIÉ (l. c.) ergaben, daß diese Verb. nicht die Zus. $TaCl_2 \cdot 2H_2O$ hat, sondern ein *Chlorotantalchlorid*, $(Ta_6Cl_{12})Cl_2 \cdot 7H_2O$, darstellt. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 323—30. März. Univ. of Pennsylvania. JOHN HARRISON Lab. of Chem.) PINNER.

Frederic P. Dewey, *Die Löslichkeit des Goldes in Salpetersäure.* In der metallurgischen Literatur findet sich eine Anzahl von Angaben über die *Löslichkeit des Au in HNO_3*. Vf. bespricht die früheren Unterss., bei denen keine Garantie für Reinheit der HNO_3 gegeben ist, und zeigt durch eine Reihe eigener Verss., daß Au auch in reinster starker HNO_3 beim Kochen etwas l. ist. Die gelben Lsgg. scheiden bei mehrtägigem Stehen geringe Mengen Au ab. — Zur *Best. des Goldes in der stark sauren Lsg.* verfuhr Vf. folgendermaßen: Man verdampft zur Trockne, digeriert mit etwas Königswasser, gibt dann reichlich starkes H_2S-Wasser und nach einigem Erhitzen etwas $AgNO_3$-Lsg. zu, so daß das Goldsulfid von Silbersulfid eingeschlossen wird. Man filtriert und verascht im Porzellantiegel, schließt den zurückbleibenden Metallschwamm in Pb ein und kupelliert nach Zugabe von noch mehr Ag. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 318—23. März. Washington, D. C. Bureau of the Mint.) PINNER.

F. Alex. Mc Dermott, *Die Darstellung von Platinschwarz.* Man versetzt eine Lsg. von $PtCl_4$ (0,5 g in 10 ccm) mit überschüssigem, käuflichem Al-Blech. Unter starker Erwärmung wird die Lsg. schwarz, und an der Oberfläche der Fl. entsteht auf den Gefäßwänden ein Pt-Spiegel. Nach Zugabe von genügend HCl, um alles Al zu lösen, und Erhitzen auf dem Dampfbade setzt sich das Platinschwarz in einigen Stunden ab. Man dekantiert, erwärmt noch zweimal je eine Stunde mit starker HCl auf 100° und wäscht mit W. bis zum Verschwinden der Cl-Rk. Das so gewonnene Material ist ein unfühlbares Pulver von 96,5% Pt, das beim Erhitzen auf Rotglut etwa 1,2% seines Gewichts verliert, seine Farbe aber kaum ändert, obgleich es etwas zusammenfällt. — Die B. des Pt-Spiegels deutet darauf hin, daß das Pt zuerst in kolloider Form vorhanden ist. Käufliche Al-Bronze, Mg und Fe geben unreinere Präparate als Al. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 336—38. März. Washington, D. C. Publ. Health and Mar. Hosp. Serv., Hygienic Lab.) PINNER.

W. Wahl, *Über Kobalt-Gold-Legierungen.* Vf. schmolz zur thermischen Analyse Feingold (aus der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt) und Kobalt (Marke „Kahlbaum") in Meißner Porzellanschmelzröhren im elektrischen Kohlerohrofen unter N_2 zusammen. Reines *Kobalt* (F. 1493°) greift Porzellan nicht an, dagegen unreines (z. B. das Würfelkobalt des Handels). Die Verunreinigungen (wahrscheinlich Oxyde) werden dabei mit dem Porzellan verschlackt, so daß man das Kobalt durch wiederholtes Umschmelzen in Porzellan reinigen kann; gleichzeitig steigt der F., sowie die Fähigkeit zu Unterkühlungen (beobachtet bis um 216°). Das Thermoelement war mittels der FF. von Sb 630,6°, Ag 961,5°, Au 1064°, Ni 1451° geeicht.

Gold und Kobalt sind im fl. Zustand vollständig miteinander mischbar, im festen von 0—5,5 und 96,5—100% Co. Verbb. treten nicht auf. Eutektikum der Mischkrystalle mit 5,5 und 96,5% Co bei 10% Co und 998°. Einen dem magnetischen Umwandlungspunkt des Co (ca. 1140°) entsprechenden thermischen Effekt

konnte Vf. nicht finden. Die Gold-Kobalt-Legierungen sind sämtlich bei Zimmertemp. magnetisierbar, jedoch schwächer als Co; die Magnetisierbarkeit nimmt mit zunehmendem Au-Gehalt anfangs sehr rasch ab, um später (von etwa 20% Au ab) annähernd linear auf Null (bei 100% Au) abzufallen. — Die oberhalb des magnetischen Umwandlungspunktes sich ausscheidenden β-Kobalt-Mischkrystalle sind mit β-Kobalt isomorph, da sie sich aus den unterkühlten Schmelzen beim Impfen mit reinem Co ausscheiden, und daher regulär und mit γ-Eisen isomorph. Die Coreichen (magnetischen) α-Mischkrystalle sind dagegen, da sie auf den Schliffen sechsstrahlige Wachstumsformen zeigen, als hexagonal anzusprechen. Die Aureichen Mischkrystalle sind wahrscheinlich regulär und mit Au isomorph. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 60—72. 3/3. [10/1.] Göttingen. Physik.-chem. Inst. der Univ.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Hans Liebermann, *Organische Chemie.* Bericht über Fortschritte im zweiten Halbjahr 1909. (Fortschr. der Chemie, Physik u. phys. Chemie **2**. 123—38. 15/3.) BLOCH.

Marcel Delépine, *Über das Dimere des Crotonaldehyds und die korrespondierende Säure.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] **16**. 136; C. **1909**. I. 833.) Zur Darst. größerer Mengen dieses Dimeren, $C_8H_{12}O_2$, erhitzt man ein Gemisch aus 1 Tl. Crotonaldehyd, 5 Tln. W. u. 1 Tl. HCl, D. 1,18, $^1/_2$ Stde. am Rückflußkühler zum Sieden u. destilliert die Fl. darauf unter gewöhnlichem Druck. Man erhält auf diese Weise aus 600 g Crotonaldehyd 100 g dieses Dimeren, Kp.$_{18}$ 86—87°, D°$_4$. 1,0216, n_D^{25} = 1,48441, unter gleichzeitiger Rückbildung von 200 g Crotonaldehyd. *Aldazin*, $C_8H_{12}O : N \cdot N : OC_8H_{12}$, schwefelgelbe, durchscheinende Prismen, F. 168°, unl. in W., l. in A., weniger in Ä. Bei der Einw. von alkoh. Kalilauge auf das Dimere bilden sich nur sehr geringe Mengen einer krystallinischen S., dagegen läßt sich das Dimere nach dem Verf. von DELÉPINE u. BONNET (C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 39; C. **1909**. II. 589) leicht in eine Säure verwandeln. *Säure*, $C_8H_{12}O_3 \cdot H_2O$, Krystalle aus Ä., die ihr Krystallwasser langsam an der Luft, rasch bei 60° oder im Vakuum über H_2SO_4 verlieren, F. des Hydrats 68—71°, wasserfrei 85—87°, Kp. 262—264°, l. in 133 Tln. W. von 18°, ll. in A., weniger in Ä., wl. in Bzl. Die Salze sind ll.; krystallinisch wurden nur das Ag- u. Ba-Salz erhalten. *Äthylester*, $C_7H_{11}O \cdot COOC_2H_5$, farblose, angenehm fruchtartig riechende Fl., Kp.$_{18}$ 107—109°, D.°$_4$ 1,0323, D.$^{20}_4$ 1,0140, n_D^{19} = 1,46102. In wss. Lsg. wird die Säure durch Bromwasser quantitativ unter Addition von BrOH in die *Säure*, $C_8H_{13}O_4Br$, farblose, monokline, durchscheinende Prismen, ll. in W. und Ä., verwandelt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 394—96. [14/2.*].) DÜSTERBEHN.

P. Petrenko-Kritschenko, *Über die Carbonylgruppe im Moment der Entstehung.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 179; C. **1907**. I. 1737.) Vf. polemisiert gegen Auffassungen von STEWART und BALY (vgl. Journ. Chem. Soc. London **89**. 489; C. **1906**. I. 1778, und STEWART, Stereochemie). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1698—1703. 29/12. [21/11.] 1909; Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 314—20. 14/3. Odessa. Univ.) FRÖHLICH.

S. Krapiwin, *Über die Einwirkung von Acetylhalogeniden auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumhalogeniden.* Vf. konnte durch Einw. von Acetylhalogeniden auf ungesättigte KW-stoffe bei Ggw. von Aluminiumhalogeniden *ungesättigte Ketone* erhalten. Bedingung eines guten Reaktionsverlaufes ist gleichzeitiges Zusammenbringen der reagierenden Stoffe; besser in Ggw. von

Lösungsmitteln bei tiefen Tempp. — 3 Mol. Cyclopropan gaben mit 3 Mol. Acetylbromid und 4 Mol. $AlBr_3$ in CS_2-Lsg. mit einer Ausbeute von 15—20% ein *Keton*, C_5H_8O, ($C_3H_5 \cdot CO \cdot CH_3$), $Kp._{751}$ 103—104°, $D.^{19}_4$ 0,8548, n_D = 1,4253. — *Semicarbazon*, $C_6H_{11}ON_3$, kleine Nadeln, F. 169,5—170°. — Das aus diesem Semicarbazon durch Kochen mit HCl zurückgewonnene *Keton*, C_5H_8O, $Kp._{740}$ 96—97°, $D.^{25}_4$ 0,8585, n_D = 1,4240, zeichnet sich durch außerordentlich große Polymerisationsfähigkeit aus; nach kurzem Stehen bildet sich eine gelatineartige M.; *Semicarbazon*, F. 177 bis 178°. — 3 Mol. Propylen mit 3 Mol. Acetylbromid und 4 Mol. $AlBr_3$ in CS_2-Lsg. oder mit 2 Mol. $AlBr_3$ in Hexanlsg. (aus Petroleum gewonnen) geben nach Zers. des Reaktionsprod. mit Eiswasser und Dest. mit Wasserdampf der mit Soda versetzten Lsg. ein ungesättigtes *Keton*, C_5H_8O, $Kp._{741}$ 122—123°, $D.^{20}_4$ 0,8624, n_D = 1,4350. Dieses Keton ist identisch mit dem CLAISENschen Pentenon, $CH_3 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$. — *Semicarbazon*, F. 142°.

3 Mol. Isobutylen, 3 Mol. Acetylchlorid und 2 Mol. $AlBr_3$ lieferten ein ungesättigtes *Keton*, $C_6H_{10}O$, $Kp._{750}$ 129,5—130°, $D.^{19}_4$ 0,8626, n_D = 1,4445; Ausbeute 30%; identisch mit 2-Methyl-2-pentenon, $(CH_3)_2 \cdot C : CH \cdot CO \cdot CH_3$. — *Semicarbazon*, F. ca. 160°. — 2 Mol. Trimethyläthylen, in CS_2 gel., reagieren bei schwachem Erwärmen mit 2 Mol. Acetylchlorid und 1 Mol. $AlCl_3$ unter B. eines *Ketons*, $C_7H_{12}O$, $Kp._{743}$ 144—145°, $D.^{18}_4$ 0,8716, n_D = 1,4378; Ausbeute 20%; das Keton ist identisch mit 2,3-Dimethyl-2-pentenon, $(CH_3)_2 \cdot C \cdot C(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$. — *Semicarbazon*, F. 178—180°. — Aus 3 Mol. 4-β-Hexylen, 3 Mol. Acetylchlorid und 2 Mol. $AlCl_3$ in CS_2-Lsg. entsteht ein *Keton*, $C_8H_{14}O$, $Kp._{749}$ 171—172°, $D.^{19}_4$ 0,8623; n_D = 1,4520. Ausbeute 30%. — *Semicarbazon*, F. 148—149°. — Aus 3 Mol. 4-Heptylen, 3 Mol. Acetylchlorid und 2 Mol. $AlCl_3$ entstand das *Keton* $C_9H_{16}O$, $Kp._{746}$ 189—190°, $D.^{19}_4$ 0,8610, n_D = 1,4521. Ausbeute 40%. — *Semicarbazon*, F. 157°. — *4-Hydroxyheptan*, $Kp._{767}$ 154,5°, $D.^{20}_4$ 0,8183, n_D = 1,4205. — *4-Heptylen*, $Kp._{746}$ 95,6°, $D.^{20}_4$ 0,7005, n_D = 1,4035. — *4,5-Dibromheptan*, $Kp._{15-17}$ 107°, $D.^{16,5}_4$ 1,5250, n_D = 1,5035. — 1 Mol. Octylen [$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH : CH_2$], 2 Mol. Acetylchlorid und 1 Mol. $AlCl_3$ gaben das *Keton* $C_{10}H_{18}O$. — *7-Dekenon* [$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$], $Kp._{33}$ 120—122°, $D.^{24}_4$ 0,8681, n_D = 1,4513. Ausbeute 40%. — *Semicarbazon*, F. 149°. — Aus Äthylen, in Petroleumhexan gel., Acetylchlorid (eventuell Acetylbromid) und $AlCl_3$ (oder $AlBr_3$) entstand das *Keton* C_4H_6O. — *Butenon*; $Kp._{756}$ 78 bis 80°; $D.^{20}_4$ 0,8636, n_D = 1,4086; von durchdringendem Geruch; ll. in W., sehr unbeständig. — *Semicarbazon*, F. 140—141°.

Als Prodd. von Nebenrkk. konnte Vf. halogensubstituierte, gesättigte KW-stoffe der Reihe $C_nH_{2n+1}X$ isolieren u. auch die Anwesenheit von halogensubstituierten Ketonen, $C_nH_{2n}X \cdot CO \cdot CH_3$, nachweisen. (Bulletin de la Société Impériale des Naturalistes de Moscou **1908**. 1—176. Sep. v. Vf.) FRÖHLICH.

E. Oliveri-Mandalà, *Elektrische Leitfähigkeit einiger Hydroxamsäuren.* Der Formhydroxamsäure kommt nach PALAZZO und TAMBURELLO (Gaz. chim ital. **37**. I. 1; C. **1907**. II. 392) die Struktur $HC\overset{O}{\frown}H \cdot NOH$ zu und aus Analogiegründen ganz die gleiche Formel den homologen SS. Elektrische Leitfähigkeitsbestst. ergaben für diese SS. sehr schwach saure Eigenschaften. So wurde gefunden für Formhydroxamsäure K 0,00001, für Acethydroxamsäure 0,0000028, für Propionhydroxamsäure 0,0000028, für Butyrhydroxamsäure 0,0000023, Oxalhydroxamsäure 0,000019, Malonhydroxamsäure 0,0000066, Benzhydroxamsäure 0,000075, Anishydroxamsäure 0,000073, Salicylhydroxamsäure 0,00064. Der Dissoziationsgrad K ($K = 100\,k$) aller dieser SS. ist sehr gering. Während z. B. Essigsäure in einer Verdünnung von 58 l etwa zu 3% dissoziiert ist, beträgt die Dissoziation der entsprechenden

Acethydroxamsäure etwa 0,3%. In der Reihe der schwachen SS. nehmen die Hydroxamsäure K $0{,}50 \cdot 10^{-7}$ die Stelle zwischen H_2S $0{,}91 \cdot 10^{-7}$ u. Borsäure, H_3BO_3, $1{,}7 \cdot 10^{-9}$ ein. Wegen der Bestst. selbst der einzelnen Hydroxamsäuren sei auf das Original verwiesen. (Gaz. chim. ital. **40**. I. 102—7. 18/2. 1910. [4/9. 1909.] Palermo. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

P. Van Romburgh, *Über das einfachste Fett, das Glycerintriformiat.* Frühere Verss. zur Darst. dieses Fettes aus Glycerin und Oxalsäure (C. r. d. l'Acad. des sciences **93**. 847; **100**. 282) führten zu keinem befriedigenden Ergebnis. Beim wiederholten Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger 100%ig. Ameisensäure aber erhält man leicht ein an Triformin reiches Estergemisch, aus dem es nach fraktionierter Dest. u. vielen vergeblichen Verss. gelang, in fl. Ammoniak ein winziges Kryställchen zu erhalten, um das sich beim allmählichen Erwärmen der zähen M. bis auf 0° ein Krystallbrei abschied. Nach wiederholtem Abpressen und Umschmelzen der Krystalle bei niedriger Temp. erhält man schließlich farblose Krystalle, F. 18°, von reinem Glycerintriformin, $C_3H_5(OCHO)_3$. $D.^{18}$ 1,320, $n_D^{18} = 1{,}4412$, Mol.-Refr. 35,22 (ber. 35,32), $Kp._{762}$ 266°, ganz rein bei schneller Dest. fast unzersetzt. Bei langsamer Erhitzung tritt bei 210° deutliche Gasentw. ein. Es entsteht zu etwa gleichen Teilen CO und CO_2, das Destillat aber besteht aus Allylformiat mit kleinen Mengen Ameisensäure und Allylalkohol. Zurückbleibt etwas Glycerin. Das Triformin ist unl. in k., l. in w. W., in k. W. langsam, in w. W. bei fortgesetztem Erhitzen rasch verseift. Mit Ammoniak u. aliphatischen Aminen entsteht Formamid, bezw. substituierte Formamide. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 459—61. Februar. Utrecht. Organ.-chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

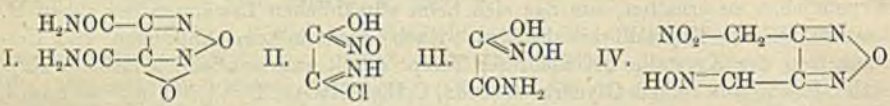
L. Bouveault und **R. Locquin**, *Neue Kondensationen der Essigester mit ihren Homologen unter dem Einfluß von Natrium.* (Kurze Referate nach C. r. d. l'Acad. des sciences und Bull. Soc. Chim. Paris s. C. **1907**. II. 36; **1910**. I. 514.) Nachzutragen ist folgendes. *Semicarbazon des Acetolpropionats*, $C_7H_{13}O_3N_3$, an der Luft matt werdende Krystalle aus A. + PAe., F. 117°. — Da die Umwandlung der S., bezw. des Lactons, $C_{10}H_{16}O_2$, in den Methylester durch Diazomethan in äth. Lsg. auffallend leicht vor sich geht, fragt es sich, ob wirklich eine molekulare Umlagerung in dem Sinne:

$$\begin{array}{c} C_3H_7 \cdot CH{-}CH_2 \\ C_2H_5 \cdot CH : C \cdot O \cdot CO \end{array} + CH_2N_2 = N_2 + \begin{array}{c} C_3H_7 \cdot C \cdot COOCH_3 \\ C_2H_5 \cdot CH_2 C \end{array}$$

hierbei stattfindet. Die Synthese der S. oder des Esters auf einem anderen Wege dürfte diese Frage entscheiden. Der zu diesem Zwecke nach einem früher (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **31**. 588; C. **1904**. II. 25) dargestellte *Propylbutyrylessigester*, $C_3H_7 \cdot CO \cdot CH(C_3H_7) \cdot COOC_2H_5$, lieferte jedoch, als er durch Na-Äthylat in sein Na-Derivat verwandelt und darauf mit Chloressigester erhitzt wurde, an Stelle des erwarteten Esters, $C_3H_7 \cdot CO \cdot C(C_3H_7)(COOC_2H_5) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$, Äthylglykolsäure-, Buttersäure- und Valeriansäureäthylester. (Ann. Chim. et Phys. [8] **19**. 186—206. Februar.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Steinkopf, *Beiträge zur Kenntnis des Einflusses negativer Atome und Atomgruppen bei Derivaten des Acetonitrils und Acetamids. VII. Mitteilung über aliphatische Nitrokörper.* Vf. hat aus verschiedenen theoretischen Gründen umfangreiche Verss. zur Darst. von *Nitroacetonitril* angestellt. Die früher von STEINER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **9**. 781) als Nitroacetonitril angesehene Verb. hat nicht die angegebene Konstitution und das daselbst beschriebene *polymere*

Nitroacetonitril, das später als *Dinitrosoperoxyd des Succinamids* angesprochen worden ist, muß jetzt als das Furoxanderivat I. angesehen werden. Nach verschiedenen vergeblichen Verss. sollte aus *Dichloracetonitril* u. Hydroxylamin Oximidoacetonitril dargestellt werden. Es reagierte aber in erster Linie die Cyangruppe, so daß als erstes Prod. *Dichloräthenylamidoxim*, $Cl_2CH—C(NH_2)(=NOH)$, und bei weiterer Behandlung *Oximidoäthenylamidoxim*, $HON=CH\cdot C(NH_2)(=NOH)$, entsteht. Diese im Gegensatz zu den gewöhnlichen Amidoximen auffallend leichte Amidoximbildung ist durch die Ggw. der negativen Chloratome bedingt, wie an einer ganzen Reihe von α-halogenierten Amidoximen bestätigt worden ist. Es wurde dann versucht, das Nitroacetonitril aus der inzwischen als *β-Nitroacetaldoxim* erkannten *Methazonsäure* durch Wasserabspaltung zu gewinnen, was auch mit Hilfe von Thionylchlorid gelang.



Im Verlauf der Arbeit zeigte sich ferner der bisher noch nicht beobachtete Fall der B. eines freien *Imidoäthers* aus Nitril und Alkohol ohne Ggw. von HCl, indem *Trichloracetonitril* mit Methylalkohol *Trichloracetimidomethyläther*, $Cl_3C\cdot C(:NH)OCH_3$, lieferte. Bei Verwendung anderer chlorsubstituierter Nitrile konnte eine analoge Rk. nicht beobachtet werden. Das Chlorhydrat des genannten Imidoäthers ist sehr zersetzlich und zerfällt leicht unter B. von Trichloracetamid. In offenbar analoger Rk. liefert *Nitroacetonitril* mit Methylalkohol und HCl *Nitroacetamid*, das durch gewöhnliche Verseifung des Nitroacetonitrils nicht erhalten werden konnte.

Das *Nitroacetonitril* ist ziemlich beständig. Es ist weder selbst, noch als Ammoniumsalz, wohl aber als Silbersalz explosiv. Es reagiert mit Chlor, Brom und salpetriger S. Mit primären Aminen liefert es offenbar die entsprechenden *Nitroacetamidine*. Verss., durch Verseifung von *Cyannitroacetamid* (*Fulminursäure*) u. CO_2-Abspaltung Nitroacetonitril zu gewinnen, führten nicht zu dem gewünschten Resultat, sondern zu dem neutralen Kaliumsalz der *Nitroessigsäure*, das auch aus der *Methazonsäure* (*β-Nitroacetaldoxim*), und noch bequemer und rascher, ohne Isolierung der letzteren direkt aus *Nitromethan* beim Kochen mit 50%ig. Kalilauge erhalten wurde. Es gelang auch, bei Abschluß von W., aus dem Salz die freie *Nitroessigsäure* zu erhalten, die mit W. in CO_2 und Nitromethan zerfällt. Andere Verss. zur Darst. des Nitroacetonitrils durch Einw. von Thionylchlorid auf *Nitroacetamid* oder auf *Methazonsäure* (*β-Nitroacetaldoxim*) führten zu einer Verb., die auch aus *Nitroacetonitril* mit HCl erhalten und zuerst als Nitroacetimidchlorid, $NO_2\cdot CH_2\cdot CCl:NH$, angesehen, dann aber als *β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid* (II.) (vgl. weiter unten) erkannt wurde. Beim Erhitzen mit W. gibt diese Verbindung *Oxaminhydroxamsäure* (III.). Diese als *β-Oxaminhydroxamsäure* bezeichnete Verb. ist nach Ansicht des Vfs. raumisomer mit den von ihm als *α-Oxaminhydroxamsäure* bezeichneten *Hydroxyloxamid* von SCHIFF u. MONSACHI (LIEBIGS Ann. **288**. 314), bezw. ULPIANI u. FERRETTI (Gazz. chim. ital. **32**. I. 205; C. **1902**. I. 1198), das HOLLEMAN irrtümlich als *Amidoximoxalsäure*, $HOOC\cdot C(:NOH)NH_2$, ansah.

Aus *Methazonsäure* wurde durch Einw. von HCl eine Verb. erhalten, die nach ihren Rkk. Hydroxamoxalsäureimidchlorid (II.) sein muß, aber mit der oben beschriebenen Verb. gleicher Konstitution nicht identisch, sondern raumisomer ist und daher als *α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid* bezeichnet wird. Aus *Methazonsäure* mit konz. H_2SO_4 entsteht eine *zweibasische Säure*, $C_4H_4O_4N_4$, die durch Kochen mit W. eine anscheinend *raumisomere Säure*, $C_4H_4O_4N_4$, liefert, welche beiden Vf. für

isomere *Nitrooximidodimethylfurazane* (IV.) hält u. vorläufig als *α*-, bezw. *β-Methazonsäureanhydrid* bezeichnet.

Durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf halogensubstituierte Nitroacetamide entstehen primär Körper, die den von WALLACH (LIEBIGS Ann. **184**. 26. 30) aus den Halogenacetamiden erhaltenen Verbb. analog sind und anscheinend die Konstitution $CX_3 \cdot CCl : N \cdot POCl_2$ besitzen und sich von substituierten Acetamidphosphorigsäuren, $CX_3 \cdot CO \cdot NH \cdot PO(OH)_2$, ableiten. Von ihnen wurden verschiedene Derivate dargestellt. Die vorliegenden Verss. bestätigen die schon bekannte Tatsache, daß negative Atome u. Gruppen in ihrer Nachbarschaft sowohl vermehrte als auch verminderte Reaktionsfähigkeit erzeugen können.

Experimenteller Teil. I. Chlorierte Amidoxime. (Mitbearbeitet von **L. Bohrmann.**) *Monochloräthenylamidoxim*, $C_2H_5ON_2Cl = ClCH_2 \cdot C(NH_2) : NOH$. Aus 7,5 g Chloracetonitril, 6,9 g Hydroxylaminchlorhydrat und 5,3 g Na_2CO_3 in 25 g W. bei 30°. Fast farblose Nadeln aus h. Bzl. F. 91—92° unter Zers., ll. in W., A., Ä., zwl. in k. Bzl., unl. in Lg. Die wss. Lsg. wird mit NaOH beim Erwärmen grün, mit $NiSO_4$ oliv, beim Erhitzen braun, mit $FeCl_3$ braunrot. — $C_2H_5ON_2Cl,HCl$. Weißer, krystallinischer Nd. aus Ä. F. 116—118° unter Zers. nach vorheriger Sinterung. — *Dichloräthenylamidoxim*, $C_2H_4ON_2Cl_2 = Cl_2CH \cdot C(NH_2) : NOH$. Aus Dichloracetonitril und Hydroxylamin analog. Farblose, monokline Krystalle aus Bzl. F. 103—104° unter Zers., ll. in W. und A., wl. in k. Bzl. Gibt mit $FeCl_3$ Violettfärbung, mit NaOH u. NH_3 zuerst Grünfärbung, dann einen weißen Nd. Ag-Salz weißer, Cu-Salz blaugrüner Nd. — $C_2H_4ON_2Cl_2,HCl$. Weißer, krystallinischer Nd. aus Ä. F. 135° unter Zers., sll. in W., A., wl. in Bzl., Ä., Lg. — *Acetylverb.* $C_4H_6O_2N_2Cl_2 = Cl_2CH \cdot C(NHCO \cdot CH_3) : NOH$. Krystalle aus Wasser. F. 114—115°, sll. in A., l. in Ä., wl. in k. W. und Bzl. — *Oximidoäthenylamidoxim*, $C_2H_5O_2N_3 = HON : CH \cdot C(NH_2) : NOH$. Aus Dichloräthenylamidoxim mit wss. neutraler Hydroxylaminlsg. bei 60° oder direkt aus Dichloracetonitril in gleicher Weise. Krystalle aus Bzl. F. 148—152°, ll. in A., l. in W. und Ä. — $(C_2H_4O_2N_3)_2Ni$. Rotbrauner Nd. aus W. Sintert bei 250°. — *Diacetylverb.* $C_6H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot COON : CH \cdot C(NHCO \cdot CH_3) : NOH$. Krystalle aus W. F. ca. 142—150°, l. in A. und Ä., wl. in W. und Bzl. Entsteht auch aus dem schon bekannten *Acetylisonitrosoacetonitril*, das mit Hydroxylamin zuerst *Monoacetyloximidoäthenylamidoxim*, $CH_3 \cdot COON : CH \cdot C(NH_2) : NOH$, liefert (weiße Krystalle aus W., F. 144—145°), welches dann mit Essigsäureanhydrid behandelt wird. — *Trichloräthenylamidoxim*, $C_2H_3ON_2Cl_3 = Cl_3C \cdot C(NH_2) : NOH$. Aus 7 g Trichloracetonitril, 3,53 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2,6 g Soda in 15 g W. unter Eiskühlung. Weiße Blätter aus Bzl. F. 128 bis 129° unter Zers., ll. in A., Ä., wl. in k. W. und Bzl. Die wss. Lsg. ist grüngelb, beim Erwärmen grün, bei Alkalizusatz farblos. Hydrochlorid. Mkr., farblose Prismen aus Ä. Zers. sich bei 140°. — *Chloroximidoäthenylamidoxim*, $C_2H_4O_2N_3Cl = HON : CCl \cdot C(NH_2) : NOH$. Aus 7,2 g Trichloracetonitril, 19 g Hydroxylaminchlorhydrat und 15,6 g Na_2CO_3 in 65 g W. bei 65°. Weiße Krystalle aus Ä. + Lg. Zers. sich bei 109°, ll. in W., A. und Ä., wl. in Bzl. und Lg. $FeCl_3$ färbt dunkelrotbraun.

II. Bromierte Amidoxime. (Mitbearbeitet von **H. Grünupp.**) *Monobromäthenylamidoxim*, $C_2H_5ON_2Br = BrCH_2 \cdot C(NH_2) : NOH$. Aus Bromacetonitril mit 1 Mol. freiem Hydroxylamin im Methylalkohol bei 0—8°. Gelblichweiße Blättchen. F. 95—96°, l. in W. und Methylalkohol, wl. in A. — *Dibromäthenylamidoxim*, $C_2H_4ON_2Br_2 = Br_2CH \cdot C(NH_2) : NOH$. Analog aus Dibromacetonitril u. Hydroxylamin. Weiße Nädelchen aus Toluol. F. 120°, l. in Ä., A., wl. in k. W. und Bzl. — Hydrochlorid. Weißes Pulver aus Ä. F. 163—165° unter Zers. — *Tribromäthenylamidoxim*, $C_2H_3ON_2Br_3 = Br_3C \cdot C(NH_2) : NOH$. Aus Tribromacetonitril und

Hydroxylamin in Methylalkohol unter starker Kühlung. Weißes, zersetzliches Pulver. F. 126°, ll. in W. und A.

III. Jodierte Amidoxime. *Monojodäthenylamidoxim*, $C_2H_5ON_2J$ = $JCH_2 \cdot C(NH_2):NOH$. Aus Jodacetonitril u. freiem Hydroxylamin in Methylalkohol. Weiße Krystallblättchen aus A., wl. in k. W. u. A., F. 123—124° unter Zers. — *Acetylverb.*, $C_4H_7O_2N_2J$, Krystalle aus Bzl., F. 103—105°. — *Trichloracetimidomethyläther*, $C_3H_4ONCl_3$ = $Cl_3C \cdot C(:NH)OCH_3$. Aus 15 g Trichloracetonitril beim Kochen mit 40 ccm Methylalkohol. Farbloses Öl, Kp. 148—149°. — *Trichloracetphenylamidin*, $C_8H_7N_2Cl_3$ = $Cl_3C \cdot C(:NH)NHC_6H_5$. Aus Trichloracetimidomethyläther beim Erhitzen mit der gleichen Menge Anilin. Weiße Nadeln aus Lg., F. 101°, ll. in Ä., A. u. Chlf., unl. in W. — $C_8H_7N_2Cl_3,HCl$. Weißes, krystallinisches Pulver aus Ä. Sintert bei 171° unter Bräunung. Bei 183° völlig geschmolzen.

Darst. der Methazonsäure. (Mitbearbeitet von **G. Kirchhoff.**) Durch Eintropfen von 20 g Nitromethan in eine Lsg. von 20 g NaOH in 40 ccm W. bei 50°. Dann wird unter 10° mit 45 ccm Salzsäure (D. 1,170) neutralisiert.

Nitroacetonitril. $C_2H_2O_2N_2$ = $NO_2 \cdot CH_2 \cdot CN$. (Mitbearbeitet von **L. Bohrmann.**) Aus 15 g Methazonsäure in 80 ccm trocknem Ä. bei Zugabe von 17,5 g Thionylchlorid in der Siedehitze. Gelbliches, leicht bewegliches Öl, D.^{18} 1,36, zll. in W., ll. in organischen Lösungsmitteln. Die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ Rotfärbung. Zers. sich beim Erhitzen plötzlich. Läßt sich im Vakuum nicht ohne Zers. destillieren. — NH_4-Salz, $C_2H_5O_2N_3$. Gelber Nd. in Ä., Krystalle aus A. + Bzl. Zersetzt sich bei ca. 130—135°, sll. in W. Das NH_4-Salz liefert mit Benzoldiazoniumnitratlsg. einen Nd. von *Cyannitroformaldehydphenylhydrazon*, $C_8H_6O_2N_4$ = $CN \cdot C(NO_2):N \cdot NHC_6H_5$. Rotbraune Krystalle aus A. Zersetzt sich bei 108°, wl. in W., ll. in h. A., Ä., Bzl., ll. in verd. Alkalien. Analog liefert das NH_4-Salz des *Nitroacetamids* mit Benzoldiazoniumsulfatlsg. *Nitroglyoxylsäuramidphenylhydrazon*, $C_8H_8O_3N_4$ = $NH_2CO \cdot C(NO_2):N \cdot NHC_6H_5$. Orangegelbe Nädelchen aus Essigester. Zersetzt sich bei 160°, wl. in W. u. Ä., l. in A., Bzl., Chlf., rotgelb l. in NH_3. — *Nitroäthenylamidoxim*, $C_2H_5O_3N_3$ = $NO_2CH_2C(NH_2):NOH$. Aus 2 g Nitroacetonitrilammoniak in wenig W. mit 1,35 g Hydroxylaminchlorhydrat. Gelbe Krystalle aus W. Zersetzt sich bei 108°, wl. in h. A., swl. in Ä., Bzl., Chlf. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ violettschwarze Färbung. — *Dichlornitroacetonitril*, $C_2O_2N_2Cl_2$ = $NO_2CCl_2 \cdot CN$. Beim Einleiten von Chlor in eine wss. Lsg. von Ammoniaknitroacetonitril unter Kühlung. Farbloses, schweres Öl, Kp.$_{21}$ 39°. Reizt stark zu Tränen. — *Dibromnitroacetonitril*, $C_2O_2N_2Br_2$ = $NO_2CBr_2 \cdot CN$. Aus Nitroacetonitrilammoniak in W. bei Zusatz von Brom. Schwach gelbes Öl, Kp.$_{12}$ 57—58°. Erstarrt bei ca. —30°. *Cyanmethylnitrolsäure*, $CN \cdot C(NO_2):NOH$. Aus 2 g Nitroacetonitrilammoniak in 10 ccm W. mit 1,4 g Natriumnitrit und der berechneten Menge verd. H_2SO_4. Sehr hygroskopische Krystalldrusen, sll. in W., A., Ä. — NH_4-Salz. Roter Nd. in trockenem Ä. — Ag-Salz. Carminroter, krystallinischer Nd. aus W.; verpufft. Löst man 5 g Nitroacetonitril mit 2,3 g absol. Methylalkohol in 10 ccm trocknem Ä. und leitet unter Kühlung HCl-Gas ein, so entsteht *Nitroacetamid*, $C_2H_4O_3N_2$, Krystalle aus Bzl., F. 106—107°. Zers. bei 115°.

Einwirkung primärer, aromatischer Amine auf Nitroacetonitril, (Mitbearbeitet von **G. Kirchhoff.**) *Verb.* $C_8H_9O_2N_3$ [vermutlich *Nitroacetphenylamidin*, $NO_2 \cdot CH_2 \cdot C(:NH)NHC_6H_5$]. Aus Nitroacetonitril und Anilin in Ä. unter Eiskühlung. F. 80°, sll. in W. und A., wl. in Ä. *Verb.* $C_9H_{11}O_2N_3$. Analog aus Nitroacetonitril und o-Toluidin. Farblose Krystalle aus Bzl. + Lg., F. 77—78°, ll. in W. u. A., zll. in Ä. u. Bzl. *Verb.* $C_{10}H_{13}O_2N_3$. Analog aus Nitroacetonitril u. m-Xylidin, F. 86—86,5°, sll. in W. u. A., zll. in Bzl., wl. in Ä. *Verb.* $C_8H_8O_2N_3Br$. Aus Dibromnitroacetonitril u. Anilin in Ä. unter Kühlung, F. 91—92°, ll. in W. u. A., wl. in Ä. u. k. Bzl.

Nitroessigsäure, $NO_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Das Kaliumsalz entsteht aus fulminursaurem Ammonium oder Nitroacetonitrilammoniak oder Nitroacetamidammoniak oder Methazonsäure beim Kochen mit 50%ig. Kalilauge. Zur Darst. werden 50 g Nitromethan bei 45—50° in 250 ccm Kalilauge, 1 : 1, getropft und nach Beendigung der Rk. 10 Min. gekocht. Die freie S. erhält man aus dem K-Salz in trocknem Ä. mit HCl-Gas. Lange Nadeln aus Chlf., F. 87—89° unter Zers., sll. in A., Ä. und W.; mit letzterem tritt Zers. in CO_2 und Nitromethan ein. — $C_2HO_4NK_2$, Nadeln, ll. in W. unl. in A. Gibt mit Blei-, Quecksilber- und Silberlsgg. Ndd. von verpuffenden Salzen. — Anilinsalz, $C_8H_{10}O_4N_2$. Blättchen aus äth. Lsg. Zersetzt sich beim Stehen, ll. in W. u. A., wl. in Bzl. u. Ä. — Phenylhydrazinsalz, $C_8H_{11}O_4N_3$. Farblose Blättchen, F. 58° unter Zers.

β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid, $C_2H_3O_2N_2Cl$ (II.). (Mitbearbeitet von **Boris Jürgens**.) Entsteht aus Nitroacetamid oder aus Methazonsäure mit Thionylchlorid oder aus Nitroacetamid oder Nitroacetonitril in trocknem Ä. beim Einleiten von HCl-Gas. Weiße Krystalle aus W., F. 162°, ll. in A., zwl. in W., wl. in Ä. u. Bzl. $FeCl_3$ gibt tiefrote Färbung. — *Acetylverb.*, $C_4H_5O_3N_2Cl = CH_3 \cdot COON : C(OH) \cdot CCl{=}NH$. Aus dem Imidchlorid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Weiße Krystalle aus Toluol, F. 131°, sll. in A., ll. in W., wl. in Ä. — *Benzoylverb.*, $C_9H_7O_3N_2Cl = C_6H_5 \cdot COON : C(OH) \cdot CCl{=}NH$. Aus dem Imidchlorid beim Erhitzen mit Benzoylchlorid. Krystalle aus W., F. 169°, ll. in A. und Chlf., wl. in k. W., swl. in Ä. — *β-Hydroxamoxalphenylamidin*, $C_8H_9O_2N_3 = HON : C(OH) \cdot C(NHC_6H_5) : NH$. Aus dem Imidchlorid beim Schütteln mit W. und Anilin. Weiße Krystalle aus W., F. 185°, wl. in k. A. und W. Die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ blaue, die alkoh. Lsg. braune Färbung. Liefert mit salpetriger S. eine gelbe Verb. Die sich in Alkali intensiv violett löst. — $(C_8H_9O_2N_3)_2H_2PtCl_6$. Gelbe Krystalle. — *β-Oxaminhydroxamsäure*, $C_2H_4O_3N_2$ (III.). Aus β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid beim Erhitzen mit wenig W. Krystalle aus W., F. 137°, unl. in den meisten Lösungsmitteln, ll. in h. W. Verpufft beim Erhitzen. Cu-Salz. Grüner, flockiger Nd. — *Dinitrosoperoxyd des Succinamids*, $C_4H_4O_4N_4$. Aus β-Hydroxamoxalsäureimidchlorid durch Lösen in h. W. u. Stehenlassen. Der Verb. muß nach neueren Arbeiten die Formel I. zugeschrieben werden.

Phenylnitroäthenylamidoxim, $C_8H_9O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot C(NH_2) : NOH$. (Mitbearbeitet von **C. Benedek**.) Entsteht aus Phenylnitroacetonitrilnatrium mit 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in wss. Lsg. bei Zimmertemperatur. Weiße Krystalle aus Ä. + Lg., F. 125°, ll. in W. und A., zwl. in Ä., unl. in Lg. $FeCl_3$ gibt Violettfärbung. — Hydrochlorid. Weiße Krystalle aus äth. Lsg., F. 153°. — $Cu \cdot C_8H_7O_3N_3$. Hellgrüner, unl. Nd. — $Ba(C_8H_8O_3N_3)_2$. Weißer Nd. — *α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid*, $C_2H_3O_2N_2Cl$ (II.). Aus 7 g Methazonsäure in 150 ccm Ä. beim Einleiten von HCl und Erwärmen. Gelblichweißes, mikrokrystallinisches Pulver aus Toluol, F. 173—174°. Reizt zum Niesen; sll. in W. u. A., ll. in Ä., wl. in k. Bzl. $FeCl_3$ gibt Braunfärbung. — *Acetylverb.*, $C_4H_5O_3N_2Cl = CH_3COON{=}C(OH) \cdot CCl{=}NH$. Krystalle aus W., F. 165°; über 130° Sinterung; l. in Ä., wl. in W., A., Chlf. — *α-Hydroxamoxalphenylamidin*, $C_8H_9O_2N_3 = HON{=}C(OH) \cdot (NHC_6H_5) : NH$. Aus dem α-Hydroxamoxalsäureimidchlorid beim Schütteln mit W. und Anilin. Weiße Krystalle aus Bzl., F. 136—137°, sll. in A., Ä., ll. in h. W. u. Bzl. $FeCl_3$ gibt Blaufärbung.

α-Methazonsäureanhydrid, $C_4H_4O_4N_4$ (vielleicht IV.). Aus 3 g Methazonsäure beim Lösen in 12 g konz. H_2SO_4 unter Kühlung u. Eingießen in 30 ccm Eiswasser. Gelblichweiße Krystalle aus W., F. 168°, ll. in A. und h. W., zll. in Ä. Zersetzt sich beim Erhitzen explosionsartig unter Feuerscheinung, ll. in NH_3 und Alkalien; durch SS. unverändert gefällt. Fuchsinschweflige S. gibt beim Erwärmen intensive Violettfärbung. — $Na_2C_4H_2O_4N_4$. Gelbes Pulver. Ziemlich explosiv. $AgC_4H_3O_4N_4$.

Weißer Nd.; verpufft. — *Phenylhydrazon*, $C_{10}H_8O_4N_6 = C_4H_2O_4N_4{=}N{\cdot}NHC_6H_5$. Aus der Lsg. des Methazonsäureanhydridnatriums mit Phenyldiazoniumchlorid. Grünlichgelber Nd., der sich nicht umkrystallisieren läßt; l. in verd. Alkali. — *Benzoylverb.*, $C_{18}H_{12}O_6N_4 = C_4H_2O_4N_4(CO{\cdot}C_6H_5)_2$. Aus α-Methazonsäureanhydrid beim Erwärmen mit Benzoylchlorid. Weiße Kryställchen aus Bzl., F. 184—185°, swl. in k. Bzl., unl. in W., A. u. Ä. — *β-Methazonsäureanhydrid*, $C_4H_4O_4N_4$ (IV.?). Aus α-Methazonsäureanhydrid beim Kochen mit W. Krystalle aus W., F. 121 bis 122°, ll. in verd. NaOH, mit HCl unverändert gefällt, sll. in h. W. und A., wl. in Ä. Fuchsinschweflige S. gibt schwache, in der Wärme intensive Violettfärbung; $FeCl_3$ gibt Braunrotfärbung. *Verb.* $C_{10}H_8O_3N_4$. Aus α-Methazonsäureanhydrid u. Anilinchlorhydrat beim Kochen in W. Goldgelbe Krystalle aus A., F. 122°, ll. in Chlf. und Bzl., ll. in Ä., wl. in W. u. k. A. *Verb.* $C_{11}H_{10}O_3N_4$. Analog aus α-Methazonsäureanhydrid und Toluidinchlorhydrat. Gelbe Kryställchen aus A., F. 178—179°, wl. in k. A. u. in W., unl. in Ä., l. in Alkalien. *Verb.* $C_{11}H_{10}O_3N_4$. Aus α-Methazonsäureanhydrid und p-Toluidinchlorhydrat. Orangefarbige Nadeln aus A., F. 141°, wl. in k. A. und in W., l. in Alkali. *Verb.* $C_{11}H_8O_5N_4$. Analog aus α-Methazonsäureanhydrid u. Anthranilsäurechlorhydrat. Grüngelbe Kryställchen aus A. Zersetzt sich bei 226°, ll. in h. A., wl. in W., Chlf., Bzl. *Verb.* $C_{14}H_{10}O_6N_8$. Analog aus α-Methazonsäureanhydrid u. p-Phenylendiaminchlorhydrat. Rote Krystalle aus Nitrobenzol. Zersetzt sich bei raschem Erhitzen bei 220°, bei langsamem Erhitzen sind sie bei 285° noch nicht geschmolzen; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ll. in Alkali. *Verb.* $C_{14}H_{10}O_6N_8$. Analog aus α-Methazonsäureanhydrid u. m-Phenylendiaminchlorhydrat. Grünlichgelber, amorpher Nd. aus h. Nitrobenzol. Zersetzt sich bei 216°, unl. in den üblichen Lösungsmitteln, l. in Alkali. *Verb.* $C_3H_3O_3N_3$. Aus α-Methazonsäureanhydrid beim Kochen mit W. Schweres Öl. Zersetzt sich schon bei schwacher Erwärmung. Liefert in Ä. ein zersetzliches NH_4-Salz und daraus mit Phenyldiazoniumchlorid dasselbe *Phenylhydrazon* $C_9H_7O_3N_5$, das auch aus der ammoniakal. Lsg. von β-Methazonsäureanhydrid mit Phenyldiazoniumchlorid entsteht. Orangegelbe Kryställchen aus A., F. 131°, ll. in verd. Alkali.

Einw. von Phosphorpentachlorid auf halogenierte Säureamide. (Mitbearbeitet von **C. Benedek, G. Kirchhoff** und **H. Grünupp.**) *Monochloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $C_2H_2ONCl_4P = ClCH_2{\cdot}CCl{:}NPOCl_2$. Aus Chloracetamid u. Phosphorpentachlorid bei 60°. Klare Fl. Auch im Vakuum nicht unzers. destillierbar. Liefert beim Stehen an der Luft *Monochloracetamidphosphorigsäuredichlorid*, $C_2H_3O_2NCl_3P = ClCH_2{\cdot}CONHPOCl_2$. Krystalle aus Bzl., die durch Feuchtigkeit leicht weiter zers. werden. In gleicher Weise liefert das schon bekannte *Dichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $Cl_2CH{\cdot}CCl{:}NPOCl_2$, von Wallach (Liebigs Ann. **184.** 128) durch Einw. von Luftfeuchtigkeit *Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid*, $C_2H_2O_2NCl_4P = Cl_2CH{\cdot}CONHPOCl_2$. Farblose Täfelchen aus Bzl., F. 112—113°, ll. in Ä., wl. in k. Bzl. — *Dichloracetamidphosphorigsäurediäthylester*, $C_6H_{12}O_4NCl_2P = Cl_2CH{\cdot}CONHPO(OC_2H_5)_2$. Aus vorstehendem Dichlorid mit Natriumäthylat in A. unter Eiskühlung. Weiße Nadeln aus W., F. 72—73°, wl. in k. W., zll. in Bzl., ll. in A. u. Ä., ll. in Alkali u. NH_3. Läßt sich titrieren. — *Dichloracetamidphosphorigsäuredianilid*, $C_{14}H_{14}O_2N_3Cl_2P = Cl_2CH{\cdot}CONHPO(NHC_6H_5)_2$. Aus Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid in Ä. mit 4 Mol. Anilin. Weiße Nadeln aus A., F. 219—220°, ll. in h. A., unl. in W., Bzl. u. Lg. Derselbe Körper entsteht auch aus Dichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid in Lg. mit 6 Mol. Anilin. — *Dichloracetamidphosphorigsäure-bis-phenylhydrazid*, $C_{14}H_{16}O_3N_8Cl_2P = Cl_2CH{\cdot}CONHPO(NHNHC_6H_5)_2$. Aus Dichloracetamidphosphorigsäuredichlorid in Ä. mit 4 Mol. Phenylhydrazin. Weiße Kryställchen aus A., F. 190° unter Zers., ll. in h. A., wl. in Ä., unl. in W. und Bzl.

Das schon von Wallach (Liebigs Ann. **184.** 23) beschriebene *Trichloracet-*

imidchloridphosphorigsäuredichlorid, $Cl_3 \cdot C \cdot CCl : NPOCl_2$, liefert bei der Einw. der Luft *Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid*, $C_2HO_2NCl_5P = Cl_3C \cdot CONH \cdot POCl_2$. Weiße Nadeln aus Lg., F. 146—148°, ll. in W., A., Ä., Bzl. — *Trichloracetamidphosphorigsäuredimethylester*, $C_4H_7O_4NCl_3P = Cl_3C \cdot CONHPO(OCH_3)_2$. Aus Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid beim Lösen in Methylalkohol. Weiße Blättchen aus W., F. 105—107°, ll. in A. Derselbe Ester entsteht auch aus Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid mit Methylalkohol. — $K \cdot C_4H_6O_4NCl_3P$. Hygroskopische Krystalle, F. ca. 135° nach vorherigem Sintern, ll. in W. u. A. — *Trichloracetamidphosphorigsäurediäthylester*, $C_6H_{11}O_4NCl_3P = Cl_3C \cdot CO \cdot NHPO(OC_2H_5)_2$. Aus Trichloracetamid- oder Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid mit A. und Natriumäthylat. Krystalldrusen aus Lg., F. 47—48°, ll. in fast allen organischen Lösungsmitteln. — *Trichloracetamidphosphorigsäuredianilid*, $C_{14}H_{13}O_3N_3Cl_3P = Cl_3C \cdot CONHPO(NHC_6H_5)_2$. Aus Trichloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid u. 6 Mol. Anilin in Lg. + Ä. Weiße Nädelchen aus A., F. 194—195°, l. in Ä. u. Chlf., ll. in h. Bzl. — *Trichloracetamidphosphorigsäurebisphenylhydrazid*, $C_{14}H_{15}O_2N_5Cl_3P = Cl_3C \cdot CONHPO(NH \cdot NHC_6H_5)_2$. Aus Trichloracetamidphosphorigsäuredichlorid in Ä. mit Phenylhydrazin beim Stehen. Krystalle aus A., F. 237—238° unter Zers. nach vorherigem Sintern.

Monobromacetamid liefert mit Phosphorpentachlorid offenbar in analoger Weise *Monobromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $C_2H_2ONCl_3BrP = BrCH_2 \cdot CCl : NPOCl_2$, eine gelbbraune Fl., die sich nicht reinigen läßt, und von der keine Derivate erhalten werden konnten. — *Tribromacetamid* liefert analog *Tribromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $C_2ONCl_3Br_3P = Br_3C \cdot CCl : NPOCl_2$. Fl., die allmählich krystallinisch erstarrt. Liefert an der Luft *Tribromacetamidphosphorigsäuredichlorid*, $C_2HO_2NCl_2Br_3P = Br_3C \cdot CONHPOCl_2$. Krystalle aus Bzl., F. 105—106°. Zers. sich an der Luft weiter. Liefert mit absol. A. und Natriumäthylat *Dibromäthoxyacetamidphosphorigsäurediäthylester*, $C_8H_{16}O_5NBr_2P = Br_2(C_2H_5O)C \cdot CONHPO(OC_2H_5)_2$. Nadeln aus W., F. 91°, ll. in A. und in h. W. und Bzl., sonst wl. — *Dibrommethoxyacetamidphosphorigsäuredimethylester*, $C_5H_{10}O_5NBr_2P = Br_2(CH_3O)C \cdot CONHPO(OCH_3)_2$, entsteht analog mit Methylalkohol u. Natriummethylat. Weiße Krystalle aus W., F. 92—93°. — *Jodacetamid* wurde durch PCl_5 vollkommen zers. *Chlorbromacetamid* liefert *Chlorbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $ClBrCH \cdot CCl : NPOCl_2$, als gelbe Fl. Letzteres geht an der Luft in *Chlorbromacetamidphosphorigsäuredichlorid*, $ClBrCH \cdot CONHPOCl_2$, über, das sich aber nicht durch Umkrystallisieren reinigen ließ und mit A. u. Natriumäthylat direkt in *Chlorbromacetamidphosphorigsäurediäthylester*, $C_6H_{12}O_4NClBrP = ClBrCH \cdot CONHPO(OC_2H_5)_2$, übergeführt wurde. Farblose Krystalle aus W., F. 67—68°, ll. in A., zll. in W. — *Dichlorbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $C_2ONCl_5BrP = Cl_2BrC \cdot CCl : NPOCl_2$. Aus Dichlorbromacetamid und PCl_5 bei 100°. Fl., die beim Abkühlen erstarrt. F. ca. 68°. Liefert an der Luft *Dichlorbromacetamidphosphorigsäuredichlorid*, $C_2HO_2NCl_4BrP = Cl_2BrC \cdot CONHPOCl_2$. Farblose Krystalle aus Lg., F. 147°, sll. in Ä., Chlf., Bzl. — *Dichlorbromacetamidphosphorigsäuredimethylester*, $C_4H_7O_4NCl_2 \cdot BrP = Cl_2BrC \cdot CONHPO(OCH_3)_2$. Aus vorstehendem Chlorid beim Stehen mit Methylalkohol. Krystalle aus W., F. 107°, sll. in A., zll. in k. W., wl. in Ä. — *Dichlorbromacetamidphosphorigsäurediäthylester*, $C_6H_{11}O_4NCl_2BrP = Cl_2BrC \cdot CONH \cdot PO(OC_2H_5)_2$. Analog mit Äthylalkohol. Krystalle aus W., F. 76—77°, sll. in Ä., Bzl., A., ll. in Alkali, durch SS. unverändert wieder gefällt.

Dichlornitroacetamid liefert mit der äquimolekularen Menge PCl_5 bei 60° *Dichlornitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $C_2O_3N_2Cl_5P = Cl_2(NO_2)C \cdot CCl : NPOCl_2$. Weiße Krystalle, F. 55—60°, ll. in Ä., Lg., A., wl. in k. Bzl. Liefert an der Luft *Dichlornitroacetamidphosphorigsäuredichlorid*, $C_2HO_4N_2Cl_4P = Cl_2(NO_2)C \cdot CONHPOCl_2$. Krystalle aus Bzl., F. 165° unter Zers., sll. in A. u. Ä. Liefert mit A.

u. Natriumäthylat *Dichlornitroacetamidphosphorigsäurediäthylester*, $C_6H_{11}O_6N_2Cl_2P$ = $Cl_2(NO_2)C \cdot CONHPO(OC_2H_5)_2$. Nadeln aus Lg., F. 56°. Analog liefert *Dibromnitroacetamid* mit der äquimolekularen Menge PCl_5 bei 70° *Dibromnitroacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $C_2O_3N_2Cl_3Br_2P$ = $Br_2(NO_2)C \cdot CCl : NPOCl_2$. Weiße Krystalle, F. ca. 65°. Liefert an der Luft *Dibromnitroacetamidphosphorigsäuredichlorid*, $C_2HO_4N_2Cl_2Br_2P$ = $Br_2(NO_2)C \cdot CONHPOCl_2$. Weiße Krystalle. Sintert bei ca. 150°, F. 187—188° unter Zers.

Phenylbromacetamid liefert mit PCl_5 *Phenylbromacetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $C_8H_6ONCl_3BrP$ = $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CCl : NPOCl_2$. Fl. die sich nicht reinigen ließ und auch keine isolierbaren Derivate lieferte. — *Diphenylchloracetamid*, $C_{14}H_{12}ONCl$. Aus dem Säurechlorid in Ä. mit trockenem NH_3. Krystalle aus Toluol. F. 111—113°, ll. in Chlf., zll. in A., Ä., Bzl. Liefert mit PCl_5 *Diphenylchloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $(C_6H_5)_2CCl \cdot CCl : NPOCl_2$. Fl. Liefert in Lg. beim Durchleiten eines feuchten Luftstromes *Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredichlorid*, $C_{14}H_{11}O_2NCl_3P$ = $(C_6H_5)_2CCl \cdot CONHPOCl_2$. Krystalle aus CS_2 + Lg. F. 122—123°. — *Diphenylchloracetamidphosphorigsäuredimethylester*, $C_{16}H_{17}O_4NClP$ = $(C_6H_5)_2CCl \cdot CONHPO(OCH_3)_2$. Aus dem Diphenylchloracetimidchloridphosphorigsäuredichlorid mit Methylalkohol. Weiße Kryställchen aus Chlf. + Lg. F. 104—106°, unl. in W., Ä. und Lg., sonst ll. — *α-Dichlorpropionsäureimidchloridphosphorigsäuredichlorid*, $C_3H_3ONCl_5P$ = $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CCl : NPOCl_2$. Aus α-Dichlorpropionamid und PCl_5. Weiße Nadeln. F. 80°, ll. in Ä., Bzl. und Chlf. Liefert an der Luft *α-Dichlorpropionamidphosphorigsäuredichlorid*, $C_3H_4O_2NCl_4P$ = $CH_3 \cdot CCl_2 \cdot CONH \cdot POCl_2$. Weiße Nädelchen aus Bzl. F. 127—128° nach vorherigem Sintern, ll. in Chlf., Ä., zwl. in k. Bzl., swl. in W. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 97—149. u. 193 bis 253. 3/2. u. 22/2. Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) POSNER.

Victor John Harding und **Charles Weizmann**, *Δ^1-Nonylensäure*. Die Kondensation von *Heptanal* mit *Malonsäure* gibt nur in Ggw. tertiärer Basen eine gute Ausbeute an Δ^1-Nonylensäure, da primäre u. sekundäre Amine Heptanal in hochsiedende Prodd. umwandeln. Eine weitere Synthese der Δ^1-Nonylensäure geht vom Heptanal und Bromessigester aus, die durch Zink zu β-Oxynonansäure kondensiert werden, aus der man durch Kochen mit Essigsäureanhydrid Wasser abspaltet. — *Δ^1-Nonylensäure*, $C_9H_{16}O_2$ = $CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$, aus 100 g Malonsäure in 160 g Pyridin und 100 g Heptanal (Önanthaldehyd) bei 36 stdg. Stehen bei gewöhnlicher Temperatur und darauf folgendem 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade; man gießt das Prod. in W., macht salzsauer und äthert aus; oder aus 10 g β-Oxy-n.-nonansäure (s. u.) bei 4-stdg. Kochen mit 50 ccm Essigsäureanhydrid; die über das aus A. umkrystallisierte Ba-Salz gereinigte S. ist ein farbloses Öl, $Kp._{13}$ 144°, $Kp._{60}$ 181°, von schwachem Geruch; ll. in k. wss. Na_2CO_3; entfärbt in alkal. Lsg. sofort $KMnO_4$. — *Δ^1-Nonylensäurechlorid*, $C_9H_{15}OCl$, aus Δ^1-Nonylensäure u. PCl_5, $Kp._{20}$ 144°. — *Methylester*, $Kp._{20}$ 110°. — *Äthylester*, $Kp._{25}$ 123°. — *Δ^1-Nonylensäureamid*, $C_9H_{17}ON$ = $C_8H_{15} \cdot CO \cdot NH_2$, aus dem Chlorid beim Eingießen in konz. wss. NH_3, Blättchen aus wss. Methylalkohol, F. 126—127°. — *Δ^1-Nonylensäure-p-toluidid*, $C_{16}H_{23}ON$, aus dem Chlorid beim Erwärmen mit p-Toluidin, Blättchen aus PAe., F. 73—74°. — *β-Oxy-n.-nonansäureäthylester*, $C_{11}H_{22}O_3$, aus 88 g Heptanal und 128 g Bromessigsäureäthylester, in 2 Vol. Bzl. gel., und 52 g Zink; man leitet die Rk. durch Anwärmen ein und beendet sie schließlich durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade; das Prod. zers. man mit Eis und HCl; farbloses Öl, $Kp._{13}$ 145°. — *β-Oxy-n.-nonansäure*, $C_9H_{18}O_3$ = $CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, aus ihrem Äthylester bei der Hydrolyse mit alkoh. KOH, Nadeln aus W., F. 57—59°, ll. in Bzl., A., Chlf., Eg., Essigester. — *Nonylalkohol*, aus Δ^1-Nonylensäureäthylester durch Reduktion mit Na und A. — *α,β-Dibrom-n.-nonansäure*, $C_9H_{16}O_2Br_2$ =

$CH_3 \cdot (CH_2)_5 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$, aus Δ^1-Nonylensäure und Brom in CS_2, F. 35°. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 299—304. Februar. Manchester. Univ.) FRANZ.

P. Quinet, *Berichtigung einer Mitteilung von Grossmann über die Molybdotartrate.* Bezugnehmend auf die Publikation von H. GROSSMANN (Ztschr. f. anorg. Ch. **60**. 50; C. **1908**. II. 1503), weist Vf. darauf hin, daß die Arbeiten von GROSSMANN und POTTER mit den seinigen nicht identisch seien. Die Bemerkung von GROSSMANN, daß diejenigen Gemische in Lsg. das größte Drehungsvermögen zeigen, in denen sich die Bestandteile im Verhältnis von $C_4H_6O_6 : Na_2MoO_4$ und nicht, wie Vf. angegeben hat, im Verhältnis von $C_4H_6O_6 : 2Na_2MoO_4$ befinden, ist berechtigt. Die Angabe des Vfs. beruht auf einem Irrtum, der bereits im April 1909 im Journ. de phys. berichtigt worden ist. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 105. 5/2.) DÜSTERBEHN.

Peter Bergell und **Hanns von Wülfing**, *Über Verbindungen von Aminosäuren und Ammoniak.* (III. Ztschr. f. physiol. Ch. **55**. 173; C. **1908**. I. 1680.) IV. Mitteilung. Einw. von NH_3 auf die Ester der entsprechenden Halogenfettsäuren ermöglichte die Gewinnung von Glycinamid, d,l-Alaninamid, d,l-Aminobuttersäureamid und d,l-Leucinamid. Beim Glycinamid und Leucinamid wurden die entsprechenden α-Halogenacylamine als Zwischenkörper isoliert. Vom Glycinamid wurde die Naphthalinsulfo-, Benzoylsulfo- und Chloracetylverb., vom Alaninamid und Leucinamid die Naphthalinsulfoverb. dargestellt. — Leucinamid wird durch Trypsin asymmetrisch gespalten, u. zwar die l-Verb. rascher als die d-Verb. Beim Glycinamid und Alaninamid und Asparagin konnte eine Spaltung durch Trypsin nicht erwiesen werden.

Experimentelles. Salzsaures *Glycinamid*, $HCl \cdot NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 100 g Chloracetamid und 1000 ccm NH_3 unter starker Kühlung u. Rührung. Ausbeute ca. 60%. Höheres Erhitzen der wss. Lsg. bewirkt Verseifung. Die freie Base entsteht durch Bindung der HCl mit der berechneten Menge n. NaOH und wird aus der bei 40° zur Trockne gedampften wss. Lsg. mit Chlf. extrahiert. Mkr. Nadeln. F. 65—66°. — *β-Naphthalinsulfoglycinamid*, $C_{10}H_7SO_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. 1,1 g HCl-saures Glycinamid werden in 20 ccm mit 10 ccm n. NaOH und 2,3 g β-Naphthalinsulfochlorid in 30 ccm Ä. 2 Stdn. lang geschüttelt. Der Nd. (0,33 g) krystallisiert aus A., schm. bei 176—178° (korr.). Durch verd. NaOH ziemlich schwer verseifbar, durch konz. entsteht Naphthalinsulfoglycin. — *Benzoylglycinamid* (Hippuramid), $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 1,1 g Glycinamidchlorhydrat, 2,8 g Benzoylchlorid u. 4 g $NaHCO_3$ unter Kühlen u. Schütteln. Krystallisiert in h. A. + W. F. 183—185° (korr.). — *Chloracetylglycinamid*, $Cl \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. 5,5 g Chloracetylchlorid in 100 ccm Ä. wurden mit 11 g HCl-saurem Glycinamid in 100 ccm n. NaOH geschüttelt. Das im Vakuum eingedampfte Kupplungsprod. wird mit Aceton extrahiert und eingedampft. Es krystallisiert aus Aceton in kleinen, spitzen Blättchen. F. 130—132° (korr.). — Chloracetylglycinester reagiert mit NH_3 nicht unter B. von Chloracetylglycinamid, sondern bleibt unverändert. — *d,l-Alaninamid*, $NH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. B. Aus 20 g brompropionsaurem Äthyl und 200 ccm 25%ig. NH_3 unter guter Rührung und Kühlung (nicht höher als 6°). Die im Vakuum bei 45° eingedampfte Lsg. wird nochmals mit 100 ccm NH_3 gel. u. wieder eingedampft. Aus der konz., wss. Lsg. krystallisieren 12 g *HBr-Salz des Alaninamids.* Kleine, spitze Nadeln, rosettenförmig gelagert. F. der aus h. A. umkrystallisierten Substanz 174—176° (unkorr.), 176—177° (korr.). Ll. in W., l. in h., absol. A., unl. in Ä. u. Chlf. Die wss. Lsg. reagiert schwach sauer. — *Naphthalinsulfo-d,l-alaninamid.* Krystallisiert aus h., 95%ig. A. F. 218°. — *d,l-Aminobuttersäureamid*, $NH_2 \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$. B. aus 20 ccm brombuttersaurem Äthyl und 200 ccm 25%ig., wss. NH_3 bei 6—8-stdg. Schütteln bei 0°.

Aus der wss. Lsg. krystallisieren 16 g *bromwasserstoffsaures Aminobuttersäureamid*, die sich aus W. + A. in harten Krystallen abscheiden. F. 185—188° (korr.). Ll. in W., l. in h. A., unl. in Ä. und Chlf. Wss. Lsg. reagiert schwach sauer.

Bromvaleriansäureamid, $Br \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$, war die hauptsächlich entstehende Verb. beim Zusammenbringen von bromisovaleriansaurem Äthyl und NH_3. Reines Valinamid konnte nicht analog wie die niederen Homologen erhalten werden. Auch aus Bromisovaleriansäureamid und NH_3 im geschlossenen Rohr bei 100° entstand kein reines Valinamid. — *Bromisocapronsäureamid*, $(CH_3)_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(Br) \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht aus Bromisocapronylbromid u. wss. NH_3 bei 0°. Aus verd. A. zentimeterlange, feine Nadeln. F. 95—97°. Wl. in W. und wss. A., l. in k. und ll. in w. A., k. Aceton und Chlf. — *Bromwasserstoffsaures Leucinamid*, $BrH \cdot NH_2 \cdot CH[CH_2 \cdot CH \cdot (CH_3)_2] \cdot CO \cdot NH_2$, entsteht durch 5-stdg. Erhitzen von Bromisocapronsäureamid mit der 5-fachen Menge 10%ig., wss. NH_3 im Einschlußrohr auf 105—110°. Das im Vakuum eingedampfte Reaktionsprod. krystallisiert aus h., absol. A. in 1 mm langen, harten Spießen. F. 205° (korr.), sll. in W., ll. in h. A., wl. in Ä.

Die *Fermentspaltung von d,l-Leucinamid* wurde im optischen 2 dm-Rohr verfolgt. 3 g mit NH_3 neutralisiertes und mit 0,2 g Pankreatin versetztes d,l-Leucinamid zeigten nach 24 Stdn. eine Drehungsänderung von —0,2 bis —1,8°. Aus der Hydrolysenflüssigkeit wurde mit Naphthalinsulfochlorid β-Naphthalinsulfo-l-leucin isoliert. — *Naphthalinsulfo-d-leucinamid.* B. 3 g bromwasserstoffsaures d,l-Leucinamid werden mit Pankreatin, das 24 Stdn. der Selbstverdauung ausgesetzt war, unter Zugabe von wenig Na_2CO_3 verdaut. Gesamtflüssigkeit 18 ccm. Drehungszunahme innerhalb 48 Stdn. von —0,9 bis 2,8°. Es wird mit 15 ccm n. NaOH versetzt und mit äth. Naphthalinsulfochloridlsg. 4 Stdn. geschüttelt. Der entstandene Nd. krystallisiert aus h. A. in harten Spießen. F. 204—205°. Die 2%ig. Lsg. (0,4 g in 10 ccm n. NaOH + 10 ccm A.) dreht im 2 dm-Rohr 2,4° nach rechts. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 348—66. 4/3. [20/1.].) GUGGENHEIM.

S. P. L. Sörensen, *Über die Synthese des dl-Arginins (α-Amino-δ-guanido-n-valeriansäure) und der isomeren α-Guanido-δ-amino-n-valeriansäure.* (Vgl. SÖRENSEN, ANDERSEN, Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 236; C. **1908**. II. 680. — Literatur s. Original.) Natürliches Arginin wird durch h. Barytlauge in Harnstoff und Ornithin gespalten; letzteres liefert durch Addition von Cyanamid Arginin zurück. Durch diese Synthese wird indessen nicht entschieden, welche der beiden Aminogruppen des Ornithins mit dem Cyanamid reagiert. Eine Entscheidung läßt sich treffen durch eine eindeutige Synthese einer oder der beiden möglichen α,δ-Aminoguanido-n-valeriansäuren. Die Ausführung dieser Synthese (nach Verss. von ANDERSEN) gelang nicht mit *γ-Cyanamidpropylphthalimidmalonester* als Ausgangsmaterial über den γ-Guanidopropylphthalimidmalonester; hierbei entstand viel *α-Prolin*, bisweilen wenig Guanidin. — Auf einem anderen Wege ließ sich die Synthese indessen verwirklichen (gemeinsam mit Frl. **M. Höyrup**). Ornithursäure liefert beim Erwärmen mit konz. HCl δ-Monobenzoylornithin, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2)COOH$, während durch Einw. von w., $^1/_5$-n. Barytlauge α-Monobenzoylornithin, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)COOH$, entsteht. Durch Ersatz der freien Aminogruppe durch Hydroxyl wurde deren Stellung, wie auch die der Benzoylgruppe in den Benzoylornithinen bestimmt. Aus diesen zwei isomeren Monobenzoylornithinen konnten durch Cyanamidaddition die beiden entsprechenden Guanidobenzoylaminovaleriansäuren dargestellt werden. Die α-Benzoylamino-δ-guanidovaleriansäure, $NH_2 \cdot C(:NH)NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)COOH$, und die daraus hergestellten benzoylfreien Verbb. erwiesen sich

als identisch mit den entsprechenden racemischen Argininverbb. Hiermit ist die erste eindeutige Argininsynthese durchgeführt worden.

δ-Monobenzoylornithin (E. FISCHER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 463), aus Ornithursäure durch HCl-Behandlung in 75% Ausbeute; F. 285—288°. — *α-Monobenzoylornithin*, durch Barytbehandlung (Ausbeute 52%); lange, dünne, schmale Krystalle; nicht so krystallisationsfähig wie die δ-Verb.; in w. u. k. W. 3—4-mal leichter l. als diese; schm. auf dem „Block Maquenne" in 5 Sek. bei 264 bis 267°. Liefert bei der Desamidierung mit Bariumnitrit *α-Benzoylamino-δ-oxyvaleriansäure*, $HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)COOH$ (Ztschr. f. physiol. Ch. **56**. 291; C. **1908**. II. 681); wl. in W. Ba-Salz, ll. in W. und absol. A. — Aus der δ-Verbindung entsteht in analoger Weise *α-Oxy-δ-benzoylaminovaleriansäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OH)COOH$; ll. in W. Ba-Salz, wl. in W.; swl. in A. — Die *α-Oxy-δ-aminovaleriansäure* (E. FISCHER, ZEMPLÉN) liefert, im Gegensatz zur isomeren *α-Amino-δ-oxyvaleriansäure*, kein Cu-Salz u. beim Eindampfen mit HCl keine faßbare Menge Prolin.

α-Benzoylamino-δ-guanidovaleriansäure; man läßt das Gemisch von α-Monobenzoylornithin in Barytlauge und Cyanamid in W. 1 Mon. stehen; 4- oder 6-eckige Tafeln, bezw. vielflächige, dicke, prismatische Krystalle aus viel h. W.; F. (Bl. Maq.) in 5 Sek. 315° unter Schwärzung. Durch Kochen mit HCl entsteht *α-Amino-δ-guanidovaleriansäure*, deren Nitrat man aus W. in kleinen, klaren, unregelmäßigen prismatischen Krystallen vom F. ca. 230° erhält. Dieses Salz, sowie das Phosphorwolframat u. das Pikrat wurden mit den entsprechenden racemischen Argininverbindungen bzgl. Zus., Krystallform und F. genau verglichen; in allen Fällen konnte völlige Übereinstimmung zwischen den racemischen und den synthetischen Verbb. festgestellt werden. Das Pikrat krystallisierte in langen Prismen (nach RIESZER kleine, glänzende Prismen). — *α-Guanido-δ-benzoylaminovaleriansäure* wird in analoger Weise wie das Isomere (s. o.) aus δ-Monobenzoylornithin und Cyanamid bereitet; käseartiger Nd. von mkr. Nädelchen aus w. W.; enthält, lufttrocken, 3 Mol. Krystallwasser, die im Vakuum über H_2SO_4 abgegeben werden; F. (waserfrei) 175—180° (Bl. Maq.; 5 Sek.). — Obwohl die bei den Verss. erzielten Ausbeuten nicht quantitativ sind, lassen sich doch sichere Schlüsse über die zwei rationellen Formeln des Arginins ziehen. — Da das α-Monobenzoylornithin bei der Desamidierung keine Spur des wl. Ba-Salzes der δ-Benzoylamino-α-oxyvaleriansäure liefert u. andererseits das δ-Monobenzoylornithin bei der Cyanamidaddition keine Spur der swl. α-Benzoylamino-δ-guanidovaleriansäure, so dürften die beiden Monobenzoylornithine als rein anzusehen sein. — Addition des Cyanamids an der sekundären Benzoylaminogruppe war von vornherein unwahrscheinlich. Unter Benutzung des verschiedenen Verhaltens einer Amino- u. einer Guanidogruppe dem *Formol* gegenüber, hat sich feststellen lassen, daß sowohl die Cyanamidadditionsprodd., wie das durch Benzoylierung des r-Arginins gewonnene Monobenzoylarginin keine primäre Aminogruppe enthalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 643—51. 12/3. [22/2.] Kopenhagen. CARLSBERG-Lab.) JOST.

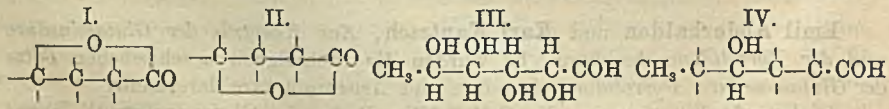
Emil Abderhalden und **Karl Kautzsch**, *Zur Kenntnis der Glutaminsäure und der Pyrrolidoncarbonsäure.* Es wurden die nachfolgend beschriebenen *Salze der Glutaminsäure, Pyrrolidoncarbonsäure* und *Asparaginsäure* dargestellt.

Einbasisch glutaminsaures Na, $C_5H_8O_4NNa$. B. Aus 5 g Glutaminsäure (F. [korr.] 224—225°; $[\alpha]_D^{20} = +31,2°$) u. 6,8 ccm $^5/_1$-n. NaOH, Ausfällen mit A. Tafelartige Krystalle aus W. + Methylalkohol. Hygroskopisch, 2% Krystallflüssigkeit enthaltend, die bei 100° weggehen. Swl. in A., sll. in W. Das Dinatriumsalz konnte nicht erhalten werden. *Einbasisches glutaminsaures Ca*, $(C_5H_8O_4N)_2Ca$. B. 1. Aus 7,35 g Glutaminsäure und einer h. wss. Suspension von mehr als $^1/_2$ Mol. $CaCO_3$.

2. Aus Glutaminsäure und 1 Mol. $Ca(OH)_2$. Die filtrierten wss. Lsgg. werden mit A. gefällt. Weiße Substanz. Aus W. beim langsamen Abdunsten in Lamellen. Ll. in W., swl. in A. Beim Erhitzen auf 180—185° erfolgt Umwandlung in pyrrolidoncarbonsaures Ca. *Einbasisches glutaminsaures Ba*, $(C_5H_8O_4N)_2Ba$. B. Aus der S. durch $BaCO_3$ und durch $Ba(OH)_2$ u. Fällen der wss. Lsgg. mit A. + Ä. Konzentrisch gruppierte, zu halbkugelartigen Aggregaten verwachsene Nadeln (aus verd. A.) Sehr hygroskopisch. Sll. in W., unl. in A. + Ä. Mit $FeSO_4$ und $Fe_2(SO_4)_3$ entsteht ein Nd. von $BaSO_4$ + $Fe_2(OH)_6$. Mit $FeCl_3$ rotbraune Lsg. *Zweibasisch glutaminsaures Cu*, $C_5H_7O_4NCu$. Aus Glutaminsäure und überschüssigem CuO. Amorphes, grünblaues Prod. (beim Einengen der wss. Lsg.) enthält $^1/_2$ Mol. H_2O. *Glutaminsaures Kalium*, $C_5H_8O_4NK$. In W. sll., aus verd. Lsg. mit A. nicht fällbar. *Einbasisches Bleisalz der Glutaminsäure*, $(C_5H_8O_4N)_2Pb$. Aus Glutaminsäure und $PbCO_3$, Fällen der wss. Lsg. mit A. Weißes, leichtes Prod., enthält 1 Mol. H_2O. Sll. in W., swl. in 95%ig. A. Mit FeS keine Rk., mit $Fe_2(SO_4)_3$ voluminöse, bräunliche Fällung, mit $FeCl_3$ weißer Nd. und braunrote Lsg. Verschiedene Verss. zur Darst. eines *Fe-Salzes der Glutaminsäure* hatten keinen Erfolg.

Pyrrolidoncarbonsäure. B. Durch 2—3-stdgs. Erhitzen von Glutaminsäure auf 180—190°. Prismatische oder tafelartige Krystalle aus 2 Tln. Methylalkohol oder 3 Tln. 80%ig. A. F. ca. 182,4—184,4° (korr.), $[\alpha]_D^{20}$ = +7,290° (0,3903 g in 9,8088 W.; d = 1,013). Ll. in W. u. A., unl. in Ä. Schmeckt zuerst bitter, dann sauer. Einw. von HCl-Gas oder von 33%ig. NaOH bewirkt Umwandlung in Glutaminsäurechlorhydrat. *Pyrrolidoncarbonsaures Ca*, $(C_5H_6O_3N)_2Ca$. B. 1. Aus dem glutaminsauren Ca (s. o.), 2. aus Pyrrolidoncarbonsäure und $CaCO_3$. Farblose, hygroskopische Krystalle, sintern bei 260° unter Bräuung. Bei Zerlegung mit der berechneten Menge n. HCl entsteht Pyrrolidoncarbonsäure. *Einbasisches asparaginsaures Ca*, $(C_4H_6O_4N)_2Ca$, aus der S. und $CaCO_3$. *Zweibasisches asparaginsaures Cu*, $C_4H_5O_4NCu$, aus der S. und CuO. Feine, lange, zu Garben verwachsene, blaue Nadeln aus h. W.; sie enthalten $1^1/_2$ Mol. H_2O, die erst bei 150° vollständig entweichen, wl. in h. W. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 447—59. 4/3. [22/1.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

C. S. Hudson, *Eine Beziehung zwischen der chemischen Konstitution und dem optischen Drehungsvermögen bei Zuckerlactonen.* (Vortrag gehalten bei der Versammlung der Amer. Chem. Soc. zu Boston, Dez. 1909.) Vf. zeigt mittels einer Tabelle, daß diejenigen Körper der Zuckergruppe, welche einen Lactonring besitzen, wie die Zucker selbst, die Glucoside und die Säurelactone, starkes Drehungsvermögen besitzen, während Substanzen ohne Lactonring, wie die Alkohole und SS. nur schwache Drehung aufweisen. Man kann deshalb das Drehungsvermögen im wesentlichen dem Lactonring zuschreiben. Vf. zeigt nun an einer großen Zahl von Beispielen, daß sämtliche Lactone einbasischer Zuckersäuren, welche die Konfiguration I. besitzen, links drehen, während solche mit der Konfiguration II. Rechtsdrehung aufweisen.



Man kann diese Beziehung ihrerseits zur *Aufklärung der Konfiguration von Zuckern* benutzen, wenn man erstens die Zucker kennt, welche durch die Cyanidsynthese u. ihre Umkehrung entstehen, u. zweitens den Sinn der Drehung der einbasischen Zuckersäurelactone (da die Ketosen keine solchen Säuren liefern, ist die Methode für diese nicht anwendbar). So leitet Vf. die bekannten Konfigurationen

von Glucose, Galactose und Mannose ab, beweist für *Rhamnose* die schon von WINTHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 3000; C. **96**. I. 153) angenommene Konfiguration III. aus folgenden Daten: Drehung des Methyltetronsäurelactons = —47°, des Rhamnonsäurelactons = —35°, des Rhamnohexonsäurelactons = +84°, des Rhamnoheptonsäurelactons = +56°. Ebenso ergibt sich für *Rhodeose* aus der Linksdrehung des Rhodeonsäurelactons die Konfiguration IV., für die *Fucose* das Spiegelbild.

Der Parallelismus zwischen Drehungsrichtung und Lage des Lactonringes ist nur vorhanden bei Verknüpfung der C-Atome in γ-Stellung, es ist daher diese Übereinstimmung eine Stütze für die Annahme eines γ-Lactonringes in den Zuckern. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 338—46. März. U. S. Dept. of Agriculture. Bureau of Chem.) PINNER.

Manfred Ragg, *Über Xanthogensäure und Dixanthogen.* (*Zweite Mitteilung;* I. vgl. Chem.-Ztg. **32**. 630. 654. 677; C. **1908**. II. 771.) Man kann reine Xanthogenate darstellen, wenn man W. vollständig ausschließt und z. B. CS_2 direkt mit Alkoholaten vereinigt. Z. B. trägt man 23 g Na in überschüssigen absol. A. ein, setzt zur Lsg. allmählich unter Rühren und Kühlen 76 g CS_2 u. erhält so Natriumxanthogenat, das sich im überschüssigen A. löst u. Cu-Salze nicht mehr schwarzbraun fällt, sondern rein gelb, also frei ist von den früher angegebenen Zersetzungsprodd. Beim Extrahieren des gelben Nd. mit CCl_4 lassen sich nahezu theoretische Ausbeuten an *Dixanthogen* (*Äthyldixanthogen*; Darst. desselben) erhalten. Das zeigt, daß an der Zers. der auf gewöhnliche Weise bereiteten Xanthogenatlsgg. tatsächlich das W. und die Hydroxyle die Schuld tragen. Trägt man Na in ein Gemisch von CS_2 und C_2H_5OH ein, so entsteht nicht Natriumxanthogenat, sondern eine Verb., die Kupfersalze dunkelrot fällt, welche Fällung erst beim Erwärmen in gelbes Cuproxanthogenat übergeht. Die Alkoholatmethode läßt sich auf alle Alkohole mit der Gruppe $\cdot CH_2OH$ anwenden, u. der Vf. erhielt so nachstehende Körper:

Methyldixanthogen, $(CH_3O\cdot CS\cdot S)_2$; aus 2,3 g Na in überschüssigem Methylalkohol mit 7,6 g CS_2 unter Kühlung, dann mit 12,5 g $CuSO_4\cdot 5H_2O$; der Nd. wird mit A. u. CCl_4 extrahiert; braungelbes, dickfl. Öl; der Geruch erinnert an Aceton; Kp. 122°; nicht unzers. flüchtig; D. 1,180; *methylxanthogensaures Kupfer*; hellgelbes, der Äthylverb. ähnliches Pulver. — *n-Propyldixanthogen*, $(C_3H_7O\cdot CS\cdot S)_2$; die Lsg. in CCl_4 enthält hier, wie bei allen höheren Alkoholen, außer dem Dixanthogen noch bedeutende Mengen des Propylkupfersalzes; man extrahiert deshalb mit viel PAe. oder löst die mit CCl_4 gewonnene Verb. in wenig PAe., wobei sich das Cu-Salz abtrennt; braune Fl.; Kp. 117°; nicht unzers. flüchtig; D. 1,087; das *propylxanthogensaure Kupfer* ähnelt der Methyl- und Äthylverb. — *Isobutyldixanthogen*, $C_{10}H_{18}O_2S_4 = [(CH_3)_2CHCH_2O\cdot CS\cdot S]_2$; aus 2,3 g Na, 20 g Isobutylalkohol und CS_2, hier unter schwachem Erwärmen. Der CCl_4-Extrakt enthält neben dem Dixanthogen Isobutylalkohol, der durch 40%ig. A. herausgeschüttelt wird; dabei scheidet sich auch die Hauptmenge des *Kupferisobutylxanthogenats* (hellgelbes Pulver) aus, die durch Isobutylalkohol in Lsg. gehalten worden ist (die Kupferxanthogenate sind von der Propylreihe aufwärts in den betreffenden Alkoholen l.); gelbes Öl; Kp. 165°; D. 1,080. — Das Amyldixanthogen, ein dunkelgelbes Öl von D. 1,007 (Beginn des Siedens 158°), dürfte ein Gemisch aus der Isobutylcarbinol- mit wenig sek. Butylcarbinolverb. sein; Cuproamylxanthogenat ist hellgelb. — Auffallend beim Vergleich ist der hohe Kp. des Methyldixanthogens; die D. nimmt ab mit zunehmendem Kp. beim Ansteigen in der Reihe. — Ein entsprechendes Glycerinderivat zu erhalten, gelang nicht; bei Anwendung von Na-Amalgam und Verdünnen mit Pyridin vor Zusatz des CS_2 oder beim Lösen von festem KOH in Glycerin und Zusatz von Pyridin und CS_2 entsteht ein pyridin-

haltiges Prod., das Kupfersalze braungelb, Bleisalze eigelb, Mercurisalze weiß fällt. — *Benzyldixanthogen*; aus Na-Benzylat und CS_2 entsteht *benzylxanthogensaures Na*, Krystalle (aus A.), deren wss. Lsg. allmählich zu zerfallen scheint: *Cuprobenzylxanthogenat*; hellgelb; zerfällt über 60°; *Benzyldixanthogen*; gelbes, charakteristisch, nicht unangenehm riechendes Öl; wl. in 95%ig. A., ll. in Ä., CS_2 u. CCl_4; D. 1,218. (Chem.-Ztg. **34**. 82—84. 27/1. Woodford Green.) BLOCH.

Orme Masson und **Irvine Masson**, *Die Zersetzung von metallischen Cyanaten durch Wasser.* Es wird gezeigt, daß *Cyanate* von Metallen, welche unlösliche Carbonate bilden, wie *Barium* u. *Calcium*, durch W. praktisch nach folgender Gleichung zersetzt werden: $M(CNO)_2 + 2H_2O = MCO_3 + CO(NH_2)_2$. Die Umsetzung, welche bei 80° untersucht worden ist, verläuft in zwei Phasen. Die erste ist eine Hydrolyse des CNO'-Ions zu NH_4CO_3'-Ionen, welche unmittelbar unl. Carbonat und $NH_4^{\cdot}$-Ion liefert, in der zweiten reagiert das $NH_4^{\cdot}$ mit CNO' unter B. von Harnstoff. Die erste ist eine verhältnismäßig langsame, unimolekulare Rk. ($k = 0{,}05$ in Stundeneinheiten bei 80°) und beherrscht die ganze Umsetzung, die zweite entspricht ihr und hält die $NH_4^{\cdot}$-Konzentration auf einem sehr niedrigen Wert. Solange metallische Cyanate zugegen sind, ist die Rückwärtszersetzung des Harnstoffes ohne bemerkbaren Einfluß, selbst wenn ein Überschuß von Harnstoff zugefügt wird.

Natrium- und Kaliumcyanate verhalten sich anders als Ba- und Ca-Cyanate, sind aber untereinander identisch in der Wrkg. auf W. Die Rk. verläuft nach folgender Gleichung: $4MCNO + 6H_2O = 2M_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3 + CO(NH_2)_2$. Schon kurz nach Beginn der Rk. in verd. Lsgg. bei 80° verhält sich die Menge $CNO' : CO_3 : NH_4 : CON_2H_4 = 4 : 3 : 2 : 1$. Die Kurven, welche die Abnahme an Cyanat u. die Zunahme jedes Prod. zeigen, sind durch eine starke autokatalytische Beschleunigung gekennzeichnet. Ist A die Metallkonzentration, x die Menge zersetzten Cyanats, so besteht zwischen dem Geschwindigkeitskoeffizient k_0 und dem katalytischen Koeffizient K folgende Gleichung:

$$K = \frac{1}{t\left(\frac{k_0}{K} + A\right)} \log e \frac{A\left(\frac{k_0}{K} + x\right)}{\frac{k_0}{K}\left(A - x\right)}.$$

Zusatz von Metallcarbonat beschleunigt die Rk. etwas, *Zusatz von Ammoniumcarbonat* beschleunigt die Rk. stark. Auch wird das Mengenverhältnis der Prodd. ein anderes. Ein Überschuß von Ammoniumcarbonat steigert die B. von Harnstoff gegenüber dem von Ammoniumcarbonat, während ein Überschuß von Metallcarbonat die B. von Ammoniumcarbonat auf Kosten der B. von Harnstoff fördert. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 290—314. Febr. 1910. [Jan. 1909.] Melbourne. Univ.) LEIMBACH.

G. A. Stenberg, *Über p-Tolyläthylamin und seine optisch-aktiven Formen.* Aus Toluol und Acetylchlorid in CS_2-Lsg. in Ggw. von $AlCl_3$ entsteht ausschließlich *p-Methyltolylketon*. Sein Oxim liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam in schwach essigsaurer Lsg. mit etwa 90% der theoretischen Ausbeute *p-Tolyläthylamin* farblose Fl., Kp. 204°, $D.^{20}$ 0,937. Aus dem sauren l-äpfelsauren Salz wurde nach mehrmaliger fraktionierter Krystallisation *d-p-Tolyläthylamin* erhalten $D.^{20}$ 0,9366 $[\alpha]_D = 36° 57'$, aus dem sauren camphersauren Salz aber *l-p-Tolyläthylamin*, $D.^{20}$ 0,9375, $[\alpha]_D = 36° 23'$. Alle Salze krystallisieren sehr gut, die aktiven Oxalate u. Sulfate aber sind in W. 2—3mal leichter l. als die racemischen.

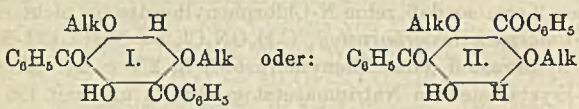
Auch die l-Form des *Xylyläthylamins* hat Vf. schon erhalten aus dem china-

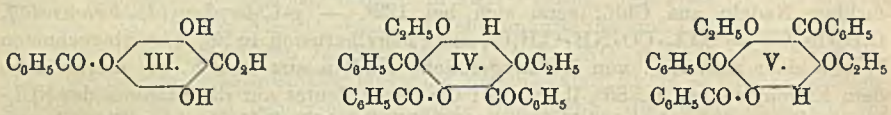
sauren Salze. Sie drehte bei 20° im 25 mm Rohr etwa 10°. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 534—35. Febr. 1910. [Sept. 1908.] Lund. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

Frederick Daniel Chattaway und **Newcomb Kinney Chaney**, *Die Einwirkung von Chlor auf Phenylharnstoff.* In Forts. der Unters. über *Cl-Derivate von Harnstoffen* (Journ. Chem. Soc. London **95**. 129; C. **1909**. I. 1232) wurde die Einw. von Cl auf *Phenylharnstoff* studiert. Auch in diesem Falle tritt eine schnelle Ersetzung des am N stehenden H ein, doch folgt dieser sofort eine Wanderung des Halogens in den Kern, so daß reine N-Chlorphenylharnstoffe nicht erhalten werden konnten. — *p-Chlorphenylchlorharnstoff*, $C_7H_6ON_2Cl_2$ = $NHCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, aus 5 g p-Chlorphenylharnstoff (oder Phenylharnstoff) in 250 g Eg. beim Einleiten von Cl in die mit krystallisiertem Natriumacetat gesättigte und mit Eis gekühlte Lsg., farblose Nadeln aus Chlf., zers. sich bei 122°. — *p-Chlorphenyldichlorharnstoff*, $C_7H_5ON_2Cl_3$ = $NCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$, aus Phenylharnstoff in Eg. u. der berechneten Menge einer wss. Lsg. von HOCl, gelbliche Nadeln aus Eg., F. 90° (Zers.) nach dem Erweichen bei ca. 85°, ll. in Eg.; die Farbe deutet auf die Existenz der NCl_2-Gruppe. — *p-Chlorphenyltrichlorharnstoff*, $NCl_2 \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_4Cl$, aus p-Chlorphenylharnstoff in Eg. u. überschüssigem Chlor in Ggw. von Natriumacetat, nicht rein zu erhaltendes Öl. — *2,4-Dichlorphenylmonochlorharnstoff*, $C_7H_5ON_2Cl_3$ = $NHCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$, aus äquivalenten Mengen 2,4-Dichlorphenylharnstoff und 2-4-Dichlorphenyldichlorharnstoff in w. Eg., farblose Nadeln aus Chlf., zers. sich bei 132°, wl. in h. Chlf. — *2,4-Dichlorphenyldichlorharnstoff*, $C_7H_4ON_2Cl_4$ = $NCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2$, aus Phenylharnstoff (oder p-Chlor-, bezw. 2,4-Dichlorphenylharnstoff) in 12—15 Tln. Eg. gel. beim Sättigen der gekühlten Lsg. mit Cl in Ggw. von Natriumacetat, gelbliche, vierseitige, rhombische Prismen aus Chlf., F. 76°, zers. bei 100—105° langsam, bei ca. 120° lebhaft unter gelegentlichen Explosionen; beim Eindunsten seiner Lsg. in Chlf. entsteht *2,4-Dichlorphenyl-symm.-dichlorharnstoff*, $NHCl \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_3Cl_2$, farblose Prismen, F. ca. 80—85°, das sich sehr leicht zu *2,4,6-Trichlorphenylmonochlorharnstoff*, $C_7H_4ON_2Cl_4$ = $NHCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_3$, umsetzt, feine Krystalle aus Eg., F. 155—156° (Zers.) bei schnellem Erhitzen; letzterer wird am besten dargestellt, indem man einen schnellen Cl-Strom in die Lsg. von 5 g Phenylharnstoff in 25 g Eg. leitet, wobei die Temperatur nicht über 20° steigen soll. — *2,4,6-Trichlorphenylharnstoff*, $C_7H_5ON_2Cl_3$ = $NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_3$, aus 5 g 2,4,6-Trichlorphenylmonochlorharnstoff, in 20 ccm Eg. suspendiert, und 2 g KJ, farblose Krystalle aus A., F. 250°, zersetzt sich wenig oberhalb F. — *2,4,6-Trichlorphenyldichlorharnstoff*, $C_7H_3ON_2Cl_5$ = $NHCl \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_2Cl_3$, aus 5 g 2,4,6-Trichlorphenylharnstoff in 500 ccm k. Eg. beim Einleiten eines schnellen Cl-Stromes während 10 Minuten; man verd. mit W. und zieht mit Chlf. aus; rhombische Prismen aus Chlf., zers. sich bei 128° unter Explosion. — *2,4,6-Trichlorphenyltrichlorharnstoff*, $C_7H_2ON_2Cl_6$ = $NCl_2 \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_2Cl_3$, aus 4 g 2,4,6-Trichlorphenylharnstoff, mit 8 g Natriumacetat in 50 g Eg. suspendiert, bei 1-stdg. Einleiten von Cl unter Kühlung; man verd. mit W. und zieht mit Chlf. aus; hellgelbe Prismen aus PAe., F. 58°, zers. sich oberhalb 130°. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 292—99. Februar. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Emil Fischer, *Über einige Derivate des Phloroglucins und eine neue Synthese des Benzoresorcins.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1015; C. **1909**. I. 1238.) Die Phloroglucincarbonsäure fixiert in alkal. Lsg. mit Chlorkohlensäuremethylester leicht ein Carbomethoxyl, offenbar an der zum Carboxyl in p-Stellung befindlichen Phenolgruppe. Dagegen ist es bisher nicht gelungen, die dem Carboxyl benachbarten Hydroxyle zu carbomethoxylieren und so das noch unbekannte 2,3,5-Trioxybenzophenon darzustellen. Auch nach anderen Methoden zum Aufbau von Benzo-

phenonderivaten des Phloroglucins wurde die beabsichtigte Synthese des 2,3,5-Trioxybenzols nicht erreicht. Von den dabei gefundenen neuen Benzoylderivaten des Phloroglucins enthalten die Dibenzoylphloroglucindialkyläther sehr wahrscheinlich beide Benzoyle in Kohlenstoffbindung (I. oder II.) und bilden einen neuen Typus von Phloroglucinderivaten. Sie gleichen in der Beständigkeit gegen warme Laugen dem Hydrocotoin (C-Benzoylphloroglucindimethyläther) und unterscheiden sich dadurch vom C-Triacetophloroglucin, bezw. seiner Tribenzoylverb. (HELLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2736; C. **1909**. II. 807).





Tricarbomethoxyphloroglucin, $C_{12}H_{12}O_9$ (Mol.-Gew. 300,09) = $(CH_3O_2C\cdot O)_3C_6H_3$; aus 13 g wasserhaltigem Phloroglucin in Eiskühlung mit dreimal je 80 ccm $^1/_1$-n. NaOH und 8,4 g Chlorkohlensäuremethylester; glänzende Prismen (aus h. Aceton und h. W.); F. 99—100° (korr.); sll. in h. Bzl. u. Essigester, ll. in k. Aceton, Chlf. und h. A., zll. in h. Ä., wl. in W., fast unl. in PAe., wird von k. alkoh. NaOH leicht verseift zu Phloroglucin. — *Carbomethoxyphloroglucincarbonsäure*, $C_9H_8O_7$ (228,06) = $CH_3O_2C\cdot O\cdot C_6H_2(OH)_2\cdot CO_2H$; aus einer bis zum Gefrieren abgekühlten Lsg. von 5 g roher Phloroglucincarbonsäure in 53 ccm $^1/_1$-n. NaOH mit 2,8 g Chlorkohlensäuremethylester (in mehreren Portionen) entsteht neben wenig Tricarbomethoxyphloroglucin das Na-Salz (? Krystalle), daraus mit HCl die freie Säure; biegsame Nadeln (aus 15 Tln. h. W.); F. 160° (162° korr.) unter Gasentw.; ll. in k. A., Aceton und Essigester, l. in k. Ä., wl. in Chlf. und Bzl., unl. in PAe.; die wss. Lsg. färbt sich mit $FeCl_3$ tief violett. — *Benzoylphloroglucincarbonsäure*, $C_{14}H_{10}O_6$ (274,08) (III.); aus einer bis zum Gefrieren abgekühlten Lsg. von 8,5 g Phloroglucincarbonsäure in 100 ccm $^1/_1$-n. NaOH u. 7,7 g Benzoylchlorid in drei Portionen; man zers. das Na-Salz (Krystallbrei) mit $^5/_1$-n. HCl; feine Nadeln oder dünne Prismen (aus 170 Tln. h. W.); schm. gegen 195° (korr.) unter Schäumen; ll. in k. Aceton, A. und Essigester, zll. in k. Ä., wl. in Chlf. und Bzl., unl. in PAe.; die wss. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine intensiv tiefblauviolette Färbung und reduziert FEHLINGsche Lsg. in der Wärme. — Die Alkalisalze sind wl. in W. — $Ag\cdot C_{14}H_9O_6$ (381); nicht deutlich krystallisierter Nd.; wird beim Erwärmen mit NH_3 reduziert. — Die S. gibt, auf 200° erhitzt, *Benzoylphloroglucin*, $C_{13}H_{10}O_4$ (230,08); dünne Blätter oder Nadeln (aus 100 Tln. h. W.); F. 194—195° (198—199° korr.); ll. in Ä., A., Aceton und Essigester, wl. in h. Bzl. und Chlf., fast unl. in PAe.; schmeckt bitter und adstringierend; l. in wss. Alkalien und Alkalicarbonaten; spaltet beim Erwärmen mit Alkali rasch Benzoesäure ab, reduziert ammoniakalische Silberlsg.; gibt mit wenig $FeCl_3$ eine schwach blauviolette Färbung, die bei gelindem Erwärmen oder durch mehr $FeCl_3$ verschwindet (von Verunreinigung herrührend?).

O-Benzoylphloroglucindiäthyläther, $C_{17}H_{18}O_4$ (286,14) = $C_6H_3CO\cdot OC_6H_3(OC_2H_5)_2$; aus 10 g Phloroglucindiäthyläther in $^1/_1$-n. KOH und 15 g Benzoylchlorid in drei Portionen unter Eiswasserkühlung; dünne, zugespitzte Prismen oder Nadeln (aus 10 Tln. h. 60%ig. A.); F. 84° (korr.); ll. in A., Ä., Essigester, warmem Bzl. und Chlf., wl. in PAe.; gibt (12 g) mit 15 g Benzoylchlorid, 100 ccm thiophenfreien Benzol und 10 g $ZnCl_2$ auf dem Wasserbade *Tribenzoylphloroglucindiäthyläther*, $C_{31}H_{26}O_6$ (494,20; IV. oder V.); mit $1^1/_4$ Mol. Benzoylchlorid (statt $2^1/_2$ Mol.) ent-

steht eine erhebliche Menge eines dunklen Öles, das wahrscheinlich die Dibenzoylverb. enthält. Die Tribenzoylverb. bildet mkr. lange, schief abgeschnittene Platten (aus 25 Tln. sd. A.); F. 161—162° (163—164° korr.); l. in warmem Aceton u. Essigester, k. Bzl. und Chlf., wl. in k. A. und Ä., unl. in k. Alkalien; gibt mit alkoh. KOH im Rohr *C-Dibenzoylphloroglucindiäthyläther*, $C_{24}H_{22}O_5$ (390,17) = $(C_6H_5CO)_2 \cdot C_6H \cdot OH(OC_2H_5)_2$; mkr., rhombenähnliche Blättchen mit einem Stich ins Gelbliche (aus 20 Tln. h. A.); schm. bei 154° (156° korr.) zu einer schwachgelben Fl.; l. in Aceton, Bzl. und Chlf., wl. in A. und Ä.; die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine starke rotbraune Färbung; bildet mit Alkalien gelb gefärbte Salze, die durch W. partiell hydrolysiert werden und zll. in sehr verd., heißen Alkalien sind. — K-Salz; hellgelbe, glänzende, mkr. Blättchen; swl. in h., starker KOH. — Na-Salz; feine Nadeln. — *Tribenzoylphloroglucindimethyläther*, $C_{20}H_{22}O_6$ (466,17); aus 10 g der Monobenzoylverb. von POLLAK (Monatshefte f. Chem. **18**. 738; C. **98**. I. 667) mit 15 g Benzoylchlorid, 12,5 g $ZnCl_2$ und 120 ccm Bzl. nach $^3/_4$-stdg. Kochen wie die Diäthylverb.; entsteht auch als Nebenprod. bei der Darst. des Dibenzoylphloroglucindimethyläthers (o-Benzoylhydrocotoins) nach POLLAK; weiter aus reinem Dibenzoylphloroglucindimethyläther beim Kochen mit Benzoylchlorid und $ZnCl_2$ in Benzollösung; zur Darst. kocht man eine Lsg. von 2 g käuflichem Hydrocotoin (C-Benzoylphloroglucindimethyläther) mit 2,5 g Benzoylchlorid, 30 ccm Bzl. u. 1,5 g $ZnCl_2$ $1^1/_2$ Stde. und laugt mit 50 ccm Ä. aus; mkr., schmale, schief abgeschnittene Platten (aus h. A.); F. 194° (198° korr.); wl. in Ä. und k. A., ll. in h. Bzl., Chlf., A. und Aceton; unl. in W. und Alkalien; gibt mit alkoh. KOH im Rohr bei 100° nach 3 Stdn. *C-Dibenzoylphloroglucindimethyläther*, $C_{22}H_{18}O_5$ (362,14); mkr. Nadeln oder schmale, öfters plattenartig ausgebildete Prismen mit einem Stich ins Gelbe (aus h. A.); ist geschmolzen oder in konz. Lsg. schwach gelb; F. 170° (korr.); Löslichkeit ähnlich der Diäthylverb.; die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine stark braunrote Färbung; die Alkalisalze sind zwl. in W. und noch viel schwerer l. in überschüssigem Alkali. — $K \cdot C_{22}H_{17}O_5$ (400,28); gelbe, mkr. vierseitige Blättchen.

2,4-Dioxybenzophenon (*Benzoresorcin*), $C_{13}H_{10}O_3$ (214,08); entsteht (beweisend für die Konstitution!) aus 3,6 g Dicarbomethoxy-β-resorcylsäurechlorid, gelöst in 36 g thiophenfreiem Bzl., mit 3,5 g $AlCl_3$ bei 65—70—80°. (LIEBIGS Ann. **371**. 303 bis 318. 22/2. [10/1.] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

P. Friedlaender, *Notiz über p-Methoxysalicylaldehyd.* TIEMANN u. PARRISIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **13**. 2366) haben angegeben, daß der von ihnen durch Einw. von Chlf. auf eine stark alkal. Lsg. von Monomethylresorcin, sowie durch Methylierung von Resorcinaldehyd mit KOH u. CH_3J erhaltene *p-Methoxysalicylaldehyd* den F. 62—63° habe u. leicht veränderlich sei. Vf. stellte mit SCHULOFF (Monatshefte f. Chemie **29**. 387; C. **1908**. II. 517) durch Spaltung des *4-Methoxybenzol-2-indolindigos* einen Aldehyd $C_8H_8O_2$ dar, der nach seiner B. ebenfalls *p-Methoxysalicylaldehyd* sein mußte, aber den F. 41° hatte und beim Aufbewahren beständig war. Eine Nachprüfung der obigen Angaben ergab, daß auch der durch Methylierung von Resorcinaldehyd erhältliche Aldehyd bei 41° schm. u. beständig ist. Zweckmäßig löst man zur Darst. Resorcinaldehyd u. Dimethylsulfat in etwas CH_3OH, macht durch allmählichen Zusatz von konz. Sodalsg. in der Wärme alkal. u. destilliert mit Wasserdampf, mit dem der p-Methoxysalicylaldehyd leicht flüchtig ist. Er hat einen angenehmen, aromatischen, etwas an Vanillin erinnernden Geruch, färbt sich in verd. alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ intensiv rotviolett und gibt in ammoniakal. Lsg. mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Ndd.

Das *Phenylhydrazon*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$ = $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$, entsteht mit Phenylhydrazin in w. essigsaurer Lsg.; schwach gelbliche Nadeln (aus verd. A.), F. 138°. — *Oxim*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH : N \cdot OH$, glänzende Blättchen, F. 138°;

wl. in k., zll. in h. W. $FeCl_3$ färbt die wss. Lsg. blaustichig violett. — *Aldazin*, $C_6H_3(OH)(OCH_3)CH:N\cdot N:CH\cdot C_6H_3(OH)(OCH_3)$, swl. grünlichgelbe Kryställchen (aus Eg.), F. 220°. — Identisch mit p-Methoxysalicylaldehyd ist der von GOULDING und PELLY (Proceedings Chem. Soc. **24**. 62; C. **1908**. II. 159) aus der Wurzel von *Chlorocodon whiteii* durch Wasserdampfdest. erhaltene Aldehyd. (Monatshefte f. Chemie **30**. 879—81. 28/1. 1910. [11/11. 1909*.].) HÖHN.

O. Hinsberg, *Über farblose und gelbe Thiosalicylsäure.* Außer der in der Literatur als hellgelbes Krystallpulver beschriebenen Thiosalicylsäure, $C_6H_4(SH)CO_2H$, existiert eine zweite farblose Form vom F. 164—165°. Beide Modifikationen sind chemische Individuen, sie lassen sich ohne Veränderung aus Lösungsmitteln, wie Eg. und A., umkrystallisieren und zeigen auch beim Stehen Verschiedenheiten. Die Isomerie scheint in den Derivaten nicht erhalten zu bleiben. p-Acetaminothiophenol und p-Benzoylaminothiophenol, wahrscheinlich alle Acylaminothiophenole, existieren wohl auch in je einer gelben u. farblosen Form von verschiedenen Schmelzerscheinungen, die Lsgg. der beiden Formen sind aber bei ihnen identisch; vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2431; C. **1906**. II. 1004. Alle diese Isomerieerscheinungen beruhen offenbar auf derselben Grundlage. Die frühere Ansicht bzgl. der Formeln der isomeren Acylaminthiophenole verliert durch die Entdeckung der isomeren Thiosalicylsäuren an Wahrscheinlichkeit. — *Farblose* (*α-*) (*stabilere*) *Thiosalicylsäure*; zur Darst. erwärmt man Dithiosalicylsäure (F. 289°) oder technische Thiosalicylsäure (ein gelbes Pulver, welches Dithiosalicylsäure, gelbe u. wahrscheinlich auch farblose Thiosalicylsäure enthält) mit Eg., konz. HCl u. Sn auf dem Wasserbad, bis Lsg. eingetreten ist; Krystalle (aus Eg.); F. 164—165°; in Eg. etwas schwerer l. als die gelbe S.; entsteht auch aus der gelben S. beim Erhitzen auf 200° oder mit $SnCl_2$ und Eg. — *Gelbe* (*β-*)*Thiosalicylsäure*; findet sich, wenn man Dithiosalicylsäure mit Eg., wenig HCl u. Zinkstaub bis zur Lsg. auf dem Wasserbad erwärmt, im Filtrat der *α*-Säure beim Verdünnen mit W. und Stehen; schm., aus Eg. krystallisiert, bei 160—165°, unscharf, wohl weil sich ein Teil bereits in die *α*-Säure umwandelt. — *Methylthiosalicylsäure*, $C_8H_8O_2S = CH_3S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$; entsteht aus den Silbersalzen der beiden Formen (gelbroter Nd.) mit Methylalkohol und überschüssigem Methyljodid beim Stehen; farblose, lange Nadeln (aus verd. A.); F. 169°; ll. in A. und Chlf., zwl. in W. — *Acetylthiosalicylsäure*, $C_9H_8O_3S = CH_3CO\cdot S\cdot C_6H_4\cdot CO_2H$; entsteht mit Acetylchlorid und Eg.; farblose Nadeln (aus Bzl.); F. 125°; ll. in W., A. und Chlf.; gibt beim Kochen mit HCl farblose Thiosalicylsäure; spaltet über dem Schmelzpunkt unter Rötlichfärbung Essigsäure ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 651—54. 12/3. [23/2.] Freiburg i. Br.) BLOCH.

Emil Abderhalden und **Markus Guggenheim**, *Derivate von Aminosäuren. I. Mitteilung. 1. Verbindungen mit Glycerin.* Verss. zur Darst. von *Verbb. von Aminosäuren mit Glycerin* führten nur beim Tyrosin zu einem positiven Resultat, indem es gelang, das Glycerin an die Phenolgruppe des Tyrosins zu kuppeln. Die Kupplung des Glycerinhydroxyls mit dem Aminosäurecarboxyl wurde in verschiedener Weise (vgl. Original) angestrebt. Der Weg über die Halogenacylglycerinverbb. — Bisbromisovalerylglycerin, Dipalmitylbromisovalerylglycerin — war erfolglos, weil die Verbb. bei der Amidierung verseift wurden.

Experimentelles. *Glycerinmonotyrosinäther*, $CH_2OH\cdot CHOH\cdot CH_2O\cdot C_9H_{10}O_2N$. In einer Lsg. von 2,5 g Na in 100 ccm absol. A. werden 9 g Tyrosin unter Erwärmen gel. Die Lsg. wird in 600 ccm absol. Ä. eingegossen u. das abgeschiedene Tyrosin-Na mit 15 g *α*-Monochlorhydrin 2 Stdn. gekocht. Der nach dem Abdampfen des Ä. verbleibende Sirup erstarrt beim Ansäuern mit Essigsäure zu einem Krystallbrei, der aus wenig h. W. umkrystallisiert wird. Farblose Nadeln bräunen sich

bei 235° und schmelzen bei 245° unter Zers., zl. in k. W., ll. in h. W., verd. SS. u. Alkalien. Tyrosinase aus Russula delica gibt Rot-, Braun- u. zuletzt Schwarzfärbung, Ricinuslipase und Hefepreßsaft bewirken keine Spaltung. MILLONS Rk. positiv. Kochen mit h. konz. HCl bewirkt ganz unwesentliche Hydrolyse. Veresterung mit A. (Einleiten von HCl-Gas in die alkoh. Suspension) führte zu einem sirupösen, nicht krystallisierenden Prod. — Bei der auf analoge Weise ausgeführten Kondensation von Di- u. Trichlorhydrin mit Tyrosinnatrium entstanden swl., schwer zu reinigende Produkte.

Bis-Bromisovalerylglycerin, $CH_2O(OC \cdot C_4H_9Br) \cdot CH \cdot OH \cdot CH_2O(OC \cdot C_4H_9Br)$. 18,2 g Bromisovaleriansäure, gel. in 27 ccm konz. H_2SO_4 werden mit einer Lsg. von 4,5 g Glycerin in 18,4 g H_2SO_4 auf 70° erwärmt. Das braungefärbte Reaktionsprod. wurde in 500 ccm Ä. gel. und auf 200 ccm krystallisierte Soda gegossen. Die äth. Lsg. wurde mit W. gewaschen, getrocknet. Der Rückstand siedet bei 0,3 mm Druck bei 185—200°. Farbloses, zähflüssiges, bitterschmeckendes Öl. Ll. in A., Ä., Bzl. etc., unl. in W., k. wss. KOH und verd. H_2SO_4. L. in wss. KOH beim Erwärmen. Mit konz. H_2SO_4 sublimiert beim Erwärmen Bromisovaleriansäure. Mit wss., alkoh. und fl. NH_3 entsteht Bromisovalerylamid. — *Dipalmitylbromisovalerylglycerin*, $(C_{15}H_{31}CO) \cdot OCH_2 \cdot CHO \cdot (OC \cdot C_{10}H_9Br)CH_2O \cdot (CO \cdot C_{15}H_{31})$. Aus Dipalmitin (AD. GRÜN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2284; C. **1905**. II. 454) und Bromisovalerylbromid durch Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach der Reinigung von überschüssigem Bromid, Umkrystallisieren aus A., Drusen mkr. Nädelchen, schmelzen bei 51° zu einer trüben Fl., die bei 60° klar wird. Wl. in k., ll. in h. A., ll. in Ä. u. Essigäther. Acroleinrk. positiv. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 53—60. 12/4. [26/1.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Casimir Funk**, *Derivate von Aminosäuren*. II. Mitteilung. *2. Verbindungen mit Fettsäuren*. Durch Kupplung von Fettsäurechloriden mit Aminosäuren in wss. alkal. Lsg. wurden *Verbb. von Fettsäuren mit Aminosäuren* erhalten, die den Fettsäurerest in amidartiger Bindung mit den Aminosäuren enthielten. Der Name *Lipopeptide*, der von BONDI (Biochem. Ztschr. **17**. 543; C. **1909**. II. 269) für analoge Verbb. vorgeschlagen wurde, wird als ungeeignet verworfen, weil diesen Produkten die den Peptiden charakteristische freie NH_2-Gruppe fehlt.

Experimentelles. *Palmitylglycin*, $CH_3 \cdot (CH_2)_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$. B. 1. Bei der Kupplung von 16 g Pamitylchlorid und einer Lsg. von 5 g Glykokoll in 66 ccm n. NaOH (1 Äq.) unter gleichzeitigem Zusatz von weiteren 66 ccm n. NaOH (1 Äq.). Das beim Ansäuern ausfallende Prod. wurde aus A. umkrystallisiert. Feine Nadeln, zu Büscheln vereinigt. Sintern bei 119°, F. 125° (korr.). Unl. in W., wl. in k., ll. in h. A., swl. in Ä. 2. Durch Verseifung des aus dem Palmitylchlorid u. Glykokollester dargestellten *Palmitylglycerinesters* (F. 80—85°; Nädelchen) mit n. NaOH. — *Palmityl-d-alanin*, $CH_3(CH_2)_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot COOH = C_{19}H_{37}O_3N$ (327). B. Aus Palmitinchlorid und d-Alanin in alkal. Lsg. Nadeln aus absol. A. Sintern bei 105°, schm. bei 110°. Wl. in k. A., ll. in h. A., wl. in Ä., ll. in h. Aceton und in Chlf. $[\alpha]_D^{20} = -5{,}98°$ (0,2090 g, 1,82%ig. alkoh. Lsg., Gesamtgewicht der Lsg. 11,4290, $d = 0{,}78$, α_D im 2 dm-Rohr $= -0{,}17$).

Monopalmityl-l-tyrosin, $CH_3(CH_2)_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_3 \cdot OH$. 4,9 g Tyrosinesterchlorhydrat wurde mit 20 ccm n. NaOH versetzt und der freie Ester mit Chlf. extrahiert. Die trockene Lsg. wurde mit 5,2 g Palmitylchlorid gekuppelt, das Kupplungsprod. wurde nach der Entfernung des Tyrosinesterchlorhydrats mit n. NaOH verseift, filtriert u. mit verd. HCl angesäuert. Blättchen aus A. Sintert bei 120°, schm. bei 133°. In k. A., Ä. und Chlf. wl., ll. in Aceton. MILLONS Rk. positiv $[\alpha]_D^{20} = +24{,}35°$ (0,2201 g in 1,79%ig. alkoh. Lsg., Gesamtgewicht der

BIBLIOTEKA GŁ. A. Medycka

Lsg. 12,2571, 2 dm-Rohr. $\alpha_D = +0,68$, $d = 0,78$). Die Hydrolyse mit konz. HCl gab 1,15 g Palmitinsäure und 0,8 g Tyrosinchlorhydrat (isoliert als Tyrosinesterchlorhydrat). — *Palmityläther des Palmityl-l-tyrosins*, $C_{15}H_{31}CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[NH(CO \cdot C_{15}H_{31})] \cdot CO_2H$. Aus Tyrosin und Palmitylchlorid. Krystallisiert aus A. in Nadeln, sintert bei 87°, schm. bei 95—96° (unkorr.). Unl. in W., wl. in k. A., ll. in h. A. MILLONs Rk. positiv $[\alpha]_D^{20} = +15,28°$ (0,2106 g in 1,72%ig. alkoh. Lsg., Gesamtgewicht der Lsg. 12,2038, $d = 0,78$, $\alpha_D = +0,41$). — *Palmityläther des Palmityl-3,5-dijod-l-tyrosins.* Aus Dijodtyrosin u. Palmitylchlorid. Mkr. Nädelchen aus Eg. Sintert bei 50°, schmilzt bei 55°, klare Schmelze erst bei 62°. Wl. in k. A. u. Eg., Ä., Essigäther; in allen diesen Lösungsmitteln in der Wärme l.; swl. in W. und PAe., wl. in verd. NaOH und HCl.

Stearylglycin, $C_{17}H_{35} \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot COOH$. Aus Stearylchlorid und Glykokoll. Krystallisiert aus A. in Blättchen. Sintert bei 145°, F. 155°. Unl. in W., wl. in k. A. und Ä., in h. A. zu ca. 15% l. Die Hydrolyse mit konz. HCl gab 0,78 g Glykokollesterchlorhydrat und 1,62 g Stearinsäure. — *Stearyl-d-alanin*, $C_{17}H_{35}CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$. Aus d-Alanin und Stearylchlorid. Unl. in W., wl. in Ä., NaOH, Essigäther, l. in k. A., ll. in h. A. und Essigäther. F. 105—108°. $[\alpha]_D^{20} = -4,55°$ (0,2924 gel. in A., Gesamtgewicht der Lsg. 15,174 g; $d = 0,79$; α_D im 2 dm-Rohr $= -0,14$). — *Stearyläther des Stearyl-l-tyrosins*, $C_{17}H_{35}CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[NH(CO \cdot C_{17}H_{35})] \cdot CO_2H$. Aus Tyrosin und Stearylchlorid. Aus A. und Eg. in feinen Nadeln. Sintert bei 88°, schm. trübe bei 98° u. klar bei 108°. Unl. in W., Ä., wl. in k. A., k. Eg. und k. Methylalkohol, ll. in h. Eg. und h. A. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 61—68. 12/3. [26/1.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Karl Kautzsch**, *Derivate von Aminosäuren.* III. Mitteilung. 3. *Verbindungen mit Cholesterin.* Die Darst. einer *Verb. aus Cholesterin und einer Aminosäure* gelang durch Kuppelung von Glycylchlorid mit Cholesterin. Chloracetylcholesterin, Bromisovaleryl- u. Bromisocapronylcholesterin wurden durch NH_3 nicht amidiert, sondern verseift. Auch die *Chloracetylderivate von Brenzcatechin, Resorcinund Pyrogallol* wurden durch NH_3 unter B. von Chloracetamid in ihre Komponenten gespalten.

Experimentelles. *α-Bromisovalerylcholesterin*, $C_5H_8BrO \cdot OC_{27}H_{43}$. 8 g Cholesterin, gel. in 35 ccm Chlf., werden mit 6,5 g Bromisovalerylbromid in Rk. gebracht. Das Reaktionsprod. wird mit Methylalkohol gefällt. Aus Essigester und aus A. in rhombischen, tafelartigen Krystallen, F. 134—135° (Erweichung bei 130°). Sll. in Chlf. und Bzl., ll. in PAe., Essigäther und Ä., zll. in h. A., swl. in Methylalkohol und unl. in W. — *Chloracetylcholesterin.* Aus Essigester in feinen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln. — *α-Bromisocapronylcholesterin.* Ll. in Essigäther, Ä., Chlf., Bzl., wl. in Eg. u. Methylalkohol. Aus letzterem in feinen, büschelartig verwachsenen Nadeln.

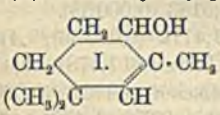
Glycylcholesterinchlorhydrat, $C_{27}H_{43}O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HCl$ (477,5). Cholesterin, gel. in der 5-fachen Menge Chlf., wird mit 1 Mol. Glycylchlorid geschüttelt und 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Mit Essigäther scheidet sich das Prod. ab, das aus der ca. 20-fachen Menge absol. A. umkrystallisiert wird. Feine Nadeln, Zersetzungspunkt bei ca. 250° (bei 225—230° schwaches Sintern und Bräunung). Zl. in Methylalkohol, ll. in Chlf., in Ä. wl., in Essigester und PAe. unl. In k. A. und k. Eg. zwl., zl. in der Wärme. Nach der Hydrolyse von 1 g Glycylcholesterinchlorhydrat mit konz. HCl ließen sich 0,86 g Cholesterin und 0,8 g Glykokollesterchlorhydrat isolieren. Das freie *Glycylcholesterin* entstand durch 4-stdg. Schütteln der mit der berechneten NaOH-Menge versetzten Lsg. von 10 g Glycylcholesterinchlorhydrat, Fällung mit Essigäther, Umkrystallisieren aus CH_3OH. Rosettenartige Aggregate, F. (nach kurz vorheriger Erweichung) bei ca. 140°. $[\alpha]_D^{20} = -24,98°$.

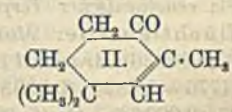
(0,4907 g in Chlf., Gesamtgewicht der Lsg. 20,60, α_D im 1 dm-Rohr = —0,87, d = 1,462). Zwl. in absol. A. und in CH_3OH, l. in Chlf., swl. in h. W., unl. in Essigester.

Isobutyrylcholesterin, $C_4H_7O \cdot OC_{27}H_{43}$. Aus Cholesterin und der äquivalenten Menge Isobutyrylchlorid in Chlf.-Lsg. Aus Chlf. + CH_3OH in Blättchen. Ll. in Chlf. und Bzl., Ä., PAe., A. und Amylalkohol, weniger l. in k. Methylalkohol und Aceton. $[\alpha]_D^{20}$ = —31,05° (0,2558 g in Chlf., Gesamtgewicht = 8,4577, d = 1,4453, $[\alpha]_D$ = —1,38°). — *Isovalerylcholesterin*, $C_5H_9O \cdot OC_{27}H_{43}$ = $C_{32}H_{52}O_2$. B. vgl. oben. Blättchen aus CH_3OH, sintern bei 90°, klar geschmolzen bei 114°. Ll. in Chlf., Ä., PAe., w. Aceton, A. und wl. in k. Methylalkohol. $[\alpha]_D^{20}$ = —32,70° (0,1981 g in Chlf., Gesamtgewicht der Lsg. 8,652, d = 1,442, α = —1,08°). — *Laurylcholesterin*, $C_{12}H_{23}O \cdot OC_{27}H_{43}$. Feine Nadeln aus Chlf. + Methylalkohol. Sintert bei 78°, schm. bei 110°. Ll. in Chlf., Ä., PAe. und Bzl., zll. in A., wl. in k. Methylalkohol und k. Aceton. $[\alpha]_D^{20}$ = —31,3° (0,1937 g in Chlf., Gesamtgewicht der Lsg. 8,6442 g, d = 1,4407, α = —1,01°). — *Palmitylcholesterin*, $C_{16}H_{31}O \cdot OC_{27}H_{43}$. Aus Chlf. + Methylalkohol. Nädelchen, F. 78,5—79,5° (korr.). $[\alpha]_D$ = —24,2° (0,6680 g in Chlf., Gesamtgewicht der Lsg. 24,1288, d = 1,4407, α = —1,00°). Löslichkeit wie die Homologen. — *Stearylcholesterin*, $C_{18}H_{35}O \cdot OC_{27}H_{43}$. Aus Chlf. + Methylalkohol in feinen Blättchen, F. 85—90°. Wl. in k. A., ll. in h. A., unl. in W.

Dichloracetylresorcin, $ClCH_2 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2Cl$. B. aus Resorcin-Na (dargestellt aus Na-Alkoholat, alkoh. Lsg. von Resorcin, Fällung mit absol. Ä. und Trocknen über P_2O_5) und Chloracetylchlorid. Die Chlf.-Lsg. wird mit Na_2CO_3-Lsg. und W. gewaschen, eingedampft und der entstandene Rückstand aus CH_3OH oder Lg. umkrystallisiert. Vierseitige, farblose Prismen, F. 71,5—72°. Lll. in Chlf., CH_3OH, A., Ä., weniger ll. in PAe. u. Lg. In w. W., in Alkali u. Alkalicarbonat ll. Keine Phenolrk. Durch NH_3 wird es in Chloracetamid u. Resorcin gespalten. — *Dichloracetylbrenzcatechin*. B. s. oben. Aus Lg. in farblosen, langen Prismen, F. 57,5—58°. Sll. in Essigester, CH_3OH, A., Ä. u. Chlf., l. in Bzl. u. w. W., wl. in k. Lg. und PAe. Ll. in Alkalicarbonat und Alkalilsgg., in Bicarbonatlsg. swl. Durch NH_3 wird es gespalten. — *Dichloracetylhydrochinon*. Aus Methylalkohol in schönen Tafeln, F. 127°. Ll. in Methylalkohol, Ä., A. u. Chlf., wl. in Lg. u. PAe. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 69—77. 12/3. [26/1.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

J. **Bougault**, *Einwirkung von nascierender, unterjodiger Säure auf die ungesättigten Säuren. α-Cyclogeraniumsäure.* (Vgl. Ann. Chim. et Phys. [8] **14**. 145; C. **1908**. II. 315.) Läßt man auf die äth. Lsg. der α-Cyclogeraniumsäure, F. 106°, Jod und gelbes HgO einwirken, so tritt rasch Zers. unter Entw. von CO_2 ein, und man erhält *1,5,5-Trimethyl-Δ_6-cyclohexenol-2* (I.) und das korrespondierende *Tri-*





methylcyclohexenon (II.), welch letzteres mit dem von WALLACH (LIEBIGS Ann. **324**. 97; C. **1902**. I. 1295) auf einem anderen Wege erhaltenen Prod. identisch ist. Als Nebenprodd. bilden sich mehrere hoehsd., nicht näher charakterisierte Verbb. Die Einw. von Jod auf die Lsg. der α-Cyclogeraniumsäure in Sodalsg. verläuft weit langsamer, führt aber zu den gleichen Verbb. — Das auf dem Wege über den sauren Phthalsäureester gereinigte Trimethylcyclohexenol bildet eine farblose, wenig bewegliche Fl. von campherartigem Geruch, $Kp._{760}$ 193°, $D._4^{13}$ 0,9310, unl. in W., mischbar mit den üblichen organischen Lösungsmitteln, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

Durch Chromsäuregemisch wird das Hexenol zunächst zum Trimethylcyclohexenon (II.), Kp. 192° (WALLACH: 196°) und weiterhin zu Essigsäure und *α,α-Dimethylglutarsäure*, $COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot COOH$, oxydiert. Das *Acetat* besitzt nicht den campherartigen Geruch des Alkohols; es bildet eine etwas leichter bewegliche Fl. vom Kp. 206—207°. Bei der Reduktion mittels Na und A. geht das Hexenon in das korrespondierende Hexanol über. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 397—99. [14/2.*].) DÜSTERBEHN.

T. F. Harvey und **J. M. Wilkie**, *Der Brechungsindex ätherischer und nicht flüchtiger Öle.* Mittels ABBEschen Refraktometers haben Vff. die Brechungsindices einer Anzahl offizineller sowie nicht offizineller ätherischer u. ebenso verschiedener fetter Öle bestimmt; die Angaben sind für die Temp. von 20° gemacht, gleichzeitig haben Vff. aber auch die für etwas höhere oder niederere Temp. als 20° in Betracht kommende Korrektion (diese ist den Indices in Parenthese beigesetzt) ermittelt.

Offizinelle Öle: *Anisöl* 1,5519—1,5564 (0,00052); *Cajeputöl* 1,4647—1,4694 (0,00046); *Kümmelöl* 1,4855—1,4879 (0,00046); *Kamillenöl* 1,4427—1,4436 (0,00047); *Zimtöl* 1,5858—1,5898 (0,00048); *Nelkenöl* 1,5300—1,5349 (0,00045); *Copaivabalsamöl* 1,4939—1,4984 (0,00044); *Corianderöl* 1,4634—1,4677 (0,00046); *Cubebenöl* 1,4921 bis 1,4992 (0,00044); *Dillöl* 1,4842—1,4874 (0,00047); *Eucalyptusöl* 1,4594—1,4626 (0,00048); *Wacholderbeeröl* 1,4710—1,4778 (0,00048); *Lavendelöl* 1,4605—1,4644 (0,00045); *Citronenöl* 1,4739—1,4759 (0,00046); *Senföl* 1,5280—1,5300; *Muskatnußöl* 1,4766—1,4841 (0,00049); *Pfefferminzöl* 1,4589—1,4636 (0,00043); *Pimentöl* 1,5298 bis 1,5365 (0,00048); *Latschenkieferöl* (Pinus Pumilio) 1,4750—1,4786 (0,00047); *Rosmarinöl* 1,4662—1,4710 (0,00045); *Sandelholzöl* 1,5035—1,5084 (0,00039); *Krauseminzöl* 1,4844—1,4871 (0,00047); *Terpentinöl* 1,4697—1,4715 (0,00048).

Nicht offizinelle Öle: *Bittermandelöl, natürliches* 1,5449, *künstliches* (Benzaldehyd) 1,5440—1,5446 (0,00042); *Bayöl* 1,5099—1,5197 (0,00049); *Bergamottöl* 1,4647—1,4674 (0,00048); *Campheröl, leicht* 1,4760—1,4813 (0,00045); *Canadabalsamöl* 1,4724—1,4780 (0,00048); *Canadabalsam* 1,5187—1,5243 (0,00039); *Cassiaöl* 1,6015 bis 1,6052 (0,00046); *Cedernholzöl* 1,5021—1,5056 (0,00042); *Citronellöl* 1,4772—1,4841 (0,00048); *Cuminöl* 1,4971—1,5045 (0,00049); *Eucalyptol* (F. +1 bis +2°) 1,4571 bis 1,4574; *Fenchelöl* 1,5266—1,5366 (0,00049); *Citronenöl, terpenfrei* 1,4776—1,4812; *Lemongrasöl* 1,4838—1,4867 (0,00048); *Pomeranzenöl, süß* und *bitter* 1,4720—1,4749 (0,00047); *Palmarosaöl* 1,4712—1,4759 (0,00043); *Petersilienöl* 1,5151—1,5160; *Pennyroyalöl* 1,4800—1,4860 (0,00043); *Öl von Abies pectinata* 1,4717—1,4730 (0,00051); *Öl von Pinus sibirica* 1,4691—1,4708 (0,00045); *Rautenöl* 1,4331 (0,00045); *Salbeiöl, dalmatiner* 1,4618—1,4663 (0,00042); *Sassafrasöl* 1,5237—1,5304 (0,00045); *Sadebaumöl* 1,4741—1,4758 (0,00044); *Spiköl* 1,4647—1,4661; *Wintergrünöl* (von Betula lenta) 1,5356—1,5370 (0,00048); *Wurmsamenöl* 1,4738; *Öl aus venetianischem Terpentin* 1,4680—1,4704; *venetianischer Terpentin* 1,5177—1,5183 (0,00035).

Nicht flüchtige Öle: *Mandelöl* 1,4701—1,4712 (0,00036); *Aprikosenkernöl* 1,4703—1,4719(0,00036); *Arachisöl* 1,4698(0,00036); *Ricinusöl* 1,4781—1,4790(0,00038); *Lebertran* 1,4776—1,4825 (0,00037); *Baumwollsamenöl* 1,4722 (0,00037); *Leinöl* 1,4799—1,4823 (0,00038); *Crotonöl* (α_D = +7,92 bis 8,20°) 1,4781; *Maisöl* 1,4732 bis 1,4752 (0,00037); *Senföl* 1,4742—1,4757 (0,00037); *Klauenfett* 1,4674—1,4690 (0,00037); *Olivenöl* 1,4683—1,4697 (0,00036); *Mohnöl* 1,4747—1,4754 (0,00037); *Rüböl* 1,4721—1,4742 (0,00037); *Sesamöl* 1,4716—1,4733 (0,00037); *Walratöl* 1,4639—1,4656 (0,00037); *Walfischtran* 1,4720—1,4759 (0,00037). (The Chemist and Druggist **76**. 50—51. 19/3. Lab. von BOOTS Pure Drug Co., Ltd.) HELLE.

F. Straus und **R. Bormann**, *Über Tetramethyldiaminobenzophenon und Diphenyldiaminodiphenylmethan.* Nach BAITHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 1738

entsteht bei der Einw. von Thiophosgen auf pp'-Tetramethyldiaminothiobenzophenon eine farblose Verb., die von dem genannten Autor als das Ketochlorid des MICHLERschen Ketons, $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, aufgefaßt wird. In dem DRP. 27789 ist als Einwirkungsprod. von Phosphorchloriden, bezw. $COCl_2$ auf das Keton ein blaues Ketochlorid, $(CH_3)_2N(Cl) : C_6H_4 : CCl \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, beschrieben worden. Für diese Auffassung des blauen Chlorids lagen bis zum Beginn der Unterss. der Vff. exakte Unterlagen nicht vor; die diesbezüglichen Verss. sind nach ihrem Abschluß durch eine Mitteilung von STAUDINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3966; C. **1909**. II. 1732) überholt worden, die die Vff. ergänzen. — Das Chlorid wurde beim Einleiten von Phosgen in die Bzl.-Lsg. des Ketons als krystallinischer, blauer Nd. erhalten, der momentan entsteht. Ebenso leicht wird eine blaue Lsg. des Chlorids beim Arbeiten in Chlf. gewonnen. Ein farbloses Einwirkungsprod. trat trotz zahlreicher Abänderungen der Versuchsbedingungen nie auf. — Das farblose Bishydrochlorid (vgl. STAUDINGER), das durch Fällen der Chlf.-Lsg. des Ketochlorids mit trockenem HCl dargestellt wurde, ist nicht das Endprodukt der Einw.; schon bei 0° zerfließt es in der Chlf.-Suspension unter weiterer HCl-Aufnahme zu einem ebenfalls unl. gelblichen Öl, das bei Zimmertemp. unter Abgabe der überschüssigen HCl in das krystallinische Bishydrochlorid übergeht. — Nach der Annahme der Vf. entsprechen dem blauen Ketochlorid ein farbloses oder schwach gelb gefärbtes, nicht isoliertes Monohydrochlorid $(CH_3)_2N(H)(Cl) \cdot C_6H_4 \cdot CCl : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$, u. Polyhydrochloride, $(CH_3)_2N(H)(Cl) \cdot C_6H_4 \cdot CCl : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl, HCl$, während in Gegensatz hierzu STAUDINGER ein grünes, chinoides Monohydrochlorid, $(CH_3)_2 \cdot N(H)(Cl) \cdot C_6H_4 \cdot CCl : C_6H_4 : N(CH_3)_2Cl$, annimmt, das durch Addition eines zweiten Moleküls HCl in ein Derivat des farblosen Ketochlorids von BAITHER, $HCl, (CH_3)_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CCl_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2, HCl$, übergeht. — Die Existenz dieses grünen Monohydrochlorids ist von STAUDINGER augenscheinlich aus dem äußerlich ähnlichen Verhalten des Krystallviolettes gegen HCl abgeleitet worden. Eine Parallelstellung dieses Farbstoffes u. des blauen Ketochlorids scheint aber auf die äußere Ähnlichkeit der Farbenerscheinungen hin nicht zulässig. Das blaue Ketochlorid, $Cl \cdot (CH_3)_2 \cdot N : C_6H_4 : CCl \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$, ist als ein Malachitgrün aufzufassen, d. h. als ein Farbstoff der Diaminotriphenylmethanreihe, bei dem der dritte, für die Farbstoffbildung unwesentliche Kern durch Cl ersetzt, u. dadurch die grüne Farbe nach Blau abgeschwächt ist.

Bei der Wiederholung der Verss. von BAITHER wurde der als farbloses Ketochlorid ausgesprochene Körper mit den von BAITHER angegebenen Eigenschaften erhalten, jedoch in einer für seine Konstitutionsbest. zu geringen Menge. Ebensowenig ist dies bei einer zweiten, ebenfalls von BAITHER als Ketochlorid aufgefaßten Verb. gelungen, die bei der Einw. von Benzylchlorid auf das Thioketon entsteht. — Bei der Einw. von $COCl_2$ auf das Thioketon wird, ebenso wie auf das sauerstoffhaltige Keton, eine blaue, schwefelfreie Verb. erhalten, die die Zus. u. das Verhalten des obigen blauen Ketochlorids zeigt. Die Identität der beiden Ketochloride wird aber nur mit Vorbehalt ausgesprochen, da die blaue Lsg. des aus dem Thioketon gewonnenen Derivates in W. u. Chlf. eine deutlich grünstichigere Nuance hat, u. sein Bishydrochlorid gelb gefärbt ist. — Ein vielleicht geeigneteres Material für die Aufklärung der vorliegenden Fragen ist das noch unbekannte Diphenyldiaminobenzophenon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, dessen Synthese nach der von ULLMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3744; **42**. 1077; C. **1908**. II. 1862; **1909**. I. 1552) vorgeschlagenen Methode zur Darst. von Diphenylaminderivaten, vorerst bis zu dem zugehörigen Diphenylmethan, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$, gelangt ist. (Näheres s. u.)

Blaues Ketochlorid aus pp'-Tetramethyldiaminobenzophenon, $Cl \cdot (CH_3)_2N : C_6H_4 : CCl \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$. Aus dem Keton in Bzl. mittels $COCl_2$. Voluminöser, blauer,

feinkrystallinischer Nd., zers. sich bei 1-tägig. Stehen im Exsiccator. — *Bishydrochlorid*, $C_{17}H_{20}N_2Cl_2 + 2HCl$. Man leitet HCl in die Lsg., die man aus dem Keton in Chlf. mittels $COCl_2$ erhält. Weiße M., schm. unscharf bei 180° unter Rotfärbung u. Zers.; beginnende Grünfärbung von 120° ab; l. in W. mit blauer Farbe unter Zerfall in die Komponenten. Die tiefgefärbten Doppelsalze mit $HgCl_2$, $PtCl_4$ und $AuCl_3$ sind sehr unbeständig. Die Lsg. des Hydrochlorids in konz. HCl ist rotgelb. Die von STAUDINGER beobachtete grüne Farbe ist offenbar eine Mischfarbe bei ungenügendem Zusatz von HCl; auf der gleichen Ursache beruht auch ihr Auftreten beim Zerfließen des Ketochlorids an feuchter Luft. — Wird bei der Darst. des Bishydrochlorids mit Eis gekühlt, so färbt sich die Lsg. beim Einleiten von HCl hellgelb u. scheidet ein gelbes Öl ab, das bei gewöhnlicher Temp. HCl verliert u. zu weißen feinen Nadeln von Bishydrochlorid erstarrt. — *Blaues Ketochlorid aus pp'-Tetramethyldiaminothiobenzophenon*, $C_{17}H_{20}N_2Cl_2$. Aus dem Thioketon in Bzl. mittels $COCl_2$. Krystalle. — *Bishydrochlorid*, $C_{17}H_{20}N_2Cl_2 + 2HCl$. Beim Einleiten von HCl in die Chlf.-Lsg. des blauen Ketochlorids. Gelb. Im trockenen Zustande bei Feuchtigkeitsausschluß vollkommen haltbar. L. sich in W. unter Dissoziation mit blauer Farbe, die grünstichiger ist als bei dem Derivate des sauerstoffhaltigen Ketons. Das trockne gelbe Hydrochlorid wird beim Überleiten von HCl weiß, im Exsiccator über KOH wieder gelb. Aus der in Chlf. suspendierten Verb. entsteht bei 0° mit HCl-Gas ein rotbraunes Öl, das bei gewöhnlicher Temp. unter HCl-Abgabe zu kleinen gelben Nadeln erstarrt. — Bei der Wiederholung der Verss. von BAITHER wurde der F. des aus Thiophosgen dargestellten Körpers bei 165—168° (Zers.) und der des mit Benzylchlorid gewonnenen Prod. bei 158—160° (Zers.) gefunden.

Symm. Di-p-nitro-o-sulfophenyldiaminodiphenylmethan, $[NO_2(p)\cdot C_6H_3\cdot(SO_3H)(o)\cdot NH\cdot C_6H_4]_2\cdot CH_2$. Das Na-Salz entsteht beim Kochen von Diaminodiphenylmethan (1 Mol.) mit p-nitrochlorbenzol-o-sulfosaurem Na (3 Mol.) und $NaHCO_3$ in W. Aus dem Na-Salz erhält man durch SS. die Disulfosäure als orangegelbes, in h. W. wl. Pulver; schm. nicht bis 280°. — Na-Salz. Gelbe Stäbchen. — $K_2\cdot C_{15}H_{18}N_4O_{10}S_2$. Gelbe Nadeln. — Die Abspaltung der Sulfogruppen bei der Einw. von Mineralsäuren erfolgt sehr langsam. — *p-Nitro-o-sulfophenyldiaminodiphenylmethan*, $NH_2\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_3(NO_2)(p)\cdot SO_3H(o)$. Das Na-Salz entsteht als Hauptprod. nach der obigen Vorschrift bei Anwendung von nur 2 Mol. chlornitrobenzolsulfosaurem Na. Zur Darst. der freien S. zerlegt man das Na-Salz mit HCl in Ggw. von Methylalkohol u. trennt die S. von der gleichzeitig entstandenen Disulfosäure durch Extraktion mit sd. W., wobei die Monosulfosäure unglöst bleibt. Die S. wird aus NH_3 durch SS. als citronengelbes Pulver, das bei 280° noch nicht geschm. ist, erhalten. Beim Kochen der S. mit chlornitrobenzolsulfosaurem Na entsteht die oben beschriebene Disulfosäure. — *Symm. Di-p-amino-o-sulfophenyldiaminodiphenylmethan*, $[NH_2\cdot C_6H_3(SO_3H)\cdot NH\cdot C_6H_4]_2\cdot CH_2$. Aus dem Na-Salz der Dinitrodisulfosäure in sd. W. mittels Zinkstaub in Ggw. von NH_4Cl. Weiße Flocken, die sich an der Luft blaugrün färben, unl. in allen Lösungsmitteln, färbt sich bei 200° schwarz, ist bei 250° noch nicht geschm.; l. in Alkalien mit rötlicher, in konz. HCl mit schwachgrüner Farbe. — *Symm. Di-p-aminophenyldiaminodiphenylmethan*, $[NH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_4]_2CH_2$. Aus der Diaminodisulfosäure mittels konz. HCl unter Druck bei 100°. Nadeln aus Toluol, F. 131°, ll. außer in Ä. u. PAe. — $C_{25}H_{24}N_4\cdot 4HCl$. Nadeln aus verd. HCl. — *Symm. pp'-Diphenyldiaminodiphenylmethan*, $C_6H_5\cdot NH\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH\cdot C_6H_5$. Man diazotiert das schwefelsaure Diaminophenyldiaminodiphenylmethan mittels Amylnitrit und zerlegt die erhaltene Diazoniumverb. mit Kupferpulver. Warzenförmig angeordnete Nadeln aus Lg. (Kp. 75—90°); F. 114°; ll. außer in PAe.; l. in konz. HCl. Die h., mit HCl angesäuerte Lsg. wird von Chloranil blaugrün gefärbt. — Die bei 114° geschm. Base erstarrt wenige

Grade unterhalb dieser Temp. und schm. jetzt bei erneutem Erhitzen erst bei 121 bis 122°. Diese hochschm. Form, $C_{25}H_{22}N_2$, krystallisiert aus Lg. in charakteristischen langen, feinen, wolligen Nadeln, die unverändert den scharfen höheren F. zeigen. Einmal wurde die hochschm. Modifikation auch direkt bei der Darst. erhalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 728—39. 12/3. [28/2.] Straßburg i. E. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

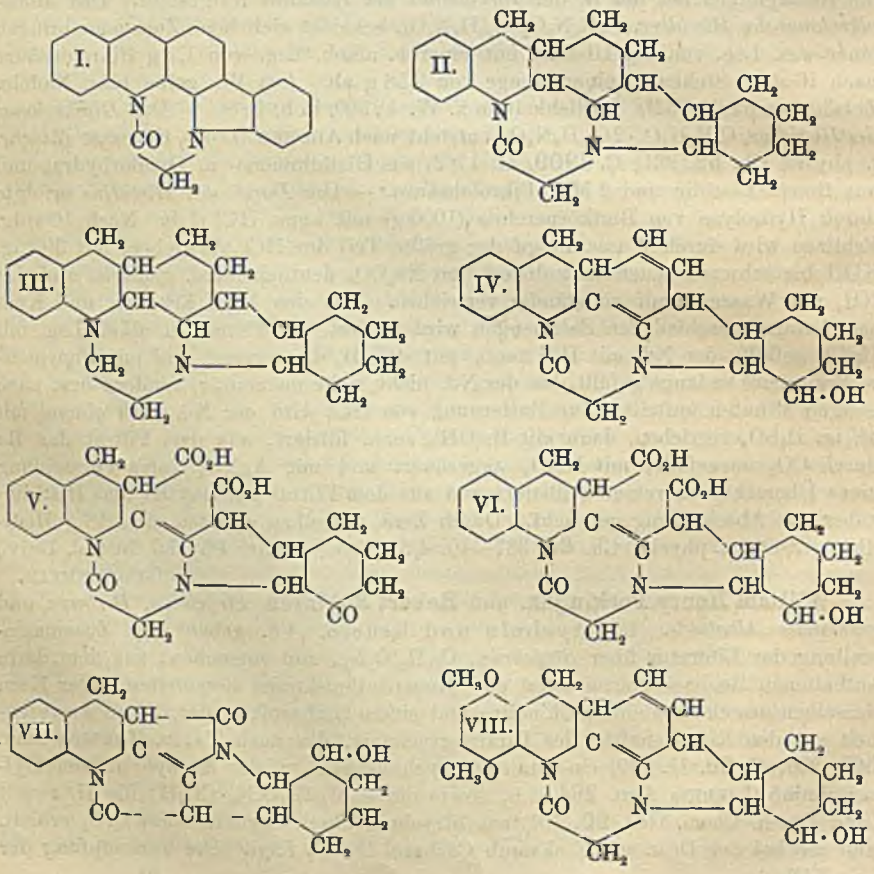
Annie Homer und **John Edward Purvis**, *Die Absorptionsspektren des Naphthalins und des Tetramethylnaphthalins.* Der KW.-stoff $C_{14}H_{16}$, wahrscheinlich *Tetramethylnaphthalin* (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1319; C. **1908**. II. 878), zeigt unter entsprechenden Bedingungen das etwas nach Rot hin verschobene *Naphthalin*spektrum von BALY u. TACK (Journ. Chem. Soc. London **93**. 1902; C. **1909**. I. 293). (Journ. Chem. Soc. London **97**. 280—84. Februar. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

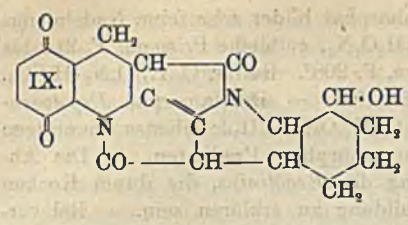
P. Carré, *Untersuchungen über die Bildung der Indazylderivate und über die alkalische Reduktion der substituierten Nitroderivate.* (Ann. Chim. et Phys. [8] **19**. 206—33. Februar. — C. **1905**. I. 1099; **1906**. II. 611; **1909**. I. 658. 1166. 1485.) DÜSTERBEHN.

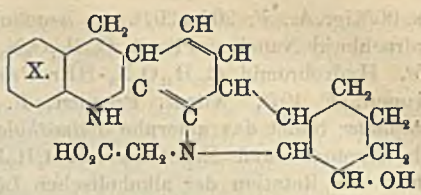
P. Brigl, *Über das Verhalten des Histidins gegen Pikrolonsäure.* Es werden die Bedingungen bei der B. der *Pikrolonate des Histidins* festgestellt. Das *Monopikrolonat des Histidins*, $C_6H_9N_3O_2 \cdot C_{10}H_8N_4O_5$, scheidet sich beim Zusammenbringen einer wss. Lsg. von 1 g Histidin mit einer h. alkoh. Lsg. von 1,7 g Pikrolonsäure nach 16-stdg. Stehen in einer Menge von 2,58 g ab. Aus W. gelbe mkr. Nadeln. Zersetzungspunkt 232°. Löslichkeit in k. W. 1 : 500, in h. 1 : 80. — Das *Dipikrolonat des Histidins*, $C_6H_9N_3O_2 \cdot 2\,C_{10}H_8N_4O_5$, entsteht nach ABDERHALDEN, EINBECK (Ztschr. f. physiol Ch. **62**. 331; C. **1909**. II. 1762) aus Histidinmono- u. Dichlorhydrat und aus freiem Histidin und 2 Mol. Pikrolonsäure. — Die *Darst. des Histidins* erfolgte durch Hydrolyse von Blutkörperchen (1000 g) mit konz. HCl (1 l). Nach 10-stdg. Erhitzen wird durch Wasserdampf der größte Teil der HCl vertrieben, mit 30%ig. KOH bis schwach sauer neutralisiert, mit Na_2CO_3 deutlich alkal. gemacht und das NH_3 mit Wasserdampf vollständig vertrieben. Von den beim Erkalten und Konzentrieren abgeschiedenen Salzmengen wird filtriert, das Filtrat in alkal. Lsg. mit $HgCl_2$ gefällt, der Nd. mit H_2S zers., mit 4% H_2SO_4 versetzt und mit Phosphorwolframsäure so lange gefällt, bis der Nd. nicht mehr momentan, sondern erst nach einigen Minuten auftritt. Zur Entfernung von HCl wird der Nd. noch einmal mit 4%ig. H_2SO_4 zerrieben, dann mit $Ba(OH)_2$ zers., filtriert, aus dem Filtrat das Ba durch CO_2 ausgefällt, mit HNO_3 angesäuert und mit $AgNO_3$ unter Vermeidung eines Überschusses versetzt, filtriert und aus dem Filtrat mit $Ba(OH)_2$ das Histidinsilber zur Abscheidung gebracht. Durch Zers. desselben ergaben sich 18 g Histidin. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 337—40. 4/3. [13/1.] Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

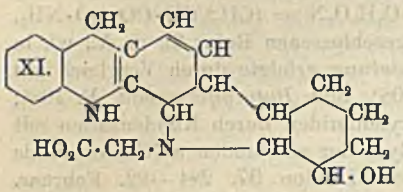
William Henry Perkin jun. und **Robert Robinson**, *Strychnin, Berberin und verwandte Alkaloide.* I. Strychnin und Brucin. Vff. geben eine Zusammenstellung der Literatur über *Strychnin*, $C_{21}H_{22}O_2N_2$, und versuchen, aus dem darin enthaltenen Beobachtungsmaterial eine Konstitutionsformel herzuleiten. Der Kern derselben besteht aus einem Chinolin- und einem Carbazolkomplex, deren Anwesenheit aus den Eigenschaften des Dinitrostrychnols, das nach TAFEL (LIEBIGS Ann. **301**. 336; C. **98**. II. 719) ein Dinitrodioxychinolin ist, u. der Methyl- u. Dimethylstrychnine (LIEBIGS Ann. **264**. 43), sowie der S. $C_{15}H_{17}O_2N_2 \cdot CO_2H$, die HANSSEN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **20**. 451) aus Strychnin durch Oxydation mit CrO_3 erhielt, und die bei der Dest. mit Zinkstaub Carbazol liefert, folgt. Die Verknüpfung der

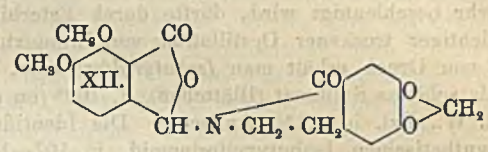
beiden Komplexe muß so bewirkt werden, daß das N der Chinolingruppe wegen der B. der Strychninsäure säureamidartig gebunden ist, und das N des Carbazols tertiär ist. Unter den hiernach möglichen Kombinationen ist das Schema I. zu bevorzugen, da es keine inneren Unwahrscheinlichkeiten enthält und alle in Frage stehenden Rkk. zu erklären vermag. Bei der Verteilung der H ist zu beachten, daß die leicht erfolgende Nitrierung (TAFEL, l. c.) und Sulfonierung (LEUCHS, SCHNEIDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2681; C. **1909**. II. 916) des Strychnins für die Existenz eines wahren Benzolkerns sprechen, der dem Chinolinkomplex angehört. So ergibt sich für das *Desoxystrychnin*, $C_{21}H_{26}ON_2$, die Formel II. als ein völlig zutreffendes Bild seiner Eigenschaften, der sich III. für das *Dihydrostrychnolin*, $C_{21}H_{28}N_2$ (vgl. TAFEL), anschließt. Aus der Formel II. kann die Formel des Strychnins durch Abspaltung von 4H und Einfügung von O abgeleitet werden, wobei die beiden Doppelbindungen u. die sekundäre Alkoholgruppe so zu orientieren sind, daß die Eigenschaften der von LEUCHS erhaltenen Abbauprodd. völlig erklärt werden können. Diesen Forderungen genügt die Formel IV., in welcher nur die Stellung des HO· etwas unsicher zu sein scheint. Denn bei der Oxydation des Strychnins zu *Strychninonsäure* (V.) bleibt eine Doppelbindung intakt, die deshalb in das heterocyclische System verlegt wurde; die HO-Gruppe steht so, daß die durch Reduktion von V. entstehende *Strychninolsäure* (VI.) kein Lacton bilden kann; endlich erlaubt die Stellung der beiden Carboxyle die B. des neutralen *Strychninolons*

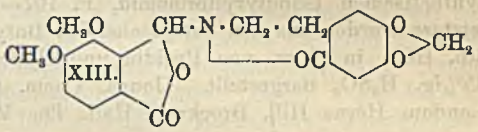


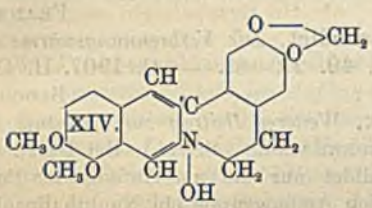


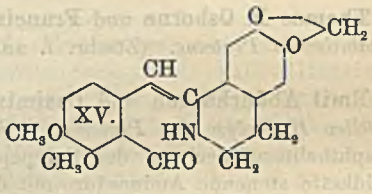












(VII.) bei der hydrolytischen Abspaltung von Glykolsäure aus VI. Dem *Brucin* käme dann die Formel VIII. zu, weil das Oxydationsprod. des Brucinolons (LEUCHS, WEBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3709; C. **1909**. II. 1877) wahrscheinlich ein p-Chinon (IX.) ist. *Strychninsäure* (X.) und *Isostrychninsäure* (XI.) dürften sich durch die Stellung einer Doppelbindung unterscheiden, da die B. des Isostrychnins gegen Stereoisomerie spricht; analog sind die entsprechenden Derivate des Brucins zu formulieren.

II. Berberin, Corydalin u. verwandte Alkaloide. In der Konstitutionsformel des *Berberins* (Journ. Chem. Soc. London **57**. 992) muß eine Umstellung der Methoxyle vorgenommen werden. Denn wenn man dem *Isoberberal* in Anlehnung an die Konstitution der Anilinoopiansäure (LIEBERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 175) die Formel XII. gibt, so muß *Berberal* die Formel XIII. haben, woraus für *Berberin* XIV. und für *Berberinal* (GADAMER, Arch. der Pharm. **243**. 31; C. **1905**. I. 939) XV. folgt. Die neuen Formeln bringen die nahen Beziehungen zwischen Berberinal und Hydrastin deutlich zur Anschauung. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 305—23. Februar. Manchester. Univ.) FRANZ.

George Barger und **Arthur James Ewins**, *Die Alkaloide des Mutterkorns.* Teil II. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London **91**. 337; C. **1907**. I. 1435.) Ergotinin, $C_{35}H_{39}O_5N_5$, ist ein Anhydrid des Ergotoxins, $C_{35}H_{41}O_6N_5$, und zwar ein Lacton oder Lactam; denn Ergotoxin muß wegen seiner Löslichkeit in NaOH ein Carboxyl enthalten, während Ergotinin und der aus beiden darstellbare Äthylester in NaOH unl. sind. Bei der trockenen Dest. von Ergotoxin und Ergotinin wurde Isobutyrylformamid erhalten. — Das Phosphat des *Ergotoxinäthylesters*, $C_{37}H_{45}O_6N_5 \cdot H_3PO_4$, entsteht beim Erwärmen der Suspension von 1 g Ergotinin in 10 ccm absol. A. mit 1,1 Mol. H_3PO_4 in 5 ccm A., weiße Blättchen aus 95%ig. A., F. 187—188°, $[\alpha]_D = +77{,}8°$ ($c = 2{,}03$ in 75%ig. A.). Hydrochlorid, $C_{37}H_{45}O_6N_5 \cdot HCl$, Tafeln

aus 90%ig. A., F. 206—207°. — *Ergotoxin*phosphat bildet sehr feine Nadeln, das Hydrochlorid Nadeln. Pikrat, $C_{35}H_{41}O_6N_5 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbliche Prismen, F. 214 bis 215°. Hydrobromid, $C_{35}H_{41}O_6N_5 \cdot HBr$, Prismen, F. 208°. Sulfat, $C_{35}H_{41}O_6N_5 \cdot H_2SO_4$, Prismen, F. 197°. Nitrat, Prismen, F. 193—194°. — Der amorphe *Ergotoxinmethylester* bildet das amorphe *Jodmethylat*, $C_{36}H_{42}O_6N_5 \cdot CH_3J$; ebenso vereinigen sich Ergotoxin und Ergotinin mit CH_3J zu amorphen Produkten. — Die Abnahme der Rotation der alkoholischen Lösung des *Ergotinins*, die durch Kochen sehr beschleunigt wird, dürfte durch Esterbildung zu erklären sein. — Bei vorsichtiger trockener Destillation von Ergotoxin und Ergotinin bei 220—240° und 2 mm Druck erhält man *Isobutyrylformamid*, $C_5H_9O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$, als schönes Sublimat (Blättchen), F. 109° (im geschlossenen Rohr), ll. in A., wl. in k. W., Bzl. in 4,2% Ausbeute. Die Identifizierung erfolgte durch Vergleich mit synthetischem Isobutyrylformamid, F. 107—108°, und *Butyrylformamid*, F. 108°; letztere wurden aus den entsprechenden Butyrylchloriden durch Kondensation mit äth. HCN in Ggw. von Pyridin und Hydrolyse der entstandenen Nitrile mittels 85%ig. H_2SO_4 dargestellt. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 284—92. Februar. London. Herne Hill. Brockwell Hall. The WELLCOME Physiolog. Research Lab.)
FRANZ.

Thomas B. Osborne und **Francis B. Benedict**, *Die Verbrennungswärme der vegetabilischen Proteine.* (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 270—83. — C. **1907**. II. 412.)
BLOCH.

Emil Abderhalden und **Casimir Funk**, *Weiterer Beitrag zur Kenntnis der partiellen Hydrolyse von Proteinen.* (Vgl. ABDERHALDEN, S. 544.) Bei Darst. der β-Naphthalinsulfoderivate der Polypeptide bildet nur die am Anfang der Polypeptidkette stehende Aminosäure mit der freien Aminogruppe ein Naphthalinsulfoderivat, das auch bei der darauffolgenden Totalhydrolyse nicht gespalten wird. (FISCHER, ABDERHALDEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3544; C. **1907**. II. 545.) Tyrosin bildet in diesem Falle ein Dinaphthalinsulfoderivat, während bei Zwischen- oder Endstellung in der Kette nur das am freien Phenolhydroxyl substituierte β-Naphthalinsulfosäurederivat entstehen kann. Die anderen zwischen- u. endständigen Aminosäuren bilden keine Naphthalinsulfoderivate. Diese Verhältnisse sollen zur *Ermittlung der Anordnung der Aminosäuren in der Polypeptidkette* Verwertung finden. Die Durchführung dieses Gedankens geschieht in der vorliegenden Arbeit durch Darst. des Naphthalinsulfoderivates von Glycyl-l-tyrosin u. des Naphthalinsulfoderivates eines Alanin, Glykokoll u. Tyrosin enthaltenden Seidenpeptons. Bei der nachfolgenden Totalhydrolyse dieser Derivate wurde im ersten Falle β-Naphthalinsulfoglycin u. das am Phenolhydroxyl substituierte Mononaphthalinsulfotyrosin (I.) isoliert. Im zweiten Falle gelang die Isolierung von Mononaphthalinsulfotyrosin (I.), β-Naphthalinsulfoalanin, Glykokoll u. Alanin. Alanin findet sich danach zum Teil am Anfang der Kette des Seidenpeptons.

Experimentelles. *β-Naphthalinsulfoderivat des Glycyltyrosins*, $C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H = C_{31}H_{26}O_8N_2S_2$ (618,3) entsteht in einer Ausbeute von 17,8 g bei der Kupplung von 6 g Glycyl-l-tyrosin mit 22,8 g β-Naphthalinsulfochlorid. Zur Reinigung wurde das in 150 ccm n. NaOH gel. Prod. durch allmähliche Zugabe der äquivalenten Menge HCl unter Kühlung ausgefällt. Sintert bei 90°, zers. sich unter Aufschäumen bei 110°. Swl. in W., l. in Chlf. und daraus mit Ä. fällbar. MILLONS Rk. negativ. — Durch Hydrolyse mit 10%ig. HCl entsteht das in h. W. l. β-Naphthalinsulfoglycin. Der in W. unl. Teil wurde mit Eg. gel. und mit Ä. *Mono-β-naphthalinsulfotyrosinchlorhydrat*, $C_{19}H_{18}O_5NSCl$, ausgefällt. Sintert bei 100°, schm. bei 170°. MILLONS Rk. negativ. Wird das Hydrolysenprod. verestert, so läßt sich mit Ä. 1,5 g in Nadeln krystallisierender *Naphthalinsulfoglycinäthylester* (F. 74°) extrahieren. Der Rückstand

der Ä.-Extraktion ist *Mono-β-naphthalinsulfotyrosinäthylesterchlorhydrat*, $C_{21}H_{22}O_5NSCl$. Aus A. + Ä. in Blättchen. Sintert bei 190° u. schm. bei 195°. Löslich in h. W. MILLONS Rk. negativ.

Das *β-Naphthalinsulfoderivat des Seidenpeptons* ist ölig. Es wurde mit 10%ig. HCl hydrolysiert und der Hydrolysenrückstand verestert. Nach Trennung von dem in k. A. unl. Glykokolläthylesterchlorhydrat wurde mit Ä. β-Naphthalinsulfoalaninäthylester herausgelöst, wobei ein Gemisch von Alaninersterchlorhydrat u. Mono-β-naphthalinsulfotyrosinäthylesterchlorhydrat hinterbleibt. Dieses wird auf Grund der verschiedenen Löslichkeit in W. getrennt und die Komponenten, nach erfolgter nochmaliger Veresterung isoliert und identifiziert. — *Mono-β-naphthalinsulfotyrosinnatrium* (II.), $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2C_{10}H_7) \cdot COONa$, entsteht bei der Kupplung von β-Naphthalinsulfochlorid mit Tyrosinnatrium (dargestellt in einer alkoh. Lsg. mit Na-Äthylat.) Von dem in A. unl. und in Ä. l. Teil wird getrennt. Sintert bei 150°, zers. sich gegen 175°. L. in A., fällt mit Ä. MILLONS Rk. positiv. Nach Veresterung mit A. entsteht *Mono-β-naphthalinsulfotyrosinäthylester* (II.). Trübe Schmelze bei 140°, klar bei 143°. MILLONS Rk. positiv. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 436—46. 4/3. [21/1.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Julius Schmid**, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Aufbau verschiedener Seidenarten.* VIII. Mitteilung. *Die Monoaminosäuren aus „Tai-Tsao-Tsam"-Seide (China).* (VII. ABDERHALDEN, WORMS, Ztschr. f. physiol. Ch. **62**. 131; C. **1909**. II. 1666.) Die in üblicher Weise ausgeführte Hydrolyse von 110 g von Leim (15%) befreiten Kokons ergab auf 100 g trockene und aschefreie Substanz: Glykokoll 25,2 g, Alanin 18,2 g, Leucin 0,9 g, Serin 1,2 g, Asparaginsäure 2,1 g, Glutaminsäure 2,0 g, Phenylalanin 1,0 g, Tyrosin 7,8 g, Prolin 1,0 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 460—61. 4/3. [30/1.] Berlin. Physiol. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden und **Ernst Welde**, *Vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung und den Aufbau verschiedener Seidenarten.* IX. Mitteilung. *Die Monoaminosäuren aus „Cheefoo"-Seide.* Die lufttrockene Seide enthielt 15% Leim, 6% Feuchtigkeit u. 1,5% Asche. Bei der Hydrolyse verblieb 18% melaninartige, nicht weiter hydrolysierbare Substanz. Auf 100 g asche- und wasserfreie Substanz wurden gefunden: Glykokoll 12,5 g, Alanin 18,0 g, Leucin 1,2 g, Serin 1,0 g, Asparaginsäure 2,0 g, Glutaminsäure 2,0 g, Phenylalanin 1,0 g, Tyrosin 8,5 g, Prolin 2,5 g. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 462—63. 4/3. [30/1.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.) GUGGENHEIM.

Physiologische Chemie.

Jean Vamvakas, *Analyse eines Straußenfettes.* Das fragliche Fett stammte aus der Berberei und war durch Auskochen von Straußenknochen und -fett mit W. gewonnen worden. Die M. bestand aus einer oberen, gelben, fl. und einer unteren, weißen, festen Schicht. Die Analyse lieferte folgende Werte: Obere fl. Schicht: $D.^{15}$ 0,9255, F. 8°, E. 2°, F. der Fettsäuren 49°, E. der Fettsäuren 35,5°, kritische Temp. der Alkohollöslichkeit 70°, MAUMENÉsche Grade 48°, Oleorefraktometerzahl +23, REICHERT-MEISZLsche Zahl 7,6, VZ. 211, HEHNERsche Zahl 90,375, Jodzahl 71,12. Untere feste Schicht: F. 45°, E. 31°, Oleorefraktometerzahl +30. (Ann. Chim. analyt. appl. **15**. 64—65. 15/2.) DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und **M. Bridel**, *Über die Gegenwart von Gentiopikrin in der Chlora perfoliata L.* (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1.** 109—13. — C. **1910.** I. 1034.) BLOCH.

Em. Bourquelot und **M. Bridel**, *Über den Einfluß des Trocknens auf die Zusammensetzung der Enzianwurzel. Darstellung von Gentiopikrin aus der getrockneten Wurzel.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **131.** 113; C. **1900.** II. 484.) Die getrocknete Enzianwurzel der Apotheken enthält kein Gentiopikrin mehr, weil man sie, um ihr die gewünschte rote Farbe zu geben, in halb getrocknetem Zustande einem Gärprozeß unterwirft. Trocknet man die Wurzel jedoch in der für die übrigen Drogen üblichen Weise im Trockenschrank bei 35° oder einfach an der Luft, so erhält man ein Enzianpulver, welches fast die Gesamtmenge der in der frischen Wurzel sich findenden Zucker und Glucoside enthält. Ein solches Pulver kann mit Vorteil zur Darst. des Gentiopikrins verwendet werden. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1.** 156—62. 16/2.) DÜSTERBEHN.

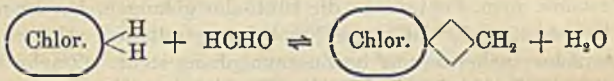
J. Vintilesco, *Über die Existenz glucosidischer Bestandteile in zwei Arten der Gattung Veronica L. (Scrofularineen) und über die Schwankungen in ihrem Mengenverhältnis.* Vf. hat Veronica officinalis und Veronica Chamaedrys nach der biochemischen Methode auf die Ggw. von Glucosiden geprüft u. folgendes festgestellt. Diese beiden Veronicaarten enthalten außer einem durch Invertin spaltbaren Zucker ein linksdrehendes, durch Emulsin hydrolysierbares Glucosid. Wahrscheinlich ist in beiden Pflanzen das gleiche Glucosid enthalten, da es pro Grad Ablenkung nach rechts nahezu dieselbe Menge Glucose, nämlich 0,348—0,362 g, liefert. Die größte Menge des Glucosids findet man in der lebhaftesten Vegetationsperiode; andererseits vermindert sich der Glucosidgehalt beim Rückgang der Vegetation und beim Trocknen der Pflanzen. Die Veronica officinalis ist alkaloidreicher als die V. Chamaedrys. Außer Zucker und Glucosid enthalten die Pflanzen l. Enzyme, welche fähig sind, diese Stoffe zu hydrolysieren. Ein aus der Veronica officinalis im August hergestelltes Enzympräparat wirkte sowohl auf Rohrzucker, als auch auf Amygdalin u. Salicin ein. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1.** 162—65. 15/2. Lab. von BOURQUELOT.) DÜSTERBEHN.

S. B. Schryver, *Über die photochemische Bildung von Formaldehyd in grünen Pflanzen.* Die Verss. des Vfs. führen zu einer Hypothese, durch welche einige Einwände gegen die ursprüngliche Auffassung von BAEYER widerlegt werden. Eine Methode zum raschen Nachweis und zur *Best. sowohl des freien wie des gebundenen Formaldehyds*, die noch bei einer Konzentration von 1 : 1 000000 anwendbar ist, ist die folgende: Man fügt zu 10 ccm der Lsg., die freien Formaldehyd enthält, 2 ccm einer 1%ig., frisch bereiteten u. filtrierten Lsg. von Phenylhydrazinhydrochlorid, dann 1 ccm einer frischen 5%ig. Lsg. von Kaliumferricyanid, worauf auf Zusatz von 5 ccm konz. HCl eine prachtvoll fuchsinähnliche Färbung entsteht; der Gehalt ist durch Vergleich mit Standardlsgg. zu bestimmen. Bei gebundenem Formaldehyd, z. B. als Hexamethylentetramin, ist das Gemisch nach Zusatz des Phenylhydrazinchlorids kurz zu erwärmen oder stehen zu lassen und dann erst mit Ferricyankalium und HCl zu versetzen. Bei Ggw. von anderen Farbstoffen, besonders bei nur geringen Mengen Formaldehyd, verd. man nach Zusatz der Reagenzien mit W., äthert aus, schüttelt auf, worauf das HCl-Salz der chromatogenen Base dissoziiert, und letztere in den Ä. geht, aus welchem sie mit wenig konz. HCl als gefärbtes HCl-Salz aufgenommen wird. Diese Probe diente zur Unters. der Formaldehydsynthese durch Chlorophyll. (Acetaldehyd gibt die Rk. nicht, Furfurol gibt mit dem Gemisch eine aprikosengelbe Färbung, die mit konz. HCl schmutziggrün wird und vergänglich ist, und schon bei einer Konzentration

1 : 100000 ausbleibt. Die Rk. im Chlorophyll kann daher nur von Formaldehyd herrühren.)

Gras gab in den Waschwässern (mit h. W.) keine Formaldehydrk., auch in der methylalkoh. Lsg. nicht, wenn es nach dem Waschen und Pressen mit Methylalkohol ausgezogen wurde. Die alkoh. Lsg. enthält Substanzen, welche die Formaldehydrk. stören, wahrscheinlich Zuckerarten, denn der Rückstand lieferte ein in Ä. unl. Prod., welches FEHLINGsche Lsg. reduzierte. Deshalb ist Chlorophyll vor dieser Prüfung stets durch Lösen in Ä. zu reinigen. In den meisten Proben *Chlorophyll wurde* so nach wiederholtem Abdampfen der Lsgg., u. zwar erst beim Erwärmen oder Stehen mit obiger Mischung *Formaldehyd gefunden.* Das beweist, daß der Aldehyd im Chlorophyll in ziemlich stabiler Bindung enthalten ist. Aus Verss. mit Chlorophyllfilms (dargestellt durch Verdunsten einer äth. Lsg. auf Glasstreifen) geht hervor, daß sich Formaldehyd im Sonnenlicht bildet bei Ggw. oder Abwesenheit von CO_2, in letzterem Falle in sehr geringer Menge. Im Dunkeln bildet sich kein Formaldehyd.

Die Rk. von Chlorophyll mit Formaldehyd dürfte sich durch das Gleichgewicht:



ausdrücken lassen. Das Gleichgewicht ist nur in Gegw. von freiem Formaldehyd aufrecht zu erhalten. Wird also Formaldehyd durch Synthese zu Zuckerarten weggenommen, so zers. sich das Chlorophyllaldehydadditionsprod. Durch CO_2 und Sonnenlicht kann es wiederhergestellt werden. Auf diese Weise kann die *zur Zuckersynthese in der Pflanze* notwendige Menge Formaldehyd reguliert werden. Im Sonnenlicht bei Ggw. von CO_2 erfolgt wahrscheinlich eine fortwährende Synthese von Formaldehyd und eine beständige Kondensation des letzteren zu Zuckerarten, ohne daß eine Ansammlung von toxischen Mengen Formaldehyd stattfindet. Möglicherweise findet die synthetische B. des Zuckers durch das lebende Protoplasma (vgl. USHER, PRIESTLEY, Proc. Royal Soc. London. Serie B **77**. 369; **78**. 318; C. **1906**. I. 1441; II. 1851) statt. (Proc. Royal Soc. London. Serie B **82**. 226—32. 3/2. [27/1.] Physiol. Chem. Univ. Coll. London.) BLOCH.

Emil Abderhalden, *Serologische Studien mit Hilfe der optischen Methode.* V. bis IX. Mitteilung. Die mit der optischen Methode ausgeführten Verss. beschäftigen sich mit den *fermentativen Eigenschaften des Plasmas* nach Injektion von Proteinen, Peptonen und Kohlenhydraten. V. Mitteilung. Mit **K. B. Immisch.** (IV. vgl. ABDERHALDEN, PINCUSSOHN, S. 846.) Zur Prüfung der Spezifizität der nach parenteraler Zufuhr von Proteinen u. Peptonen auftretenden Plasmafermente wurde das Serum eines Hundes, der subcutan Kürbissamenglobulin erhalten hatte, in seinem peptolytischen Verhalten gegenüber Peptonen verschiedener Eiweißkörper (Seidenpepton, Edestin-, Gelatine- und Caseinpepton) geprüft. Die Verss. zeigen deutlich, daß das Serum alle Peptone spaltet. — Die Darst. der Peptone erfolgte durch 3-tägige Hyrolyse der Eiweißkörper mit 70%ig. H_2SO_4 bei 20°.

VI. Mitteilung. Mit **A. Israël.** Das Serum eines mit Edestin behandelten Hundes baut die Peptone verschiedener Eiweißkörper in gleicher Weise ab. Der Abbau erfolgt analog durch Hefepreßsaft.

VII. Mitteilung. Mit **J. G. Sleeswyk.** Die Nichtspezifizität der Plasmafermente wird an den nach subcutaner Injektion von Caseinsuspension im Blut auftretenden Fermenten dargetan. Die Fermente sind nach relativ kurzer Zeit nicht mehr nachweisbar.

VIII. Mitteilung. Mit **Carl Brahm**. Normales Hundeblutserum baut Stärke, Raffinose, Rohrzucker und Milchzucker nicht ab. Nach subcutaner Zufuhr von art- und blutfremden *Kohlenhydraten — Rohrzucker, Stärke, Milchzucker* — bewirkt das Plasma der so behandelten Tiere gegenüber den Lsgg. der genannten Kohlenhydrate eine beständige Abnahme der zunächst stark positiven optischen Drehung. Diese ging zuletzt in Linksdrehung über. Dies Verhalten deutet auf das *Auftreten glucolytischer Fermente im Plasma.* Es gelang nicht, durch mehrere aufeinander folgende Injektionen von Rohrzucker das durch die 1. Injektion bewirkte Auftreten glucolytischer Fermente weiterhin zu vermehren. Längeres Erwärmen des Serums auf 60° hemmt die glucolytische Wrkg., hebt sie jedoch nicht vollständig auf. — Nach subcutaner Injektion von Aminosäuren sind im Serum keine auf Eiweiß oder Peptone eingestellten Fermente nachweisbar.

IX. Mitteilung. Mit **Ludwig Pincussohn**. Die nach subcutaner Zufuhr von Seidenpepton, resp. von Eiereiweiß auftretenden Fermente vermögen *jodiertes Seidenpepton* nicht zu spalten. — Die nach Überfütterung mit Eiereiweiß im Plasma auftretenden Fermente sind nicht spezifisch. — Im Meerschweinchenplasma sind diejenigen Fermente, die beim Hund erst dann auftreten, wenn art- und speziell blutfremde Proteine, resp. Peptone in die Blutbahn gelangen, bereits normalerweise vorhanden. Es ist möglich, daß diese Erscheinung mit dem reichen Komplementgehalt des Meerschweinchenserums im Zusammenhang steht. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 423—35. 4/3. 1910. [19/12. 1909.] Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule.)
GUGGENHEIM.

J. R. Greer und **F. C. Becht**, *Studium der Konzentration von Antikörpern in den Körperflüssigkeiten normaler und immuner Tiere.* Es wurde die Konzentration von Hämolysinen, Hämagglutininen, Agglutininen für den Bacillus typhosus, Proteinpräcipitinen und bakteriellen und erythrocytischen Opsoninen im Serum, der Cervical- und Thoracallymphe, der Pericardialflüssigkeit, Cerebrospinalflüssigkeit u. dem Humor aqueus normaler und immunisierter Katzen und Hunde untersucht; die Immunisierung geschah sowohl direkt, durch geeignete Injektionen, wie indirekt, durch Entziehung größerer Blutmengen und Injektion der gleichen Menge Blut von einem direkt immunisierten Tier. Bezüglich der Einzelresultate der Unters. muß auf das Original verwiesen werden; Schlüsse allgemeiner Natur lassen sich aus den Verss. noch nicht ziehen. (Amer. Journ. Physiol. **25**. 292—309. Januar. Chicago. Physiol. Univ. Lab.) HENLE.

A. B. Luckhardt, *Die vergleichende elektrische Leitfähigkeit von Lymphe und Serum desselben Tieres und ihre Bedeutung für die Theorien der Lymphbildung.* Es wurde die elektrische Leitfähigkeit des Blutserums und der defibrinierten Thoracal- und Cervicallymphe von 18 Hunden bestimmt, und es wurden die für Serum und Lymphe ein- und desselben Tieres erhaltenen Werte miteinander verglichen. Stets war die Leitfähigkeit der Cervicallymphe größer als die des Serums; die Leitfähigkeit der Thoracallymphe war, wenn sie frei von Chylus war, größer als die des Serums, aber geringer als die der Cervicallymphe. Die Resultate stehen im Einklang mit dem Befund von CARLSON, GREER u. LUCKHARDT (Amer. Journ. Physiol. **22**. 91; C. **1908**. II. 718), daß die Lymphe mehr Chloride enthält, als das Blutserum; zwar wird durch den Mehrgehalt des Serums an Proteinen gegenüber der Lymphe die Leitfähigkeit der letzteren ebenfalls erhöht, doch ergaben besondere Verss. über den Einfluß von Eialbumin auf die elektrische Leitfähigkeit von 0,9%ig. NaCl-Lsg., daß die für die Leitfähigkeit von Blutserum und Lymphe gefundenen Differenzen nur in sehr geringem Maße durch den Mehrgehalt des ersteren an Proteinen bedingt sein können. — Die Verss. sprechen ebenso wie die von CARLSON,

GREER und LUCKHARDT gegen eine rein mechanische Theorie der Lymphbildung. (Amer. Journ. Physiol. **25**. 345—53. Februar. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

Herbert O. Lussky, *Die fraktionierte Koagulation von Lymphe.* Nachdem sich gezeigt hatte, daß Lymphe, die 2 oder 3 Stdn. nach der Koagulation defibriniert worden war, noch weitere Gerinnsel bildete, wurde die Einw. von Salzen ($MgSO_4$, K-Oxalat, NaF) und von Hundeblutserum auf die Koagulation der Thoracallymphe vom Hunde und auf die Koagulation von Fibrinogenlsgg. aus Hundeblut studiert. Es ergab sich, daß, je mehr Serum der zu untersuchenden Lymphe oder Fibrinogenlsg. zugesetzt, und je größer der Zeitraum zwischen erster Koagulation und Defibrination war, desto geringer war die Tendenz zur B. weiterer Gerinnsel; und je weniger Serum man zugesetzt hatte, und je kürzer der Zeitraum zwischen erster Koagulation und Defibrination war, desto größer war die Tendenz zur B. weiterer Gerinnsel. Sukzessive Koagulationen hängen demnach von der Menge des in der koagulierenden Fl. enthaltenen Ferments ab. Sind sehr geringe Mengen Ferment zugegen, so schreitet die Koagulation so langsam fort, daß man das gebildete Fibrin von Zeit zu Zeit entfernen kann; sind große Mengen Ferment anwesend, so vollzieht sich die Koagulation so rasch, daß alles Fibrinogen sofort in Fibrin verwandelt und bei der ersten Defibrination beseitigt wird. — Bezüglich der Einw. von Salzen auf die Koagulation der Lymphe zeigte sich, daß ihre Ggw. die Koagulation stören kann, und daß z. B. K-Oxalat die zweite Koagulation der Lymphe zu verzögern oder ganz zu verhindern vermag. (Amer. Journ. Physiol. **25**. 354—66. Februar. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

G. Totani und **K. Katsuyama**, *Über das Vorkommen von Arginin in den Stierhoden.* Nach der Methode von KOSSEL und KUTSCHER wurde in den Stierhoden *Arginin* als Pikrat nachgewiesen. Die Isolierung aus dem wss. Hodenextrakt geschah über die Tannin- und Phosphorwolframatfällung, Ag-Verb. und Hg-Verb. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 345—47. 4/3. [18/1.] Kyoto. Med.-chem. Inst. der Univ.) GUGGENHEIM.

Franz Rosenberger, *Weitere Untersuchungen über Inosit.* IV. Mitteilung (III. Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 369; C. **1909**. I. 864). Bei weißen Mäusen wurde in einer Versuchsreihe sofort post mortem, in einer anderen nach 6-tägiger Autolyse nach einer früher beschriebenen Methode auf das *Vorkommen von Inosit* geprüft. Die SCHERERsche Probe war in beiden Versuchsreihen positiv. Eine Zerstörung des bei der weißen Maus im Körper während des Lebens fertig vorhandenen Ringzuckers findet danach nach dem Tod bei aseptischer Autolyse im Brutschrank nicht statt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 341—44. 4/3. [14/1.] München.) GUGGENHEIM.

J. J. R. Macleod und **R. G. Pearce**, *Studien über experimentelle Glucosurie.* Teil V. *Die Verteilung von glykogenolytischem Ferment im tierischen Körper, besonders beim Hunde.* (Forts. von Amer. Journ. Physiol. **23**. 278; C. **1909**. I. 868.) Es wurden Extrakte von verschiedenen, sorgfältig von Blut befreiten Organen u. Geweben des Hundes, u. zwar von Leber, Pankreas, Niere, Darm und Muskel hergestellt, ihre Einw. auf Glykogenlsgg. quantitativ untersucht u. die glykogenolytische Kraft verglichen mit der äquivalenter Mengen Blutserums. Es zeigte sich, daß bei weitem am meisten Glykogenase im Pankreas enthalten ist; es folgt das Blutserum, sodann die Leber u. darauf die Nieren, der Darm und die Muskelsubstanz. In derselben Weise ausgeführte Beststs. der im Serum u. in der Leber des Schweines, Kaninchens u. Schafes enthaltenen *Glykogenase* ergaben, daß der Hund verhältnismäßig die größten Mengen dieses Enzyms besitzt; es folgt das Schwein, sodann

das Kaninchen und schließlich das Schaf. Auch bei diesen letztgenannten Tieren war das Blutserum in der Regel reicher an Glykogenase als die Leber. (Amer. Journ. Physiol. **25**. 255—91. Jan. Cleveland, Ohio. Physiol. Univ.-Lab.) HENLE.

Oscar Hertwig, *Die Radiumstrahlung in ihrer Wirkung auf die Entwicklung tierischer Eier.* Befruchtete Amphibieneier werden in verschiedenen Stadien und verschieden lange der Strahlung von Ra-Präparaten ausgesetzt. Zunächst ist keine Wrkg. zu erkennen; aber nach einer Latenzperiode macht sie sich stets störend geltend; die Entw. geht langsamer, bleibt stehen, und die Eier sterben ab. Im einzelnen sind die Wrkgg. verschieden nach dem Entwicklungsstadium, in dem die Eier bestrahlt wurden. Findet die Bestrahlung in einem späten Stadium statt, so entwickeln sich Larven, die aber abnorm sind, weil vor allem diejenigen Zellen gelitten haben, die sich in die höheren animalen Gewebe differenzieren. Die Kernsubstanz leidet mehr als das Protoplasma. Dasselbe scheint in einer zweiten Versuchsreihe einzutreten. Es werden Seeigeleier mit bestrahlten Spermatozoen befruchtet. Auch hier entwickeln sich die Eier um so langsamer und abnormer, je länger die Samenfädchen bestrahlt waren. An diesen war keine pathologische Veränderung zu bemerken, nur an den befruchteten Eiern. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1910**. 221—33. 3/3. 1910. [15/7.* 1909.] Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

S. Yoshimoto, *Über den Einfluß des Lecithins auf den Stoffwechsel.* Bei Zugabe von 2—4 g *Lecithin* Agfa zur Nahrung wurde an Hunden eine Steigerung der N-Retention um 11—16% und eine P-Aufspeicherung nachgewiesen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 464—78. 4/3. [30/1.] Berlin. Chem. Abteilung d. patholog. Inst.) GUGGENHEIM.

E. Grafe, *Beiträge zur Kenntnis des Stoffwechsels in protrahiertem Hungerzustande.* Als Ergebnis der vergleichenden Unterss. des Harns und des respiratorischen Gaswechsels bei 3 Wochen hungernden Versuchspersonen (Degenerative Psychose) zeigte sich außer einer starken Acidose keine nachweisbare qualitative Störung des Stoffwechsels beim Hungerzustand gegenüber der Norm. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 21—52. 12/3. [24/1.] Heidelberg. Med. Klinik.) GUGGENHEIM.

G. Izar, *Beiträge zur Kenntnis der Harnsäurebildung.* VI. Mitteilung. (V. Mitteilung s. S. 670.) Hundeserum allein vermag die bei Luftzutritt von ihm zerstörte Harnsäure bei Luftabschluß nicht wieder zu bilden (vgl. PRETI, Ztschr. f. physiol. Ch. **62**. 354; C. **1909**. II. 1679). Der Zusatz geringer Mengen frischer oder gekochter Leber oder Milz genügt jedoch, um dem Serum das Vermögen der Harnsäureregeneration zu verleihen. Daraus wird geschlossen, daß die *Wiederbildung zerstörter Harnsäure* auf dem Zusammenwirken eines im Blute enthaltenen Fermentes und eines in Leber und Milz vorkommenden koktostabilen und alkohollöslichen Kofermentes beruht. Dem defibrinierten Blute fehlt das Koferment, der Niere fehlt Koferment u. Ferment. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65**. 78—88. 12/3. [27/1.] Pavia. Inst. f. spez. Pathol. neuerer Krankh.) GUGGENHEIM.

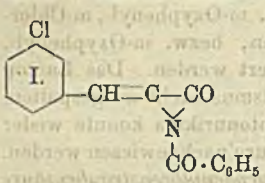
L. Flatow, *Über den Abbau von Aminosäuren im Organismus.* Durch NEUBAUERS Nachweis von Phenylglyoxylsäure, $C_6H_5 \cdot CO \cdot COOH$, als Umwandlungsprod. verfütterter Phenylaminoessigsäure (Habilitationsschrift München 1910; C. **1909**. II. 50) ist den α-Ketonsäuren eine gleiche Bedeutung für den Eiweißstoffwechsel zuteil geworden, wie sie die β-Ketonsäuren seit Erkenntnis der Fettverbrennung beanspruchen. Vf. will die physiologische Bedeutung der α-Ketonsäuren noch deutlicher demonstrieren durch Wiederholung der Verfütterungsverss. BLUMS (Arch. f. exp. Path. u. Pharmak. **59**. 273; C. **1908**. II. 1946) mit o- und m-Tyrosin bei gleich-

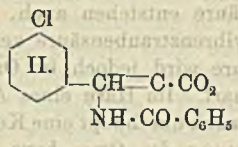
zeitiger Berücksichtigung eventuell entstehender α-Ketonsäuren und durch Verfütterung von m-Chlorphenylalanin und Furylalanin. In der Tat konnten bei Verfütterung von m-Tyrosin u. m-Chlorphenylalanin an Kaninchen die entsprechenden α-Ketosäuren — m-Oxyphenyl- u. m-Chlorphenylbrenztraubensäure — als intermediäre Abbauprodd. nachgewiesen werden, und Furylalanin lieferte eine nicht rein isolierte Substanz der die Eigenschaften der auf anderem Wege dargestellten Furylbrenztraubensäure zukommen. Als Endprod. der Umwandlung im Organismus zeigt sich beim m-Tyrosin m-Oxyphenylessigsäure, beim Chlorphenylalanin m-Chlorphenylessigsäure. o-Tyrosin liefert o-Oxyphenylessigsäure, ohne daß die intermediäre o-Oxyphenylbrenztraubensäure nachgewiesen werden konnte. m-Oxyphenyl-, m-Chlorphenyl- und o-Oxyphenylessigsäure entstehen auch, wenn, bezw. m-Oxyphenyl-, m-Chlorphenyl- und o-Oxyphenylbrenztraubensäure verfüttert werden. Das Lacton der o-Oxyphenylbrenztraubensäure wird jedoch im Organismus nicht aufgespalten, sondern mit Glucuronsäure gepaart. Im Harn eines Alkaptonurikers konnte weder Hydrochinonbrenztraubensäure, noch überhaupt eine Ketosäure nachgewiesen werden.

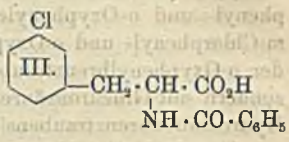
Experimentelles. *Trennung der Oxy-, bezw. Chlorphenylbrenztraubensäure von gleichzeitig vorhandener Oxy-, bezw. Chlorphenylessigsäure.* Der im Vakuum bei 40° konz. Harn wird angesäuert und mit Ä extrahiert, der Ä.-Rückstand zur Aufspaltung beim Ansäuern event. entstandenen Lactons mit 10 ccm 20%ig. NaOH 20 Min. lang erhitzt, dann 20 ccm $NaHSO_3$-Lauge u. darauf unter Kühlung 5 ccm konz. HCl zugesetzt. Dann wird mit SO_2-gesättigtem Ä extrahiert. Die Phenylessigsäure geht in den Ä. Die Ketosäure bleibt beim Bisulfit. Sie geht erst nach dem Ansäuern, Erwärmen, Luftdurchleiten in den Ä. über. — *Verfütterung von o-Oxyphenylbrenztraubensäurelacton (Oxycumarin).* Nach Verabreichung von 5,6 g mit $NaHCO_3$ krystallisierte aus dem mit H_2SO_4 angesäuerten Harn 6,8 g *Anhydrooxyphenylbrenztraubenglucuronsäure*, $C_{15}H_{14}O_9$. Weiße Nadeln. F. 207° unter Zers. Krystallisiert aus h. W. $[\alpha]_D = -72{,}05°$ (0,2664 g in 16 ccm verd. NaOH drehten im 2 dm-Rohr 2,40°). Keine Färbung mit $FeCl_3$. Alkal. Cu-Lsg. wird nicht reduziert. Erwärmt man kurze Zeit mit 20%ig. HCl, so läßt sich mit Ä. Oxycumarin extrahieren, und der Rückstand reduziert alkal. Cu-Lsg. stark. — *Verfütterung von o-Oxyphenylbrenztraubensäure.* Nach Eingabe von 5 g und Aufarbeitung des Harns nach der Bisulfitmethode wurden 0,9 g Ketonsäure als Anhydrid neben 1,3 g o-Oxyphenylessigsäure isoliert. — *Verfütterung von m-Tyrosin* (5 g). Der konz. Harn wurde sehr oft mit Ä. extrahiert und der Ä.-Extrakt nach der Bisulfitmethode in 1,4 g m-Oxyphenylessigsäure und 0,06 g *m-Oxyphenylbrenztraubensäure* getrennt. Letztere wurde identifiziert mit dem synthetisch dargestellten Prod., welches entsteht, wenn man das Kondensationsprod. von m-Oxybenzaldehyd und Hippursäure (Blum, l. c.) mit 20%ig. NaOH bis zum Aufhören der NH_3-Entw. kocht, dann ansäuert und nach dem Ausfällen der Benzoesäure die Lsg. sehr häufig mit Ä. extrahiert. Zur Reinigung von Benzoesäure wird die Bisulfitmethode angewendet. Wird aus Bzl. mit PAe. als sehr elektrischer und hygroskopischer Nd. erhalten. Nach *Verfütterung von m-Oxyphenylbrenztraubensäure* (4,8 g) wurden 0,9 g m-Oxyphenylessigsäure wiedergewonnen.

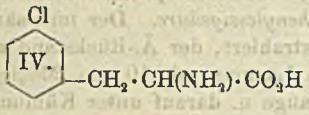
Die Darst. des m-Chlorphenylalanins (IV.) erfolgte analog der Erlenmeyerschen Phenylalaninsynthese über m-Chlorbenzoylamidozimtsäurelactimid, Benzoylamido-m-chlorzimtsäure und Benzoylchlorphenylalanin. *Chlorbenzoylamidozimtsäurelactimid* (I.). B. aus 1 Mol. m-Chlorbenzaldehyd und 1 Mol. Hippursäure bei Ggw. von 1 Mol. entwässertem Na-Acetat und $1^1/_2$ Mol. Essigsäureanhydrid bei $^1/_2$-stdg. Erhitzen auf 100°. Ausbeute 75%. Gelbes Prod. Krystallisiert aus Eg. In verd. Alkalien in der Kälte unl. Zur Gewinnung des *Benzoyl-m-chlorphenylalanins* (III.) wird eine genau abgewogene Menge von I. mit der berechneten Menge 6%ig. NaOH auf dem Wasserbad in das Na-Salz der *Benzoylamido-m-chlorzimtsäure* (II.) ver-

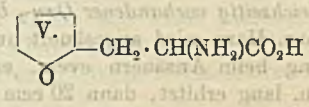
wandelt und in der Kälte mit der genau berechneten Menge 2,3%ig. Na-Amalgams reduziert. Nach dem Ansäuern mit rauchender HCl fällt das Benzoyl-m-chlorphenylalanin aus. Krystallisiert aus Eg. Rosettenförmig angeordnete Säulen mit aufgesetzter Pyramide. F. 174° (unkorr.); swl. in W. und HCl. Durch 20-stdg. Kochen mit 100 Tln. HCl (1,125) erfolgt Zers. zu salzsaurem *Chlorphenylalanin* (IV.) und Benzoesäure. Letztere wird mit Ä. entfernt. Das mit $NaHCO_3$ in Freiheit gesetzte m-Chlorphenylalanin ist in k. W. wl., in w. W. leichter l. Farblose, zu Häufchen gruppierte Nadeln. F. 234° unter Zers. Wss. Lsg. schmeckt zuerst süß, dann widerlich bitter.











Nach *Verfütterung von m-Chlorphenylalanin* (14 g) erhält man bei Aufarbeitung des Harns nach der Bisulfitmethode *Chlorphenylessigsäure* (krystallisiertes Ca-Salz), wahrscheinlich verunreinigt durch etwas linksdrehende *Chlorphenylmilchsäure* und *Chlorphenylbrenztraubensäure.* Letztere entsteht synthetisch durch Spaltung des Kondensationsprod. von m-Chlorbenzaldehyd mit Hippursäure durch siedende 30%ig. NaOH und Trennung der Spaltprodd. nach der Bisulfitmethode. Weißer, krystallisierter Nd. Mit $FeCl_3$ blaugrüne Rk. des *Phenylhydrazons der m-Chlorphenylbrenztraubensäure*, $C_{15}H_{13}N_2O_2Cl$, entsteht aus einer h., wss. Lsg. der S. und salzsaurem Phenylhydrazin. Krystallisiert aus Eg. + W. Gelbe Nadeln. F. 159°. *m-Chlorphenylmilchsäure*, $C_6H_4Cl \cdot CH_2 \cdot CHOH \cdot CO_2H$. Die S. entsteht durch Reduktion der Ketonsäure mit Na-Amalgam. Farblose Blättchen. F. 125°. Bewirkt nach Verfütterung an das Kaninchen keine B. von Chlorphenylbrenztraubensäure.

In derselben Reaktionsfolge wie Chlorphenylalanin entsteht Furylalanin (V.), wenn man statt vom Chlorbenzaldehyd vom Furfurol ausgeht. — *Furylbenzoylaminoacrylsäurelactimid.* Intensiv gelbe Nadeln (aus Eg.). F. 170°. Ausbeute 70%. Wird durch 4%ig. NaOH in die farblose, freie S. aufgespalten, die durch die theoretische Menge Na-Amalgam zum *Benzoylfurylalanin* reduziert wird. F. 163°. Aus W. Rosetten, aus Prismen bestehend. Unter dem Einfluß von SS. färbt sich die Verb. rotbraun und verharzt. Darum muß die Verseifung zum *Furylalanin* (V.) alkal. geschehen. Die Benzoylverb. wird mit einem Überschuß von 30%ig. NaOH bis zum Aufhören der NH_3-Entw. gekocht. Die verd. Lsg. wird mit H_2SO_4 unter Kühlung neutralisiert, filtriert, mit überschüssigem $CuSO_4$ versetzt und unter Erhitzen so viel NaOH zugegeben, daß das $CuSO_4$ etwas im Überschuß bleibt. Aus der konz. Lsg. wird das mit dem Cu-Salz des Furylalanins ausgeschiedene Na_2SO_4 abgesaugt, mit k. W. Na_2SO_4-frei gewaschen u. in h., wss. Lsg. mit H_2S zers. Beim Eindampfen hinterbleibt die Verb. als Krystallkruste. Farblose Prismen aus h. W. F. oberhalb 240°. Zuerst süß, dann bitter schmeckend. Cu-Salz, tiefdunkelblau, in W. wl. — *Verfütterung von Furylalanin.* $^1/_2$—1 g war für ein Kaninchen binnen 36 Stdn. tödlich. Der Urin dieser Tiere gab mit $FeCl_3$ eine violette, schwach grünlich abblassende, vergängliche Färbung. Dieselbe Farbe entsteht, wenn man das Kondensationsprod. von Furfurol und Hippursäure mit NaOH kocht, die Lsg. ansäuert, mit Ä. extrahiert und den Ätherrückstand mit $FeCl_3$ versetzt. Da hierbei

wahrscheinlich *Furylbrenztraubensäure* entsteht, so wird auch das Verhalten des Harnes der Versuchstiere auf das Vorhandensein dieser S. zurückgeführt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 367—92. 4/3. [21/1.] München. II. mediz. Klinik.) GUGGENHEIM.

Gärungschemie und Bakteriologie.

O. Hida, *Ein für Diphtherietoxinbildung geeigneter Nährboden.* Beim 20-stdg. Kochen von *Inulin* oder beim einstündigen Kochen desselben in Ggw. von 0,5%ig. NaCl-Lsg. bildet sich aus demselben ein Spaltungsprod., das nicht bloß ein geeigneter Nährstoff für Diphtheriebacillen ist, sondern auch die Giftbildung sehr begünstigt. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **53**. 412. 9/2. Tokio.) PROSKAUER.

Arnold Cantani, *Über eine praktisch sehr gut verwendbare Methode, albuminhaltige Nährböden für Bakterien zu bereiten.* Für die Kultur von Bakterien, die auf glycerinhaltigen Nährböden gedeihen, wird man albuminhaltige, mit gleichen Teilen Glycerin versetzte Fll. verwenden können. Dieses Gemisch braucht nicht sterilisiert zu werden, läßt sich beliebig lange aufbewahren und steht daher für die Herst. von Nährböden immer zur Verfügung. Nach einer längeren oder kürzeren Zeit, die von der Abwesenheit von Bakterien in der albuminhaltigen Fl. abhängig ist, wird das Gemisch auf seine Reinheit geprüft, und ist, wenn es steril geworden ist, zum Gebrauche fertig. So z. B. lassen sich Mischungen von Glycerin mit blutthaltigen menschlichen Exsudaten, Eiter, Sputum, Sperma, Eidotter, Ascitesflüssigkeit oder Organen bereiten. Diese „Glycerinolate" werden dem verflüssigten Agar oder der Bouillon in der Menge von 0,5—0,75 ccm für jedes Reagensrohr zugesetzt und 24 Stdn. im Brutschranke gehalten, um die Nährmedien auf ihre Sterilität zu prüfen. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **53**. 471—73. 9/2. 1910. [Okt. 1909.] Neapel. Lab. d. II. med. Klin.) PROSKAUER.

Walter Gaehtgens und **Georg Brückner**, *Vergleichende Untersuchungen über einige neuere Typhusnährböden und Erfahrungen über den Wert der Agglutination, Blutkultur und Stuhlzüchtung für die Diagnose des Abdominaltypus.* Der ENDOsche Fuchsinagar und PADLEWSKYsche Natriumsulfit-Malachitgrünagar werden von dem Kaffeinfuchsinagar (GAEHTGENS) übertroffen. Von den Anreicherungsverff. bewährte sich am wenigsten der Chinagrünagar (WERBITZKI); zur Vorkultur läßt sich der Brillantgrün-Pikrinsäureagar (CONRADI) erfolgreich verwenden. Es empfiehlt sich die gleichzeitige Benutzung des Endoagars zum schnellen Bacillennachweis u. das Malachitgrünverf. (LENTZ und TIETZ) zur Anreicherung. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **53**. 559—76. 19/2. 1910. [Ende Dezember 1909.] Straßburg. Inst. f. Hyg. u. Bakteriol.) PROSKAUER.

K. Saito, *Notizen über einige koreanische Gärungsorganismen.* Vf. isolierte aus *„chinesischer Hefe"* eine Reihe von Schimmelpilzen und Hefen; von den ersteren haben *Aspergillus Oryzae*, *Rhizopus tritici* und *tamari* kräftig stärkeverzuckernde Wrkg. *Monascus purpureus* ist ebenfalls ein Verzuckerungspilz; alle übrigen verzuckern nur sehr schwach und kommen daher praktisch nicht in Betracht. — Von den Hefen vergärt *Saccharomyces coreanus u. sp.*, Glucose, Fructose, Saccharose, Galaktose, Melibiose, Raffinose; in 10%ig. Glucoseflüssigkeit wurden 6,23 Vol.-% A. erzeugt. Die Entw. der Hefe ist erst bei 20% A. gehindert, die Gärung bei 15% A. 4%ig. Lsg. von Weinsäure vermag weder Gärung, noch Entw. der Hefe zu hindern. Letztere wächst und vergärt bei 25—30° am üppigsten und steht in naher Verwandtschaft zu Saccharomyces Marxianus, unterscheidet sich von diesem

aber durch ihre Unfähigkeit, Inulin zu vergären. — *Saccharomyces coreanus forma major, forma nova* stimmt fast in jeder Beziehung mit der vorigen Hefe — außer in der Struktur — überein, bildet aber in Kojiwasser keine Haut; die aus Glucose erzeugte Menge A. betrug 6,47 Vol.-%. — Die Gärkraft der aus chinesischer Hefe isolierten *Mycodermaarten* war eine schwache. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **26**. 369—74. 9/3. [Januar.] Tokyo. Botan. Inst.) PROSKAUER.

E. Löwenstein, *Zur angeblichen Auflösung der Tuberkelbacillen durch Cholin und Neurin.* Nach DEYKE u. MUCH werden Tuberkelbacillen durch 25%ig. Neurin- oder Cholinlsgg. aufgelöst. Vf. prüfte diese Angaben nach, konnte sie aber nicht bestätigen; er gibt auch die Gründe an, die DEYKE und MUCH zu ihren irrigen Schlüssen veranlaßt haben. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **53**. 541 bis 543. 19/2. 1910. [17/12. 1909] Berlin. Pharmakol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Jacobitz und **Heinrich Kayser**, *Über bakterielle Nahrungsmittelvergiftungen.* In *Fadennudeln*, deren Genuß zu einer Massenerkrankung geführt hatte, fanden Vff. einen dem Paratyphus-B ähnlichen Bacillus, in *infizierten Schinken* den GÄRTNERschen Enteritisbacillus. — Es werden dann Vergiftungen durch *Kartoffelsalat* erwähnt; Solaninwrkg. war hierbei ausgeschlossen. In dem einen Falle war eine Infektion der Kartoffeln durch einen Colistamm anzunehmen, der beim Stehen der geschälten Kartoffeln unter Giftbildung sich stark vermehrt hat. Auch bei Erkrankungen nach dem Genuß einer *Mehlsuppe* handelt es sich um einen Colistamm, mit dem das *Roggenmehl infiziert* war. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **53**. 377—87. 9/2. Karlsruhe. Bakter. Abt. d. Hyg. chem. Unters.-Stelle beim Sanitätsamt d. 14. Armeekorps.) PROSKAUER.

Grimmer, *Bericht über die Arbeiten auf dem Gebiete der Milchchemie und des Molkereiwesens im zweiten Halbjahr 1909.* Der Bericht entspricht den früheren (vgl. Milchwirtschaftl. Zentralblatt **5**. 377; C. **1909**. II. 1148) des Vfs. über den gleichen Gegenstand. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **6**. 97—113. März.) RÜHLE.

J. Sarthou, *Über die Anaerooxydase und Katalase der Kuhmilch. Antwort an Bordas und Touplain.* (Vgl. S. 1160.) Gewisse physikalische Formen des Caseins vermögen in der Tat, p-Phenylendiamin in Ggw. von H_2O_2 zu färben, ebenso wie dies Filtrierpapier, Bimsstein u. a. tun. p-Phenylendiamin kann daher zum Nachweis von Oxydasen nur mit großer Vorsicht verwendet werden. Bekanntlich ist das frisch vom Lactoserum abgetrennte Calciumcaseinat sehr stark aktiv, und das unl. Casein kann seine Aktivität unter gewissen Bedingungen durch Waschen mit W. verlieren, während die absolut klaren Filtrate außerordentlich stark aktiv sind. Daher muß doch ein anderer Körper, als das unl. Casein oder das Calciumcaseinat als Anaerooxydase wirken. Gewaschenes Calciumcaseinat wirkt in Ggw. von H_2O_2 auf p-Phenylendiamin nur langsam und nicht anders, als ein poröser Körper ein, nicht aber, im Gegensatz zur Milch, Buttermilch und zum Filtrat des Calciumcaseinats, auf Guajacol. — Die auf der Zers. des H_2O_2 beruhenden Rkk. lassen sich demnach durch die Ggw. von Calciumcaseinat allein nicht erklären. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 165—66. 15/2.) DÜSTERBEHN.

M. Siegfeld, *Einfache oder gemischte Glyceride in Butterfett?* Neuere Arbeiten (vgl. BÖMER, Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **14**. 90; C. **1907**. II. 1096)

haben gezeigt, daß die Fette in der Hauptsache aus gemischten Glyceriden bestehen müssen. Das Butterfett ist daraufhin fast noch nicht untersucht worden; aus der Geringfügigkeit der Unterschiede der Konstanten des fl. und festen Anteiles des Butterfettes ist zu schließen, daß der größte Teil der Fettsäuren in gemischten Glyceriden vorkommt. Vf. hat bereits ohne Erfolg versucht (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **4.** 250; C. **1908.** II. 259), das am schwersten l. Glycerid des Butterfettes durch Krystallisation aus Aceton, bezw. Ä. zu isolieren. Neuerdings hat Vf. versucht, das leichtest l. Glycerid zu isolieren auf Grund der Überlegung, daß, wenn das Butterfett Tributyrin enthält, dieses durch Auskochen mit A. der Hauptmenge nach gewonnen werden muß, wie Verss. an Gemischen von Tributyrin mit Rindertalg ergaben. Es wurden in 2 Verss. 236, bezw. 432 g Butterfett mit 472, bezw. 864 ccm A. 1 Stde. am Rückflußkühler ausgekocht; die alkoh. Lsg. wurde filtriert, eingedampft und der Rückstand gewogen; in Lsg. waren gegangen 3,76, bezw. 4,25% des angewandten Fettes. In beiden Rückständen wurden die Jodzahl und die VZ. bestimmt und die Fettsäuren durch Dest. getrennt in flüchtige lösliche, flüchtige unl. und nichtflüchtige; von jedem Anteile wurde die Gesamtmenge und das mittlere Mol.-Gew. bestimmt. Es wurde gefunden für:

	in Butter:		im alkoholl. Teil:	
	1.	2.	1.	2.
VZ.	228,8	229,8	248,9	243,2
Jodzahl	38,2	39,8	36,9	36,0
Mittleres Mol.-Gew. der flüchtigen lösl. SS.	101,2	99,1	96,9	97,2
Mittleres Mol.-Gew. der flüchtigen unl. SS.	200,5	198,0	192,9	192,5
Mittleres Mol.-Gew. der nichtflüchtigen SS.	256,1	256,3	256,9	258,4
Mittl. Mol.-Gew. der festen nichtflüchtigen SS.	234,5	234,2	235,4	239,0

Es ist hiernach die Zus. des gel. Anteils von der des Ausgangsfettes nicht sehr verschieden, und es ist wohl der Beweis erbracht, daß das Butterfett im wesentlichen aus gemischten Glyceriden besteht. (Milchwirtschaftl. Zentralblatt **6.** 122—27. März. Hameln. Milchwirtschaftl. Inst.) RÜHLE.

E. Durier, *Beobachtete Verschiedenheiten in der Zusammensetzung des Schweinefettes.* Es wurde das Fett der verschiedenen Teile zweier Schweine, sowie auf verschiedene Weise gewonnenes Fett untersucht. Mit Hilfe der dabei erhaltenen Ergebnisse kommt Vf. zu folgenden Schlüssen. Alles Schweinefett, dessen Jodzahl nicht zwischen 45—68, und dessen Abweichung (Oleorefraktometer bei 45°) nicht zwischen —15 und —5 liegt, ist verdächtig. Allerdings ist umgekehrt ein Schweinefett, dessen Zahlen innerhalb dieser Grenzen liegen, nicht unbedingt rein, da es nicht schwierig ist, Fettgemische mit diesen Konstanten herzustellen. Es ergibt sich daraus, daß man gegebenenfalls zur Prüfung des Schweinefettes auch noch die anderen Untersuchungsmethoden, wie Erstarrungspunkt der Fettsäuren, VZ., Prüfung des Fettes u. Mk., BELLIERsche Rk. etc. heranziehen muß. Das Schweinefett setzt sich aus den Glyceriden der Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin-, Öl- u. in geringer Menge der Linolsäure zusammen. Die Mengenverhältnisse schwanken je nach dem Körperteil, von dem das Fett stammt, dem Gesundheits- u. Ernährungszustand und der Rasse des Tieres und der Art der Gewinnung. (Ann. des Falsifications **2.** 489—93. November 1909.) HEIDUSCHKA.

P. Carles, *Sauterner Weine, süße Weine und ihre Kältebehandlung.* Herst. dauernd geklärter Weine durch Kühlung von Weinen, die mit Trockensubstanz übersättigt sind. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27.** 777—81. Februar.) FRANZ.

A. Simon, *Untersuchungen über die Einteilung der Rume von Martinique nach ihrem Verunreinigungskoeffizienten.* Nach den erhaltenen Untersuchungsresultaten lassen sich die Rume von MARTINIQUE nach ihren Verunreinigungskoeffizienten in 3 Gruppen einteilen. Die 1. Gruppe hat als untere Grenze 561, als obere 860, also im Mittel 673, die mittlere Gruppe 451, 560, 495 und die 3. Gruppe 300, 450, 393. — Nach Ansicht des Vfs., hat diese Methode der Einteilung den Nachteil, daß Stoffen eine zu große Wichtigkeit beigelegt wird, die in bezug auf das Aroma eine untergeordnete Rolle spielen. So ist der Einfluß des Furfurols gering, auch die Aldehyde sind unwichtig, wenn es sich um Proben handelt, die reich an Estern und höheren Alkoholen sind. Die höheren Alkohole, die den Koeffizienten stark vergrößern können, besitzen aber nicht einen dementsprechenden Nutzen, den flüchtigen SS. ist ein größerer Wert beizumessen. Die nichtflüchtigen SS. können bei dem Altern eine Rolle spielen. Die wichtigsten Stoffe für das Aroma sind die Ester. Es wäre wünschenswert, für die Beurteilung des Aromas nicht wie bisher die Summe der einfachen Gewichte der verschiedenen Stoffe in Berücksichtigung zu ziehen, sondern die Zahlen der einzelnen Stoffe mit einem Koeffizienten zu multiplizieren, der ihrem Werte in der Gesamtgruppe entspricht, und davon erst die Summe zu nehmen. (Ann. des Falsifications **2**. 494—501. November 1909.)
HEIDUSCHKA.

A. Bonis, *Untersuchungen über die Zusammensetzung der Rume von Martinique.* (Vgl. vorst. Ref.) Auf Grund von 14 Rumanalysen kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Die Rume aus Zuckerrohrsaft unterscheiden sich von denen aus Melasse durch einen geringeren Verunreinigungsgehalt: Rume aus Zuckerrohrsaft 250—450, aus Melasse 350—850. Das Verhältnis Ester-höhere Alkohole ist bei den Zuckerrohrsaftrumen mit seltenen Ausnahmen immer niedriger als 1, bei den Melasserumen dagegen häufig größer als 1. Bei der Auslegung der analytischen Resultate, besonders wenn die Verunreinigung weniger als 350 g beträgt, soll man auch die Beurteilung durch die Kostprobe berücksichtigen. In bezug auf die Einteilung der Rume ist Vf. derselben Ansicht wie SIMON, daß eine solche entsprechend ihren Verunreinigungskoeffizienten unzweckmäßig ist. Bei 9 Melasserumen werden die analytischen Resultate mit den Ergebnissen der Begutachtung durch die Kostprobe verglichen u. einer kritischen Besprechung unterzogen. Die analytische Einteilung der Rume kann nicht durch das Studium des Prod. allein erreicht werden, es ist hierzu unbedingt nötig, die ganze Art und Weise der Fabrikation zu berücksichtigen, und an Verss. zeigt Vf., daß selbst die Beschaffenheit des Destillationsapp. dabei in Betracht kommt. (Ann. des Falsifications **2**. 521—27. Dezember 1909.)
HEIDUSCHKA.

A. Bonn, *Der Wacholderbranntwein.* Zuerst werden die in Betracht kommenden Vorschriften angeführt, sodann wird Näheres über die Produktion u. die Herst. mitgeteilt. Bei 8 analysierten Proben betrug der Alkoholgehalt 43,9—49,5%, der Trockenrückstand im l Spuren bis 0,36, Säuregehalt (g in hl A.) 2,5—72, Ester 0—413, Furfurol 0,14—1,01, Aldehyde Spuren bis 2,86, höhere Alkohole 191,8—777. (Ann. des Falsifications **2**. 505—8. November 1909.) HEIDUSCHKA.

Medizinische Chemie.

Francis H. Mc Crudden, *Chemische Analyse eines Knochens in einem Fall von menschlicher jugendlicher Osteomalacie.* Die Analyse eines solchen Knochens ergab die Ggw. von 15,44% CaO, 0,57% MgO, 12,01% P_2O_5, 0,55% S, wogegen in einem normalen menschlichen Knochen 28,85% CaO, 0,14% MgO, 19,55% P_2O_5, 0,14% S

gefunden wurden. Der Befund spricht für die Theorie von COHNHEIM, daß bei Osteomalacie neues, kalkarmes Knochengewebe gebildet wird. (Journ. of Biol. Chem. **7**. 199—200. Febr. HARVARD Medical School.) HENLE.

C. Gordon Douglas, *Die Sauerstoffkapazität des Blutes nach Hämorrhagie.* Die proportionalen Beziehungen zwischen O-Kapazität des Blutes u. der mit dem Hämoglobinometer gemessenen Farbtiefe wird bei der nach wiederholten Blutungen erfolgten Neubildung nicht gestört. Diese Tatsache spricht gegen BOHRS Annahme verschiedener Hämatinkomplexe bei verschiedenen Hämoglobinen. Verschiedene Verss. bestätigen die O-Absorption, bezw. CO_2-Bildung des Blutes im posthämorrhagischen Zustand (vgl. ITAMI, S. 937, und MORAWITZ, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **60**. 298; C. **1909**. II. 460). (Journ. of Physiol. **39**. 453—60. 8/3. Oxford. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

F. W. Werbitzki, *Über blepharoblastlose Trypanosomen.* Vf. beobachtete das *Verschwinden der Blepharoblasten bei Behandlung mit Substanzen aus der Diphenylmethan- und Diphenylamingruppe.* Zu diesen Farbstoffen gehören in erster Linie diejenigen mit orthochinoider Konstitution (*Pyronin*). Die Prüfung anderer Präparate gegenüber Trypanosomen, wie der Verbb. aus der Diphenylmethangruppe, bei denen die Benzolkerne nicht durch Brückensauerstoff, sondern durch den N-Rest (*Acridinreihe*) verbunden sind, dann derjenigen Verbb., die sich vom Diphenylamin ableiten, und in denen beide Phenylreste durch O verkettet sind, als Vertreter der *Oxazine*) lieferte ähnliche Resultate wie Pyronin. Abweichend davon verhielt sich das *Acridingelb* (aus m-Toluylendiamin und Formaldehyd hergestellt). Atoxyl, Antimon, Acetatoxyl, Arsenophenylglycin, Trypanrot, Trypanblau u. a. m. lieferten negative Resultate. Eine etwas besondere Stellung nehmen die Substanzen aus der Gruppe des Triphenylmethans (*Parafuchsin, Tryparosan*) ein. In großen Dosen ($^1/_{1000}$—$^1/_{750}$ pro 20 g bei Tryparosan, $^1/_{2000}$—$^1/_{1500}$ bei Parafuchsin) injiziert, bewirken sie neben ziemlich intensiven Veränderungen im Protoplasma der Zelle gewöhnlich auch das Verschwinden des Blepharoblasten, jedoch ist der Einfluß der genannten Verbb. in dieser Beziehung im Vergleich zum Einfluß der Verbb. mit orthochinoider Konstitution relativ schwach. Man sieht bei diesen Verss. eine gesetzmäßige Wechselbeziehung zwischen einer bestimmten chemischen Struktur der zur Einführung gelangenden Stoffe und den einzelnen Teilen der Trypanosomazelle. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. **53**. 303—15. 2/2. Frankfurt a. M. GEORG SPEYER-Haus.) PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Austin F. Rogers, *Anhydrit und ihn begleitende Mineralien aus den Salzminen von Zentralkansas.* Anhydrit mit sekundärem Gips u. Dolomit bildet dünne, lentikuläre MM. in der unterpermischen Steinsalzformation von Kansas ganz entsprechend wie in den deutschen Zechsteinsalzlagern u. wurde mehrorts sowohl in Schächten, wie durch Bohrungen nachgewiesen. Kaliumsalze fehlen vollständig, es konnte in dem Haldenmaterial nur noch Cölestin, Quarz und Pyrit nachgewiesen werden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 258—61. März. STANFORD University, California.) ETZOLD.

O. Bütschli, *Untersuchungen über organische Kalkgebilde, nebst Bemerkungen über organische Kieselgebilde.* Vf. fand den von ihm bereits früher (z. B. in dem Werk über Strukturen, Leipzig 1898) beschriebenen globulitisch-wabigen Aufbau bei allen daraufhin untersuchten organischen Kalkgebilden, u. zwar teilweise so-

fort, mindestens aber nach dem Erhitzen, mochte Calcit oder Aragonit vorliegen, dagegen konnte derselbe in Mineralsplittern nicht nachgewiesen werden. Die Modifikationen des kohlensauren Kalkes. *Amorpher kohlensaurer Kalk* ließ sich noch am besten durch Fällen äquivalenter Mengen essigsauren Kalkes und kohlensauren Kaliums trocken erhalten, doch war es unmöglich, das essigsaure Kalium mit starkem A. zu entfernen. Als wahrscheinliche D. ergab sich 2,242. Wesentlich haltbarer wird das Prod. durch Eiweißzusatz. Auf diesem Wege wurde gefunden, daß die D. zwischen 2,25 u. 2,45 liegen muß. Der amorphe u. der Eiweißkalk gaben bei Behandlung mit konz. Alkalicarbonatlsg. leicht die Journ. f. prakt. Ch. [2] **75.** 556; C. **1907.** II. 626 beschriebenen Doppelsalze u. unterscheiden sich dadurch vom Aragonit u. Calcit. Der Befund KELLYS, daß der Krebspanzerkalk amorph u. einfachbrechend ist (Jenaer Ztschr. f. Naturw. **35.** 429), wurde bestätigt, dabei zeigte sich, daß dieser Kalk selbst in geschmolzenem Canadabalsam bald krystallin. wird. — Der von KELLY (l. c.) beschriebene *Conchit* ist keine besondere Modifikation, da die D. durch falsche Berechnung gefunden wurde und sich in Wirklichkeit auf über 2,9 stellt. Ebenso ist der Karlsbader *Erbsenstein* nicht mit LACROIX als besondere Modifikation *Ktypeit* (C. r. d. l'Acad. des sciences **126.** 602; C. **97.** II. 1035) zu betrachten, sondern ist Aragonit mit einer vorherrschenden alveolären Struktur. *Vaters dritte Modifikation des Calciumcarbonats* (Ztschr. f. Krystallogr. **21.** 433; **35.** 149; C. **1901.** II. 1127), die sphärischen Aggregate sind dagegen eigenartig u. wurden erhalten, indem amorphe $CaCO_3$-Gallerte (hergestellt durch Vermischen halbverd. gesättigter Lsgg. von $CaCl_2$ u. K_2CO_3 und Fällen mit $^3/_4$ verd. gesättigter Lsg. von K_2CO_3 in flacher Glasschale) 6 Stdn. stehen gelassen wurde. Die Calcosphäriten färben sich schon nach 20—30 Sek. langem Kochen mit Kobaltnitrat deutlich violett, gehen beim Kochen rasch, in gewöhnlicher Temp. langsam in Rhomboeder über, bewahren dagegen bei Eiweißzusatz ihre Form sowohl wie die positive Doppelbrechung, trotz der Umwandlung in Calcit. Wurden die Sphärite durch Aufeinanderwirken konz. Lsgg. von K_2CO_3 u. $CaCl_2$ dargestellt, so enthielten sie augenscheinlich etwas CaO. — *Wasserhaltiger kohlensaurer Kalk.* Die aus Krebspanzer oder -blut leicht bei längerem Stehen in W. von fast 0° zu erhaltenden Panzer- und Blutkrystalle (BIEDERMANN) bestanden im Mittel aus 51,87 H_2O und 48,13 $CaCO_3$, waren also $CaCO_3 + 6H_2O$. Gleiche Krystalle entstehen aus Calciummonosaccharat mit und ohne Eiweißzusatz (PELOUZE) auch bei höherer Temp., alle beide aber gehen rasch in Calcit über, gleichen den künstlich dargestellten monoklinen, sowie denen des Gaylussits u. verwittern durch W.-Abgabe zu globulitisch-struiertem $CaCO_3 + H_2O$ und weiter zu Calcit. Auch in W. geht $CaCO_3 + 6H_2O$ in Calcit über, u. zwar bei Ggw. von organischer Substanz langsam. — Die in der Literatur oft angegebene *Verb.* $CaCO_3 + 5\,H_2O$ scheint dem Vf. noch zweifelhaft. u. die Verb. mit $6H_2O$ scheint ihm nicht durch einfache Umwandlung aus amorphem $CaCO_3$ bei niedriger Temp. hervorzugehen, sondern dürfe aus der Zers. einer Verb. von $CaCO_3$ mit organischer Substanz resultieren. — Vf. schließt aus, daß der Kalk sich im Blute von Astacus u. Anodonta als Kalkalbuminat finde, vielmehr dürfe seine Hauptmenge an CO_2 oder Carbaminsäure gebunden sein, nicht unmöglich sei ihr Vorhandensein als Lsg. von amorphem Carbonat.

Chemische Zusammensetzung und Dichte der organischen Kalkgebilde. Das zu untersuchende Material wurde mit schwacher h. Kalilauge oder Pankreatinlsg. isoliert oder mit 1—2%ig. Kali- oder Natronlauge einige Zeit gekocht oder auch kalt mit 2—5%ig. Lauge behandelt, gut ausgewaschen u. bei 105° getrocknet. Die organische Substanz wurde mit verd. Salz- oder Essigsäure isoliert. Um das nach dem Trocknen bei 105° noch vorhandene W. zu entfernen, wurde 15—20 Sek. lang auf ca. 400° erwärmt. Weiteres über den Gang der Analysen u. die Tabelle

eigener u. fremder Analysen siehe im Original. Auf Grund der chemischen Zus. wurden dann D.-Beststt. ausgeführt, u. zwar nach nebenstehender Formel, in welcher a, b, c die Gewichte von drei Stoffen, Dm die D. ihrer Mischung ist. Da die erhältlichen sich als unbrauchbar erwiesen, wurde zur D.-Best. ein Pyknometer von 6 cm Höhe u. 2,5 cm Bodendurchmesser benutzt, in dessen Öffnung mit einem Kautschukpfropf ein zweimal zu Kugeln aufgeblasener Glaszylinder eingesetzt werden konnte. In das Pyknometer wurde das feine, bei 105° getrocknete Substanzpulver gebracht u. gewogen, dann wurde jenes 2 cm hoch mit gut gekochtem W. gefüllt, mit dem Schutzzylinder versehen und vorsichtig evakuiert. Das Entfernen der Luft wurde durch Klopfen an das Pyknometer sehr gefördert, dann wurde das W. durch vorsichtiges Erwärmen etwa $^1/_4$ Stde. lang gekocht, bis das Kochen ruhig geschah. Nach dem Entfernen des Schutzrohres wurde die Substanz sorgfältig am Boden des Pyknometers gesammelt, letzteres mit W. aufgefüllt und nun wiederholt gewogen, wobei die Abweichungen in den Beststt. 0,05 nicht überschritten. Sämtliche eigene u. ältere D.-Beststt. wurden in einer Tabelle zusammengestellt. Die chemischen Unterss. u. D.-Beststt. zeigen, daß für die Beurteilung, ob Calcit oder Aragonit vorliegt, die D. im Verein mit der MEIGENschen Rk. in der Regel völlig ausreicht. Gebilde mit D. $<$ 2,75 sind in der Regel als Calcit anzusehen, für welchen sich im reinen Zustande die D. im Mittel auf 2,748 stellt. Wie der anorganische häufig, zeichnet sich auch der organische Calcit durch einen relativ hohen $MgCO_3$-Gehalt aus. Organische Calcitgebilde enthielten in den sicheren Fällen nie weniger als 0,5, solche von Aragonit nie mehr als 0,46 % $MgCO_3$, eine Ausnahme machen nur die „Krebsaugen" (Aragonit mit 2,47 % $MgCO_3$). Bei sicheren Aragonitgebilden schwankt nach bei 105° erfolgtem Trocknen die D. zwischen 2,5 u. 2,875 oder, wenn die extremen Fälle (Sepia u. Krebsaugen) beiseite gelassen werden, zwischen 2,748 u. 2,875, wird also D. über 2,75 gefunden, so liegt fast sicher Aragonit vor, dessen D. in reinem Zustande sich in den in Rede stehenden Fällen zu 2,933 ergab.

$$Da = \frac{a}{\frac{a+b+c}{Dm} + \frac{b}{Db} + \frac{c}{Dc}}$$

Alveoläre Struktur der organischen Kalkgebilde und deren Beziehung zur Dichte. Da die D. sich bei den organischen Gebilden durch das Erhitzen nur wenig ändert, die Hohlräume bei sichtbarer alveolärer Struktur aber $^1/_4$—$^1/_3$ des Gesamtvolumens ausmachen, ist sicher, daß diese Struktur überall verbreitet ist, u. da die D. der organischen Calcitgebilde mit der des Minerales Calcit fast übereinstimmt, so muß auch letzteres eine feinste Alveolarstruktur besitzen. Gleiches gilt für den Aragonit. Die oft zu beobachtende Vergröberung des Alveolarwerkes beim Erhitzen scheint Vf. für einen zähflüssigen Zustand der Materie zu sprechen, durch welchen der fundamentale Unterschied zwischen Krystallen und Kolloiden verwischt werden dürfte. Sowohl an anorganischen wie an organischen Calcitrhomboedern wurde alveoläre Struktur oft beobachtet. Vf. denkt sich die Krystalle von kleinen linsenartig gestalteten Hohlräumchen durchsetzt, deren Hauptachse parallel der krystallographischen Hauptachse liegt, auf diesem Aufbau möge auch die Doppelbrechung beruhen. Das Wachstum der Sphären u. Krystalle soll nicht, wie Vf. früher annahm, durch Anwachsen fertiger Hohlkörperchen entstehen, sondern durch Auflagerung zusammenhängender flüssiger Schichten oder Lagen, die dann sofort erstarren, wobei die bereits vorhandene krystallinische Kernmasse die Fortsetzung ihrer Alveolarstruktur in den neuen Schichten bedingt. An den Nadeln der Kieselschwämme wurden durch Glühen etc. entsprechende Veränderungen hervorgerufen wie an den Kalkgebilden. Bezüglich der vom Vf. ausführlich erörterten Volumenänderungen u. der Strukturen jener Kieselgebilde ist das Original einzusehen. Der Arbeit ist ein sehr ausführliches Literaturverzeichnis beigegeben.

(Abhandl. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Klasse [2] **6**. Nr. 3. 177 Seiten u. 4 Taf. 1908. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

Clarence N. Fenner, *Die Krystallisation eines Basaltmagmas vom physikalisch-chemischen Standpunkt.* Die drei Komponenten Plagioklas, Diopsid und Magnetit begannen fast gleichzeitig, sich aus dem Magma abzuscheiden, und krystallisierten nebeneinander bis zur vollkommenen Verfestigung, wie es durch die Gesetze über krystallisierende Lsgg. verlangt wird. Nach letzteren muß zunächst das das eutektische Verhältnis am meisten überschreitende Mineral erscheinen und in der nämlichen Reihenfolge die weiteren, bis das Eutektikum vorliegt. Ein rascher Temperaturabfall hat die B. „einer stark unterkühlten Lsg. von höchster Viscosität", genannt Glas, zur Folge, wie sie sich in den äußeren Partien des in Rede stehenden Watchung-Basaltes findet u. nach dem Innern zu mehr und mehr schwindet, um holokrystalliner Beschaffenheit Platz zu machen. Wenn sich in dem Basalt hier und da Olivine in mehr oder minder resorbiertem Zustande finden, so erklärt sich dessen Ggw. durch das VAN'T HOFFsche Prinzip, nach welchem das Gleichgewicht einer Lsg. durch eine Temperaturänderung gestört wird. Wenn auch der Druck allein die FF. der Mineralien wenig ändert, so wird doch in einer komplexen Lsg. die durch Aufhebung des Druckes bewirkte Änderung der Krystallisationstemp. Gleichgewichtsstörungen zur Folge haben, vermöge deren das resultierende Prod. eine ganz andere Zus. aufweist, als die gewesen sein würde, welche bei größerem Druck entstanden wäre. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 217—34. März. Columbia University.) ETZOLD.

J. Thoulet, *Über die Entstehung der als „Matten" bezeichneten unter Wasser befindlichen Felsen.* Diese Gesteine verdanken ihre Entstehung den Organismen. Ist z. B. ein Meeresboden infolge seiner Natur, insbesondere durch die auf ihm wachsenden Pflanzen geeignet, Muscheln, pflanzen- und fleischfressenden Meerestieren als Wohnort zu dienen, so entsteht beim Zerfall der abgestorbenen Tiere Ammoniumcarbonat, das sich mit dem Calciumsulfat des Meereswassers zu Ammoniumsulfat und Calciumcarbonat umsetzt. Letzteres verkittet den lockeren Boden und verwandelt ihn in eine Matte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 421—23. [14/2.*].) DÜSTERBEHN.

C. Negro, *Über die Radioaktivität des Taus.* Glasplatten werden abends direkt auf den Boden eines Gartens gelegt, morgens gewogen und in den Zerstreuungszylinder eines App. von ELSTER und GEITEL gelegt. Nach etwa 1 Stde. ist keine Aktivität mehr zu bemerken. Arbeitet man rascher (ohne Wägung), so ist die Ionisierung der Luft stärker und hält länger an. Stets erhält man bei negativer Ladung höhere Werte als bei positiver. Die Radioaktivität sinkt in wenig mehr als einer halben Stunde auf die Hälfte, dann scheint sie etwas langsamer abzufallen. Die beobachteten Schwankungen lassen sich durch meteorologische Faktoren nicht erklären; vielmehr spricht alles dafür, daß die Radioaktivität aus dem Boden stammt. (Physikal. Ztschr. **11**. 189—91. 1/3. [Januar.] Bologna.) W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

Robert Frailong, *Verteilungssonde für schnelle Schlammanalyse.* Vf. beschreibt einen *Apparat*, der eine bequeme Probeentnahme und damit eine Vermehrung der Schlammanalysen zuläßt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 771—75. Februar.) FRANZ.

F. Henrich, *Über eine Verbesserung der R. Freseniusschen Methode zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes von Gasen.* Es handelt sich um die Unters. der Gasgemische, die den Wiesbadener Thermalquellen entströmen; hierbei wurde gefunden, daß es zur Verbrennung der KW-stoffe nicht genügt, die Gase über eine 25 cm lange Schicht glühendes CuO zu leiten; es wird zweckmäßig eine solche von 75 cm Länge verwendet. Außer dieser wesentlichen Abänderung des R. FRESENIUSschen Verf. ergaben sich noch einige Ergänzungen der Apparatur. An Hand einer Abbildung beschreibt Vf. eingehend die von ihm benutzte Versuchsanordnung; es muß hierzu und wegen der ebenfalls durch Abbildungen ergänzten Beschreibung der zur Entnahme größerer Mengen Gas aus Quellen benutzten Apparatur auf das Original verwiesen werden. Es wurde gefunden in Übereinstimmung mit früheren Unterss. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4196; C. **1909**. I. 315) an *Methan* in Raum-% bezogen auf 0° u. 760 mm Druck im Gas des Kochbrunnens: 0,53, der Schützenhofquelle: 0,41, der Adlerquelle: 0,77, des goldenen Brunnens: 0,45. Bei der Adlerquelle ist vermutlich etwas ungesättigter KW-stoff beigemengt, da das Verhältnis C : H nicht genau auf CH_4 wie bei den Gasen der 3 anderen Quellen stimmt. Vf. verwendet zu einer Analyse jedesmal 100 ccm von CO_2 befreitem Gase. GRÜNHUT u. HINTZ empfehlen zu diesen Bestst. 1—1,5 l von CO_2 befreitem Gase zu verwenden, obwohl ihre Ergebnisse mit denen des Vfs. nahezu identisch sind, und sie die Notwendigkeit der Verwendung eines langen Verbrennungsrohres bestätigen. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 441—46. 11/3. [11/1.] Erlangen.) RÜHLE.

W. Koch und **F. W. Upson**, *Methoden zur quantitativen Analyse tierischer Gewebe. IV. Bestimmung der Elemente mit besonderer Berücksichtigung des Schwefels.* (III. vgl. KOCH, CARR, S. 1192.) Die Vff. behandeln hauptsächlich den Schwefel. Sie wenden zu seiner Best. wegen des feuchtfettigen Materials nicht FOLINS Natriumperoxydmethode an, sondern SCHMIEDEBERGS Methode der allmählichen Veraschung von 1 g Material mit wenigstens 12—15 g eines Gemisches aus 7 Tln. Na_2CO_3 und 1 Tl. KNO_3 mittels Alkoholbrenners und schließlicher Verbrennung des mit 1—2 g neuer Mischung gut zerriebenen Rückstandes über einem BARTHELschen Alkoholbrenner bei einer Temp. gerade unterhalb des F. der Mischung. Nach dem Ansäuern mit HCl fügen sie einige Tropfen Bromwasser zur Oxydation der nitrosen Verbb. in der Lsg. zu und fällen dann in üblicher Weise. — Bestimmung des Schwefels; Lipoidschwefel (besonders für *Nervengewebe*). Die Säure-Chlf.-Fällung (vgl. KOCH, CARR) wäscht man vollständig in die Fällungsflasche hinein mit h. A. von 95% (400—600 ccm), füllt auf 900 ccm mit absol. A. auf, erhitzt auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Lsg., füllt dann mit w. A. auf 1000 ccm auf, pipettiert rasch, sorgfältig u. aus gleichmäßiger Schicht 200 ccm heraus, verdunstet auf Halbpastenform und mischt mit dem Schmelzgemisch. — Bestimmung von S_2 (Extraktivschwefel). Man dampft das Filtrat vom Lipoidniederschlag zu feuchter Trockne ein, mischt vorsichtig mit 10 g des Schmelzgemisches u. bestimmt den S wie üblich (nicht zu hohes Erhitzen über dem BARTHELschen Brenner). — Bestimmung von S_2^I (anorganische Sulfate). Man dampft das Filtrat von einer zweiten 100 g-Probe auf 300 ccm ein, filtriert und bestimmt als $BaSO_4$. — Bestimmung von S_3 u. S_4. Man trocknet den in A. unl. Eiweißrückstand, wägt, setzt ihn der Feuchtigkeit der Luft aus, mischt dann 1 g mit 12 g Schmelzgemisch u. bestimmt den S (vorsichtiges Erhitzen). Das ergibt S_{3+4}. Den Rest des Eiweißniederschlages extrahiert man mit h. W., dampft die Extrakte ein, löst in 15 ccm h. W. u. 85 ccm absol. A., filtriert, dampft zur Trockne u. bestimmt den S. Dieser S gehört zu S_2 u. muß von S_{3+4} abgezogen werden, denn er stammt von S-Verbb., die in W. l. sind und durch 85%ig. A. nicht gefällt werden; er beträgt gewöhn-

lich 1,5% des Gesamt-S (15% der S_2-Fraktion des Gehirns). — Bestimmung von S_3^1 (anorganische Sulfate). Von einer anderen 100 g-Probe verdampft man die (8) Extrakte mit h. W. vom alkoholunl. Rückstand mit 5 ccm HCl zu 300 ccm, filtriert, bestimmt als $BaSO_4$, subtrahiert diesen S mit dem obigen von der alkohollöslichen Fraktion von S_{3+4} u. erhält so den Protein- oder proteinähnlichen S.

So sind bestimmt: Lipoid-, Extraktiv-, Protein- und Sulfatschwefel. Sie finden sich besonders in den Formen $R \cdot SO_2OH$ und $R \cdot SH$. Bestätigt wurde, daß der Lipoid-S als Ätherschwefelsäure vorhanden ist (vgl. Koch, Ztschr. f. physiol. Ch. **53**. 497; C. **1908**. I. 142); eine geringe Menge einer Ätherschwefelsäure wurde auch im Proteinschwefel gefunden, der größtenteils cystinähnlich gebunden auftritt. Aus der S_2-Gruppe wurde ein sehr kleiner Teil des S mit Tannin ausgefällt. — Bestimmung des SH-Schwefels. Sie besteht in der Abspaltung von SH durch NaOH bei 150° bei Abwesenheit von O (im Strome von H_2S-freiem H); durch Ansäuern wird H_2S freigemacht und in Na_2CO_3-Lsg. übergetrieben, die mit $^{0,01}/_1$-n. Jodlsg. behandelt wird (Beschreibung und App. vgl. Original). — Bestimmung von SH in S_2. Zur Fällung der Lipoide wird dann H_2SO_4 statt HCl verwendet; man fügt 5 ccm H_2SO_4 und 15 ccm Chlf. zu, füllt auf 1000 ccm auf, filtriert nach mehrtägigem Stehen, macht das wss. Filtrat leicht alkal., verdunstet im Vakuum in einer H-Atmophäre, fügt NaOH zum Rückstand u. verfährt wie oben angegeben. — Bestimmung von SH in S_4. Man trocknet den Proteinrückstand nach der Extraktion mit W. und absol. A. bei 100°, pulvert fein, läßt Luftfeuchtigkeit zu, wägt und verfährt mit $^1/_2$ g wie oben angegeben.

Schließlich geben die Vff. diese *Schwefelzahlen für Gehirne* in verschiedenen Altersstufen an. Mit dem Alter steigt der Lipoidschwefel, welcher dann wieder abnimmt, und fällt der wasserlösliche organische S. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1355—64. Dez. [12/10.] 1909. Hull Physiol. Lab. Univ. Chicago.) Bloch.

Sven Goldschmidt, *Nachweis von Salpetersäure nebst Brom-, Jod- und Ammoniakverbindungen.* Das Verf. beruht auf der Reduktion der HNO_3 ohne Abscheidung von Br u. J zu NO, bezw. N_2O_4 durch Zusatz konz. H_2SO_4 zur Lsg. u. Auffangen des N_2O_4 in einer Lsg. von KJ und Stärke. Bei Ggw. von $KClO_3$ ist dieses erst durch Kochen mit HCl zu zerstören. Es ließ sich so noch die 0,58% NH_4NO_3 entsprechende Menge HNO_3 neben 32,79% KJ, 33,56% KBr u. 33,07% NH_4Cl nachweisen; ebenso der Gehalt an HNO_3 eines Gemisches von 0,53% NH_4NO_3 u. 99,47% ($KClO_3$ + 5KCl). (Chem.-Ztg. **34**. 267—68. 15/3. Kopenhagen. Chem. Lab. d. Polytechn. Schule.) Rühle.

M. Emm. Pozzi-Escot, *Bemerkung zur direkten alkalimetrischen Titration der Phosphate.* In dem früher (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **26**. 1162; C. **1909**. II. 1165) beschriebenen Verf. kann Phenolphthalein durch keinen anderen Indicator ersetzt werden. Neben diesem kann man außer Helianthin nur Kongorot oder Dimethylbraun verwenden. Für die Phosphate der alkal. Erden ist das Verf. unbrauchbar. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 775—77. Lima, Peru.) Franz.

Gabriel Bertrand und **H. Agulhon**, *Nachweis sehr kleiner Mengen von Bor im Organismus und in den komplexen Gemischen.* In den meisten Fällen genügt es, die betreffende Substanz bei einer Dunkelrotglut nicht übersteigenden Temp. zu trocknen u. darauf im Muffelofen zu veraschen. In Ausnahmefällen, z. B. beim Hafer, wo die Asche einen Überschuß an fixen SS. enthält, muß die Substanz vor der Veraschung mit borsäurefreier Natronlauge befeuchtet werden. Hierauf bringt man die Asche in einen 125 ccm-Kolben, setzt pro 0,5 g Asche etwa 1 ccm konz. H_2SO_4 und 10 ccm Holzgeist hinzu, destilliert letzteren in eine 2—4 Tropfen n.

Natronlauge enthaltende Platinschale ab, gibt zum Rückstand nochmals 5 ccm Holzgeist und treibt auch diese in die gleiche Platinschale über. Das gesamte Bor ist nunmehr in Form von Borsäuremythylester überdestilliert. Man dampft den alkal. reagierenden Inhalt der Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne, wobei der Borsäureester verseift wird; sämtliches Bor befindet sich jetzt als Borat, zusammen mit etwas überschüssigem, z. T. in Soda übergegangenem NaOH im Rückstand der Platinschale. — Die Reagenzien müssen absolut borsäurefrei sein. Holzgeist wird zum Zweck der Reinigung eine Stunde mit kleinen Stückchen Na zum Sieden erhitzt u. dann destilliert, H_2SO_4 auf $^2/_3$ ihres ursprünglichen Volumens eingedampft, Natronlauge durch Auflösen von metallischem Na in dest. W. bereitet. — Zum Nachweis des Bors in dem Verseifungsprod. des Borsäuremethylesters benutzten Vff. die Curcuma- und die Flammenprobe.

Curcumaprobe: Bei folgender Arbeitsweise läßt sich noch 0,0005 mg Bor pro ccm Lsg. nachweisen. Man taucht den Streifen Curcumapapier nur teilweise in die Fl., so daß ein Teil des Papieres der Luft ausgesetzt bleibt. Dieser Teil, in welchem sich die Borsäure infolge Verdunstung der durch Capillarität aufgesaugten Fl. anreichert, dient zur Ausführung der bekannten Farbenrk. Zur Herst. eines empfindlichen Curcumapapiers maceriert man Curcumapulver 24 Stdn. mit der zehnfachen Menge 60%ig. A., filtriert, tränkt Papierstreifen mit dieser Tinktur, befreit sie vom Überschuß an letzterer durch rasches Hindurchführen durch 90%ig. A., trocknet sie an der Luft und schneidet sie in Streifen von 3 mm Breite u. 35 mm Länge. — Zur Vornahme des Nachweises neutralisiert man den oben erwähnten Rückstand in der Platinschale mit HCl, setzt einen weiteren Tropfen verd. HCl (1 + 1) hinzu, bringt die Fl. in eine flache Porzellanschale von 3 cm äußerem Durchmesser, hängt in die Fl., welche nicht mehr als 1 ccm betragen darf, einen Streifen Curcumapapier in der oben angegebenen Weise ein, bedeckt die Schale mit einem Uhrglas und läßt das Ganze an der Luft stehen. Je nach der vorhandenen Borsäuremenge färbt sich der nicht eingetauchte Teil des Streifens nach einigen Minuten oder mehreren Stdn. orangerot; man taucht ihn sodann in 10%ig. wss. NH_3, worauf er blauschwarz wird. Stellt man zu gleicher Zeit einen blinden Vers. an, so läßt sich noch $^1/_{50000}$ mg Bor nach diesem Verf. erkennen.

Flammenprobe. Zur Vornahme dieser Probe bereitet man aus dem Verseifungsprod. des Borsäuremethylesters mit Hilfe von 1—2 Tropfen konz. H_2SO_4 u. sehr fein pulverisiertem Calciumfluorid einen Brei und bringt Teilchen davon auf einem Platindraht an den Rand einer H-Flamme, der sich alsdann grün färbt und das bekannte Spektrum mit den 3 grünen Linien gibt. Am besten entnimmt man den H einem Kippschen App., wäscht ihn durch $KMnO_4$-Lsg. und konz. H_2SO_4, leitet ihn durch den mit Watte gefüllten Körper einer Pravazspritze hindurch und läßt ihn aus einer Rouxschen Platinnadel, deren Spitze abgeschnitten ist, austreten. Man reguliert den Gasstrom derart, daß die Flamme höchstens 1 cm hoch ist. Die Anbringung eines 1—2 mm oberhalb der Platinspitze beginnenden, gläsernen Schornsteins von 7 cm Länge und 18 mm Weite verschärft die Probe, die alsdann den Nachweis von 0,0005 mg Bor ermöglicht. Man muß die Probe in einem dunklen Raume vornehmen, wobei man zuerst die Flamme durch das Spektroskop beobachtet und dann den Platindraht mit dem Borfluorid dem unteren Rande der Flamme nähert. — Weinasche ist so stark borhaltig, daß beide Proben ohne vorherige Dest. der Asche mit Methylalkohol positiv ausfallen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 90—99. 5/2.; Ann. Chim. analyt. appl. **15**. 45—53. 15/2.) Düsterbehn.

Marco T. Lecco, *Bestimmung des Lithiums im Wasser.* In Wässern bestimmt man hintereinander in derselben Portion SiO_2, $Al_2O_3 + Fe_2O_3$, CaO und MgO. Könnte man das Filtrat des Magnesiumammoniumphosphats zur Best. des Lithiums

verwenden, so würde man dies Element öfter in den Kreis der berücksichtigten Elemente hineinziehen u. das Li nicht mehr als „seltenes" Element ansehen, sondern ihm oft begegnen. Der Vf. dampft das Filtrat des $MgNH_4PO_4$ mit einer überschüssigen Menge NaOH in einer Platinschale auf dem Wasserbade ein, trocknet etwas über 100° u. nimmt in h. W. auf. Bei klarer Lsg. ist wenig oder kein Li vorhanden. Bleibt eine Trübung, so prüft man qualitativ auf Li u. bestimmt es, wenn vorhanden, nach W. MAYER-FRESENIUS. Zum Beleg setzt der Vf. einem Säuerling kleine Mengen LiCl zu (0,07 g LiCl auf 100 ccm) und findet nach der beschriebenen Methode das eingewogene Li bis auf ± 3% wieder. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 286—87. 21/2. 1910. [1909.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Lothar Wöhler und **Z. von Hirschberg**, *Zum Nachweis von Cadmium neben Kupfer durch Schwefelwasserstoff.* Leitet man in die mit Cyankalium bis zur Entfärbung der blauen ammoniakal. Kupferlsg. versetzte Lsg. H_2S ein, so entsteht häufig auch bei Abwesenheit von Cd eine geringe Menge eines orangeroten Nd., der zwar nicht aussieht wie Cadmiumsulfid, aber so wie die orange Fällung von Antimonsulfid. Bei niedriger Temp. bildet sich davon mehr als beim Erwärmen. Überschuß von KCN über die zur Entfärbung nötige Menge hinaus verhindert die B. Der Nd. (Nadeln aus A.), der mit $AgNO_3$ ein orangefarbiges, leicht sich schwärzendes Ag-Salz bildet, wurde als *Rubeanwasserstoff*, $C_2H_4N_2S_2$, erkannt (vgl. auch FORMANEK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 2655; C. **89**. II. 912). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 753—54. 12/3. [1/3.] Chem. Inst. Techn. Hochschule Karlsruhe.) BLOCH.

A. Gutbier und **F. Falco**, *Zur quantitativen Bestimmung und Trennung des Palladiums.* Die Vff. haben (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 455; C. **1909**. II. 1379) ein Verf. angegeben, nach dem Pd u. Cl unter Anwendung von reiner NaOH getrennt werden können. Wo sich die Benutzung von NaOH verbietet, führt *Hydrazinsulfat* zum Ziel, von dem ja bekannt ist, das es gel. Pd leicht, unter intermediärer B. einer kolloidalen Lsg., zu Metall reduziert. Die Vff. arbeiten mit Ammoniumtetrachloro- u. Tetrabromopalladoat. Sie erhalten stets reine Metallniederschläge, die keinen Sauerstoff enthalten, entgegen einer älteren Angabe von JANNASCH u. BETTGES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2210; C. **1904**. II. 261). Arbeitet man mit verd. Palladiumlsgg. oder erwärmt das Reaktionsgemisch erst nach der Zugabe des Fällungsmittels, so erhält man stets einen metallisch glänzenden, leicht auszuwaschenden Nd., nicht das schlechter zu behandelnde schwarze Pulver. Der Spiegel löst sich durch die Gasentw. bei der katalytisch beschleunigten Zers. des Hydrazinsulfats von der Glaswand leicht los. Arbeitet man in saurer Lsg., so muß man die wasserhelle Fl. noch ca. $^1/_2$ Stde. auf dem Asbestteller zum scharfen Sieden erhitzen, um die letzten Reste Palladiumsol zu zers. Alsdann wird dekantiert, bis das Filtrat säurefrei ist, abfiltriert, bei 105° getrocknet, das Filter für sich verbrannt (ROSEscher Tiegel oder Schiffchen), das Metall zugegeben, in Luft, im Wasserstoffstrom u. schließlich im sauerstofffreien CO_2-Strom erhitzt, in dem man auch erkalten läßt. Verfährt man so, bis Gewichtskonstanz erreicht ist, so sind die Resultate sehr gut. Arbeitet man in ammoniakalischer Lsg., um event. auch das Halogen zu bestimmen, so setzt man erst bei Siedehitze die h. Hydrazinlsg. zu, erhitzt nach dem Klären noch $^1/_2$ Stde. auf dem Asbestteller und arbeitet, wie oben beschrieben. Zur *Trennung des Palladiums vom Chlor (Brom)* wird ebenso verfahren; man kocht, bis die Lsg. frei von Ammoniak ist, filtriert und bestimmt das Halogen in Filtrat + Waschwasser. Diese Methode ist bequemer u. sicherer als die in der vorigen Mitteilung (s. o.) beschriebene. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 287 bis 295. 21/2. Erlangen. Chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

H. v. Wyss, E. Herzfeld und **O. Rewidzow**, *Über eine Reaktion des Amylalkohols.* Beim Studium der Blaufärbung, die gewöhnlicher Harn mit Lsgg. von α-Naphthol (4 Tropfen einer Lsg. von 4,5 g in 50%ig. A.) + p-Phenylendiamin (4 Tropfen einer Lsg. von 4,5 g in 100 ccm absol. A.) + Na_2CO_3 (4 Tropfen einer Lsg. von 4,5 g in 100 ccm W.) + H_2O_2 (4 Tropfen einer 3%ig. Lsg.) gibt, zeigte sich, daß 2 ccm reiner *Amylalkohol* mit je 4 Tropfen der ersten 3 Lsgg. unter Ausschluß der H_2O_2-Lsg. eine intensiv blauviolette Farbe gibt. Die Farbe entsteht auch bei Luftausschluß. Die Rk. erfolgt 4-mal so schwach bei Isobutylalkohol, und ist noch schwächer bei Heptyl-, Äthyl-, Cetylalkohol, Glycerin und Wachs. Bei Methyl- und Propylalkohol, Rohrzucker, Inosit, Methylacetat, Essigäther, Aceton, PAe., Bzl., Toluol, Xylol, Chlf., Fettsäuren und Harnsäuren ist die Rk. negativ. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 479—80. 4/3. [30/1.] Zürich. Chem. Lab. der mediz. Klinik.) GUGGENHEIM.

Albert Vesterberg, *Über eine titrimetrische Bestimmungsmethode für Kohlensäure.* Nach Unterss. von KÜSTER (Ztschr. f. anorg. Ch. **13**. 127) über Titration von Alkalihydroxyd in Ggw. von Alkalicarbonat gibt allein die von CL. WINKLER angegebene Methode sichere und richtige Resultate. Offenbar hängt das damit zusammen, daß bei ihr durch Zusatz von Bariumionen in ausreichender Menge die Löslichkeit des Ba-Carbonats so weit erniedrigt werden kann, daß die gelöste Menge, obgleich sie wegen der außerordentlichen Verdünnung sehr weitgehend hydrolysiert sein muß, nicht ausreicht, um alkal. Rk. auf Phenolphthalein hervorzubringen. Es lag nahe, für Kohlensäurebeststs. in W., Luft, Brenngasen, Boden etc., ferner in Carbonaten, bei Studien über CO_2-Bildung beim Atmen, Keimung, Verwesung etc., in Carbiden, sowie auch in einigen Fällen von organischer Elementaranalyse die WINKLERschen Methode umzukehren, im übrigen aber entsprechend zu verfahren. Die Erfahrung bestätigt die Richtigkeit dieses Gedankens. Vf. berichtet eingehend über die Best. von *Kohlensäure in destilliertem Wasser, in Carbonaten, in carbonathaltigen Gemischen* und *in natürlichen Gewässern*, wo sie frei und halbgebunden, aber auch als Carbonat vorkommt.

Besonderes Interesse verdient die Best. von CO_2 im destillierten W., welche die Ggw. von 17—62 mg CO_2 pro Liter verschiedener Proben ergab und damit den Nachweis erbrachte, daß destilliertes W. nur mit Vorsicht für acidimetrische Titrationen sowohl als auch für elektrische Leitfähigkeitsmessungen, auch als Lösungsmittel für Schwermetallsalze und Jodide verwendet werden darf. (Ztschr. f. physik. Ch. **70**. II. ARRHENIUS-Festband. 551—68. Febr. 1910. [Anfang April 1909.] Ultuna bei Upsala.) LEIMBACH.

C. Reichard, *Über die Farbenreaktionen der Eiweißkörper. I. Eieralbumin.* Das gepulverte Eiweiß besitzt die bemerkenswerte Fähigkeit, beim Drucke sich zusammenzuballen. — Mit konz. H_2SO_4 färbt es sich bei einem gewissen Hitzegrad blauviolett, beim Stehen an der Luft verschwindet diese Färbung scheinbar, nach wenigen Tagen bildet sich aber durch Wasseranziehung eine beständige, blaue Lsg., bei Zusatz von KOH erhält man eine Eiweißausscheidung von blaugrauer Farbe. — Nicht nur rauchende HCl, sondern auch 25%ig. HCl erzeugt mit gepulvertem Eiweiß beim Erhitzen eine starke Blau-, bzgl. Violettfärbung, die beim Stehen intensiver wird. — Mit einer entsprechend großen Menge 25%ig., farbloser HNO_3 tritt zunächst, wie bei den vorigen SS., eine Gallertbildung ein, beim Stehen innerhalb $^1/_4$ Stde. entsteht dann eine beständige Schwefelgelbfärbung, beim Erwärmen erfolgt dieser Farbenumschlag in wenigen Augenblicken. Durch KOH nimmt das Reaktionsprod. eine rotbraune, und durch NH_3 eine orangegelbe Farbe an. — Gepulvertes Eiweiß mit Eg. erwärmt und allmählich eingetrocknet, ergibt

einen rotbraunen Rückstand. — Trichloressigsäure verwandelt das Eiweiß zu einer vollständig durchsichtigen Gallerte, beim Erhitzen entsteht eine rotbraunschwärzliche M. — Werden Ammoniumheptamolybdat und trockenes Eiweiß innig miteinander gemischt und einige Tropfen k., konz. H_2SO_4 hinzugegeben, so entsteht eine sehr starke u. beständige Blaufärbung. Nimmt man statt H_2SO_4 Eg., so tritt kaum eine Veränderung ein, ebensowenig wird mit k. HCl (25%ig.) eine Farbenrk. erhalten, Wärmezufuhr bewirkt in letzterem Falle eine Hellblaufärbung am Rande, und die innere Reaktionsmasse wird rosaviolett. — Eine Mischung von Titansäure, trockenem Eiweiß und konz. H_2SO_4 bringen beim Erhitzen eine schwärzlichrötliche Dunkelfärbung hervor. — $NaJO_3$, gepulvertes Eiweiß und k., konz. H_2SO_4 geben J-Ausscheidungen. — Verreibt man vanadinsaures NH_3 mit Eiweiß, so entsteht eine gelbe Trockenmasse, wird hierzu 25%ig. HCl hinzugefügt, so entstehen nach einigen Stdn. dunkelgrüne Ausscheidungen, bei noch längerem Stehen sondert sich eine hellblaue Lsg. ab.

Eine Mischung von Kupfersulfat und Eiweiß, mit HCl versetzt, ergibt eine grüne Lsg., mit dem dunkelgrünen Rückstand dieser Lsg. erzeugt KOH die *Biuretreaktion.* Kupfersulfat, Eiweiß und konz. H_2SO_4 reagieren erst bei ziemlich hohen Tempp., es entstehen violette Krystalle. KOH, zu der schwefelsauren Mischung gefügt, bewirkt das Auftreten verschiedener Färbungen, blau, violett, rotviolett, grün. — $Hg_2(NO_3)_2$ färbt sich nach dem Verreiben mit Eiweiß und Zusatz von W. schwärzlich, durch H_2SO_4 entfärbt sich die Mischung wieder u. nimmt schließlich eine schmutzige, gelbweiße Farbe an. — Der Trockenrückstand einer Mischung von Eiweiß, $HgCl_2$ und W. mit 25%ig. HCl angefeuchtet, ergibt beim Verdunsten an der Luft eine beständige hellblaue bis violette Färbung. Diese Rk. dürfte in erster Linie zum Nachweis von Eiweiß geeignet sein. — Eine Mischung von frisch gefälltem AgCl, gepulvertem Eiweiß und NH_3 oder konz. H_2SO_4 schwärzt sich in kurzer Zeit. — Vanillin, gepulvertes Eiweiß und 25%ig. HCl oder konz. H_2SO_4 ergeben Violettfärbung. — Eiweiß, Sulfanilsäure u. konz. H_2SO_4 erzeugen erst nach verhältnismäßig langer Einw. eine grauschwärzliche Färbung. — Pulverförmiges Albumin und krystallisierte Pikrinsäure färbt sich beim Stehen mit HCl tiefgelb, mit konz. H_2SO_4 erhält man keine Färbung. — Salzsaures Phenylhydrazin und gepulvertes Eiweiß mit W. angefeuchtet, färben sich mit zunehmendem Trocknen intensiv gelb. Durch konz. H_2SO_4 geht diese Färbung nach längerer Zeit in Tiefrotbraun über. (Pharmaz. Ztg. **55**. 158—60. 23/2. 167—68. 26/2.) HEIDUSCHKA.

H. Pellet, *Klärung von Zuckerfabriksprodukten, die reduzierende Zucker enthalten, mittels basischen Bleiacetats. Der Bleiniederschlag enthält reduzierende Zucker.* Vf. tritt dafür ein, daß bei der Best. der reduzierenden Zucker nach seinem Verf. die Klärung ganz unterlassen wird. Denn wenn auch die Ersetzung des basischen Bleiacetats durch das neutrale eine große Verbesserung bedeutet, so kann es doch gelegentlich vorkommen, daß auch der Bleizucker reduzierende Zucker, besonders Lävulose, mit in den Nd. nimmt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 757—63. Februar.) FRANZ.

A. Démichel, *Über die Kontraktion beim Auflösen von Zucker und das spezifische Gewicht des reinen Zuckers* (vgl. FOUQUET, S. 867). Während die Werte der BUISSONschen Tafel über den Zusammenhang von D. und Konzentration von Zuckerlsgg. eine Parabel 5. Grades bilden, erhält man bei der Berechnung einer Formel unter Voraussetzung einer beim Auflösen unveränderlichen D. des Zuckers eine gleichseitige Hyperbel. Da beide Kurven nur zwei Punkte (für reines W. und für die gesättigte Lsg.) gemeinsam haben, so kann stets nur Kontraktion, nie

Dilatation eintreten (vgl. das folgende Ref.). (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 753—55. Februar.) FRANZ.

A. Démichel, *Die Kontraktion beim Auflösen und das Gesetz von Guéritsch.* Geht man bei der rechnerischen Behandlung des im vorstehenden Referat behandelten Problems nicht von der D., sondern vom Volumen der Zuckerlsg. aus, so findet man, daß das Gesetz von GUÉRITSCH nur angenähert richtig ist. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. **27**. 755—57. Februar.) FRANZ.

G. Borghesio, *Über den Nachweis von Alaun in Mehl.* Der bisherige Nachweis in der Asche mittels Co ist unsicher, weil die Aschen fast immer Phosphate u. Al enthalten. Vf. schlägt daher folgendes Verf. vor: Die Asche von 10 g Mehl oder Brot wird mit HCl behandelt, die Lsg. filtriert und mit NH_3 nahezu neutralisiert, mit Natriumacetat und etwas $FeCl_3$ versetzt u. aufgekocht. Den Nd. filtriert man ab und behandelt ihn mit 10%ig. Sodalsg. im Wasserbade. Al geht in Lsg. und wird von Fe abfiltriert, die Lsg. angesäuert und das Al mit NH_3 gefällt, geglüht und gewogen. Der Nachweis mit Campecheholztinktur ist sowohl in der Ausführung nach BELL, wie nach HERZ unsicher. Den Nachweis mit Cochenilletinktur führt Vf. auf folgende Weise aus: 10 g Mehl werden bei gewöhnlicher Temp. 5—10 Min. lang stehen gelassen, dann filtriert, die Proteine durch konz., wss. Tanninlsg. ausgefällt, wieder filtriert und zum Filtrat 2 Tropfen Cochenilletinktur hinzugegeben. Bei Ggw. von Alaun färbt sich die orangefarbene Fl. carmoisinrot. Zum Vergleich versetzt man Tanninlsg. mit Cochenilletinktur. Es lassen sich so noch 0,2% Alaun im Mehl nachweisen. Der Nachweis mit 1%ig. alkoholischer Alizarinlösung wird auf die gleiche Weise ausgeführt: nur nimmt man hier 2 Tropfen Alizarinlsg. Die goldgelbe Lsg. wird bei Ggw. von Alaun deutlich orangerot. Es lassen sich mit dieser Rk. noch unter 0,2% Alaun erkennen. (Giorn. Farm. Chim. **59**. 49—53. Februar 1910. [November 1909.] Turin. Städt. chem. Lab.) HEIDUSCHKA.

A. Backe, *In der Brotrinde und in Biskuits enthaltene Stoffe, die eine violette Färbung mit Ferrichlorid geben.* In allen Broten, Biskuits und mehlhaltigen Prod., die einem gleichen Backprozeß unterliegen, finden sich Stoffe, welche mit $FeCl_3$ eine violettrötliche Färbung geben. Diese Färbung ist indessen von der durch Salicylsäure erzeugten verschieden. (Ann. des Falsifications **2**. 509. November 1909.) HEIDUSCHKA.

Gaetano Cornalba, *Vergleichende Untersuchung der zur Feststellung eines Wasserzusatzes in der Milch dienenden neuen Methoden.* Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Die Summe der gel. Bestandteile ist eine gegebene Konstante für jede Milch. 2. Die Best. dieser Konstante auf die von Vf. angegebene Weise ist der sicherste und genaueste chemische Weg zur Feststellung selbst des kleinsten Wasserzusatzes zur Milch. 3. Die Best. der physikalischen Konstanten, welche sich auf die Konstante der Milch stützen, wie die Refraktometrie und die Kryoskopie, haben denselben Wert für die Feststellung dieser Verfälschung, wenn es sich um frische Milch u. um solche, die keine Konservierungsmittel enthält, handelt. — Das Verf. des Vfs. besteht aus der Best. des Trockenrückstandes und des Fett- und Caseingehaltes, aus der Differenz ergibt sich die Summe der l. Verbb. Die Arbeitsweise ist folgende: In einer flachen und ebenen Porzellanschale (Durchmesser 8 cm) werden auf dem Wasserbade 3—4 g Milch verdampft u. im Trockenschrank bis zum konstanten Gewicht getrocknet. — 20 ccm Milch werden mit 80 ccm W. und 1 ccm 10%ig. Essigsäure in der Kälte versetzt. Nach einigen

Stunden wird durch ein gewogenes Filter filtriert, der Nd. mit 100—150 ccm W. gewaschen, getrocknet u. gewogen. (Ann. des Falsifications **2**. 529—34. Dez. 1909.) HEIDUSCHKA.

T. Brailsford Robertson, *Eine schnelle Methode zur Bestimmung des Prozentgehaltes von Casein in Milch.* 50 ccm frischer, nicht abgerahmter Milch werden auf 250 ccm aufgefüllt und unter beständigem, schnellem Rühren langsam mit 75 ccm $^1/_{10}$-n. Essigsäure (dargestellt durch Verdünnen von 10 ccm Eg. auf 1750 ccm) versetzt. Man läßt den Nd. sich absetzen, gießt die überstehende Fl. durch ein S. & S.-„Weißband"-Filter (Nr. 589) von 15 ccm Durchmesser und wäscht den Nd. mehrmals unter Dekantieren mit dest. W. aus. Das Filter mit dem Nd. läßt man eine Stunde lang abtropfen, übergießt es dann in einem trockenen Becherglase mit (genau abgemessenen) 100 ccm $^1/_{10}$-n. NaOH u. rührt mit einem Glasstabe so lange, bis das Papier völlig zerfasert und das Casein gel. ist. Man filtriert abermals und bestimmt vom Filtrat den Brechungsindex mittels PULFRICHschen Refraktometers, möglichst bei 20°; bezeichnet man diesen mit n, so kann man den Prozentgehalt der Milch an Casein nach dem Ansatz: g Casein in 50 ccm Milch $= \frac{n - 1{,}334\,44}{0{,}001\,52}$ berechnen (1,334 44 ist der Brechungsindex für $^1/_{10}$-n. NaOH bei 20°; vgl. C. **1909**. II. 716). Läßt man die vorgeschriebene Zeit lang abtropfen, dann ist der Fehler, der durch Verdünnung der $^1/_{10}$-n. NaOH entsteht, zu vernachlässigen; bestimmt man den Brechungsindex der Caseinatlsg. bei einer Temp. über 20°, aber unter 30°, so muß man für jeden Grad über 20° 0,0001 vom Werte 1,334 44 abziehen, bei Tempp. zwischen 20 und 10° jedoch je 0,000 07 hinzuzählen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 723—25. Okt. [10/5.] 1909. University of California. RUD. SPRECKELS physiol. Lab.) HELLE.

Berthold Oppler, *Zur Methodik der quantitativen Traubenzuckerbestimmung des Blutes.* Die Enteiweißung mit kolloidalem $Fe(OH)_3$ (vgl. OPPLER, RONA, Biochem. Ztschr. **13**. 121; C. **1908**. II. 1448) bietet infolge des Cl-Gehaltes (bis 0,6%) der Handelspräparate Schwierigkeiten für nachfolgende Zuckerbestst. Vf. empfiehlt nach verschiedenen Vorverss. die *Enteiweißung mit Phosphorwolframsäure.* Das in NH_4-Oxalat aufgefangene Blut (50 ccm) wird mit der 10—20-fachen Menge W. verd. und mit einer frischen, 10%ig. Lsg. von Phosphorwolframsäure (54—58 ccm) bis zur verschwindenden Schaumbildung versetzt. Es wird unter Lichtabschluß filtriert und mit 20 ccm 10%ig. neutraler Pb-Acetatlsg. versetzt. Das entbleite, im Vakuum bei 38—41° eingeengte und auf ein bestimmtes Volumen gebrachte Filtrat gestattet die gleichzeitige Best. des Zuckers durch Polarisation, Gärung und Reduktionsmethoden (BERTRAND). Es findet sich nicht selten linksdrehende, durch Gärung nicht zerstörbare Substanz, welche bei der Zuckerbest. zu berücksichtigen ist. Die saure Rk. begünstigt das Auftreten der linksdrehenden Substanz, deren Quantität bei einer bestimmten Acidität, die bei der Enteiweißung mit Phosphorwolframsäure erreicht wird, konstant bleibt. Es ist möglich, daß die linksdrehende Substanz eine S. ist. (Ztschr. f. physiol. Ch. **64**. 393—422. 4/3. Berlin. Physiol. Inst. der tierärztl. Hochschule und München. II. mediz. Klinik.) GUGGENHEIM.

L. Hoton, *Reine Butter — verfälschte Butter.* (Vgl. Vf. Ann. des Falsifications **2**. 275; C. **1909**. II. 2042.) Vf. erörtert den Wert der *kritischen Lösungstemperatur der Fette in Essigsäure* für die Butteranalyse. Diese Lösungstemp. (*Essigsäurezahl*) hat für sich allein betrachtet auch nur dieselbe Bedeutung wie die anderen Untersuchungsmethoden. Aber sie bildet eine gute Ergänzung der Analyse und ist in bestimmten Fällen von großem Werte. Ergibt sich z. B. aus der Refraktionszahl, verglichen mit dem Resultat der Best. der flüchtigen SS. die Abwesenheit von

Cocosfett, und ist die Crismerzahl mindestens 5—6° höher als die Essigsäurezahl, so ist die betreffende Butter rein, und weitere Unterss. sind nicht nötig. Die Ausführung der Best. der kritischen Lösungstemp. ist sehr einfach. Dazu sind außer einem guten Thermometer (0—100°) nur einige Reagensgläser (ca. 12 mm Durchmesser und 8—9 cm Höhe) nötig. Man verwendet 1 Tl. Fett u. mindestens 2 Tle. Essigsäure, im übrigen ist die Arbeitsweise dieselbe wie bei der Best. der Crismerzahl. (Ann. des Falsifications **2**. 535—41. Dezember 1909. **3**. 28—35. Januar. 1910. Malines. Belgien.) HEIDUSCHKA.

Geo. Rudd Thompson und **Harry Hurst**, *Paraffin in Schweineschmalz.* Es werden 3 ccm geschmolzenes Fett mit 10 ccm gleicher Teile absol. A. u. Chlf. im Wasserbade bis zur Lsg. erhitzt. Ggw. von Paraffin gibt sich beim Abkühlen der Lsg. in k. W. durch Trübung oder Abscheidung von Krystallen in 5 Minuten zu erkennen. 1% kann noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden, wohl aber 1,5%. (Vgl. GERRANS, British Food Journal **1910**. Januar.) (Chem. News **101**. 109. 11/3. Newport. Mon. County Lab.) RÜHLE.

R. S. Morrell, *Eine Abänderung des Armstrongschen Verfahrens zur Prüfung von Terpentinöl.* Da es schwer hält, bei Prüfung des *Terpentinöls* nach dem Verf. von ARMSTRONG das unangegriffene Petroleum von der die Polymerisationsprodd. des Öles enthaltenden Fl. genau zu trennen, so wird hierbei stets ein Fehler gemacht. Vf. fand nun, daß sich das Verf. abändern läßt, so daß es genauere Ergebnisse — der Fehler soll im Maximum 2% betragen — liefert, einfach dadurch, daß man die Fll. nicht scheidet, sondern sie durch Wasserdampfdest. von einander trennt. Vf. hält es für ratsam, das Terpentinöl dreimal mit H_2SO_4 zu behandeln; beim dritten Mal erwärmt man das unangegriffene Öl 2 Stdn. lang mit konz. H_2SO_4 auf 60°. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 241. 15/3. 1910. [9/12.* 1909.] Birmingham. University.) HELLE.

Paul Nicolardot und **Louis Clément**, *Untersuchung der Terpentinöle.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 105—9. 5/2. — C. **1909**. II. 1824.) DÜSTERBEHN.

Th. Budde, *Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid.* Vf. wendet sich gegen die Angabe von HARRIES u. RIMPEL (Gummi-Ztg. **23**. 1598; C. **1909**. II. 1084), daß die *Tetrabromidmethode* zu niedrige Resultate gebe, und zeigt durch Verss., die mit Parakautschuk, Guayulekautschuk u. kalt vulkanisiertem Kautschuk ausgeführt wurden, daß beim Parakautschuk und der kalt vulkanisierten Probe der Bromgehalt mit der Einwirkungsdauer steigt, während nach dem Einwand von HARRIES u. RIMPEL das Gegenteil zu erwarten wäre. Bei Verss. mit Para- und Guayulekautschuk, der nach der HARRIESschen Methode gereinigt worden war, zeigte sich, daß bei 6stdg. Einw. der Bromierungsflüssigkeit die nach der Tetrabromidmethode ermittelten Werte für den Reinkautschukgehalt vollkommen mit den Werten übereinstimmen, die man als Differenz erhält, wenn man die Menge der vorhandenen Beimengungen (Harze, N-Verbb., Mineralstoffe) bestimmt. Wenn HARRIES u. RIMPEL in einem Kautschuk, den sie als chemisch rein ansehen, nach der Tetrabromidmethode 91,8, nach der Nitrositmethode dagegen 100% Kautschuk gefunden haben, so sieht Vf. darin einen Beweis dafür, daß die Nitrositmethode viel zu hohe Resultate gibt. Tatsächlich gelang es dem Vf. nicht, durch Reinigung nach der HARRIESschen Methode chemisch reinen Kautschuk zu gewinnen. Für die Tetrabromidmethode, die sich bei der Nachprüfung an zahlreichen Proben des Handels als brauchbar erwiesen hat, gibt Vf. die folgende abgeänderte Vorschrift:

0,15—0,20 g der feingeschnittenen, trockenen Kautschukprobe läßt man mit

50 cm CCl_4 24 Stunden lang stehen. Auf den gequollenen Kautschuk läßt man 6 Stdn. lang 50 ccm Bromierungsflüssigkeit (1000 ccm CCl_4, 6 ccm Br, 1 g Jod) unter zeitweisem Bewegen der Fl. einwirken. Dann versetzt man mit dem halben Volumen A., schüttelt kräftig um u. läßt über Nacht stehen. Die nun vollkommen klare Fl. wird durch ein halogenfreies, quantitatives Filter filtriert, der Rückstand mit einem Gemisch aus 2 Tln. CCl_4 u. 1 Tl. A. nachgespült, darauf mit reinem A. ausgedrückt und nun mit 30—40 ccm CS_2 übergossen. Nach 3—4-stdg. Stehen versetzt man mit 50 ccm Benzin, filtriert die über dem Nd. stehende Fl. durch das Filter der Alkoholfällung, befreit den Rückstand im Kolben, sowie den Filterinhalt durch Abspülen mit A. völlig von Bromresten, gibt Filter samt Inhalt in den Kolben, fügt 25 ccm $^1/_5$-n. $AgNO_3$-Lsg. u. 20 ccm konz. HNO_3 (D. 1,40) hinzu u. erhitzt auf einem Asbestdrahtnetze, während der Kolben mit einem Trichter bedeckt bleibt. Wenn alle zusammenhängenden Bromkautschukstückchen in gelbes Bromsilber übergegangen sind, wird das Erhitzen unterbrochen und nach dem Erkalten unter Zusatz von Ferriammoniumsulfat mit $^1/_5$-n. Rhodanammonium nach VOLHARD das nicht verbrauchte $AgNO_3$ zurücktitriert. Aus dem verbrauchten $AgNO_3$ wird das Brom und aus dem Brom der Kautschuk berechnet. Brom × 0,425 g = Kautschuk.

Verss. des Vf. mit Dammarharz haben ergeben, daß sich dieses Harz bei der Bromierung genau so wie der angeblich höher bromierte Kautschuk von HARRIES u. RIMPEL verhält. (Gummi-Ztg. **24**. 4—6. 1/10. 1909.) ALEXANDER.

D. Spence, *Zur Bestimmung des Kautschuks als Tetrabromid. Einfluß des Proteins.* (Vorläufige Mitteilung.) Vf. hat früher gezeigt, daß alle bekannten Latexsorten auch bei sorgfältigster Bearbeitung und gründlichstem Waschen Kautschuk liefern, der koaguliertes Eiweiß enthält. Bei einigen der untersuchten Kautschuksorten, besonders bei Ceara und Manicoba, wurde häufig Eiweiß bis zum Betrage von 8—10% des gewaschenen und getrockneten Kautschuks gefunden. Nach Verss., die Vf. mit Eiweißstoffen aus dem Latex von Funtumia elastica ausgeführt hat, wirkt Brom auf Kautschukeiweiß ein; doch muß noch festgestellt werden, ob die Best. des Kautschuks als Tetrabromid dadurch wesentlich beeinflußt wird. Vf. weist sodann auf die Notwendigkeit hin, bei allen Kautschukbestimmungsmethoden den Einfluß der Kautschukeiweißstoffe zu prüfen. (Gummi-Ztg. **24**. 212—13. 12/11. 1909.) ALEXANDER.

Gerhard Hübener, *Über hartvulkanisierten Kautschuk. I. Einfaches Verfahren zur Bestimmung des Vulkanisationsschwefels in heißvulkanisierten Gummiwaren.* Bei dem vom Vf. angegebenen Verf. zur Best. von Kautschuk in hartvulkanisierten Gummisorten (Chem.-Ztg. **33**. 144; C. **1909**. I. 952) wird ein Teil des Kautschuks aus dem Vulkanisationsschwefel berechnet. Der Vulkanisationsschwefel wurde als Differenz zwischen dem freien und dem Gesamtschwefel bestimmt. Die Menge des freien Schwefels wurde dadurch bestimmt, daß der Hartgummistaub zunächst bei mäßiger und schließlich bei Siedetemperatur mit Bromwasser behandelt wurde, wobei sämtlicher überschüssiger S und die der Mischung zugesetzten Sulfide zu H_2SO_4 oxydiert wurden und mit vorhandenen wasserlöslichen Sulfaten im Filtrat als $BaSO_4$ bestimmt werden konnten. Die im W. schwer oder unl. Sulfate bleiben mit dem Schwefelkautschukbromidniederschlag auf dem Filter zurück. Da nun bei der Best. des Gesamtschwefels nach HENRIQUES auch die in W. schwer- oder unl. Sulfate mit bestimmt werden, so mußten diese bei der Best. des freien S durch eine besondere Analyse in der Asche des Bromschwefelkautschuks ermittelt u. als freier S mit in Rechnung gezogen werden. Als freier S sind hierbei nicht nur der überschüssige S, sondern sämtliche S-haltigen Verbb. im Gegensatz zum Vulkani-

sationsschwefel gemeint. Diese umständlichen Manipulationen lassen sich vermeiden, wenn der Gesamtschwefel anstatt nach HENRIQUES, nach der folgenden Methode bestimmt wird. Als Gesamtschwefel wird nach dieser Methode nur die Menge des überschüssigen S, der Sulfide, der wasserlöslichen Sulfate und des Vulkanisationsschwefels, aber nicht die Menge der wasserschwer- und unl. Sulfate bestimmt, so daß sich der Vulkanisationsschwefel direkt aus der Differenz der beiden S-Beststt. ergibt.

1 g der feingeraspelten Hartgummiprobe übergießt man in einem 100 ccm-Erlenmeyerkolben mit 15 ccm konz. HNO_3 und verdampft den größten Teil der S. anfangs auf dem Sandbade und zuletzt auf dem Wasserbade. Dann verd. man mit W. und behandelt mit 3 ccm Brom erst bei mäßiger Temp. und zuletzt bei Siedehitze, um alles überschüssige Br zu verjagen, wobei man, um Spritzverluste zu vermeiden, den Kolben mit einem kleinen Trichterchen bedeckt hält. Dann wird vom Nd. abfiltriert, mit h. W. gewaschen u. in mit HCl angesäuertem Filtrat H_2SO_4 als $BaSO_4$ bestimmt.

Die angegebene Methode liefert etwas höhere Werte, als die HENRIQUESsche, was, wie Vf. durch besondere Verss. nachweist, darauf zurückzuführen ist, daß $BaSO_4$ in NaCl-Lsg., besonders, wenn sie konzentriert ist, merklich l. ist.

II. Beitrag zur Aufklärung der Erscheinungen bei der Heißvulkanisation. Im zweiten Teil seiner Abhandlung berichtet Vf. über Verss., aus denen hervorgeht, daß bei gleicher Vulkanisationsdauer, gleichem Druck und gleicher Temp. die Menge des gebundenen Schwefels mit der in der Mischung vorhandenen Menge Kautschuk wächst. (Gummi-Ztg. **24**. 213—14. 12/11. 1909.) ALEXANDER.

K. Charitschkow, *Zur Frage der Prüfung der Erdöle auf Paraffin.* Eine rasche qualitative Methode ist die folgende: Man destilliert in einem kleinen Kesselchen oder in einer Retorte von 20 ccm Inhalt alle Fraktionen bis 270° ab, kühlt die Retorte in W., löst den Inhalt in Benzin, scheidet aus der Benzinlsg. alle Harzbestandteile (durch Bearbeitung mit Schwefelsäure) ab, verd. wieder im Verhältnis von nicht weniger als ein auf fünf Volumenteile, zentrifugiert im Graduierzylinder, nachdem man die Lsg. auf eine Temp. von —5 bis —10° gebracht hat. Das Paraffin setzt sich am graduierten Rohre ab und kann annähernd volumetrisch gemessen werden. Die Paraffinschicht ist sehr dicht und regelmäßig. Bei 20 und 27%, durch gewichtsanalytische Best. nach ZALOZIECKI ermittelt, erhält man 5 und 7 Volumprozente Hartparaffin. Es läßt sich also hiernach ein tabellarischer Zusammenhang feststellen. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **17**. 11—12. Januar.) BLOCH.

Technische Chemie.

P. Truchot, *Über das Rösten der Pyrite in mechanischen Öfen.* Bericht über den gegenwärtigen Stand. (Revue générale de Chimie pure et appl. **12**. 357—62. 12/12. 1909. Huelva.) BLOCH.

K. Reusch, *Industrie der Mineralsäuren und des Chlorkalks.* Jahresbericht über den Stand von Schwefelsäure, Sulfat, Salzsäure, Salpetersäure und Chlorkalk. (Chem.-Ztg. **34**. 253—54. 12/3. 263—64. 15/3.) BLOCH.

Gustav Lüttgen, *Verbesserungen bei den Schwefelsäurekonzentrationsverfahren.* Der Vf. erörtert die Vorteile der gebräuchlichen Konzentrationsapparate: Schalenapparat, Zerstäubungsturm und Pfannenapparat. Einzelheiten siehe im Original. (Chem.-Ztg. **34**. 23—25. 11/1. Halensee.) BLOCH.

Recke, *Die Konzentration von Schwefelsäure in Gaillardtürmen.* Beschreibung dieses Verf. (Chem.-Ztg. **34.** 173—75. 19/2. 182—84. 22/2. Lazyhütte O/S.) BLOCH.

Harrison Everett Ashley, *Die kolloide Substanz des Tones und ihre Bestimmung.* Vf. definiert zunächst die Tone als Mischungen von Mineralien, vorwiegend Silicaten des Al, Fe, der Alkalien und alkal. Erden, die zum Teil in körniger (krystallinischer), zum Teil in kolloider Form vorliegen, u. zwar in einem solchen Mengenverhältnis, daß bei der Verarbeitung des Tones plastische Eigenschaften hervortreten, unterzieht dann die bisherigen Arbeiten, die sich mit dem Verhalten und der Entstehung der in Tonen u. tonhaltigen Ackerböden gefundenen oder vermuteten Kolloide, sowie mit dem Verhalten und den Eigenschaften der Tone beschäftigen, einer kritischen Würdigung, gibt eine zusammenfassende Darst. der Theorie der Kolloide u. teilt Verss. mit, die *Adsorptionsfähigkeit der Tone zur Bestimmung der Plastizität der Tone* zu verwerten.

Vf. suspendierte je 50 g verschiedene *Kaoline, Tone, Feldspate,* sowie von *Quarz* in je 1000 g einer 0,3%ig. Lsg. von Malachitgrün u. bestimmte nach dem Absetzen die absorbierte Farbstoffmenge colorimetrisch durch Vergleich der überstehenden Lsg. mit einer 0,3%ig. Malachitgrünlsg. Daraus wurde durch Vergleich mit einem „Standardton" (POTTERS' SUPPLY CO., Tennessee ball clay. Nr. 3; der Kolloidgehalt von 50 g desselben wird gleich 100 gesetzt) der „relative Kolloidgehalt" berechnet. Außerdem wurde der Oberflächenfaktor (Gesamtoberfläche aller in der Volumeneinheit befindlichen Teilchen oder der Feinheitsgrad; vgl. JACKSON, Trans. English. Ceram. Soc. **3.** 16; PURDY, Trans. Am. Ceram. Soc. **7.** 441), ferner die Trockenschwindung und die Feuerschwindung bestimmt. Nach ihrem Verhalten können deutlich drei Gruppen unterschieden werden, die den Klassen der *Kapseltone*, der *Kaoline* und der sogen. *Wadtone* entsprechen. Die *fetten Steinzeugtone* liegen fast genau in der Mitte der Kapseltongruppe. Das Verhältnis von relativem Kolloidgehalt zum Oberflächenfaktor bezeichnet Vf. als „Oberflächenkonzentration der Kolloide", das Verhältnis von Trockenschwindung zum relativen Kolloidgehalt als „spezifische Trockenschwindung der Kolloide". Die *Deformationsfähigkeit der Tone* definiert Vf. als Verhältnis von Trockenschwindung zum Oberflächenfaktor (die Deformationsfähigkeit wächst also mit der Trockenschwindung und nimmt mit wachsendem Oberflächenfaktor ab), die *Plastizität der Tone* als Prod. aus Deformationsfähigkeit und relativem Kolloidgehalt. Da im allgemeinen der Oberflächenfaktor und die Trockenschwindung mit dem relativen Kolloidgehalt direkt proportional sind, so hängt die Plastizität in erster Linie von dem relativen Kolloidgehalt ab.

Ordnet man die Tone einerseits nach der theoretischen Plastizität, andererseits nach den ihnen in der Praxis zugeschriebenen plastischen Eigenschaften, so ergeben sich einige Abweichungen, die sich nach Ansicht des Vfs. einerseits durch ungenaue Best. der zur Berechnung der theoretischen Plastizität erforderlichen Eigenschaften erklären, andererseits dadurch, daß der Begriff Plastizität in der Praxis schwankt und im allgemeinen mit dem Grade der Brauchbarkeit für die Herst. bestimmter Tonwaren identifiziert wird. — Zuletzt bespricht Vf. den *Einfluß der Korngröße auf die Absorption* und die *Verwendung von Walkerde zur Bestimmung von Caramel in Essig.* (Dep. of the Int. United States Geol. Survey Bulletin 388. [1909]; Sprechsaal **43.** 105—7. 24/2. 119—21. 3/3. Washington.) GROSCHUFF.

E. Greiner, *Die Kolloidstoffe in den Tonen.* Vf. weist die Polemik ROHLANDS (S. 1064) zurück, da dieser seine Ausführungen mißverstanden habe, u. polemisiert seinerseits gegen ROHLAND. (Sprechsaal **43.** 107—8. 24/2.) GROSCHUFF.

A. Krieger, *Über Magnesiazement.* (Vgl. KALLAUNER, Chem.-Ztg. **33**. 871; C. **1909**. II. 1309.) Es wurden nach dem Vorschlage von HUNDESHAGEN 5 g Magnesiumoxyd u. 200 ccm *Magnesiumchlorid*lauge (D. 1,25) andauernd bei Zimmertemp. gerührt; nach 2 Tagen war eine gallertartige M. entstanden, die nicht weiter gerührt zu werden brauchte. Zur *Unters. des Reaktionsprod.* wurde die ganze M. oder ein Teil davon mit A. (99 Gew.-%) versetzt u. abfiltriert. Nach sorgfältigem Auswaschen mit A., zur Entfernung des überschüssigen Chlorids, wurde der Rückstand bei 40° im Luftstrom getrocknet. Die B. des Oxychlorids ging sehr langsam vor sich, da das Verhältnis $MgCl_2 : MgO : H_2O$ im Reaktionsprod. erst nach 14-tägigem Stehen der gallertartigen M. konstant wurde, nämlich 1 : 2 : 8,9 entsprechend der Formel $MgCl_2 \cdot 2MgO \cdot 9H_2O$. U. Mk. erschien die dieser Formel entsprechende Substanz als durchsichtige, einheitliche Krystallnädelchen. Da indes bei den Mischungen der Praxis äußere Umstände, wie Temp., Mischungsverhältnis, Dauer der Einw., sehr die Art der Bindung der 3 Komponenten beeinflussen, so kann von einer Konstitutionsformel für den *Sorelzement*, wie er in der Praxis verwandt wird, kaum gesprochen werden, wenngleich die vom Vf. aufgestellte Formel auch für die Praxis vielfach ihre Berechtigung erwiesen hat. Je feiner u. lockerer das MgO-Pulver ist, um so reaktionsfähiger und ergiebiger ist die MgO. Den Maßstab für Unterschiede in der Feinheit gibt die D.; die Ergiebigkeit kann durch die Aufnahmefähigkeit für Hydratwasser gemessen werden; dazu wird 1 g MgO mit 500 ccm W. gemischt u. öfters umgerührt; das Reaktionsprod. wird abfiltriert, mit A. gewaschen und getrocknet; das Hydratwasser wird durch Glühen des Pulvers bestimmt. Es hatten 3 Proben MgO aufgenommen an W.:

	nach 24 Stdn.	28 Stdn.	14 Tagen
1.	23,0 %	23,5 %	30,0 %
2.	13,0 „	22,2 „	27,6 „
3.	12,6 „	19,5 „	21,0 „

Der theoretische Wassergehalt ist 30,8%. Ebenso lassen sich Magnesite des Handels mittels Einw. von $MgCl_2$-Lauge auf ihre Ergiebigkeit besser untersuchen als durch analytische Unters., zumal wenn noch die Prüfung auf Feinheit, Raumgewicht und Zugfestigkeit hinzutritt. Wurde bei den eingangs erwähnten Verss. $MgSO_4$ statt $MgCl_2$ verwendet, so war die Rk. schon nach etwa 4 Tagen beendet; es war wenig $MgSO_4$ mit MgO in Verb. getreten ($MgSO_4 : MgO : H_2O = 1 : 14 : 22,2$), das Prod. war schwerer und nicht krystallinisch, woraus sich wohl die geringeren Zugfestigkeiten gegenüber dem mit $MgCl_2$ erhaltenen Prod. erklären lassen. (Chem.-Ztg. **34**. 246—47. 10/3.) RÜHLE.

Fr. Werber, *Elektrolytische Verzinnung.* Vf. gibt eine in Amerika gebräuchliche Vorschrift zur elektrolytischen Verzinnung von metallischen Gegenständen u. deren Vorbehandlung. (Elektrochem. Ztschr. **16**. 305. Januar.) LÖB.

R. F. Ruttan, *Äthylalkohol aus Sägespänen und anderen Holzabfällen.* Nach dem CLASSENschen Verf. wird *Holzcellulose* durch Erhitzen mit wss. schwefliger S. unter Druck hydrolysiert und die entstehende Zuckerlsg. durch Hefe zu *Äthylalkohol* vergoren. Einer rationellen Durchführung dieses Prozesses in großem Maßstab stehen folgende Schwierigkeiten entgegen: Die Hydrolyse dauert zu lange u. erfordert zu viel SO_2; das Holz verwandelt sich in ein sehr feines Pulver, und es entsteht viel H_2SO_4, die einen Teil des entstandenen Zuckers etc. in gummi- und caramelartige Prodd. umwandelt und so die völlige Extraktion der Rückstände schwierig und verlustreich macht; ferner wird die Verbleiung des Konverters stark

angegriffen. — Technisch mit Vorteil durchgeführt ist eine von EWEN u. TOMLINSON ausgearbeitete Modifikation des Verf. Das in luftdichten Zylindern befindliche Holzmaterial wird zunächst mit ca. 1% seines Gewichts an SO_2-Gas, dann mit Wasserdampf unter hohem Druck behandelt; nach 40—45 Min. ist die Hydrolyse beendigt, mit dem Wasserdampf entweichen Terpene, etwas Essigsäure u. die überschüssige SO_2, der Rückstand ist leicht und vollständig extrahierbar und liefert eine gleichmäßige, relativ hohe Ausbeute an gärungsfähigem Zucker. Die festen Rückstände werden getrocknet und als Brennmaterial benutzt. — Bei einer anderen, in Frankreich durchgeführten Modifikation des CLASSENschen Prozesses wird das Hauptgewicht auf hochwertige Nebenprodd. gelegt, wie Essigsäure und die festen Rückstände, die angeblich als Viehfutter zu verwenden sind oder brikettiert und mit Magnesia gemischt einen guten Kunststein liefern. Die Einw. des SO_2 auf das Holz wird dabei mehr forciert als beim EWEN-TOMLINSONschen Verf.

Bei dem EWEN-TOMLINSONschen Prozeß werden ziemlich konstant nur 35—40% des Holzes hydrolysiert, übereinstimmend mit einem Gehalt von ca. 35,5% an Nichtcellulosestoffen. Es scheint, daß die gebildeten Zucker etc. auf Hydrolyse des *Lignonkomplexes* zurückzuführen sind, nicht oder nur zum geringen Teil auf die der eigentlichen Cellulose. Bei allen s. oder alkal. Hydrolysierungsprozessen wird der Lignonkomplex zuerst gespalten. Auch die Ggw. von Oxyderivaten des Benzols, Pentosen, Essigsäure u. Furfurol in den wss. Auszügen des nach EWEN-TOMLINSON behandelten Holzes stimmt mit dieser Ansicht überein. Die Rückstände bestehen hauptsächlich aus Cellulose, die bei einer nochmaligen Behandlung mit SO_2 und Dampf nur noch Spuren von Zucker liefert. Reine Baumwollcellulose blieb bei Parallelverss. unangegriffen. Möglicherweise läßt sich eine rationelle Hydrolyse der Lignone, Hemicellulosen etc. unter Verwertung der Hydrolysierungsprodd. mit der Cellulosefabrikation kombinieren. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 1290—94. 31/12. [22/10.*] 1909.) HÖHN.

Erw. Richter, *Spritol.* Die vom Vf. ausgeführte Unters. ergab, daß das Spritol in der Hauptsache aus Methylalkohol besteht, der übrigens nicht rein ist, da das Präparat $KMnO_4$ sofort entfärbt und die LIEBENsche Jodoformrk. sehr deutlich gibt. Da die LEGALsche Acetonrk. nur unscharf ausfällt, deuten diese Rkk. auf die Ggw. von Äthylalkohol hin. (Apoth.-Ztg. **25**. 136—37. 26/2. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Eduard Moufang, *Zur Verarbeitung argentinischer Gerste.* Mitgeteilt von **Louis Vetter**. Verss., *argentinische Gerste* nach verschiedenen Verff. zu mälzen und zu versieden, ergaben, daß diese Gerste als brauchbares Ausgangsmaterial zur Herst. guter *Biere* dienen kann. Das Hochkurzmaischverf. unter Anwendung von korrigiertem W. und in Verb. mit Vormaischen ergab die besten Resultate, das Dreimaischverf. mit und ohne Vormaischen versagte. (Wchschr. f. Brauerei **27**. 123—24. 12/3. Lutterbach i. Els. Chem. Lab. d. Brauerei TH. BOCH & CIE.) PINNER.

W. Spring, *Beobachtungen über die reinigende Wirkung der Seifenlösungen.* (*Dritte Mitteilung.*) (Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 1—7. — C. **1910**. I. 695.) LÖB.

W. Spring, *Einige Beobachtungen über die Waschwirkung der Seifen.* (*Vierte und letzte Mitteilung.*) In dieser Arbeit finden sich die Ergebnisse vereinigt, die beim Behandeln der Seifenlösungen mit *Kieselsäure*, *Ton* oder *Cellulose* erhalten worden sind. Die Resultate bilden eine Bestätigung und Ergänzung der früheren (S. 696) Arbeiten des Vf. (Rec. trav. chim. Pays-Bas **29**. 8—17. Oktober 1909;

Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1909**. 1128—39. Oktober 1909; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 164—68. 25/2. Lüttich. Inst. f. allgem. Chemie.) LÖB.

S. Axelrod, *Beitrag zur Erklärung des Vulkanisationsprozesses.* Bei der *warmen Vulkanisation* wird Kautschuk dem Einflusse erhöhter Temperatur ausgesetzt u. muß sich deshalb, was bei den bisher aufgestellten Theorien zur Erklärung des Vulkanisationsprozesses nicht berücksichtigt worden ist, vom ersten Momente der Erwärmung an unabhängig von der Schwefelaufnahme verändern. Diese Veränderung wird umso schneller vor sich gehen, je höher die Vulkanisationstemp. ist, und je schneller die Steigerung der Temp. erfolgt. Daraus muß geschlossen werden, daß eine und dieselbe Mischung von Kautschuk und Schwefel, bei verschiedenen Tempp. vulkanisiert, Prodd. von verschiedenen physikalischen Eigenschaften liefern muß, auch wenn die Quantität des gebundenen Schwefels die gleiche ist. Wie Verss. des Vf. zeigen, äußern sich diese Verschiedenheiten in höherer Dehnbarkeit bei derselben Festigkeit oder umgekehrt in niedrigerer Festigkeit bei derselben Dehnung.

Wie WEBER zahlenmäßig nachgewiesen hat, ist die Reaktionsfähigkeit des Kautschuks dem Schwefel gegenüber ebenso von der Erhitzungsdauer, wie von der Temp. abhängig. Diese Abhängigkeit ist sehr unregelmäßig; bald findet bei derselben Temp. eine langsame, bald eine schnelle Schwefeladdition statt, u. deshalb weisen die von WEBER auf Grund seiner Resultate für die Schwefeladdition konstruierten Kurven an gewissen Stellen Knicke, die Kurve für die Vulkanisation bei 135° sogar zwei solcher auf. Da nicht angenommen werden kann, daß der Schwefel bei den in Betracht kommenden Tempp. im Verlauf von 1 bis mehreren Stunden wiederholt seinen molekularen Zustand verändert, so kann nicht der Schwefel, sondern der Kautschuk muß die Veranlassung zum Auftreten dieser Knickpunkte geben, und es muß angenommen werden, daß der Kautschuk unter dem Einflusse der Temp. und der Dauer der Erhitzung eine Veränderung erleidet, welche sich im Schwefelaufnahmevermögen äußert. Nach Ansicht des Vf. besteht der Vulkanisationsprozeß aus zwei nebeneinander und in gewisser Abhängigkeit voneinander verlaufenden Prozessen, welche ihrerseits gleichzeitig von der Temp. und der Dauer der Erhitzung abhängig sind. Der erste Prozeß der Veränderung des Kautschuks unter dem Einfluß der Wärme muß als eine Änderung des physikalischen Aggregatzustandes des komplizierten Kautschukmoleküls betrachtet werden; der Kautschuk wird unter dem Einfluß der Wärme depolymerisiert. Unter dem Einflusse des Schwefels wird die Depolymerisation aufgehoben, es findet also ein dem ersten entgegengesetzter Prozeß, d. h. eine Polymerisation des Kautschukmoleküls statt unter gleichzeitiger B. eines Schwefeladditionsproduktes. Danach kann man sich die Knicke in den WEBERschen Kurven leicht durch die Annahme erklären, daß zuerst die Depolymerisationskraft der Wärme die Polymerisationskraft des Schwefels übersteigt, wobei nur eine geringe Schwefelaufnahme stattfindet. Bei einem bestimmten Punkte übersteigt aber die Polymerisationskraft des Schwefels die Depolymerisationskraft der Wärme, und es findet eine höhere Schwefelaufnahme statt.

Die kalte Vulkanisation kann man entsprechend in der Weise deuten, daß der Kautschuk durch die bei der Spaltung des Chlorschwefelmoleküls entwickelte Wärme depolymerisiert und gleichzeitig unter der Einw. des Schwefels und Chlors polymerisiert wird, wobei gleichzeitig eine Verb. des Kautschuks mit Schwefel einerseits und Chlor andererseits entsteht. Daß ein Körper wie Kautschuk, der aus außerordentlich großen Molekularkomplexen besteht und verhältnismäßig leicht

reaktionsfähig ist, den Aggregatzustand vielfach verändert, ist eine Erscheinung, die auch von anderen Kolloiden bekannt ist. (Gummi-Ztg. **24**. 352—54. 10/12. 1909.)
ALEXANDER.

S. R. Trotman, *Das Wachstum von Mikroorganismen auf Baumwolle.* Während PENTECOST (S. 778) die Ursache einer rosa Verfärbung von gebleichter *Baumwolle* in einer B. von Pseudomauvein auf der Faser gefunden hat, hat Vf. nun eine von dieser Erscheinung oberflächlich kaum zu unterscheidende Verfärbung auf das Wachstum eines *farbstofferzeugenden Schimmelpilzes* zurückgeführt. Auf den gebleichten Stücken hatte sich nach 14tägigem Lagern eine schwach rosa Farbe so gleichmäßig verteilt, daß es den Anschein einer absichtlichen Färbung hatte. Der mkr. leicht festzustellende Schimmel liefert auf Baumwolle bei Ggw. von stickstoffhaltigen Nährmitteln rosarote Kulturen. Auf Gelatine gedeiht er nur schlecht, sehr gut dagegen in einem Stärkemedium, besonders bei Ggw. einer Spur organischer S.; in neutralem oder alkal. Medium ist das Wachstum sehr langsam. Die obigen Baumwollstücke waren mit Stärke und etwas Weinsäure appretiert worden, boten dem Pilz also die günstigsten Existenzbedingungen. Die Kolonien bestehen aus einem dicht an der Oberfläche des Substrats wuchernden Mycel, das nach 14 Tagen Sporenträger entwickelt. — Unreine Baumwolle neigt sehr zum Verderben durch Bakterien, während reine Cellulose sehr beständig ist und nur schwer von Mikroorganismen angegriffen wird. Als Ursachen für die Infektion einer Baumwolle kommen in Betracht: Verwendung von unreinem W. beim Einweichen, unvollständige Entfernung der Stickstoffsubstanzen beim Kochen mit Soda, feuchte Lagerung, Anwendung minderwertiger Materialien bei der Appretur, unsachgemäße Aufbewahrung und unzweckmäßige Bauart der Lager. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 1237—38. 15/12. [17/11.*] 1909.)
HÖHN.

S. R. Trotman, *Ein neuer farbstoffbildender Organismus.* Bei der Unters. von *Fellen*, die beim Trocknen eine rötlichbraune bis rosa Farbe angenommen hatten, ergab sich Überschuß von Leim und löslichen Stoffen, sowie Ggw. von Bakterien. Kulturversuche zeigten die Anwesenheit von zwei chromogenen Organismen; der eine erwies sich als eine Varietät der rosa *Torula* und gab auf Gelatine rötlichbraune Kolonien, der andere war ein *Schimmelpilz* mit hell scharlachrotem Mycel und lieferte bei der Aussaat auf gesunde Felle mit der oben erwähnten Färbung identische Flecken. Auf Gelatine bildet er anfänglich farblose oder schwach gefärbte Stellen, die allmählich dunkler, schließlich intensiv rot werden. Nach ca. einer Woche bilden sich farblose Hyphen, während das gefärbte Mycel die Gelatine hautähnlich überzieht und sie allmählich verflüssigt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 1238. 15/12. [17/11.*] 1909.)
HÖHN.

W. P. Dreaper, *Die Kunstseidenindustrie.* Zusammenfassender Vortrag über Fabrikationsmethoden und Eigenschaften der *Kunstseide*, sowie die Geschichte und wirtschaftliche Bedeutung dieses Industriezweiges. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 1297—1304. 31/12. [6/12.*] 1909.)
HÖHN.

Ernst Stern, *Gasbeleuchtungswesen und seltene Erden.* Bericht über Fortschritte vom April 1909 bis Februar 1910. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie **2**. 139—46. 15/3.)
BLOCH.

K. Charitschkow, *Destruktive Destillation der russischen Erdöle.* Die vergleichende Crackingdestillation der Residuen von Baku- und Grosnyerdöl nach dem Abdestillieren bis 270° ergab für:

	Residuen	Gas u. Verlust	Destillat	Koks	Zersetzungsprodd.
Grosny	D.^{15} 0,945	4%	84,7% (D. 0,8963)	11,27%	1. Frakt. bis 150° 2,6% 2. Frakt. bis 270° 16,3% Residuen 80,6%; D. 0,9179; Flammp. 120°; Viscos. 2,4.
Baku	D.^{15} 0,9075	4,8%	92,6% (D. 0,8834)	3,6%	1. Frakt. bis 150° 1,95% 2. Frakt. bis 270° 23,05% Residuen 74%; D. 0,900; Flammp. 127°; Viscos. 3,2.

Die Grosnyer Residuen sind asphaltreich u. geben eine größere Ausbeute an Koks als die Bakuer; sie sind nach LIDOW als Ausgangsprodd. für Koksfabrikation geeignet, da dieser Koks frei von Asche u. fast frei von Schwefel ist. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 33. Februar.) BLOCH.

Patente.

Kl. 12i. Nr. 220486 vom 29/11. 1908. [30/3. 1910].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffgas durch Einwirkung von Wasserdampf auf Calciumcarbid bei erhöhter Temperatur.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Temp. so weit gesteigert wird, daß eine wesentliche B. von KW-stoffen neben dem *Wasserstoff* nicht mehr stattfindet. Die Rk. des Wasserdampfes mit *Calciumcarbid* findet schon bei Rotglut nach folgender Gleichung statt: $CaC_2 + 5H_2O = CaO + 2CO_2 + 10H$. Die nebenbei entstehende Kohlensäure wird durch Kalk absorbiert. Das Verf. ist sehr ergiebig und der erhaltene Wasserstoff von großer Reinheit. Er ist für viele technische Verwendungszwecke geeignet, bei denen Wasserstoff in großen Mengen gebraucht wird, beispielsweise für die Luftschiffahrt. Auch für Gasglühlichtbeleuchtung und für Heizzwecke kann das Gas verwendet werden.

Kl. 12i. Nr. 220539 vom 16/2. 1909. [1/4. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., *Verfahren zur Überführung von Nitriten in Nitrate mittels Salpetersäure.* Es ist ein Verf. zur Darst. von Nitraten aus Gemischen von Nitraten und Nitriten beschrieben, welches darin besteht, daß diese Gemische mit Salpetersäure behandelt werden. Die dabei entstehenden nitrosen Gase werden wieder in die Absorptionsapparate geleitet, in denen die Bindung der Stickoxyde durch Metallhydroxyde und Carbonate erfolgt. Bei diesem Verf. wird also die angewandte Salpetersäure als solche verbraucht. Es wurde gefunden, daß sich die Salpetersäure äußerst leicht und in relativ konz. Form zurückgewinnen läßt, wenn man den bei der Behandlung der *Nitrite*, bezw. der Nitrat-Nitritgemische mit *Salpetersäure* entstehenden nitrosen Gasen möglichst wenig Sauerstoff oder sauerstoffhaltiges Gas zufügt, zweckmäßig nur so viel, daß daß Verhältnis zwischen dem gesamten Sauerstoff und dem gebundenen Stickstoff genau oder doch tunlichst 5 : 2 entspricht, u. dieses Gasgemisch der absorbierenden Wrkg. von W. oder wss. Lsgg. aussetzt. Die zur Absorption gelangenden Gase sind dann sehr konz. und es genügen daher verhältnismäßig kleine Absorptionsapparate. Der Sauerstoff kann entweder als solcher oder auch im Gemisch mit anderen Gasen, z. B. als Luft etc. zugeführt werden. In sehr zweckmäßiger Weise erreicht man das gekennzeichnete Ziel, wenn man den durch die Salpetersäure aus-

getriebenen nitrosen Gasen die verd., sauerstoffhaltigen, nitrosen Gase zufügt, die z. B. einem elektrischen Luftverbrennungsofen entstammen, und dann das so erhaltene Gasgemisch mit W. oder wss. Lsgg. absorbiert. Selbst wenn man sich in diesem Falle damit begnügte, die Absorption nur so weit zu führen, daß die aus den sauren Absorptionsapparaten austretenden Gase noch einen eben so hohen Gehalt an Stickoxyden besitzen wie die ins Mischgefäß gebrachten Ofengase, so würde bereits die gesamte zur Zersetzung des Nitrits verbrauchte Salpetersäure regeneriert sein. Es wäre daher für einen kontinuierlichen Betrieb nur eine Absorption der ausgetriebenen nitrosen Gase bis zu einer Konzentration von z. B. 2 Volumprozent erforderlich, was insofern von großer praktischer Bedeutung ist, als die Apparatur alsdann sehr kompendiös werden kann, da bekanntlich die saure Absorption von konz. Gasen außerordentlich schnell verläuft, während diejenige von verdünnten Gasen ganz unverhältnismäßig viel langsamer vor sich geht und dementsprechend eine große Apparatur verlangt. Da man bei der Nitritzersetzung nur einer verd. Salpetersäure bedarf, durch Absorption von konz. nitrosen Gasen aber mit Leichtigkeit eine anfangs etwa 62%ige S. darstellen kann, so kann man ihnen den erzielbaren Überschuß an Salpetersäure auch in Form von konz. Salpetersäure entziehen, d. h. gleichzeitig dieses wertvolle Prod. als Nebenprod. gewinnen. Man kann ferner die nitrosen Gase statt mit W. mit Nitratlsg. absorbieren u. die erhaltene salpetersäurehaltige Nitratlsg. bei dem Verf. verwenden, um eine Verdünnung des Endprod. zu vermeiden.

Kl. 21g. Nr. 220449 vom 2/3. 1909. [26/3. 1910].

Stefan Jermulowicz, Berlin, und **Mieczyslaw Wolfke**, Breslau, *Kathodenstrahlröhre mit einem Glasfensterchen zum Herauslassen der Kathodenstrahlen.* Das Glasfensterchen entsprechender Feinheit bildet mit der Kathodenstrahlröhre ein homogenes Stück, zum Zweck, das Vakuum der Röhre ohne ständige Benutzung der Luftpumpe aufrecht zu erhalten. Entweder kann man das Glasplättchen an einer Öffnung der Röhre anschmelzen oder man bildet das Fensterchen durch Anätzen oder Abschleifen der Röhre.

Kl. 22a. Nr. 220532 vom 3/3. 1908. [30/3. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 212973 vom 3/3. 1908; vgl. C. **1909**. II. 946.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen.* Die Abänderung des durch das Hauptpatent geschützten Verfahrens besteht darin, daß man die p-Nitranilin-o-sulfosäure anstatt mit 2-Naphthylamin, seinen Alkyl-, bezw. Arylderivaten oder deren Sulfosäuren hier in saurer Lsg. unter Vermeidung eines direkten Zusatzes von überschüssigem Acetat mit *2,8-Aminonaphthol*, seinen Alkyl- bezw. Arylderivaten oder deren Sulfosäuren kuppelt. Die so erhaltenen Farbstoffe färben Wolle in violetten bis schwarzen Nuancen an u. besitzen dieselben bemerkenswerten Eigenschaften wie die Prodd. des Hauptpatents.

Kl. 22h. Nr. 220493 vom 18/4. 1909. [30/3. 1910].

Wilhelm Stadler, Hamburg, *Verfahren, um das Gelatinieren von Lösungen, die eiweißartige Körper neben Formaldehyd o. dgl. enthalten, zu verhindern.* Das Verfahren ist gekennzeichnet durch den Zusatz aromatischer Hydroxylverbb. oder ihrer Derivate. Als Beispiel ist die Verwendung von *β-Naphthol* angeführt. Das Verf. ist nicht nur für die Herst. klarer, fl., als Lacke dienender Lsgg., sondern auch zur Bereitung dicker Fll., plastischer Massen (Celluloidersatz), sowie auch photographischer Papiere verwendbar und trifft nur solche *Eiweiß* enthaltenden Fll.,

die durch *Formalin* ohne Hydroxylverbb. gelatinieren würden, bei ihrer Ggw. jedoch fl. bleiben oder leicht verflüssigt werden können.

Kl. 31a. Nr. 219832 vom 27/3. 1909. [14/3. 1910].

Ganz'sche Elektrizitäts-Akt.-Ges., Budapest, *Verfahren und Tiegelofen zum Schmelzen von oxydierbaren Schwermetallen.* Die zu schm. Metallstücke werden, z. B. bei der Herstellung von *Legierungen*, in ein sie nicht angreifendes Bad, insbesondere geschmolzenes Salz, gebracht, welches vorher auf eine die Schmelztemp. des betreffenden Metalls übersteigende Temp. erhitzt worden ist. Um das Diffundieren von Gasen durch die Tiegelwandung zu verhindern, wird der Tiegel zweckmäßig in einem Bade von geschmolzenem Salze erhitzt.

Kl. 39b. Nr. 220393 vom 2/6. 1906. [26/3. 1910].

William Adolph Köneman, Chicago, *Verfahren zum Regenerieren von unbrauchbar gewordenem vulkanisierten Kautschuk.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das zerkleinerte Material bei einer Temp. von ungefähr 100 bis 105° in einer Säuremischung kocht, die durch Verdünnen eines aus annähernd gleichen Teilen Schwefelsäure von 60° Bé. u. Halogenwasserstoffsäure der handelsüblichen Konzentration bestehenden Gemenges mit W. erhalten wird. Hierbei wird der *Gummi* zum Schwellen gebracht, und es werden die Fasern und mineralischen Bestandteile, sowie der Schwefel entfernt.

Kl. 49f. Nr. 220524 vom 8/8. 1907. [31/3. 1910].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a/M., *Verfahren zum Autogenschweißen von Schienen, Trägern, insbesondere Eisenbahnschienen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die miteinander zu verschweißenden Schienen, Träger o. dgl. zunächst in geeigneter Weise ausschneidet, dann zusammenstößt u. dann in dem dünnen Teil des Steges längs dem entweder parallel oder geneigt zur neutralen Faser verlaufenden Teil der Schnittlinie miteinander autogen verschweißt.

Kl. 55b. Nr. 220424 vom 12/2. 1909. [26/3. 1910].

Ludwig Herz, Nürnberg, *Verfahren zum Entfernen von Farbstoffen, Tinten, Druckerschwärze und Druckfarben aus Altpapier und Auflösen desselben zu Papierstoff, sowie zum Aufschließen von Textilfasern aller Art, wie Lumpen, Jute etc.* Die zu behandelnden Stoffe werden mit einer Lsg. von Ätznatron und Ammoniak auf kaltem Wege behandelt. Hierauf wird in bekannter Weise die M. ausgewaschen und eventuell noch gebleicht.

Kl. 55d. Nr. 220425 vom 27/9. 1907. [26/3. 1910].

Carl Arvid Johnson, Stockholm, *Rotierender Entwässerungszylinder für Holzstoff und Zellstoff mit im Innern angeordneter, um die Zylinderachse drehbarer Auffangrinne.* Am Boden der Auffangrinne ist ein gegen den Zylinderumfang offener Ablaßkanal vorgesehen, um die richtige Einstellung der Auffangrinne durch Entnahme von Proben ermitteln zu können.

Bibliographie.

Franke, G., Handbuch der Brikettbereitung. Band II: Brikettbereitung aus Erzen, Hüttenerzeugnissen, Metallabfällen u. dgl. Stuttgart 1910. gr. 8. VIII u. 215 SS. mit 4 Tafeln u. 79 Figuren. Mark 8.

Das jetzt vollständige Werk, 2 Bände, 1909—1910. 668 u. 223 SS. mit 13 Tafeln u. 334 Figuren. Mark 30.

Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere. Herausgegeben von **C. Oppenheimer.** (4 Bände.) Band II. 1. Hälfte: Biochemie der Zelle. Jena 1910. gr. 8. IX u. 720 SS. mit 12 Figuren. Mark 24,50.

Band II, jetzt vollständig in 2 Teilen, 729 u. 398 SS. mit 13 Fig. Mark 38,50. — Dasselbe. Band III. 1. Hälfte: Drüsen u. Abscheidungen. Jena 1910. gr. 8. XII u. 783 SS. mit 6 Figuren. Mark 27,50.

Band III, jetzt vollständig in 2 Teilen, 795 und 356 SS. mit 6 Figuren. Mark 38,50. — Band I. 1909. 956 SS. mit 43 Figuren. Mark 30.

Hell, G., Pharmazeutisch-technisches Manuale. Anleitung zur rationellen Darstellung pharmazeutischer Präparate etc. 2 Bände (I: Pharmazeutischer Teil; II: Pharmazeutische Nebenindustrie). Band I in 5., II in 4., vermehrter Auflage. Wien 1910. gr. 8. Jeder Band Mark 12.

Hillebrand, W. F., Analyse der Silicat- und Carbonatgesteine. Deutsche Ausgabe von **E. Wilke-Dörfurt.** 2., stark vermehrte Auflage der „Praktischen Anleitung zur Analyse der Silicatgesteine". Leipzig 1910. gr. 8. XVI. und 258 SS. mit 25 Figuren. Mark 6.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig u. H. Kopp, herausgegeben von **J. Tröger** u. **E. Baur.** Für 1905—1908. Heft 4 u. 5. Braunschweig 1910. gr. 8. S. 721—1900. Mark 24.

Javillier, M., Les Ferments protéolytiques. Etude chimique et pharmacotechnique. Paris 1909. 8. Mark 5.

Jurisch, K. W., Über Luftsalpeter. Leipzig 1910. 8. mit 15 Figuren. Mark 1,50.

Kirchner, O., Die kaustische und kohlensaure Verseifung in der modernen Seifenindustrie. Die Haushaltungsseife. Wien 1910. 8. 165 SS. mit 52 Figuren. Mark 4.

Küster, F. W., Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, Pharmazeuten etc. 10., neubearbeitete Auflage. Leipzig 1910. 8. 107 SS. Leinenband. Mark 2,40.

Lambert, G. A. J., Alchimie. Bordeaux 1909. gr. in-8. 147 pg. av. figures.

Lavaux, J., Sur une association naturelle de Diméthylanthracènes. Paris 1909. gr. in-8. 161 pg.

Leeds, F. H., and **Butterfield, W. J. A.**, Acetylene. Principles of its generation and use. 2. edition, enlarged. London 1910. 8. 408 pg. cloth. Mark 8,80.

Löb, W., Grundzüge der Elektrochemie. 2., vermehrte Auflage. Leipzig 1910. kl. 8. 182 SS. mit 42 Figuren. Leinenband. Mark 3.

Mannheim, E., Toxikologische Chemie. Leipzig 1910. 12. 150 SS. mit 6 Figuren. Leinenband. Mark 0,80.

Mettler, E., Recherches sur la formation du Gaz Ammoniac à partir de ses éléments sous l'action des décharges électriques. Genève 1908. 8. 52 pg. av. 9 figures.

Mulliken, S. P., Method for the identification of pure organic Compounds. Volume I. New-York 1908. roy. 8. XII and 264 pg. cloth. Mark 22.

Pöschl, V., Einführung in die Kolloidchemie. Abriß der Kolloidchemie. 2., erweiterte Auflage. Dresden 1910. 8. 70 SS. Mark 1,80.

Schütz E., Einführung in die hüttenmännische Probierkunde. Halle 1910. 8. 47 SS. mit 18 Figuren. Mark 2.

Wedekind, E., u. **S. J. Lewis**, Neue Atomgewichtskurven. Stuttgart 1910. gr. 8. 21 SS. mit 4 Figuren. Leinenband. Mark 1,60.

Schluß der Redaktion: den 28. März 1910.