Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I.

Nr. 22.

1. Juni.

Apparate.

- H. Carliczek, Dampferzeuger mit automatischer Wasserzuslußregulierung und Dampfüberhitzer, kombiniert mit würmeisoliertem Dampfbad. Der in einer Kupferblase mit automatischem Wasserzusluß mittels Gasbrenner erzeugte Dampf strömt durch eine unter der Blase liegende, durch Heizring erwärmbare Kupferspirale, so daß man nach Belieben gesättigten oder überhitzten Dampf von einstellbarer Temp. erzeugen kann. Der erzeugte Dampf wird in ein flaches Dampfbad geleitet. Der App. eignet sich auch zur Dest. feuergefährlicher Fll., kontinuierlichen Dest. von W. und Keimfreimachung ärztlicher Instrumente. Abbildung im Original. DRGM. Zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N. (Chem.-Ztg. 34. 352. 5/4.)
- P. J. Montagne, Eine Schüttelmaschine zum Kochen am Rückflußkühler. Die Vorrichtung stellt eine Art Schaukel dar, in welcher ein mit Rückflußkühler versehener Kochkolben u. ein Gasbrenner befestigt sind. Durch einen Heißluftmotor werden letztere in Bewegung gehalten. (Chemisch Weekblad 7. 375—77. 23/4. Leiden.)
- F. Alex. Mc Dermott, Bemerkung über eine neue Abänderung des Kippschen Gasentwicklungsapparates. Der obere Teil des abgeänderten App. hat die übliche Form behalten, die untere Doppelkugel ist jedoch ersetzt durch ein aus zwei aufeinander geschliffenen Teilen bestehendes, exsiccatorähnliches Gefäß. Der halbkugelförmige Deckel desselben ist mit zwei Tuben versehen, einem zentralen, durch den der Oberteil des App. hindurchgeführt ist, und einem seitlichen, der das Gasableitungsrohr (mit Hahn) trägt. Das untere, zylindrische, dicht über dem Boden ebenfalls tubulierte Gefäß hat in etwa ²/₃ seiner Höhe eine Einschnürung, auf der ein zur Aufnahme der Gas entwickelnden Substanz bestimmter ringförmiger Behälter aus Porzellan oder Bleiblech mit siebartig durchlöchertem Boden ruhen kann. Der App. ist in allen Teilen zugänglich, leicht zu reinigen u. zu beschicken und dabei stabiler als die gewöhnliche Form, ohne aber dieser an Leistungsfähigkeit nachzustehen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 811—12. Dez. 1909. Washington, DC.)
- G. Watson Gray, Ein abgeänderter Kjeldahl-Aufsatz. In die etwas birnenförmig gestaltete Kugel des Aufsatzes, die etwa 7 cm im Durchmesser hat, ist das Ableitungsrohr eingeschmolzen, das in eine kleinere Kugel von etwa 2 cm Durchmesser innerhalb der größeren endet; die kleinere Kugel besitzt eine seitliche Öffnung von 8 mm und eine untere von nur 2 mm Durchmesser. Um Überspritzen zu vermeiden, ist im unteren Teile der größeren Kugel ein Glasplättehen angeschmolzen, das mit etwa sechs, möglichst weit vom Mittelpunkte entfernt liegenden, konzentrisch angeordneten Öffnungen versehen ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 813—14. Dez. 1909. Liverpool.)

XIV. 1.

K. Jellinek, Ein neues Gasrefraktometer und Gasinterferometer zu analytischen Zwecken. Kurzes Referat nach der Arbeit von STUCKERT (u. HABER); vgl. S. 720. (Physikal. Ztschr. 11. 357—59. 15/4. [3/4.].) W. A. ROTH-Greifswald.

Allgemeine und physikalische Chemie.

W. Herz, Über gegenseitige Löslichkeitsbeeinstussung. In dem System Borsäure-Oxalsäure-Wasser wächst die Löslichkeit der Borsäure durch Oxalsäurezusatz und die der Oxalsäure durch Borsäurezusatz. Zur Best. der beiden SS. nebeneinander mißt man in einer Probe nach Zusatz von H₂SO₄ den Gehalt an Oxalsäure titrimitrisch mit KMnO₄, dann in einer zweiten Probe die Gesamtacidität durch Titration mit Lauge, nachdem man durch Zugabe von Mannit die Borsäure in die titrierbare Mannitborsäure übergeführt hat. — Die gegenseitige Löslichkeitssteigerung ist durch B. einer komplexen Boroxalsäure zu deuten. Gleichzeitige Sättigung besteht bei einem Gehalt an 13,77 Millimol. Oxalsäure und 11,98 Millimol. Borsäure in 10 cem Lsg. (Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 93—94. 3/3. [21/1.] Breslau. Pharmazeut. Inst. d. Univ.)

Fr. Doerinckel, Einige Messungen von Koagulationswärmen kolloidaler Lösungen. Während für reversible Kolloide eine nicht unbedeutende Wärmetönung beim Übergang vom Hydrosol- in den Hydrogelzustand sichergestellt ist, widersprechen sich die diesbezüglichen Resultate bei irreversiblen Kolloiden. Vf. hat die Messungen der Koagulationswärme von Eiscnoxyd und Kieselsäure wiederholt, mit besonderer Berücksichtigung der Faktoren, von denen die Größe der Koagulationswärme abhängig ist. Als Koagulationsmittel dienten Aluminiumsulfat (stark basisch, offenbar ein Gemenge von neutralem u. basischem Salz) und Kaliumoxalat. Über das verwendete Calorimeter s. das Original. — Die Koagulationswärme der Hydrosole wurde so bestimmt, daß stets zu 250 ccm Hydrosol das gleiche Vol. Fällungsmittel gefügt wurde. In einem zweiten Vers. floß dieselbe Menge Fällungsmittel in 250 ccm W.; die Differenz der beiden Wärmetönungen ist die Koagulationswärme. Bei allen Beobachtungen war die Koagulationswärme positiv und bei gegebener Temp. abhängig von Art und Konzentration des Koagulationsmittels und des Hydrosols. Mit steigender Elektrolytkonzentration tritt ein erst rascheres, dann langsameres Anwachsen, später event. wieder Abfallen der Koagulationswärme ein; die Werte für käufliches (10,8%, ig.) Eisenoxyd zeigen ein deutliches Maximum, doch ist dessen Existenz noch nicht völlig sichergestellt.

Man gelangt bei den Kongulationen innerhalb der calorimetrischen Messungszeit zu verschiedenen Endzuständen, je nachdem man konzentriertere oder verdünntere Lsgg. verwendet. Obwohl die Verdünnungswärme der benutzten Hydrosole = 0 ist, ergaben verd. Lsgg. eine verhältnismäßig größere Koagulationswärme als konz., d. h. der Energieinhalt verd. Lsgg. erscheint relativ größer als der der konz. Eine Erklärung dieser Erscheinung gibt die B. zellenartiger Gebilde beim Eintropfen eines 10% ig. Eisenoxydhydrosols in eine ca. 2-n. Kaliumoxalat- oder Aluminiumsulfatlsg., ähnlich den beim Eintropfen von Kupfersulfatlsg. in Ferrocyankaliumlsg. entstehenden; hierdurch wird das Vermischen der Außenflüssigkeit und des Zellinhaltes um so mehr verlangsamt, je konz. das Hydrosol ist. Mit zunehmender Verdünnung werden diese störenden Einflüsse geringer, und man hat die für verd. Lsgg. erhaltenen Werte für die Koagulationswärmen der Gewichtseinheit als die richtigen anzusehen. Die B. dieser zellenartigen Gebilde erklärt auch das langsame Abklingen der Rk. bei der Koagulation konz. Hydrosole. Bei Kieselsäure + Aluminiumsulfat wurde sie nicht beobachtet, dementsprechend sind

auch die hier beobachteten Abweichungen sehr gering. (Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 20—36. 3/3. 1910. [30/12. 1909.] Göttingen. Inst. f. anorgan. Chemie d. Univ.)

Walter Frei, Über Leitungshemmung durch Kolloide nebst Bemerkungen zum Serumleitvermögen. Es wurde der Einfluß einiger organischer Kolloide, nämlich der Serumalbumine und Serumglobuline aus Pferdeserum, sowie der Gelatine und des Saponins bei verschiedener Konzentration auf die Leitfähigkeit von NaOH-Lsgg. untersucht. Es zeigte sich, daß die Leitfähigkeit einer 1/2-n. NaOH-Lsg. durch die vier Kolloidarten Serumalbumin, Serumglobulin, Gelatine und Saponin in verschiedenem Grade herabgesetzt wird; bei Albumin, Globulin und Saponin nimmt diese Herabsetzung mit zunehmender Kolloidkonzentration so ab, daß die Leitfähigkeitskurve leicht konkav wird. Die Ursache dafür, daß die Leitfähigkeit bei Verdünnung des Kolloids rascher anwächst als seiner jeweiligen Konzentration entspricht, wird im wesentlichen in der relativen Erhöhung der Ionenkonzentration in der Zwischenflüssigkeit, sodann aber auch in der Vergrößerung der Eigenleitfähigkeit der Teilchen und in der verminderten inneren Reibung des Systems gesehen. Die Leitfähigkeit eines Kolloid-Ionensystems ist in der Hauptsache eine Funktion der Ionenzahl u. der Kolloidkonzentration; daneben spielen aber Quellungs- u. Adsorptionsprozesse und Oberflächenspannung der Teilchen eine große Rolle, weshalb außer Leitfähigkeitsbestst. stets die gleichzeitige Anwendung mehrerer physikalischchemischer Methoden zu empfehlen ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 94-103. 5/2. Rietheim, Schweiz.)

Pierre Weiss und H. Kamerlingh Onnes, Die der Sättigung entsprechende Magnetisierungsintensität bei sehr tiefen Temperaturen. (Vgl. die folgenden Referate.) Die Vff. haben die Sättigungswerte der Magnetisierungsintensität bei gewöhnlicher Temp. verglichen mit denen bei der Temp. des fl. Wasserstoffes (20° absol.). Das angewandte Magnetfeld betrug 20000 Gauß. Für die Zunahme der Magnetisierung bei niederer Temp. ergaben sich folgende Werte: Nickel (17,3°) 1,0546; Eisen (20°) 1,0210; Magnetit (15,5°) 1,0569 (die Zahlen in Klammern beziehen sich auf die gewöhnliche Temp.). Für Kobalt beträgt wahrscheinlich die Zunahme auch ca. 1°/0; experimentelle Schwierigkeiten verhindern genaue Messungen.

Man kann, wenn man die spezifischen Sättigungen σ pro Masseneinheit bei gewöhnlicher Temp. kennt, die spezifischen Sättigungen σ_{ν} bei sehr niederer Temp. berechnen. Multiplizierung mit dem At.-Gew. α ergibt das Moment des Grammatoms:

Metall	σ	σ_{v}	а	α συ
Ni	54,6	57,6	58,7	3 382
	162	163,6	59	9 650
	217	221,6	56	12 410

Zwischen den Momenten der Atome der drei ferromagnetischen Metalle bestehen keine einfachen Beziehungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 686—87. [14/3.*].)

Bugge.

Pierre Weiss und H. Kamerlingh Onnes, Über die magnetischen Eigenschaften des Mangans, Vanadins und Chroms. (Vgl. vorst. Ref.) Die Vff. untersuchten den Magnetismus des Mangans, Vanadins und Chroms bei der Temp. des festen Wasserstoffes (14° absol.). Nach dem Gesetz von Curie müßte bei dieser Temp. die Suszeptibilität ca. 20 mal so groß wie bei gewöhnlicher Temp. sein. Dies ist nicht der Fall; die magnetischen Erscheinungen bleiben äußerst schwach. Hingegen konnte bei niederer Temp. eine bedeutende Zunahme der magnetischen Eigen-

schaften eines kleinen Krystalles von Eisensulfat konstatiert werden. Reines Mangan (dargestellt durch Zers. des Amalgams im H-Strom) ist in pulverförmigem Zustand paramagnetisch. Schmilzt man es im elektrischen Ofen in einem Magnesiumschiffchen und im H-Strom, so wird es ferromagnetisch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 687—89. [14/3.].)

Pierre Weiss und H. Kamerlingh Onnes, Untersuchungen über die Magnetisierung bei sehr tiefen Temperaturen. Die vorliegende Arbeit ist eine ausführliche Zusammenfassung der beiden vorhergehenden. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 768—96. 10/3. [26/2.*].) Leiden. Natuurkundig Lab.)

Bugge.

H. Thirkill, Über die Natur der magnetokathodischen Strahlen. Der Vf. verwendet ein sehr schmales Kathodenstrahlenbündel und ein Magnetfeld, dessen Intensität variiert werden kann. Die unter diesen Versuchsbedingungen erhaltenen Resultate (Einzelheiten im Original) zeigen, daß die magnetokathodischen Strahlen wahrscheinlich aus langsamen Kathodenstrahlen bestehen, die sich zu einer feinen Spirale krümmen. In diesem Falle müßte es möglich sein, eine negative elektrische Ladung der Strahlen zu entdecken. Dies gelang, durch Ablenkung der Strahlen in einen Faradayschen Zylinder, unter Benutzung eines empfindlichen Galvanometers. Die Resultate von RIGHI (vgl. RIGHI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 55; C. 1909. II. 889) und anderen Forschern lassen sich mit diesen Beobachtungen in Einklang bringen. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 83. 324—34. 2/3. [27/1.*] Cambridge. Clare Coll.)

Sir W. de W. Abney, Über die Auslöschung der Farbe durch Reduzierung der Helligkeit. (Vgl. S. 1099.) Die Verss. behandeln den Zusammenhang zwischen Lichtstärke und Farbenempfindung; sie haben vorwiegend physikalisches Interesse. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 83. 290—97. 10/2. [27/1.*].) Bugge.

P. Vaillant. Über einen besonderen Fall von Verdampfung. Beim Verdampfen einer Fl., die eine freie, vom oberen Rand des Verdampfungsgefäßes begrenzte

Flüssigkeiten	t ^o	$b \times 10^{-5}$	n
(C ₂ H ₅) ₂ O	20,7	279	0,41
C ₅ H ₁₂ (iso).	17	298	0,43
C. H ₅ Br	17,2	274	0,38
CS_2	18,0	282	0,44
CS ₂	22,0	281	0,41
CHCl _a	18,4	270	0,41
CHCl ₃	22,4	266	0,40
$(CH_s)_2CO$	18,7	279	0,44
$(CH_3)_2CO$	22,0	280	0,45
C_2H_5J	15,0	236	0,44
$C_{\nu}H_{5}J$	16,2	241	0,40
C ₆ H ₁₄ (norm.)	22,8	293	0,49
C ₀ H ₁₂ (Hexamethylen)	18,7	251	0,40
C_0H_6	18,0	285	0,40
C_6H_6	21,6	278	0,42
CH ₃ OH	21,0	288	0,45
CCI,	22,4	247	0,39
C_7H_8	21,2	299	0,38
C_6H_5Cl	23,1	283	0,34

Oberfläche hat, stellt sich schnell ein Gleichgewichtszustand ein, der dadurch

charakterisiert ist, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit unabhängig von der Zeit ist. Vollzieht sich dagegen das Verdampfen einer Fl. so, daß die freie Oberfläche weit unterhalb des Randes des Verdampfungsgefäßes liegt (z. B. in hohen, zylindrischen Gefäßen), so verzögert sich das Eintreten des Gleichgewichtszustandes, u. die Verdampfungsgeschwindigkeit nimmt während einer langen Zeit beständig ab. Der Vf. untersuchte die Verdampfung einer Anzahl von Fll. in zylindrischen Messingröhren von 32 cm Höhe und 2 cm Radius. Von Zeit zu Zeit wurden die verdampften Flüssigkeitsmengen bestimmt. Die erhaltenen Resultate lassen sich in folgender Gleichung wiedergeben: $\frac{dq}{dt} = b(MF) \left(\frac{t}{300}\right)^{-n} (q = \text{die nach der Zeit } t \text{ verdampfte Flüssigkeitsmenge in mg, } M = \text{Mol.-Gew. des Dampfes, } F! = \text{maximale Dampfspannung}.$ Die Werte von b und n (stets etwas kleiner als $\frac{1}{2}$) für die untersuchten Fll. sind aus obiger Tabelle ersichtlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 689—91. [14/3.*].)

Anorganische Chemie.

P. V. Bevan, Die Absorptionsspektra der Alkalimetalle. (Vgl. S. 600.) Die früheren, auf die Absorptionsspektra von Kaliumdampf bezüglichen Wellenlängenangaben werden ergänzt. Ferner werden die Absorptionsspektra von Rubidiumund Caesiumdampf beschrieben und die Wellenlängen ihrer Linien tabellarisch mitgeteilt. Auf die Diskussion der Formeln, welche die Wellenlängen der Serienlinien der Alkalimetalle wiedergeben, kann im Referat nicht näher eingegangen werden. — Wenn der Dampf nicht sehr dicht ist, erscheinen die Linien scharf u. wohldefiniert. Nimmt die Dampfdichte zu, so werden sie breiter, und Satelliten treten auf. Die Verbreiterung erfolgt unsymmetrisch (der weniger brechbare Teil der Linie zeigt ausgesprocheneres Breiterwerden als der andere). Verss. mit Lithium führten zu keinem Resultat, da Li sich erst bei sehr hohen Tempp. verflüchtigt. (Proc. Royal Soc. London Serie A. 83. 421—28. 22/3. [10/2.*].)

Bugge.

Max Gröger, Über leichtlösliche Schwermetallsalze der Dichromsäure. (Vgl. Schulze, Ztschr. f. anorg. Ch. 10. 148; Briggs, Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 325; C. 1909. II. 1968.) Die Schwierigkeit, ll. Dichromate der Schwermetalle rein und krystallisiert zu erhalten, liegt darin, daß sie beim Eindampfen ihrer Lsgg. zum Teil in Mono- und Polychromate zerfallen, von denen sie nur schwer zu trennen sind; ferner treten bei Metallen, welche ein sauerstoffreicheres Oxyd bilden, das beständiger ist als das O-ärmere (z. B. Mn und Co), durch die oxydierende Wrkg. der Chromsäure Nebenprodd. auf. Zur Darst. der Chromate dienten die Carbonate, die aus einer mit CO₂ gesättigten halbmolaren Ammoniumcarbonatlsg. durch allmähliches Zutropfen von etwas weniger als der äquivalenten Menge halbmolarer Metallehloridlsg. in der Kälte ausgefällt wurden; die gewaschenen u. bei Zimmertemp. getrockneten Ndd. wurden mit der zur B. der Dichromate berechneten Menge doppeltmolarer Chromsäurelsg. versetzt (200,2 g CrO₃ in 1 1).

Zinkcarbonat gibt mit der berechneten Menge CrO₃-Lsg. etwas gelben Rückstand und eine orange Lsg., die beim Verdunsten im Vakuum über konz. H₂SO₄ körnige Krystalle von Zinkdichromat, ZnCr₂O₇·3 H₂O, abscheidet; orangerot, durchsichtig, leicht und klar l. in W. Bei weiterem Eindunsten der Mutterlauge ergab sich, daß bei zunehmender Konzentration der Lsg. das Zinkdichromat zum Teil in ein schwerer l. chromsäureärmeres und ein leichter l. chromsäurereicheres Chromat zerfällt, was nicht durch Hydrolyse bedingt ist, sondern vermutlich durch die mit steigender Konzentration zunehmende Neigung der Chromsäure zur B. komplexer

Salze. Die Krystalle des Zinkdichromats scheiden sich rein nur aus Lsgg. aus, welche freie Chromsäure enthalten, doch braucht dieser Überschuß in der sehr konz. Lsg. des Dichromats nicht groß zu sein. — Durch Einengen eines Gemisches aus 50 cem der obigen Zinkdichromatlsg. und 25 cem Chromsäurelsg. im Vakuum scheiden sich allmählich prismatische Krystalle von Zinktrichromat, ZnCr₃O₁₀·10 H₂O, aus; dunkelrot, durchsichtig, größer und von anderer Krystallform als das Dichromat, sll. in W., zerfließen an feuchter Luft rasch zu einer dunkelrotbraunen Lsg. — Wie Zinkdichromat dargestelltes Cadmiumdichromat, CdCr₂O₇·H₂O, würfelähnliche, orangerote Krystalle aus orangeroter Lsg., zerfällt ebenfalls beim Eindampfen seiner Lsg. in ein schwerer l. chromsäureärmeres u. ein leichter l. chromsäurereicheres Chromat. Die orangerote Lsg. von Cadmiumcarbonat in der zur B. von Trichromat berechneten Menge CrO₃-Lsg. scheidet im Vakuum über H₂SO₄ schließlich das zerfließliche Cadmiumtrichromat, CdCr₃O₁₀·H₂O, in dunkelrotbraunen, krystallinischen Krusten ab.

Die grünstichig gelbbraune Lsg. des Kupferdichromats scheidet im Vakuum über H2SO4 sehr dunkle, fast schwarz erscheinende, oktaederähnliche Krystalle der Zus. CuCr, Oz. 2 H, O ab; sll. in W., zerfließt aber nur an sehr feuchter Luft; beim Konzentrieren seiner Lsgg. verhält es sich wie die entsprechenden Zn- und Cd-Verbb. Bei Verss. zur Darst. von Kupfertrichromat wurden verschiedene Krystallfraktionen erhalten; anscheinend zerfällt die Verb. beim Konzentrieren der Lsg. zum Teil in Kupferdichromat und -tetrachromat. Fast reines Kupfertetrachromat, CuCr₄O₁₃·2H₂O, entsteht durch Eindunsten einer Lsg. von basischem Kupfercarbonat in Chromsäure, welche CuO und CrO, im Verhältnis 1:3,5 enthält, über H2SO4, bis zum dicken Krystallbrei. Sehr kleine, mennigrote Kryställchen, zerfließt rasch an der Luft; aus W. nicht umkrystallisierbar, da beim Konzentrieren der wss. Lsg. zuerst CrOs auskrystallisiert, offenbar infolge teilweisen Zerfalles des Tetrachromats in Trichromat und CrOs. - Nickeldichromat krystallisiert nicht aus der grünlichbraunen Lsg. Beim Einengen entsteht erst eine zähe Fl. (NiO: CrOs: H₂O = 1:2:4,73), schließlich eine amorphe, trübe, an der Luft zerfließliche M., anscheinend ein Gemenge eines leichter u. eines schwerer l. Chromats. Eine Lsg. des basischen Nickelcarbonats in 3 Mol. CrO3-Lsg. gibt im Vakuum über H2SO4 eine durchsichtige, rot- bis schwarzbraune, glänzende M. aus NiO: CrOa: H2O == 1:3:4,3; ll. in W. ohne Zwischenbildung eines Nd., an der Luft zerfließlich. -Die tief braunrote Lsg. von Kobaltocarbonat in CrO₃-Lsg. liefert im Vakuum über H₂SO₄ undeutlich krystallinische, grauschwarze Ausscheidungen, deren Zus. ca. dem Kobaltodichromat, CoCr₂O₇·H₂O, entspricht; es kann aber auch ein Gemenge von Chromaten des dreiwertigen Co und Cr vorliegen. - Manganocarbonat löst sich in 2 Mol. CrO₃-Lsg. mit tief dunkelrotbrauner Farbe unter B. eines geringen, schwarzbraunen Nd.; der beim Eindunsten der Lsg. bleibende Rückstand ist anscheinend ein Gemenge von MnO₂ und Chromichromat. (Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 7-19. 3/3. 1910. [31/12. 1909.] Wien. Chem. Lab. d. Staatsgewerbeschule.) HÖHN.

Henri und Jean Becquerel und H. Kamerlingh Onnes, Phosphorescenz der Uranylsalze bei sehr tiefen Temperaturen. (Vgl. BECQUEREL, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 671; C. 1907. II. 1479.) BECQUEREL fand, daß die Emissions- und Absorptionsbanden der Uranylsalze sich bei der Temp. der fl. Luft in viele oft sehr feine Banden teilen. Die Unterss. werden jetzt bis auf die Temp. des festen Wasserstoffs (14° abs.) ausgedehnt. Nähert sich die Temp. diesem Punkt, so werden die Emissionsmaxima in der Richtung der kleinen Wellenlängen verschoben. Es scheint, daß die Lage der Banden sich mit abnehmender Temp. asymptotisch einer Grenzlage nähert.

Das Phosphorescenzspektrum der Uranylsalze besteht aus 7-8 Gruppen,

die sich in wenig verschiedener Form wiederholen. Nur die am wenigsten brechbaren Gruppen unterscheiden sich im Aussehen von den anderen. Die Konstitution des Spektrums eines Uranylsalzes hängt hauptsächlich von der Natur der das Salz bildenden Säure ab; von anderen gleichzeitig vorhandenen Basen wird sie nur wenig beeinflußt. Für zwei aufeinander folgende homologe Banden (= Banden, die in den verschiedenen Gruppen dieselbe relative Lage haben) ist der Unterschied der Frequenzen konstant. Dies gilt nicht nur für dieselbe Serie, sondern für alle Serien homologer Banden desselben Salzes. Die Konstante, die den Frequenzunterschied zweier homologer aufeinander folgender Banden ausdrückt, ist für alle Salze ziemlich gleich (Gesetz der Reihenfolge der Banden).

Die Gruppen im Orange und Rot sind einfacher als die im Grün; doch sind die letzteren deutlicher. Ob die Bauden den Gesetzen von Deslanders gehorchen, konnte wegen ihrer zu geringen Anzahl und ihrer mangelnden Schärfe nicht mit Bestimmtheit entschieden werden. Doch scheint es, daß die Spektren der Uranylsalze kannelierte Spektren von der Art der Bandenspektra der Gase sind. — Im magnetischen Feld (20000—35000 Gauß) ließ sich kein merkbarer Einfluß auf

die feinen bei 140 (abs. Temp.) beobachteten Linien feststellen.

Gewisse Banden sind umkehrbar, d. h. je nach den Versuchsbedingungen können sie Emissions- oder Absorptionsbanden sein. Die Vff. gehen genauer auf diese Beziehungen zwischen Absorption und Emission ein. Ferner wird die *Phosphorescenz* der Uranylsalze besprochen. Möglicherweise bestehen Zusammenhänge zwischen der *Radioaktivität des Urans und seinen optischen Eigenschaften*. Die hierüber entwickelten Anschauungen entziehen sich auszugsweiser Wiedergabe. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 647—52. [14/3.*].)

Bugge.

Sir James Dewar, Bestimmung der Heliummenge, die sich nach längerer Zeit aus Radium gebildet hat. Der Vf. hat früher (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 81. 280; C. 1909. I. 136) gefunden, daß 1 g Ra pro Tag 0,37 cbmm Helium erzeugt. Dieser Wert muß infolge einer unrichtigen Volumenangabe korrigiert werden; der wahre Wert ist 0,499 cbmm. Nachdem die 70 mg RaCl, des erwähnten Vers. im zugeschmolzenen Glasrohr 9 Monate gestanden, wurde die entwickelte He-Menge von neuem gemessen. Zu diesem Zweck wurde eine luftdicht schließende Verb. zwischen dem ausgezogenen Ende des das Ra enthaltenden Rohrs und einem Mc Leodschen Manometer hergestellt, derart, daß nach Evakuierung des gesamten App. das dünne Glasrohr abgebrochen und das He in den Meßapp. übergeführt werden konnte. Das Volumen des entwickelten Heliums berechnet sich pro Tag und 1 g Ra zu 0,463 cbmm. Dieser Wert ist vielleicht, infolge von Okklusion von He durch das Glas u. das Ra-Salz, etwas zu niedrig, während der oben gegebene Wert 0,499 möglicherweise zu hoch ist, da sich aus Spuren von W. oder organischen Substanzen etwas Wasserstoff gleichzeitig gebildet haben kann. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 83. 404-8. 22/3. [27/1.*].) BUGGE.

R. Rossi, Der Einfluß des Druckes auf Bogenspektra. — Titan. (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. 82. 518; C. 1909. II. 1523.) Der App. besteht aus einem Zylinder für Hochdruck, in dem der Bogen zwischen Kohleelektroden (deren eine Titancarbid enthält), brennt, u. einem Konkavgitterspektrographen. Der Bogen unter Druck brennt besser zwischen Kohleelektroden als zwischen Metallelektroden; er ist, trotzdem er beständiger ist, immerhin noch intermittierend. Die Erhöhung des Druckes (besonders auf 50 und 100 Atmosphären) bewirkt Hellerwerden des Bogens. Während der Titanbogen bei Atmosphärendruck weißliche Farbe zeigt, wird er bei hohem Druck blau.

Alle untersuchten Linien des Bogenspektrums verbreitern sich unter Druck.

Die Verbreiterung nimmt mit zunehmendem Druck zu; doch ist der Betrag u. die Art des Breiterwerdens für verschiedene Linien verschieden. Im allgemeinen wächst die Breite der Linien, die nur wenig breiter werden, symmetrisch, während die stärker sich verbreiternden Linien unsymmetrisch zunehmen (nach Rot zu mehr). Eine Anzahl von Linien zeigt mehr oder weniger starke Tendenz zur Umkehrung. Bei welchen Drucken die Umkehrung stattfindet, konnte nicht genau festgestellt werden. Die Verschiebungen der nicht umkehrbaren Linien sind für verschiedene Linien sehr verschieden. Bei den umkehrbaren Linien (mit Ausnahme der Linie 4501,43) lassen sich 2 Gruppen unterscheiden, deren mittlere Verschiebungen im Verhältnis 3:5 stehen. Als mittlere Verschiebung aller untersuchten Titanlinien ergibt sich pro Atmosphäre der Wert 0,00365 A.-E. Zwischen der Verschiebung der Linien durch Druck u. dem Zeemanneffekt derselben Linien konnten Beziehungen nicht entdeckt werden. Einige Linien behalten bei verschiedenen Drucken die für 1 Atmosphäre charakteristische relative Intensität bei; die meisten aber werden entweder verstärkt oder geschwächt. - Einzelheiten müssen den im Original beigefügten Tabellen entnommen werden. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 83. 414—20. 22/3. [10/2.*] Manchester. Univ. Phys. Lab.)

Organische Chemie.

Fréd. Swarts, Über einige Fluorderivate des Methans. Erhitzt man Bromoform mit 1/3 Mol. SbF3 und etwas Br 24 Stdn. lang am Rückflußkühler auf 110 bis 120°, so resultiert Dibromfluormethan, CHBr2F, farblose Fl., Kp.757 64,9°, D.18.5 2,4256. Löst man sie in 70°/0 ig. A. und reduziert mit Zinkstaub, so entstehen Methylfluorid und Bromfluormethan. — Bei 72-stünd. Einw. von 2/3 Mol. SbF3 auf 1 Mol. Bromoform bei 110° entsteht Bromdifluormethan, CHBrF2, Kp. —14,5°, D.15,7 4,55, l. in W., Il. in A. Durch Natronkalk wird diese Verb. in Ameisensäure und CO verwandelt. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1910. 113—23. 15/4. [5/2.*] Gent. Univ.-Lab. f. allgem. Chem.)

Cecil Reginald Crymble, Alfred Walter Stewart und Robert Wright, Studien über Absorptionsspektren. I. Gesättigte Jodverbindungen. Da in einfachen Jodderivaten keine Möglichkeit tautomerer Veränderung im Molekül vorhanden ist, muß man die selektive Absorption, welche diese Substanzen zeigen, auf die Elektronenschwingungen zurückzuführen, die in den Jodatomen stattfinden. Diese Schwingungen werden beeinflußt durch die Elektronen in den anderen Atomen desselben Moleküls. In vorliegender Arbeit untersuchen Vff. diese Verhältnisse bei den Kohlenstoffverbb.; die Schwingungskurven sind im Original abgebildet. — Aus den Spektren von Methyljodid, Äthyljodid, Isobutyljodid und Isoamyljodid ersieht man, daß allen diesen Körpern das gleiche, charakteristische Band eigen ist, welches sein Maximum bei der Schwingungszahl 3900 hat. Jenes Band dürfte daher dem System R·CH₂·J zukommen und für Verbb. mit einem Jodatom charakteristisch sein.

Von Dijodverbb. wurden Äthylenjodid u. Methylenjodid untersucht. Äthylenjodid zeigt ein Band mit dem Maximum bei 3900, genau wie die Monojodverb.; nur muß bei Äthyljodid eine konzentriertere Lsg. angewendet werden, damit das Band im Spektrum erscheint. Der in beiden Molekülen stattfindende Vorgang ist demnach derselbe, aber er ist weit intensiver in der Äthylenverb., da ja hier die banderzeugende Gruppe R·CH₂·J zweimal im selben Molekül auftritt. — Ein ganz anderes Bild bietet sich beim Methylenjodid; hier erscheint ein neues Band, dessen Maximum bei ungefähr 3300 liegt. In diesem Falle liegen also die Jodelektronen-

systeme wohl so dicht beieinander, daß sie sich gegenseitig beeinflussen, während sie im Äthylenjodid unabhängig voneinander schwingen. Ähnliche Verhältnisse fanden Stewart, Baly bereits früher (Journ. Chem. Soc. London 89. 497; C. 1906. I. 1778) in der Ketonreihe. — Um die Frage zu entscheiden, ob das beobachtete Band auf 2 benachbarte Jodatome zurückzuführen ist, untersuchte man in gleicher Weise Jod, Jodoform u. Kaliumtrijodid, welche Stoffe sicher eine derartige Atomgruppe enthalten. In der Tat zeigt sich hier das beim Methylenjodid beobachtete Band, welches demnach 2 benachbarten Jodatomen seine Entstehung verdankt. — Jodoform und Kaliumtrijodid liefern ein Band mit dem Maximum bei 2800, das man der Wechselwirkung dreier Jodatome zuschreiben kann. — Jod selbst hat in seinem Spektrum ein Band, dessen Maximum bei 2100 liegt. — Zum Schluß berichten Vff. über die Reindarst. der untersuchten Präparate. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1183—87. 23/4. [8/4.] Belfast. Sir Donald Currie-Lab. d. Univ.)

Cecil Reginald Crymble, Alfred Walter Stewart und Robert Wright, Studien über Absorptionsspektren. II. Die Farbe des Azobenzols. Baly u. Tuck (Journ. Chem. Soc. London 89. 982; C. 1906. II. 495) scheinen die Oszillation der Affinitäten (Isorrhopesis) als Ursache für das Auftreten des Absorptionsbandes im sichtbaren Spektrum des Azobenzols anzusehen. Nun besteht zwischen Stilben CaH5. CH: CH·C₆H₅, und Azobenzol, C₆H₅·N: N·C₆H₅, eine nahe strukturelle Analogie; die für Azobenzol geforderten Bedingungen sind auch beim Stilben vorhanden. Letztere Verb. besitzt jedoch, weil farblos, im sichtbaren Spektrum kein Band, das mit dem des Azobenzols zu vergleichen wäre. Aus den im Original abgebildeten Schwingungskurven ist ersichtlich, daß das Stilbenspektrum auch im ultravioletten Gebiet kein Band aufweist, welches dem farbigen des Azobenzols entspräche. Nur das breite Band im ultravioletten Spektrum des Azobenzols hat im Stilbenspektrum ein Analoges. Der Hauptunterschied liegt also im sichtbaren Spektrum. Band nur in einem Falle auftritt, so kann seine Entstehung nicht auf die Bedingungen des ungesättigten Zustandes zurückgeführt werden. Die BALY-TUCKsche Hypothese reicht nicht aus, um die Farbe des Azobenzols zu erklären. Dagegen spricht auch, daß die an einem C hängende Gruppe - N : N - zur Hervorbringung der Farbe genügt. Bei Diazomethan, CH₂<^N, z. B. ist keine Isorrhopesis möglich,

da die Phenylgruppen fehlen. — In bezug auf dynamische Verhältnisse besteht zwischen Azobenzol und Stilben entschieden Ähnlichkeit, in chemischer Beziehung sind beide Körper indessen sehr verschieden. Der wahre Grund für das farbige Band im Azobenzolspektrum dürfte im chemischen Charakter der Azogruppe zu suchen sein. — Bezüglich der Spektren von Dibenzyl und Stilben ist zu bemerken, daß das Band des letzteren bei größerer Verdünnung auftritt und größere Persistenz hat. Auch bei Zimtsäure und Hydrozimtsäure hat die ungesättigte Substanz die größere absorbierende Kraft. Die Doppelbindung in der Seitenkette scheint die Schwingungen des Benzolkerns zu beeinflussen, denn bei Hydrozimtsäure und Dibenzyl erkennt man noch die Benzolbänder, in den Spektren von Zimtsäure und Stilben dagegen ist nur ein einziges breites Absorptionsband vorhanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1188—91. 23/4. [8/4.] Belfast. Sir Donald Currie-Lab. Queens Univ.)

Cecil Reginald Crymble, Alfred Walter Stewart und Robert Wright, Studien über Absorptionsspektren. III. Die Spektren von Motoisomeren. (Vorläufige Mitteilung.) In der Absicht, einen eventuellen Unterschied in den Spektren zweier Motoisomeren festzustellen, haben Vff. Unterss. mit Nitrobenzol angestellt.

Die Reinigung geschah durch wiederholtes fraktioniertes Destillieren u. Ausfrieren. Zu verschiedenen Zeiten wurden alkoh. Lsg. und reine Substanz photographiert. Drei Proben ergaben dasselbe Resultat. Die im Original dargestellte Kurve weicht etwas von derjenigen von BALY, COLLIE (Journ. Chem. Soc. London 87. 1332) ab, indem die Kurve der Vff. ein Band erkennen läßt. Aus dem Befund scheint hervorzugehen, daß beim Nitrobenzol eine Absorptionsänderung beim Aufbewahren nicht stattfindet. Mit Knövenagels Theorie der Motoisomerie stehen diese Resultate nicht in Widerspruch, da sehr geringe Unterschiede möglicherweise keinen bemerkbaren Einfluß auf die Absorption des Lichtes ausüben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1191—93. 23/4. [8/4.] Belfast. Sir Donald Currie-Lab. Queens Univ.) Jost.

Ad. Grün und E. Boedecker, Über Komplexverbindungen von Glykolen. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3465; C. 1908. II. 1716.) Wie Äthylenglykol haben auch dessen Methylsubstitutionsprodd. die Tendenz, sich mit Metallsalzen zu Komplexverbb. zu vereinigen, die den Hydraten analog konstituiert sind, und deren höchster Typus durch I. ausgedrückt wird. Die Isolierung u. Reinigung der Salze ist häufig, besonders wegen der großen Hygroskopizität, mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. - Alle untersuchten Salze von Co, Ni u. Chromchlorid addieren ausnahmslos je 3 Mol. eines jeden Glykols. Diese Komplexsalze sind viel weniger beständig als die entsprechenden Metallammoniake; die wasserfreien Lsgg. sind bei neutraler oder saurer Rk. stabil und geben doppelte Umsetzungen, bei denen das Triglykolmetallkation erhalten bleibt. Formulierung I. läßt sich deshalb auch auf diese Verbb. übertragen. - Chlorhydrin und Propylenglykol liefern Derivate, die nicht fest erhalten und umkrystallisiert werden konnten; doch liegen konstante Verbb. vor, da man die Glykole durch Lösungsmittel nicht entfernen kann. - Bei den krystallisierten Äthylenglykol- u. Pinakonverbb. steigen die FF. in der Reihenfolge: Nitrate, Chloride, Bromide (Sulfate). - Von den drei eingelagerten Äthylenglykolmolekülen wird eins besonders leicht abgespalten; seine Haftfestigkeit ist abhängig von Metall und Säureradikal. Zur Aufklärung der Konstitution der entstehenden Diglykolmetallsalze sind noch weitere Verss. erforderlich. — Merkwürdige Farbenunterschiede bei Salzen der Triglykolkobaltreihe bedürfen gleichfalls noch der theoretischen Erklärung. Z. B. sind Nitrat und Bromid rot (wie die analogen Hydrate!), das Chlorid dagegen blau. Da eine konstitutionelle Verschiedenheit der komplexen Kationen kaum auzunehmen ist, so ist die Ursache vielleicht in der Bindung der Anionen zu suchen. Auf verschieden feste Bindung der Halogene in Chlorid und Bromid weist die Tatsache hin, daß das blaue Chlorid leicht W. addiert und dabei rosarot wird. Genau die gleiche Farbe zeigt das wasserfreie Bromid; daher wird der Sättigungszustand der ionogenen Komponenten in beiden Verbb. derselbe sein.

$$\begin{bmatrix} I. & III. & III. \\ Me & \begin{pmatrix} HO-CH_9 \\ HO-CH_9 \end{pmatrix}_s \end{bmatrix} X_n & \begin{bmatrix} Co \begin{pmatrix} CH_2 \cdot OH \\ CH_2 \cdot OH \end{pmatrix}_3 \end{bmatrix} Br_2 & \begin{bmatrix} Co 3 \begin{pmatrix} CH_3 \end{pmatrix}_2 C \cdot OH \\ (CH_3)_2 C \cdot OH \end{bmatrix} (NO_3)_2 + 2H_2O \\ IV. & \begin{bmatrix} Co 3 \begin{pmatrix} (CH_3)_2 C \cdot OH \\ (CH_3)_2 C \cdot OH \end{bmatrix} Br_2 + 2H_2O \\ \end{bmatrix} V. & \begin{bmatrix} Co 3 \begin{pmatrix} (CH_3)_2 C \cdot OH \\ (CH_3)_2 C \cdot OH \end{bmatrix} CoCl_4 \end{bmatrix}$$

Triglykolkobaltobromid (II.), durch Erwärmen von Kobaltobromidhexahydrat in Äthylenglykol; kleine, rosa Kryställchen aus A.; F. 79°; der Schmelzfluß ist tiefblau, wird beim Erstarren wieder rosa (thermische Dissoziation?); l. in absoluten Alkoholen (blau); in W. unter Zers. ll. (rot). Die alkoh. Lsg. gibt mit den betreffenden Ag-Salzen das Chlorid, bezw. Nitrat; beim Verreiben mit festem KJ entsteht das Jodid, blauviolette Drusen, die sich schnell unter Zers. bräunen. Gegen Alkali

ist das Bromid auch in A. unbeständig; Ag_2O scheidet Kobaltoxydul u. AgBr ab; die freie Komplexbase ließ sich nicht einmal in Lsg. nachweisen. — Über H_2SO_4 spaltet die Verb. allmählich 1 Mol. Glykol ab unter B. von Diglykolkobaltobromid, $CoBr_2 + 2C_2H_4(OH)_2$; lila, undeutliche Kryställchen; F. 74° ; Löslichkeit wie bei der Triglykolverb. — Chlorid, $[Co3C_2H_4(OH)_2]Cl_2$, durch Umsetzung des Bromids mit AgCl oder durch Erwärmen von Hexanitritokobaltnatrium, $[Co(NO_2)_6]Na_3$ und Glykol in A. mit alkoh. HCl; Drusen von capriblauen, pyramidenförmigen Krystallen; F. 68° ; löst sich in wasserfreien Medien blau, sonst rot; stark hygroskopisch; nimmt bereits über $CaCl_2$ ein Mol. H_2O auf (rot), an der Luft noch ein zweites. Dieses Hydrat bildet sich auch aus krystallisiertem Kobaltchlorür und Glykol über H_9SO_4 . — Monohydrat, $CoC_0H_{18}O_6Cl_2 + H_2O$, kleine, undeutliche, rosa Krystalle; F. 63° ; Löslichkeit wie bei der wasserfreien Form, Hygroskopizität geringer, verliert das W. über P_2O_5 oder beim Waschen mit trocknem Chlf.

Im Vakuum über P_2O_6 spaltet sich allmählich 1 Mol. Glykol ab, u. es entsteht Diglykolkobaltochlorid, $CoCl_2 + 2C_2H_4(OH)_2$; bildet sich aus der Triglykolverb auch beim Erwärmen über den F.; stark hygroskopische, dunkellila Kryställchen; wird an der Luft in wenigen Sekunden blau, nach einigen Minuten rot. Löst sich in wasserfreien Solvenzien (Alkoholen, Aceton) blau, in anderen rot; F. 68°. — Triglykolkobaltonitrat, $[Co 3C_2H_4(OH)_2](NO_3)_2$; tiefrote Krystalldrusen, sehr hygroskopisch; zerfließt an der Luft; F. 52°; Löslichkeit wie bei den anderen Salzen. — Triglykolnickelonitrat, $[Ni 3C_2H_4(OH)_2](NO_3)_2$, aus $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O$ und Glykol; grasgrüne Krystalle; F. 78°; l. wie die analoge Co-Verb. — Sulfat, $[Ni 3C_2H_4(OH)_2]SO_4 + H_2O_5$, hellgrün, kleinkrystallinisch; sehr hygroskopisch; nur in W. u. A. leichter, in Methylalkohol wl. Beim Erhitzen auf 100° zeigten Prüparate verschiedener Darst. abweichendes Verhalten; es entsteht $[NiSO_4 + 2C_2H_4(OH)_2 + H_2O]$ oder $[NiSO_4 + C_2H_4(OH)_2]$. Beide Salze sind apfelgrüne Krystallmehle, stark hygroskopisch; swl. in Alkoholen; sonst unl.; zers. sich bei stärkerem Erhitzen.

 $Tri-\alpha$ -chlorhydrinnickelochlorid, [Ni 3 CH₂Cl·C₂H₃(OH)₂]Cl₂, zähflüssig, klare, grüne Gelatine (erstarrte nach einjährigem Lagern im zugeschmolzenen Glase zum Krystallbrei); ll. in Alkoholen, in Aceton unter Zers. — $Tri-\alpha$ -chlorhydrinchrom-chlorid, [Cr 3 CH₂Cl·C₂H₃(OH)₂]Cl₃ + 3 H₂O, aus den beiden Chromchloridhexahydraten; sirupöse Fl.; im auffallenden Lichte fast schwarz, im durchscheinenden moosgrün; das W. wird im Vakuum über P₂O₅ nicht abgespalten. — Auch 1,2-Propylenglykol liefert keine krystallisierten Salze. — Tripropylenglykolkobaltochlorid, [Co 3 CH₃·C₂H₃(OH)₂]Cl₂, glänzend tiefblau; wird an der Luft rot; aus Aceton mit Ä. fällbar. Alkoh. NH₃ fällt sofort [Co NH₃)₆]Cl₂. — Nitrat, [Co 3 CH₃·C₂H₃(OH)₂] (NO₃)₂, rubinrote Flocken; aus Aceton oder Holzgeist durch Ä. quantitativ fällbar. Auch das Sulfat krystallisiert nicht. — Tripropylenglykolnickclosulfat, [Ni 3 CH₃·C₂H₃(OH)₂]SO₄, grasgrün, glasig. Löslichkeit wie bei den anderen Verbb.

Trimethyläthylenglykol, C₅H₁₂O₂, durch Oxydation von Trimethyläthylen mit KMnO₄; dickflüssiges Öl; Kp₋₇₂₉ 174°; liefert krystallisierte Additionsverbb. — Tripinakonkobaltnitrat (III.), rotviolette, monokline Krystalle mit 2H₂O aus absol. A., F. 130°; ll. in W., AA.; wl. in Chlf.; verliert über H₂SO₄ 1 Mol. H₂O. — Monohydrat, rosa. — Tripinakonkobaltobromid (IV.), himbeerrote Krystallplatten mit 2H₂O aus A. (Lsg. blau); F. 136°; verwittert, im Gegensatz zum Nitrat, nicht an der Luft; verliert kein W. im Vakuum über P₂O₆. Über 100—125° wird W. u. Pinakon (Kp. 172°) abgespalten; wasserfreies, grünes Kobaltobromid bleibt zurück (Darst.). — Tripinakonkobaltotetrachlorokobaltoat (V.), aus Pinakonhydrat in Methylalkohol und kryst. Kobaltchlorid in konz. Lsg.; tiefblaue Krystalle aus absol. A.; wird an der Luft oder im Vakuum über H₂SO₄ fast himmelblau; ll. in W. und Mineralsäuren (rot), in Alkoholen, Chlf. blau; sehr beständig gegen wasserfreie SS. — Analoge Komplexsalze ließen sich mit noch anderen aliphatischen 1,2-Glykolen,

desgleichen mit Weinsäuren darstellen, nicht dagegen mit Brenzeatechin. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1051—62. 23/4. [30/3.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) Jost.

Ph. Barbier, Über den Ursprung der Einführung des Magnesiums in die organische Synthese. (Vgl. E. BÖDTKER, S. 905.) Vf. weist darauf hin, daß er es gewesen sei, welcher das Mg in die organische Synthese (C. r. d. l'Acad. des sciences 128. 110; C. 99. I. 418) eingeführt habe, und daß man seinen und GRIGNARDS Arbeiten am besten dadurch gerecht werden könne, wenn beider Namen mit dieser Rk. verknüpft würden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 206—8. 20/3.)

E. E. Blaise und A. Koehler, Synthese mit Hilfe der gemischten Organozinkverbindungen. (II.) Darstellung der acyclischen Ketosäuren. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1909. I. 1154.) Nachzutragen ist folgendes. Die Darst. der sauren Ester erfolgt am besten durch teilweise Esterifizierung der freien SS.; man erhitzt 1 Mol. S. mit 3 Mol. A. u. einem 2 Mol. W. entsprechenden Gewicht konz. H₂SO₄ 6 Stdn. auf dem Wasserbade und verarbeitet das Reaktionsprod. in üblicher Weise. Ausbeute 50%. Bei der teilweisen Verseifung des neutralen Esters durch Na-Athylat u. die berechnete Menge W. muß man stets den neutralen Ester dem Athylat in Ggw. von A. zusetzen (nicht umgekehrt) und das Gemisch stets homogen erhalten. Ein Überschuß an neutralem Ester begünstigt die partielle Verseifung. Man löst 4,6 g Na in 100 g absol. A. (beim Korksäureester in 500 g), setzt ein Gemisch aus 50 g absol. A. und 45 g Adipinsäureester oder 47 g Pimelinsäureester oder 50 g Korksäureester hinzu, erhitzt zum Sieden, läßt innerhalb 15 Minuten unter kräftigem Schütteln ein Gemisch von 3,6 ccm W. u. 10 ccm absol. A. zutropfen, kocht 1 Stde. und verarbeitet das Prod. in üblicher Weise. Ausbeute 50%.

Saurer Adipinsäureester, $C_8H_{14}O_4 = COOH \cdot (CH_2)_4 \cdot COOC_2H_5$, farblose, hygroskopische Krystalle aus Ä. + PAe., F. 29°, Kp.₇ 160°, Kp.₁₀ 180°. - Saurer Pimelinsäureester, $C_0H_{16}O_4$, farblose Krystallwarzen aus Ä., F. 10°, Kp.₁₈ 182°. Neutraler Pimelinsäureester, Kp.₁₆ 144°. - Saurer Korksäureester, $C_{10}H_{18}O_4$, farblose Krystalle, die leicht die Form von Sphärokrystallen annehmen, F. 25°, Kp.₁₇ 192°. - Adipinsäureesterchlorid, $C_8H_{18}O_3Cl = COCl \cdot (CH_2)_4 \cdot COOC_2H_5$, Kp.₁₇ 128°, Kp.₉ 117—118°. Anilid, $C_{14}H_{19}O_3N$, Nadeln aus Ä., F. 45°, ll. in Bzl., sll. in h. Ä., wl. in PAe. α -Naphthylamid, $C_{18}H_{21}O_3N$, Nadeln aus Bzl., F. 75°. - Pimelinsäureesterchlorid, $C_9H_{15}O_3Cl$, farblose Fl., Kp.₁₇ 139°. p-Toluid, $C_{10}H_{28}O_3N$, Krystalle aus verd. A., F. 92°, sll. in h. verd. A., wl. in Ä. - Korksäureesterchlorid, $C_{10}H_{17}O_9Cl$, farblose Fl., Kp.₁₆ 143°. p-Toluid, $C_{17}H_{25}O_3N$, Krystalle aus Ä., F. 74°, ll. in Ä.

Heptanon-6-säure-1 (ω-Acetyl-n.-valeriansäure), C₇H₁₂O₃ = CH₃·CO·(CH₂)₄·COOH, aus Adipinsäureesterchlorid und CH₃ZnJ in Ggw. von Toluol u. Verseifen des entstehenden Esters, sehr hygroskopische Blättchen, F. 31—32°, sll. in W. und allen anderen Lösungsmitteln. Semicarbazon, C₈H₁₅O₃N₃, Krystalle aus A., F. 144°, ll. in h., wl. in k. A. Äthylester, C₉H₁₀O₃, Kp_{·11} 120,5°. Semicarbazon des Äthylesters, Krystalle aus A., F. 107°. — Octanon-6-säure-1 (ω-Propionyl-n.-valeriansäure), C₈H₁₄O₃, aus Adipinsäureesterchlorid und C₂H₅ZnJ, Krystalle aus W. oder Bzl. + PAe., F. 52°, Kp_{·9} 160—161°. Cu-Salz, aus dem K-Salz u. CuSO₄, grünes Pulver, unl. in allen Lösungsmitteln, wird durch sd. A. reduziert. C₁₆H₂₀O₆Ca·H₂O, prächtige, etwas hygroskopische Nadeln. Semicarbazon, C₉H₁₇O₃N₃, Krystalle aus absol. A., F. 190° (MAQUENNEscher Block), wl. in absol. A. Methylester, C₉H₁₆O₃, farb- u. geruchlose Fl., Kp_{·14} 122—123°. Äthylester, C₁₀H₁₈O₃, farb- und geruchlose Fl., Kp_{·19} 125°. Semicarbazon des Äthylesters, C₁₁H₂₁O₃N₃, Krystalle aus verd. A., F. 88,5°, ll. in h. verd. A. — Nonanon-7-säure-1 (ω-Propionyl-n.-capronsäure), C₉H₁₈O₃, aus Pimelinsäureesterchlorid und C₂H₅ZnJ, Blättchen aus Ä. + PAe.,

F. 42°, sll. in A., PAc., Eg. und W. C₁₈H₃₀O₆Cu, grünes Pulver, unl. in allen Lösungsmitteln, wird durch sd. A. reduziert. CpH15O3K-8H2O, Krystalle aus W., ll. in h. W., zwl. in k. W. Semicarbazon, C10H10O3N3, Krystalle aus A., F. 1690, wl. in h., swl. in k. A. Methylester, C₁₀H₁₈O₃, farblose Fl., Kp.₂₁ 143°. Athylester, C₁₁H₂₀O₃, farblose Fl., Kp.₂₁ 153°. Semicarbazon des Äthylesters, C₁₂H₂₃O₃N₃, Krystalle aus Ä., F. 85°, ll. in A., zl. in Bzl. und h. Ä., wl. in k. Ä. — Decanon-8säure-1 (ω -Propionyl-n.-heptylsäure), $C_{10}H_{18}O_{3}$, aus Korksäureesterchlorid u. $C_{2}H_{5}ZnJ$, Blättchen, F. 64°, sll. in Ä., wl. in W. Das Ni-Salz ist l. in W., das K-Salz ll. in der Hitze, wl. in der Kälte, das Hg-Salz ist unl. und wird in der Hitze unter Abscheidung von Hg₂Cl₂ reduziert. C₂₀H₃₄O₆Pb, Nadeln aus sd. W., etwas l. in sd. W. Semicarbazon, C11H21O3N3, Krystalle aus Eg., F. 184°, ll. in h., wl. in k. Eg. Athylester, C₁₂H₂₂O₃, farblose Fl., Kp.₁₅ 157°. — Octanon-4-säure-1 (β-n.-Valerylpropion $s\ddot{a}ure$, $C_8H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, aus Bernsteinsäureesterchlorid und n.-Butylzinkjodid, Krystalle aus Ä. + PAe., F. 53°, ll. in Ä. und Eg., wl. in W. (C₈H₁₃O₃)₂Cu, grünes Pulver, unl. in allen Lösungsmitteln. (C₈H₁₃O₃)₂Ca·H₂O, hygroskopische Blättchen. (C₈H₁₃O₃)₂Zn·H₂O, Blättchen, ll. in h., wl. in k. W. Semicarbazon, CoH17O3N3, Krystalle aus A., F. 153°. p-Nitrophenylhydrazon, C₁₄H₁₉O₄N₃, hellgelbes Krystallpulver aus Eg., F. 152°. Methylester, CoH16O3, farblose Fl., Kp.15 111°. Äthylester, C10H18O3, farblose Fl., Kp.15 125°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 215-27. 20/3. Nancy. Chem. Inst.) Düsterb.

Arthur Rosenheim, Die Cyanide des Molybdäns. (Zu S. 1120.) Die Fünfwertigkeit des Mo in der Verb. $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$ läßt sich mit der stöchiometrischen Zus. auch durch Verdopplung der Formel unter Annahme einer Bindung der beiden Molybdänatome untereinander nicht in Einklang bringen, da der in der verdoppelten Formel enthaltene Neutralteil Mo₂ (CN)₈ zum Übergang in Molybdänsäure, wie er bei der Titration mit KMnO₄ eintritt, ebensoviel O brauchen würde wie 2 Mol (CN)₄; jedes Atom Mo würde ein Atom O verbrauchen, während nach den Verss. stets nur 1 Äquivalent O reduziert wird. — Die Formel R₄Mo (OH)(CN)₈ · aq. ist zu verwerfen, da das Salz K₄Mo(CN)₈ · 2H₂O bei 110° alles W. ohne Zers. und Veränderung abgibt. Ferner existiert ein schön krystallisierendes wasserfreies Thalliumsalz Te₄Mo(CN)₈. — Die Frage nach einer brauchbaren Formulierung der gelben Molybdäncyanide ist also noch ungelöst. (Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 95—96. 3/3. [20/1.] Berlin. Wissensch. Chem. Lab.)

N. Pappadà, Über die Koagulation des Berlinerblaus. Es wurden Verss. über den Einfluß ein-, zwei- und dreiwertiger Kationen und verschiedener Anionen auf die Koagulation des Berlinerblaus angestellt; die kolloide Lsg. wurde bereitet durch Ausfällen von FeCl₃ mit Fe(CN)₆K₄ und Lösen des Nd. in Oxalsäure. Während organische, nicht dissoziierte Stoffe keine Ausflockung hervorriefen, bewirkten Elektrolyte sofortige Koagulation; die Koagulationswrkg. der Salze der ein-, zwei- und dreiwertigen Kationen wuchs mit der Stärke der elektrischen Ladung derselben. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 83—86. 5/2. Cremona. Techn. Inst.)

Giovanni Pellini, Über die Natur der sogenannten Doppelsalze von Kaffein und Alkalisalzen. Im Handel finden sich für therapeutische Zwecke Prodd., die durch Lösen von Kaffein in konz. wss. Alkalisalzlsgg. und vorsichtiges Verdampfen dieser Lsgg. erhalten und in der Literatur als Doppelsalze angesehen werden. Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, hat Vf. die Löslichkeit eines der Bestandteile, z. B. des Kaffeins, durch allmählichen Zusatz des anderen Bestandteiles, des Natriumbenzoats, bei konstanter Temp. untersucht, d. h. ihre Löslichkeitsisothermen

studiert. Die Löslichkeit des Kaffeins nahm bei Zusatz von Benzoat beträchtlich zu, ebenso, allerdings in geringerem Grade, die Löslichkeit des Benzoats durch Zusatz von Kaffein. Nach diesen Verss. bilden Kaffein und Natriumbenzoat keine Doppelverb., die sich im festen Zustande abscheiden könnte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 329-33. 20/3. Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Giovanni Pellini und Mario Amadori, Über die Existens von Komplexen zwischen Kaffein und Natriumbenzoat in Lösung. Nach den Löslichkeitsverss. bei 25 und 40° (vgl. vorst. Ref.) erhöhen Kaffein wie Natriumbenzoat gegenseitig ihre Löslichkeit, was der B. komplexer Verbb. in Lsg. zuzuschreiben ist. Um die B. solcher Komplexe nachzuweisen, bestimmte Vf. die Schwankungen des E. von Lsgg. bestimmter Konzentration von Natriumbenzoat bei Zusatz steigender Mengen Kaffein bis zur Löslichkeitsgrenze dieser Substanz. Reines Kaffein zeigt in W. einfaches Mol.-Gew., Natriumbenzoat ist in wss. Lsg. völlig dissoziiert, auch etwas hydrolysiert. In allen Konzentrationen von Natriumbenzoat gab der Zusatz von Kaffein anormale Erniedrigungen; besonders in den verdünnteren Lsgg. erniedrigt das Kaffein den E. des Benzoats. Aus ihren Verss. folgern Vff. die B. einer komplexen Verb. in Lsg. zwischen Kaffein und Benzoat, die in sehr verd. Lsgg. zu dissoziieren scheint. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei um eine Vereinigung von Kaffein und Benzoesäure unter B. eines komplexen Kaffeinbenzoesäureions, dessen Natur noch zu erforschen wäre. Einen weiteren Beweis für ihre Auffassung erbrachten Vff. durch Lösen von Substanzen, wie Mannit, Anilin und Glucose, die sich in W. ganz normal verhalten, in wss. Lsgg. von Benzoat. Keine dieser Verbb. zeigte bei einer Konzentration, bei der das Kaffein ein anormales Verhalten hatte, die Neigung zur B. eines Komplexes. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 333-38. 20/3. Padua. Allgem. chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Richard Willstätter und Ernst Waser, Zur Kenntnis der Cyclooctanreihe. (Vierte Mitteilung; III. vgl. WILLSTÄTTER, KAMETAKA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1480; C. 1908. I. 2087.) Den Vff. ist es gelungen, bei Anwendung der Methode der Hydrierung mittels Pt und Wasserstoff in der Kälte das noch unbekannte Cycloocten darzustellen. Aus des-Dimethylgranatanin (I.) entsteht bei erschöpfender Methylierung α-Cyclooctadien (II.). Mit Platinmohr und Wasserstoff (über diese Methode der Reduktion von FOKIN, PAAL und WILLSTÄTTER und MAYER, vgl. letztere, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2199; C. 1908. II. 390) wird Dimethylgranatanin, am besten unverd., zu Dimethylaminocyclooctan reduziert. (Auch andere ungesättigte Basen, die nach den gewohnten Methoden nicht hydrierbar sind, Tropidin und "Dimethylpiperidin", lassen sich auf die gleiche Weise glatt reduzieren.) Dimethylaminocyclooctan liefert durch Dest. seines quaternären Ammoniumhydroxyds Cycloocten, das im Gegensatz zum beständigen β -Cyclooctadien eine merkwürdige Neigung zur Polymerisation zeigt. Aus Cycloocten läßt sich mit Platinmohr und Wasserstoff in der Kälte Cyclooctan, das von WILLSTÄTTER u. VERAGUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 957; C. 1907. I. 1186) nicht ganz homogen erhalten worden ist, in völlig reinem Zustande gewinnen.

N(CH3), CH. CH. CH. CH : CH · CH. CH, I. CH, CH, II. CH, CH. CH: CH CH. CH: CH

A'-des-Dimethylgranatanin, C10H10N (I.); zur Trennung von dem bei der Dest. des Methylgranataninmethylammoniumhydroxyds mitgebildeten Methylgranatanin kann man die verschiedene Löslichkeit der Jodhydrate u. Pikrate benutzen; in 100 Tln. W. lösen sich bei 15° 13,9 Tle. HJ-Salz der Methyl- und 32,3 Tle. HJ-

Salz der Dimethylverb. Das Pikrat der Methylverb. zers. sich bei etwa 290°, ist

BLOCH.

wl. in W., zwl. in A., zwl. in w. Aceton und in Chlf.; das Pikrat der Dimethylverb. schm. bei 165,5-166°, ist wl. in W. und A., sll. in h. Aceton, spielend l. in warmem Chlf. Besser trennt man sie jedoch mittels ihrer Jodmethylate; das bicyclische ist unl. in Chlf.; das mit Chlf. extrahierbare Jodmethylat wandelt man mittels AgCl in das Chlorid um u. spaltet dieses durch Dest. unter vermindertem Druck nach scharfem Trocknen in des-Dimethylgranatanin und Methylchlorid; des-Dimethylgranatanin hat Kp. 210-210,5°, Kp., 80°, Kp., 95°; D., 0,910. -Dimethylaminocyclooctan, C10H21N; leicht bewegliches, mild narkotisch riechendes Öl; Kp.760 216—217°, Kp.11 86—86,5°; wl. in k., swl. in h. W.; D. 0,900, D. 204. 0.883; $n_0^{20} = 1.4790$; Mol.-Refr. 49.78. $- C_{20}H_{44}N_2Cl_6Pt$; orangegelbe, vierseitige Prismen und Nadeln, die allmählich zerfallen und sich in Aggregate von derberen, tiefer gefürbten Prismen verwandeln; F. 183-184°. - Jodnethylat, C₁₁H₂₄NJ; Nadeln; F. 270-271° unter Zers.; l. in ²/₃ Tln. k. W., sll. in h. A. und in Chlf. - Cycloocten, C₈H₁₄; stark petersilieähnlich riechende Fl.; Kp.₇₃₀ 143,5° (korr. 145°); D_4^0 , 0,871, D_4^{20} , 0,855; $n_{D_4^{20}} = 1,4739$; Mol.-Refr. 36,15; entfürbt KMnO₄-Lsg. sofort; gibt in alkoh. Lsg. mit H2SO4 keine Färbung; addiert 1 Mol. Brom; polymerisiert sich leicht zu einer in Xylol sll., in Ä. unl. amorphen Masse; gibt mit HBr in Eisessiglsg. Bromcyclooctan, C₈H₁₅Br; süßlich, pfefferminzartig riechendes Öl; $Kp_{.10}$ 90,5—91,5°; D^{0}_{4} . 1,309, D^{20}_{4} . 1,290; $n_{p}^{20} = 1,5112$; Mol.-Refr. 44,37; liefert mit Mg u. CO₂ Cyclooctancarbonsäure. — Cyclooctan, C₈H₁₆; F. 14,2-14,4°; Kp_{-700} 147,3—148,3° (korr. 149,6—150,6°); D^{20}_{4} . 0,839; $n_{D}^{20} = 1,4586$; Mol.-Refr. 36,47. Tropan, C7H10; Darst. aus in äth. Lsg. mit Pt und H reduziertem Tropidin; Kp. $163-165^{\circ}$ (korr.). — 1-Dimethylaminopentan, $C_7H_{17}N = C_5H_{11}N(CH_3)_2$; aus "Dimethylpiperidin", Platinmohr u. H; Kp. 122-1230 (korr.); riecht scharf, piperidinähnlich; wl. in k., swl. in h. W.; D_4^0 . 0,755; D_4^{20} . 0,743; $n_D^{20} = 1,4083$; Mol.-Refr. 38,21. — C₁₄H₃₆N₂Cl₆Pt; derbe, vierseitige Tafeln (aus h. Aceton); zugespitzte Prismen (aus W.); F. 127-128°. — Jodnethylat, C₈H₂₀NJ; Nadeln; F. 222-223°;

W. Strecker, Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf Bortrichlorid, Chlorschwefel, sowie auf das Chlorid und die Ester der schwefligen Säure. Wie bei den Borsäureestern nur ein Alkoholrest (KHOTINSKY, MELAMED, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3090; C. 1909. II. 1210), so wird beim Borchlorid nur ein Cl-Atom mittels Phenylmagnesiumbromid durch den Phenylrest ersetzt. Selbst wenn CoH5MgBr im Uberschuß angewendet wird, kann nach dem Zers. mit W. nur Phenylborsäure isoliert werden. Diese ist wesentlich stärker dissoziiert als die Borsäure selbst (molek. Leitvermögen bei 25° 0,133; Dissoziationskonstante K. 0,00037; Borsäure Dissoziationskonstante bei 18° 0,00012). — Schwefelchlorür, S₂Cl₂, gibt mit Phenylmagnesiumbromid als Endprod. Phenyldisulfid, C. H. S. S. S. C. H., als Nebenprodukt Diphenyl. Da im Phenyldisulfid die Phenylgruppen unzweifelhaft mit je einem S-Atom in Verb. stehen, so müssen auch im Schwefelchlorur die beiden Cl-Atome an je einem der beiden untereinander verbundenen S-Atome haften. - Bei Thionylchlorid scheint im Gegensatz zum Sulfurylchlorid (ODDO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 14. I. 169; C. 1905. I. 1145) nur ein Ersatz des Halogens durch das organische Radikal zu erfolgen; mit Phenyl-, bezw. Benzylmagnesiumbromid wurden die entsprechenden Sulfoxyde (Phenylsulfoxyd, (CaH5)2SO, Krystalle aus Lg.; Benzylsulfoxyd, C14H14OS; ist im Gegensatz zu früheren Angaben wl. in k. A. und A.) erhalten. Als Nebenprodd. entstehen Diphenyl und Benzylsulfid. — Symm. Athylsulfit, SO(OC₂H₅)₂, wirkt auf C₂H₅MgBr analog den Borsäureestern unter B. von Phenylsulfoxyd, (CaH5)2SO; ebenso liefert Benzylmagnesiumbromid Benzylsulfoxyd, (C₈H₅CH₂)₂SO. — Das isomere asymmetr. Diäthylsulfit, dargestellt aus Silbersulfit

sll. in W., A. und warmem Chlf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1176-83. 23/4.

[11/4.] Chem. Lab. Schweiz. Polytechn. Zürich.)

u. Äthyljodid, gibt mit C₀H₅MgBr *Phenyläthylsulfon*, C₀H₅·SO₂·C₂H₅, ein weiterer Beweis für die unsymmetrische *Struktur der schweftigen Säure* und ihrer Salze. — Der Vf. prüfte auch noch benzolische Chlorstickstofflsgg. auf ihr Verhalten gegen Organomagnesiumverbb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1131—36. 23/4. [11/4.] Chem. Inst. Greifswald.)

P. Ehrlich und A. Bertheim, Reduktionsprodukte der Arsanilsäure und ihrer Derivate. Erste Mitteilung: Über p-Aminophenylarsenoxyd (vgl. DRP. 206057; C. 1909. I. 962.) Während schweflige S. allein nur langsam reduzierend auf Arsanilsäure einwirkt, verläuft die Reaktion bei Ggw. einer kleinen Menge HJ sehr glatt. Die Rk.: $\mathrm{NH}_2 \cdot \mathrm{C_0H_4} \cdot \mathrm{AsO(OH)_2} + 2\mathrm{HJ} = \mathrm{NH}_2 \cdot \mathrm{C_0H_4} \cdot \mathrm{AsO} + 2\mathrm{H_2O} + \mathrm{J_2}$ ist nämlich umkehrbar; wird aber das freigemachte J durch Schwefligsäure in HJ übergeführt, so kann die Rk. wieder fortschreiten; man kann also mit einer kleinen Menge HJ bei fortgesetztem Einleiten von schwefliger S. große Mengen Arsanilsäure zum p-Aminophenylarsenoxyd (Ausbeute gegen $80^{\circ}/_{\circ}$) reduzieren. — Die Reduktion von Arsanilsäure mit Phenylhydrazin (bearbeitet von E. Schmitz) erfolgt durch Erhitzen in Methylalkohol am Rückflußkühler; Ausbeute an p-Aminophenylarsenoxyd: $43,4^{\circ}/_{\circ}$ der Theorie. — Bei der Einw. von PCl₃ auf Arsanilsäure in Essigester entsteht zunächt salzsaures p-Aminophenylarsenchlorid, das mittels $^{1}/_{\circ}$ -n. NaOH in p-Aminophenylarsenoxyd übergeführt wird.

p-Aminophenylarsenoxyd, CaH10O3NAs = NH2·CaH4·AsO,2H2O, verliert bei 15 mm und 65° das Krystallwasser, langsam auch schon im Exsiccator; wasserfrei erweicht es oberhalb 90°, schm. teilweise um 100°, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und ist bei 185-186° klar u. durchsichtig geschm.; besitzt nur ganz schwach saure Eigenschaften; wl. in k., zll. in h. W. mit neutraler Rk.; l. in wss. Essigsäure; sll. in Methylalkohol, ll. in Pyridin, l. in Essigester, swl. in A., unl. in Chlf. und KW-stoffen. Reduziert beim Kochen FEHLINGsche Lsg., sowie Tollenssche Silberlsg.; wird durch HoO, in alkal. Lsg. in p-Aminophenylarsinsäure übergeführt; die Oxydation mit J in schwach essigsaurer Lsg. verläuft quantitativ mit scharfem Endpunkt und läßt sich daher zur schnellen Best. von p-Aminophenylarsenoxyd verwerten. Es läßt sich normal diazotieren. Vergleichende Ausfärbungen mit den aus den Diazoverbb. von Sulfanilsäure, Arsanilsäure und p-Aminophenylarsenoxyd durch Kuppelung mit R-Salz erhaltenen Azofarbstoffen wurden von L. Benda angestellt; die ersten beiden Farbstoffe färbten gelb, der letzte gab eine deutlich rotstichige Ausfärbung; diazotierte Arsanilsäure kuppelt ausgezeichnet, besser als diazotierte Sulfanilsäure, die Diazoverb. des Aminophenylarsenoxyds dagegen ziemlich schlecht. Mit β-Naphthochinonsulfosäure gibt Aminophenylarsenoxyd ein in Soda kaum l. rotes Kondensationsprod.

Das Aminophenylarsenoxyd ist sowohl biologisch als auch chemisch äußerst reaktionsfähig. Einmal ist die Bindung zwischen As u. C im Vergleich zur Arsanilsäure bedeutend gelockert und zweitens besitzt es gewissermaßen einen ungesättigten Charakter und hat die Tendenz, wieder in Verbb. mit fünfwertigem As überzugehen. — Beim Übergießen von 8,8 g p-Aminophenylarsenoxyd mit 64 ccm W. und 10,4 ccm HCl (D. 1,12) und kurzem Erhitzen zum Sieden (1 Min.) tritt Spaltung ein, die zum Teil nach der Gleichung $3\,\mathrm{NH_2\cdot C_6H_4\cdot AsO} = [\mathrm{NH_2\cdot C_6H_4}]_3\mathrm{As} + \mathrm{As_2O_3}$ verläuft unter B. von Triaminotriphenylarsin, $\mathrm{C_{18}H_{18}N_3As}$; in der Mutterlauge befindet sich arsenige S. und Anilin; es bildet viereckige Plättchen, aus A. + W., F. 173—174° nach vorherigem Erweichen; seine B. wurde auch bei längerem Stehen einer weinsauren Lsg. von Aminophenylarsenoxyd beobachtet; es ist unl. in W. und NaOH, l. in wss. Mineralsäuren, mit denen es krystallisierte Salze gibt, und in Essigsäure; sll. in Aceton, Pyridin, ll. in Essigester, Eg., l. in A. und Methylalkohol, swl. in Bzl., Chlf., unl. in Lg.; wahrscheinlich ist es die $\mathrm{p_1,p_2,p_3-}$

Verb. — Triacetaminotriphenylarsin, $C_{24}H_{26}O_4N_3As = [C_2H_5O\cdot NH\cdot C_6H_4]_5As, 1H_2O$, aus Nädelchen bestehende Wärzchen, aus Methylalkohol + W., erweicht von ca. 170° an, schm. ziemlich vollständig innerhalb der nächsten Grade, wird dann wieder fest und schm. bei 232—233°; verliert bei 110° das Krystallwasser; das aus absol. A. umkrystallisierte wasserfreie Prod. bildet warzige, aus durchsichtigen Prismen bestehende Gebilde, F. 243° nach vorhergehendem Erweichen; in Lösungsmitteln schwerer l. als die krystallwasserhaltige Form; l. in Methylalkohol, A., Eg., unl. in Ä., Bzl., W. und wss. Mineralsäuren; läßt sich in wss.-essigsaurer Lsg. bei Ggw. von etwas Natriumacetat glatt zu Triacetaminotriphenylarsinoxyd, $[C_2H_3O\cdot NH\cdot C_6H_4]_8AsO$, oxydieren.

Bei der Einw. von Chloressigsäure auf p-Aminophenylarsenoxyd in wss. NaOH, Ansäuern mit HCl, Zusatz von Ammoniak bis zur deutlich alkal. Rk., Fällen mit

As OH

CaCl₂-Lösung und Behandeln mit Oxalsäure entsteht die p-Aminophenylarsinessigsäure, C₈H₁₀O₄NAs (nebenstehend), Täfelchen, aus 2 Vol. A. + 1 Vol. Wasser, F. 162° unter starker Gasentw.; ll. in W., Alkalien, wss. Mineralsäuren, Methylalkohol, l. in Alkohol, Eg., unl. in Aceton, Ä., Bzl.; macht aus HJ J frei. Die Konstitution als sekundäre

Arsinsäure folgt aus ihrem Verhalten gegen Bromwasser in schwach salzsaurer Lsg., wobei es nach folgender Gleichung reagiert:

(NH₂·C₀H₄)(R)>AsO(OH) + 3Br₂ + H₂O = NH₂·C₀H₂Br₃ + R·AsO(OH)₂ + 3HBr; es fällt dabei zwar Tribromanilin aus wie bei der Arsanilsäure (vgl. Bertheim, S. 1243), im Filtrat ist aber keine Arsensäure, sondern eine primäre Arsinsäure. Wie die Chloressigsäure, reagieren die Halogenalkyle; das Aminophenylarsenoxyd wird sich wahrscheinlich durch andere Organoarsenoxyde ersetzen lassen, so daß damit die Möglichkeit der Synthese zahlreicher neuer sekundärer, vielleicht auch tertiärer Arsinverbb. gegeben ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 917-27. 9/4. [14/3.].)

Busch.

G. Heller, Quantitative Ausgestaltung der Sandmeyerschen Reaktion. Von den aus Diazoniumverbb. erhältlichen 2 Reihen von Doppelsalzen (vgl. HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1752; C. 95. II. 487) leitet sich die eine Reihe (z. B. Diazoniumquecksilberchloriddoppelsalz von den eigentlichen Diazoniumverbb. ab; sie sind farblose, beständige, den Alkalisalzen analoge Verbb., zers. sich in wss. Lsg. unter B. von Phenol und kommen also für die Sandmeyersche Rk. nicht in Betracht. Dagegen vermag das GATTERMANNsche Kupferpulver eine Zers. in der Art herbeizuführen, daß sich z. B. aus dem Diazoniumnitratquecksilbernitrit Nitrobenzol bildet. Die 2. Reihe der Doppelverbb., die unbeständigen Zwischenprodd. bei der Sandmeyerschen Rk. (z. B. die Verb. Br. CoH. N. Br. Cu2Br.), sind nach HANTZSCH Derivate der Syndiazohaloide, farbig, wl. und zers. sich direkt unter B. von Halogenbenzolen. - Nun läßt sich bei der Sandmeyerschen Rk. nicht unter allen Umständen die B. eines wl. Zwischenprod. beobachten. Unter den von Erd-MANN (LIEBIGS Ann. 272. 141) angegebenen Bedingungen zur Darst. von o-Chlortoluol entsteht zwar eine rote, unbeständige Zwischenverb., doch ist die Konzentration der S. für die B. dieses Nd. und des Chlortoluols maßgebend; die Ausbeute wird besser, wenn die HCl etwas konzentrierter ist, u. unter solchen Bedingungen, bei denen die Chlortoluolausbeute der theoretischen nahe kommt, ist kein Zwischenprod. mehr zu bemerken. Ist die Fl. noch stärker HCl-haltig, so bleibt ebenfalls die B. des Nd. aus, u. die Rk. verläuft bei Zimmertemp. schwach, beim Erwärmen stürmisch unter hauptsächlicher B. von Phenol.

In Fällen, wo bei guter Ausbeute an Halogenkohlenwasserstoff die Konzentrationsverhältnisse derart sind, daß es nicht zur Abscheidung eines Zwischenprod. kommt, sind vermutlich die durch ihre leichte Löslichkeit charakterisierten Deri-

XIV. 1. 126

vate der Cuprohaloidhalogenwasserstoffe (vgl. NEUMANN, Monatshefte f. Chemie 15. 493; C. 94. II. 939) vorhanden. Wahrscheinlich ist die Sellmannsche Verb. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19. 810) ein solches Komplexsalz; versetzt man bei ihrer Darst. die ca. 15% ig. Diazoniumlsg. mit dem gleichen Volumen HBr (1,49) u. trägt dann in Kupferbromurbromwasserstofflsg. ein, so erhält man schwärzlichrote Nadeln der reinen Verb. C₁₀H₇N₂Br·Cu₂Br₂; beständig, in k. W. zunächst klar ohne Stickstoffentwicklung I., also vielleicht im Komplexsalz einer normalen Diazoniumverb. - Die B. dieser Il. Komplexsalze als Zwischenprodd. ist wohl bei der eigentlichen SAND-MEYERschen Rk. anzunehmen. Vielleicht erfolgt nach ihrem Zerfall noch eine Umlagerung in die Syndiazoverb., doch verläuft die Umsetzung bei Abscheidung des wl. intermediären Prod. nicht so glatt. — Charakteristisch für diese 3. Bildungsart der Halogenkohlenwasserstoffe ist, daß bei der allmählichen Zugabe der richtig konz. Diazoniumlsg. zur Cu₂Cl₂-Fl. zunüchst keine sichtbare Rk. erfolgt; die Gasentw. wird erst nach 1-2 Min. merklich, bei weiterer Zugabe allmählich lebhafter, für diese Art der Umsetzung sind auch die von ERDMANN angegebenen Minimaltempp. für Erzielung einer günstigen Ausbeute nicht mehr maßgebend.

Beste Darstellungsmethoden (mit Wilhelm E. Galleh). p-Chlortoluol: Man läßt bei Zimmertemp. eine Diazoniumlsg. aus 53,5 g p-Toluidin, 380 g W., 170 g 23°/₀ ig HCl u. 150 g Eis zu einer Kupferchlorürlsg. aus 50 g Salz, 500 g 23°/₀ ig. HCl und 200 g W. fließen, vermindert dabei die Selbsterwärmung durch Außenkühlung, erhitzt nach mehrstdg. Stehen auf dem Wasserbad und destilliert mit Dampf. Reinausbeute 95°/₀ der Theorie. — Chlorbenzol: wie beim vorigen; anzuwenden 46,5 g Anilin. Reinausbeute über 90°/₀. — o-Chlortoluol: Man läßt zu einer auf 5° abgekühlten Lsg. von 50 g Cu₂Cl₂ in 380 g 23°/₀ ig. HCl u. 330 g W. eine Diazoniumlösung aus 53,5 g O-Toluidin, 170 g 23°/₀ ig. HCl, 380 g Wasser und 150 g Eis mit 37 g NaNO₂ in 80 g W. in dünnem Strahl während 15 Min. ohne Kühlung fließen und erhitzt nach mehreren Stunden auf dem Wasserbad. Reinausbeute 90°/₀. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 389—92. 4/3. [21/1.] Leipzig. Lab. f. angewandte Chemie von Beckmann.)

W. Dieckmann, Über die Einwirkung von Diazoessigester auf Benzaldehyd. Nach Curtius und Buchner (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 18. 2374) entsteht bei dieser Reaktion, bei 160-170°, Benzal-bis-benzoylessigester. Vf. hat festgestellt, daß nicht dieser Körper vorliegt, sondern Benzalphenylglycerinsäureäthylester (I.). Das als Dinatriumsalz des Benzal-bis-benzoylessigesters beschriebene Salz ist das Na-Salz der Benzalphenylglycerinsäure und die Benzal-bisbenzoylessigsäure Benzalphenylglycerinsäure. — Außer der erwähnten Verb. fand sich im Reaktionsprod. noch ein isomerer Ester, der etwa in gleicher Menge isolierbar war und ein ganz analoges Verhalten zeigte. Die aus ihm durch Verseifung erhaltene S. zerfällt bei der Spaltung in saurer Lsg. in Benzaldehyd und Phenylglycerinsäure (F. 141°) u. erweist sich dadurch, wie auch durch die Synthese aus diesen beiden Körpern, als diastereoisomere Benzalphenylglycerinsäure. — Bei der B. der zwei diastereoisomeren Ester aus Benzaldehyd und Diazoessigester dürfte primär Addition stattfinden unter B. eines Furodiazolderivats, welches dann mit einem zweiten Mol. Benzaldehyd unter Herausspaltung des Stickstoffs reagiert:

$$\begin{array}{c} C_{6}H_{5}\cdot CHO + N_{2}: CH\cdot COOC_{2}H_{5} \longrightarrow \\ C_{6}H_{5}\cdot CH\cdot O \longrightarrow N + C_{6}H_{5}\cdot CHO \longrightarrow C_{6}H_{5}\cdot CH\cdot O \longrightarrow CH\cdot C_{6}H_{5} + N_{2}. \end{array}$$

Aliphatische Aldehyde scheinen unter geeigneten Bedingungen mit Diazoessigester in analoger Weise zu reagieren. So lieferte Önanthol einen nicht krystallisierbaren Körper vom Kp.14 ca. 200°, der nach Zus. und Verhalten als Önanthyliden-1,2-dioxynonylsäureäthylester (II.) anzusprechen ist; liefert beim Verseifen eine gegen Alkali beständige, gesättigte Säure, die beim Kochen mit Essigsäure unter B. von Önanthol gespalten wird.

Benzalphenylglycerinsäureäthylester (I.), farblose Krystalle aus A.; F. 103-104°; wl. in k. A., leichter in Ä.; ll. in Bzl.; swl. (etwa 1:300) in Bzn. vom Kp. 55-80°. Der Ester ist unzers. destillierbar, wird auch bei anhaltendem Kochen mit Acetanhydrid nicht verändert, beim Kochen mit Essigsäure in Benzaldehyd u. Phenylglycerinsäure gespalten. — Methylester, C17H18O4, durch Kochen des Äthylesters mit wasserfreiem Methylalkohol + Na-Methylat; Krystalle aus Methylalkohol; F. 112-1130; zeigt gleiches Verhalten und ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Äthylester. - Die absol.-äth. Lsg. des Äthylesters bleibt auf Zusatz von alkoh. Na-Äthylat klar u. liefert mit verd. S. den Ester zurück; durch W. erfolgt Abscheidung des Na-Salzes der Benzalphenylglycerinsäure (III.), aus welchem durch Mineralsäure die S. frei gemacht wird. Krystalle aus A.; F. 132°; ll. in A.; zll. in A., mäßig in Bzl., wl. in Lg. und W. Die anfangs fast farblose Lsg. in H2SO4 wird allmählich rot u. beim Erwärmen dunkelbraun; gegen KMnO4 gesättigt; wird von Alkali auch in der Wärme nicht angegriffen. Durch w. Essigsäure oder sd. verd. A. wird die S. in Benzaldehyd und Phenylglycerinsäure, C₉H₁₂O₄, vom F. 120-121°, gespalten. - Na-Salz der Benzalphenylglycerinsäure, Na·C₁₆H₁₃O₄, farblose Nadeln aus 96 % ig. A.; ll. in W., swl. in sd., absol. A. — Ba-Salz, Nadeln aus h. W.; wl. — Ag-Salz, krystallinisch; wl.

Bei 15-stünd. Kochen der Benzalphenylglycerinsäure oder ihres Esters mit Eg.-HCl entsteht unter $\mathrm{CO_2}$ -Entw. α -Oxo- β , γ -diphenylbutyrolacton, $\mathrm{C_{10}H_{12}O_8}$ (Krystalle aus A., F. 210°). — Der neben dem Äthylester vom F. 103—104° sich bildende Benzalphenylglycerinsäureäthylester vom F. 61° wird von jenem am besten getrennt durch Umkrystallisieren aus A. und Bzn.; derbe, glänzende Prismen aus ca. 90°/ $_0$ ig. A.; F. 61—62°; wesentlich leichter l. als das Isomere (1 Tl. in ca. 30 Tln. Bzn. vom Kp. 55—80°). Gleicht im Verhalten vollkommen dem Isomeren; beim Kochen mit Eg.-HCl entsteht gleichfalls α -Oxo- β , γ -diphenylbutyrolacton. — Durch Verseifung erhält man die Benzalphenylglycerinsäure, $\mathrm{C_{16}H_{14}O_4}$, die auch durch Schütteln von Benzaldehyd und Phenylglycerinsäure (F. 141°) in 50°/ $_0$ ig. $\mathrm{H_2SO_4}$ entsteht; mkr. Prismen aus verd. A.; F. 156°; völliges Analogon der isomeren Säure. Durch Kochen in verd. A. erfolgt Spaltung in Benzaldehyd und Phenylglycerinsäure vom F. 141°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1024—31. 23/4. [29/3.] München. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.)

W. Dieckmann, Zur Kenntnis der Phenylglycerinsäure und Phenylbrenztraubensäure. (Vergl. das vorstehende Ref.) Wie Benzalphenylglycerinsäure liefert auch Phenylglycerinsäure u. Benzaldehyd beim Kochen mit Eg.-HCl α -Oxo- β , γ -diphenylbutyrolacton, dessen Entstehung in letzterem Falle auf intermediäre B. von Phenylbrenztraubensäure zurückzuführen ist. Dieser Übergang vollzieht sich unter den verschiedensten Bedingungen sehr leicht. Die Umwandlung der Atomgruppierung \cdot CH(OH)CH(OH) \cdot in \cdot CH: C(OH) \cdot , resp. \cdot CH₂·CO \cdot ist zweifellos auf direkte oder indirekte Abspaltung von W. zurückzuführen. — Das bei 15-stdg. Kochen von Phenylglycerinsäure (F. 141°) u. Benzaldehyd in Eg.-HCl entstehende α -Oxo- β , γ -diphenylbutyrolacton reinigt man durch Umkrystallisieren aus A. oder über das

wl. Na-Salz; F. 210°; zeigt intensiv grüne FeCl₃-Rk.; wird von KMnO₄ momentan oxydiert und ist mit Alkali scharf titrierbar. — Durch mehrstdg. Kochen von Phenylglycerinsäure (F. 141°) mit 50°/oig. H₂SO₄ gewinnt man *Phenylbrenztraubensäure* in reiner Form; Blättchen; F. 154°.

O-Acetylphenylbrenztraubensäure (Acetyl-α-oxyzimtsäure), C₆H₅·CH: C(O·CO·CH₃)COOH, durch Kochen von Phenylglycerinsäure oder Phenylbrenztraubensäure mit Acetanhydrid; farblose, feine Krystalle aus 50% ig. Essigsäure; F. 169—171°; wl. in W., ll. in A., mäßig in Chlf. und Ä., wl. in Bzl. und Lg. Die alkoholische Lsg. wird durch FeCl₃ nicht gefärbt; Alkali spaltet in Essigsäure u. Phenylbrenztraubensäre (F. 154°). — Das aus Phenylglycerinsäure (F. 141°) beim Kochen mit Acetanhydrid vermutlich primär entstehende Diacetylderivat der Phenylglycerinsäure vom F. 141°, C₆H₅·CH(O·CO·CH₃)CH(O·CO·CH₃)COOH, erhält man glatt durch Einw. von Acetanhydrid und wenig konz. H₂SO₄. Farblose Blättchen mit ½ Mol. H₂O aus W. oder verd. Essigsäure; F. 88—90°; ll. in A. und Ä.; zll. in Bzl. und Chlf.; wl. in W. Wird durch Alkali schon in der Kälte unter Rückbildung von Phenylglycerinsäure (F. 141°) gespalten, durch längeres Kochen mit Acetanhydrid in O-Acetylphenylbrenztraubensäure übergeführt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1032 bis 1035. 23/4. [29/3.] München. Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.)

W. Dieckmann, Zur Kenntnis der Phenylglycidsäure. Im Gegensatz zu Erlenmeyer sen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 13. 308; C. 80. 241), der die Phenylglycidsäure als sehr unbeständig beschreibt, hat Vf. festgestellt, daß diese S. in reinem, trocknem Zustand bei gewöhnlicher Temp. beständig ist. Sie zeigt den gleichen F. 83—84° wie das β -Lacton der Phenylglycerinsäure von Erdmann (DRP. 107 228, Beilstein II, Erg. 1035). Beide Verbb. haben sich als identisch erwiesen; das β -Lacton ist nichts anderes als reine Phenylglycidsäure, die zweifellos nach Formel I. u. nicht nach Formel II. zu formulieren ist, da die Lactonformel die

stark sauren Eigenschaften nicht zu erklären vermag. - Die Alkalisalze der Phenylglycidsäure erhält man aus Phenyl-α-chlormilchsäure und Phenyl-αbrommilchsäure durch Behandeln mit starker KOH oder NaOH; durch Fällen der wss. Lsg. mit Alkali und Waschen mit W., A. und A. gereinigt, zeigen sie völlig neutrale Reaktion. — K·C_pH₇O₃, enthält kein Krystallwasser. — Saures K-Salz, K. CoH, Os + CoHsO + 2H2O, aus dem neutralen Salz und 1/2 Äquivalent Mineralsäure; verliert das W. nicht im Vakuum über H2SO4. - Phenylglycidsäure fällt aus der mit Eis gekühlten, nicht zu verd. Lsg. des K-Salzes durch überschüssige Mineralsäure als bald erstarrendes Öl; farblose Blättchen; F. 83—84° unter lebhafter CO₂-Entw.; beständig; mit Alkali scharf titrierbar. — Die genau nach Erdmanns Augaben gewonnenen, als \(\beta\)-Lacton der Phenylglycerinsäure und deren K-Salze beschriebenen Verbb. stimmen mit der Phenylglycidsäure und deren K-Salzen vollkommen überein. Im Gegensatz zu ERDMANNS Angabe, ist das K-Salz schon im lufttrocknen Zustand wasserfrei. - Das durch Verseifung von Phenylglycidsäureäthylester erhaltene K-Salz liefert Phenylglycidsäure vom gleichen F. 83-84° und ein saures K-Salz, dem nach der Titration die gleiche Zus. wie dem bereits erwähnten zukommt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1035-38. 23/4. [29/3.] München. Chem. Lab. d. Bayr. Akad. d. Wiss.)

Francis A. M. Noelting, Untersuchungen über den o-Oxy-m-methoxybenzaldehyd (o-Vanillin). I. Darstellung des o-Vanillins in reinem Zustande. Der zuerst von Tiemann und Koppe (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 14. 2021) in öliger, später

von FREYSS in krystallinischer Form erhaltene o-Oxy-m-methoxybenzaldehyd (β-m-Methoxysalicylaldehyd), welcher vom Vf. kurz o-Vanillin genannt wird, läßt sich aus den guajacolfreien Rückständen der Vanillinfabrikation durch eine einfache Wasserdampfdest. bei 100° in reiner Form gewinnen. Bei der Einw. von überschüssigem Essigsäureanhydrid in Ggw. von Na-Acetat bildet er o-Methoxycumarin. — II. Physikalische Eigenschaften des o-Vanillins. Hellgelbe Nadeln aus W., intensiver gelbgefärbte Krystalle aus den organischen Lösungsmitteln, färben sich am Licht und an der Luft dunkler, F. 45,5°, Kp. 265—266°, zwl. in k. W., leichter in h. W., zll. in Lg. u. Essigsäureanhydrid, ll. in Chlf., CCl₄, Bzl. u. Eg., sll. in A. und Ä., wl. in konz. H₂SO₄ mit orangeroter Farbe. Färbt in essigsaurem Bade Wolle intensiv goldgelb, Seide hellgelb. Bildet mit Vanillin sehr niedrigschm. Gemische, deren FF. Vf. bestimmt hat.

III. Chemische Eigenschaften des o-Vanillins. Phenolreaktionen. Na-Salz, CaH, OaNa·H, O, aus überschüssigem o-Vanillin und NaOH in methylalkoh. Lsg., citronengelbe Tafeln aus verd. A., sll. in W., swl. in A., wird bei 120° wasserfrei u. durch Spuren von Feuchtigkeit in ein schwärzliches, in W. nur teilweise l. Pulver verwandelt. Die wss. Lsg. des Na-Salzes gibt mit CaCl2 eine grünlichgelbe, gelatinöse Fällung, mit MgSO4 einen gelblichen, mit FeCl3 einen blauschwarzen, mit FeSO4 (NH4)2SO4 einen schwarzbraunen, mit Zinkacetat einen kanariengelben, mit Co(NO₃), einen gelbbraunen, mit NiSO₄ einen apfelgrünen, mit CuSO4 einen gelbgrünen, mit Bleiacetat und HgCl2 einen gelben, käsigen Nd., mit SnCl₄ weiße Nadeln. — Benzoylderivat, C₁₆H₁₂O₄, weiße Nadeln aus verd. A., F. 74 bis 75°, ll. in A., Ä. und Bzl., weniger in Lg. und Chlf. - Mcthyl-o-vanillin (o-Veratrumaldehyd), C9H10O3, aus frisch bereitetem, noch feuchtem Na- oder K-Salz des o Vanillins u. Methylsulfat bei Wasserbadtemp. unter Zusatz von Natronlauge, weiße Nadeln aus Ä., F. 52-53°, zl. in h. W., wl. in k. W., ll. in den organischen Lösungsmitteln, flüchtig mit Wasserdämpfen, ll. in konz. H2SO4 mit blutroter Farbe, 1. in konz. HNO, mit orangegelber Farbe unter Entw. nitroser Dämpfe. Greift die Nasen- und Rachenschleimhäute heftig an. - o-Methoxycumarin, CioHaO3, aus o-Vanillin u. Essigsäureanhydrid in Ggw. von K-Acetat, weiße, geruchlose Nadelu, F. 89°, zl. in Bzl., A., Ä. und Chlf., wl. in Lg., flüchtig mit Wasserdämpfen. — Durch Kuppeln des o-Vanillins mit den Diazolsgg, des p-Nitranilins der Naphthionsäure, H-S., J-S. u. Benzidinsulfondisulfosäure entstehen Farbstoffe der allgemeinen Formel CH3O·C6H2(OH)(CHO)·N:N·R, welche Wolle in Ggw. von Na2SO4 und verd. H.SO, färben, nicht aber gebeizte Baumwolle.

IV. Chemische Eigenschaften des o-Vanillins. Aldehydreaktionen. Disulfitverb., CaHaOs NaHSOs, weiße Krystallwarzen, die bereits durch sd. W. zers. werden. — Hydrosulfitverb., C₈H₈O₃·Na₂S₂O₄, ll. in W., gleicht in seinen Rkk. der Formaldehyd-Hydrosulfitverb. — Disulfitverb. des o-Veratrumaldehyds, C₉H₁₀O₃. NaHSOs, farblose Prismen, zl. in k. W., wl. in verd. A., wird durch sd. W. zers. - Hydrosulfitverb., C9H10O3·Na2S2O4, Nadeln, ll. in W., zwl. in A., beständiger als die Hydrosulfitverb. des o-Vanillins. — o-Vanillinoxim, CaHaO3N, weiße Nadeln aus verd. A., F. 123°, ll. in A. und Ä., weniger in Bzl., wl. in Lg., färbt Eisen-, Chrom-, Mangan- u. Titanbeizen schwach. — o-Veratrumaldoxim, CoH1, O1N, weiße Nadeln aus verd. A., F. 98-99°, Il. in A. und A., weniger in Bzl., wl. in Lg. und Alkalien. - 2,3-Oxymethoxybenzalphenylhydrazon, C14H14O2N2, weiße, am Licht u. an der Luft sich bräunende Krystalle aus A., F. 130-131°, fast unl. in den k., organischen Lösungsmitteln, zl. in h. Bzl., A. und CCl4, swl. in h. Lg., wird in sd. alkal.-alkoh. Lsg. durch einen Luftstrom zum korrespondierenden Osazon, rotbraunes Krystallpulver aus Nitrobenzol + A. und Lg., F. 210-211°, oxydiert. -2,3-Oxymethoxybenzalmethylphenylhydrazon, C15H16O2N2, aus o-Vanillin und Methylphenylhydrazin, weiße Nadeln aus verd. A., F. 60°, ll. in Bzl. und Ä., weniger in

A., wl. in Lg. — 2,3-Dimethoxybenzalphenylhydrazon, $C_{15}H_{16}O_2N_2$, aus o-Veratrumaldehyd und Phenylhydrazin, weiße Nadeln aus A., F. 138°, swl. in den k. organischen Lösungsmitteln, zl. in h. A., Bzl. u. Chlf., swl. in h. Lg., unl. in Alkalien. — Die Phenylhydrazone des p-Oxybenzaldehyds, Vanillins, Piperonals und Protocatechualdehyds sind ebenfalls weiß u. gleichen dem vorhergehenden Phenylhydrazon; das Phenylhydrazon des Protocatechualdehyds ist in Alkalien mit gelber Farbe l. und färbt Metallbeizen schwach.

Aldazine. Vf. hat eine Reihe von Aldazinen dargestellt u. die Beziehungen zwischen ihrer Färbung und der Anzahl und Stellung ihrer auxochromen Gruppen studiert. Di-m-oxybenzaldazin, $C_{14}H_{12}O_2N_2 = OH \cdot C_6H_1 \cdot CH : N \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus 12 g m-Oxybenzaldehvd und 6,5 g Hydrazinsulfat in wss. Lsg. in Ggw. von Na-Acetat, hellgelbe Nadeln aus A., F. 204-205°, ll. in A., wl. in Ä., swl. in Bzl. u. Chlf., unl. in Lg., ll. in Alkalien mit hellgelber Farbe, zl. in h. W., bildet mit Mineralsäuren stark gefärbte Salze. - Di-p-oxybenzaldazin, C14H12O2N2 + H2O, hellgelbe Nadeln aus verd. A. oder sd. W., F. 273°, ll. in A. und Bzl., zl. in sd. W., swl. in Lg. u. CCl4, l. in wss. Alkali mit lebhaft gelber Farbe, ist in wasserfreiem Zustande lebhafter gefärbt als in wasserhaltigem. — Di-2,3-oxymethoxybenzaldazin, C18H18O4N2, aus 2 Mol. o-Vanillin, 1 Mol. KOH und 1 Mol. Hydrazinsulfat in wss. Lsg., hellgelbe Krystalle aus verd. A., F. 198-199°, zl. in Chlf., Bzl. u. A., fast unl. in Ä. u. Lg.; die alkoh. Lsg. fluoresciert. — Di-2,3-dimethoxybenzaldazin, C18H20O4N2, aus o-Veratrumaldehyd, KOH und Hydrazinsulfat, hellgelbe Nadeln aus A. oder Bzl., F. 151°, Il. in A. und Bzl., zl. in A., swl. in Lg., unl. in Alkali. - Di-3,4-methoxyoxybenzaldazin, C16H18O4N2, aus Vanillin, KOH u. Hydrazinsulfat, goldgelbe Prismen aus A., zers. sich bei 195-197°, wird dann wieder fest und schm. von neuem bei 230-233°, zl. in A., swl. in Bzl., Ä., Lg. u. Chlf.; die alkoh. Lsg. fluoresciert. — Di-3,4-oxymethylenbenzaldazin, C16H12O4N2, aus Piperonal, Hydrazinsulfat und KOH oder Na-Acetat, hellgelbe Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 203 bis 204°, zl. in A., Bzl. und Chlf., swl. in Ä., fast unl. in Lg.

Azomethine. Vf. studierte den Einfluß der auxochromen OH- und CH3O-Gruppe auf das Benzalanilin (Azomethin). — 2,3-Oxymethoxybenzalanilin, $C_{14}H_{13}O_2N$ = CH₃O·C₆H₃(OH)·CH: NC₆H₅, aus gleichen Mol. Anilin u. o-Vanillin in alkoh. Lsg., orangegelbe Blättchen aus verd. A., F. 84-85°, ll. in A., Bzl., Chlf. und Ä., zl. in CCl4, wl. in Lg., l. in wss. Alkalien mit lebhaft gelber Farbe, l. in überschüssiger verd. HCl unter B. eines gelbgefärbten Salzes der wasserhaltigen Base, welches beim Neutralisieren die freie, wasserhaltige, gelbe, in den KW-stoffen nahezu unl. Base liefert. Durch Auflösen des Azomethins in Bzl. und Einleiten von HCl-Gas in die Lsg. erhält man das orangegelb gefürbte Salz der wasserfreien Base. Verd. Alkalien zers. das Azomethin in der Hitze leicht, SS. erst bei einer gewissen Konzentration u. längerem Kochen. — 2,3-Oxymethoxybenzal-α-naphthylamin, C₁₈H₁₅O₂N, dunkelrote Nadeln aus verd. A., F. 98,5°, Il. in A. und Bzl., zl. in Ä., wl. in Lg. - 2,3-Oxymethoxybenzal-β-naphthylamin, scharlachrote Täfelchen, F. 92,5-93°, gleicht im übrigen dem a-Isomeren. — Di-2,3-oxymethoxybenzal-p-phenylendiamin, C22H20O4N2, mkr. rote Krystalle, F. 224-2250, fast unl. in A. und Ä., wl. in Bzl., Toluol und Xylol, zl. in Chlf. und wss. Alkalien, beständig gegen sd. Alkalilauge, wird dagegen durch sd. SS. leicht zers. - Di-2,3-oxymethoxybenzalbenzidin, C23H24O4N2, ziegelrote Tafeln aus Chlf., F. 232-233°, unl. in A., A., Lg. u. CCl4, swl. in Bzl. und Toluol, zl. in sd. Xylol und Chlf.. gleicht in bezug auf Beständigkeit dem p-Phenylendiaminderiyat. — Di-2,3-oxymethoxybenzalbenzidinsulfondisulfosäure, kleine, rotbraune Krystalle aus h. W., färbt Wolle hell orangegelb. -2,3-Dimethoxybenzalanilin, C15H15O2N, aus o-Veratrumaldehyd und Anilin in alkoh. Lsg., weiße Krystalle ans verd. A., F. 82,5°, ll. in A. und A., zl. in Chlf. und CCl4, wl. in Lg., unl. in Alkalien, l. in verd. HCl unter B. des gelben Salzes der wasserhaltigen Base. HCl-Gas fällt aus der Benzollsg. des Azomethins das wasserfreie Chlorhydrat. - 3,4-Dioxybenzalanilin, C13H11O2N, aus Protocatechualdehyd und Anilin in alkoh. Lsg., braune Flocken, ll. in A., l. in Bzl., zl. in Chlf., wl. in sd. W. und A., fast unl. in Lg., färbt gebeizte Baumwolle leicht. Das Chlorhydrat u. das Na-Salz sind gelb gefärbt. - 3,4-Oxymethoxybenzalanilin, C14H13O2N, aus Vanillin u. Anilin in alkoh. Lsg., hellgelbe Blättchen aus A., F. 152-153°, gleicht in bezug auf Löslichkeit und Beständigkeit dem 2,3-Isomeren. Chlorhydrat u. Na-Salz sind goldgelb. — 3,4-Dimethoxybenzalanilin, C₁₅H₁₅O₂N, aus Veratrumaldehyd und Anilin, Krystalle aus A., F. 81°, ll. in A., Ä. und Bzl., zl. in Lg., Chlf. und CCl4, unl. in Alkalien, l. mit hellgelber Farbe in verd. HCl. Das wasserfreie Chlorhydrat ist schwefelgelb. Wenig beständig gegen Alkalien, sehr beständig aber gegen SS. — o-Methoxybenzalanilin, C14H18ON, aus o-Anisaldehyd u. Anilin, weiße Nadeln aus A., F. 44°, gleicht in bezug auf Löslichkeit dem o-Veratrumaldehydderivat. Das wasserfreie Chlorhydrat ist schwefelgelb. o-Anisaldehyd, aus Salicylaldehyd und Methylsulfat in Ggw. von Kalilauge, F. 35°, Kp. 242-244°. -3-Methoxybenzalanilin, aus m-Oxybenzaldehyd u. Anilin, weiße Krystalle bei -30°, farbloses Öl bei gewöhnlicher Temp. Methyl-m-oxybenzaldehyd, durch Diazotieren von m-Aminobenzaldehyd und Zers. der Diazoverb. in Ggw. von Methylalkohol, Kp. 228°, F. 107°, Ausbeute 20°/0. Die Methylierung von m-Oxybenzaldehyd mittels Methylsulfat u. Kalilauge lieferte in einer Ausbeute von 80% einen Methyl-m-oxybenzaldehyd vom Kp. 228-230°, der aber erst unterhalb 0° erstarrte.

Triphenylmethanfarbstoffe des o-Vanillins und o-Veratrumaldehyds. $4^1, 4^2$ - Tetramethyldiamino- $2^3, 3^3$ -oxymethoxytriphenylmethan, $C_{24}H_{28}O_2N_2 = CH_3O \cdot C_0H_3(OH) \cdot CH[C_0H_4N(CH_3)_2]_2$, durch Auflösen von 15 g o-Vanillin und 25 g ZnCl₂ in 150 ccm A. und 10-stdg. Erhitzen der Lsg. mit 30 g Dimethylanilin und 25 g konz. HCl, weiße Nadeln aus A., F. 144°, zl. in A. und Bzl., zwl. in Ä., wird durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Chloranil in Ggw. von Bzl. in das Tetrachlorhydrochinonsalz des zugehörigen Farbstoffes verwandelt. Das aus diesem gewonnene Chlorid ist lebhaft grün und färbt Seide, Wolle und gebeizte Baumwolle. — $4^1, 4^2$ - Tetramethyldiamino- $2^3, 3^3$ -dimethoxytriphenylmethan, $C_{25}H_{30}O_2N_2 = (CH_3O)_2C_0H_3 \cdot CH[C_0H_4N(CH_3)_2]_2$, aus o-Veratrumaldehyd in, der eben angegebenen Weise, weißes Krystallpulver, F. 130—131°, zl. in A. u. Bzl., wl. in Ä. Der korrespondierende Farbstoff gleicht dem vorhergehenden. (Ann. Chim. et Phys. [8] 19. 476—550. April 1910. Mülhausen i/E. Chemieschule; Bull. Soc. ind. Mulhouse 79. 401—30. [24/11.* 1909.].)

W. Sobecki, Beiträge zur Kenntnis einiger △3-Cyclohexenderivate. Vf. beabsichtigte den Ersatz eines Br-Atoms im 1,4-Dibromcyclohexan durch die Aminogruppe mittels Phthalimidkalium. Statt des erwarteten 1,4-Aminobromcyclohexans bildete sich durch HBr-Abspaltung As-Bromcyclohexen. Dieses ist, frisch im Vakuum destilliert, eine farblose, lichtbrechende Fl., Geruch ähnlich wie Allylbromid. Nach 2-3 wöchigem Stehen beginnt Braunfärbung. Mit A. und konz. H₂SO₄ entsteht intensive Rotfärbung. Schwefelsaure KMnO4-Lsg. wird rasch entfärbt. Kp.15 54-55°, Kp. 160-163° (unter teilweiser Zers.), d15, 1,3772. - Tribromcyclohexan, CeH9Br3, aus Br und \(\Delta^3\)-Bromcyclohexen. \(- \Delta^3\)-Cyclohexencarbonsäure (\(\Delta^3\)-Tetrahydrobenzoesäure). Aus Bromcyclohexenmagnesium u. fester CO₂. Die Eigenschaften dieser S. stimmen mit der von Perkin jun. (Journ. Chem. Soc. London 85, 416; C. 1904. I. 1439) dargestellten \(\Delta^3\)-Cyclohexencarbons\(\bar{a}\) ure; Kp. 236—236,5°; \(\dar{a}\) is 4,081; F.13—15°. Gegen Luftsauerstoff ist die S. beständig. — Δ^3 -Cyclohexenaldehyd (Δ^3 -Tetrahydrobenzaldehyd) C9H10O, nach der Methode von BODROUX (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 138. 700; C. 1904. I. 1077) aus △3-Bromcyclohexenmagnesium hergestellt. Nach Reinigung durch die Bisulfityerb. wurde aus 8 g Bromverb. 0,2 g 43-Cyclohexenaldehyd erhalten. Kp., ca. 58°; Kp. 163,5—164,5°; d¹⁵, 0,9524; Geruch unangenehm, nach Isovaleraldehyd. Der Aldehyd liefert ein Semicarbazon, C₈H₁₃N₃O; F. 153,5 bis 154,5°; l. in Bzl., wl. in Lg. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1038-41. 23/4. [1/4.] Breslau. Univ.-Lab.)

R. Fosse, Umwandlung einiger aromatischer Alkohole in Phosphinsäuren durch unterphosphorige Säure. Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf Triphenylcarbinol und Michlersches Hydrol. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 1025.) Nachzutragen ist folgendes. Triphenylmethylphosphinsäure, C19H17O2P, erhält man als Hauptprod. der Rk., wenn man 50° h. Lsgg. von 10 g Triphenylcarbinol, bezw. 6 g Natriumhypophosphit in 50, bezw. 30 g 15%, HoSO4 enthaltendem Eg. mischt, das Gemisch 4 Stdn. auf 60° erhitzt und die madeirafarbene Fl. mit W. versetzt; farblose Krystalle aus sd. A. unter Zusatz von Tierkohle. — Tetramethyldiaminobenzhydrylphosphinsäure, C₁₂H₂₃O₂N₂P, weiße Krystalle aus Bzl. + A., schm. beim Erhitzen und erstarrt dann zu einer glasigen M., reduziert AgNOs in sd. alkoh. Lsg. unter Abscheidung von metallischem Ag und B. einer blauen, in Madeirarot übergehenden Färbung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 228-35. 20/3. Lille. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Brissemoret und Blanchetiere, Über eine Bildungsweise des Dithymols. Veranlaßt durch eine Mitteilung von A. BACH, Biochem. Zentralbl. Sept. 1909), wonach Dithymol auch bei der Einw. von Peroxydase + H, O, auf Thymol entsteht, berichten Vff. über die Ergebnisse ihrer vor einigen Jahren unternommenen Verss. zur direkten Oxydation des Thymols durch H₂O, bei Abwesenheit jeglichen Enzyms. Läßt man ein Gemisch aus 16 g Thymol, 300 ccm 95% ig. A. und 200 ccm 12% ig. H₂O₂ im Sonnenlicht stehen, so trübt es sich innerhalb 24 Stdn. und scheidet im Laufe von 3 Wochen einen Nd. von Dithymol, C20H28O2, F. 164-1650, ab. Die Ggw. einer kleinen Menge von MnO2 wirkt anscheinend ungünstig, ebenso höhere Temp. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 235-36. 20/3.) DÜSTERBEHN.

Bernardo Oddo, Synthesen mittels Magnesiumpyrrolverbindungen. II. Mitteilung: Alkylpyrrylketone. Wie Vf. in der früheren Mitteilung (Gaz. chim. ital.

CH=C·Mg·X

39. I. 649; C. 1909. II. 914) gezeigt hat, bilden sich bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumverbb. auf Pyrrol die Pyrrylmagnesiumhalogenide (s. nebenstehende Formel). Es wurde nun gefunden, daß diese Körper mit Säurechloriden unter B. von α-Alkylpyrrylketonen reagieren:

 $NC_4H_4 \cdot MgX + X \cdot OC \cdot R = MgX_2 + NC_4H_4 \cdot CO \cdot R.$

Die Rk. verläuft so heftig, daß sie durch Kühlung und Anwendung von Ä. als Verdünnungsmittel gemäßigt werden muß. Die Ausbeuten an Keton betragen 50-80% der Theorie.

α-Methylpyrrylketon, CH3·CO·C4H3NH. B. aus Pyrrylmagnesiumjodid und Acetylchlorid. Krystalle, F. 90°, Kp. 218°. Ag-Salz, Ag·NC₆H₆O, krystallinischer Nd. — α-Äthylpyrrylketon, C₂H₅·CO·C₄H₃NH. Farblose Nadeln aus Ä.; F. 52,5°; Kp. 225°. Mit Wasserdampf flüchtig. Ag·NC₇H₈O. — Phenylhydrazon, C₁₈H₁₆N₃, gelbliche Nadeln (aus A. + W.), F. 111—112°, sll. in A., Ä., weniger in Bzl., PAe. — α-Propylpyrrylketon, C₃H₇·CO·C₄H₃NH. Krystalle aus W.; F. 48,5°; Kp. 235,37°; ll. in A., Ä., Bzl., PAe. Ag·NC₈H₁₀O, weißer Nd., schwärzt sich am Licht. — Phenylhydrazon, C14H17N3, gelbliche Krystalle aus PAe.; F. 80,5°; ll. in A., l. in h. Bzl., PAe. Durch Oxydation des Propylpyrrylketons mit KMnO. in alkal. Lsg. wurde die bereits bekannte α-Pyrrolketocarbonsäure, NC₄H₃·CO·CO₂H (F. 112,5°), erhalten, woraus sich die α -Stellung des Acylrestes im Propylpyrrylketon ergibt. — α -Phenylpyrrylketon, $C_0H_5 \cdot CO \cdot C_4H_3NH$. Farblose Nadeln aus W.; F. 78°; Kp. 305,07°; liefert weder ein Phenylhydrazon, noch ein Oxim. — α -Benzylpyrrylketon, $C_0H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_4H_3NH$. Krystallschuppen aus W.; F. 95°; Kp. 335 bis 340°; ll. in A., Bzl., wl. in PAe. Ag · NC₁₂H₁₀O. — Das Phenylhydrazon, $C_{18}H_{17}N_3$, krystallisiert aus A. in gelblichen Nadeln; F. 133°; ll. in organischen Mitteln.

Die Alkylpyrrylketone reagieren mit Alkylmagnesiumhalogeniden abermals unter Eintritt der Gruppe ·MgX in den Pyrrolkern. Es gelang indessen nicht, die so entstehenden Pyrrylmagnesiumverbb. R·CO·C₄H₂(NH)·MgX mit Säurechloriden zur Rk. zu bringen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1012—21. 22/4. [März.] Pavia. Univ.-Inst. f. allgem. Chemie.)

Ezio Comanducci, Einwirkung von Chlor und Ammoniak auf Chinin, Thallochinin, Rubrochinin, Erythrochinin, Leukochinin, Rusiochinin und Melanochinin. Bei Einw. von Chlor oder anderen Oxydationsmitteln unter darauffolgendem Zusatz von Ammoniak auf Chininsalze entstehen je nach den gewählten Bedingungen a) Thallochinin von Andrè (1839) der Zus. C₁₅H₂₀O₅N₂ (nach Brandes), b) Erythrochinin von Vogel (1850) unbekannter Zus., e) Rusiochinin von Brandes der Zus. C24H60O16N3, d) Melanochinin auch von BRANDES, C26H36O12N3, und e) eine weiße, nicht analysierte Verb. von Andre. Bei gewöhnlicher Temp. erhielt Vf. außerdem noch bei Einw. von Cl und NH3 auf Chinin f) eine rotviolette Verb., Rubrochinin, und g) einen weißen, Leukochinin genannten Körper. Aus dem Verhalten der verschiedensten Chininderivate gegen Cl und NH3 ergab sich, daß zur Thallochininreaktion die Ggw. eines Phenolsauerstoffs im Chininmolekül notwendig ist. Aber dieser Phenolsauerstoff muß an einen Naphthalin- oder Chinolinring gebunden sein, damit die Thallochininreaktion eintritt. Die anderen Gruppen des Chinins sind ohne Einfluß auf diese Rk. Um Thallochinin zu erhalten, muß man rasch das NH₃ zugießen, wenige Sekunden nach der Einw. des Cl; bei der Darst. des Rubrochinins gibt man einen Teil des NH3 zu, nachdem etwa die dreifache Zeit wie bei der B. des Thallochinins verflossen, und dann erst nach Einw. dieses NH3 den Rest desselben. Wenn etwa die fünffache Zeit wie bei der B. des Rubrochinins nach Zugabe des Cl verflossen ist, und man auf einmal das NH3 zufügt, so erhält man Leukochinin. Hiernach bildet sich also Thallochinin nach einer kurzen Oxydation des Chinins, das Rubrochinin bei längerer Einw. des Cl, die noch länger behufs Darst. des Leukochinins währen muß.

Experimenteller Teil. Thallochinin. Darst. am besten aus 10 ccm der Chininlsg. durch Zusatz von 8,3 ccm Chlorwasser und nach etwa 18 Sekunden langem Rühren durch rasches Zugießen von 7,5 ccm NH₃. Grünlicher Nd., nach dem Trocknen über H₂SO₄ im Vakuum bei 130° schm., wl. in Chlorwasser, aus dem es bei raschem Zusatz von überschüssigem NH₃ mit dunklerer Farbe wieder ausfällt, während bei tropfenweisem Zusatz von ungenügendem NH₃ ein roter Nd. entsteht. — Rubrochinin. B. 10 ccm Chininlsg. werden mit 10 ccm Chlorwasser eine Minute geschüttelt, dazu wird tropfenweise NH₃ unter Rühren gegeben (2,5 ccm) und dazu, nach Eintritt der Rotfärbung, andere 5 ccm NH₃ hinzugefügt. Violettrote M., F. 118—120°, l. in SS. und Chlorwasser unter Rotfärbung, aus der letzteren Lsg. durch NH₃ wieder ausfällbar. — Leukochinin. Darst. wie das Rubrochinin aus einer neutralen Chininsulfatlsg., wobei man aber das NH₃ rasch zugibt, wenn man 5 Minuten das Chlorwasser einwirken läßt. Weißer Nd., F. 138°, l. in SS., wl. in Chlorwasser, aus dieser Lsg. wird ein rosa gefärbter Nd. durch NH₃ erhalten. (Sep. v. Vf. 12 SS. [März.] Neapel. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

Ezio Comanducci, Konstitution des Cinchotoxins. II. Mitteilung. Derivate und Salze des Äthyl-, Phenyl- und α-Naphthylcinchotoxols (vgl. Vf. C. 1909. I. 1487. II. 38). Aus dem Studium einiger Derivate der R-Cinchotoxole geht hervor, daß in ihnen die Vinylgruppe, der sekundäre und tertiäre N des Cinchotoxins unverändert erhalten geblieben sind, während die Ketongruppe des letzteren in eine tertiäre Alkoholgruppe verwandelt worden ist. Die Ggw. von Hydroxyl in den R-Cinchotoxolen ergibt sich aus der B. der Ester, die der Vinylgruppe aus ihrem Verhalten gegen Br u. KMnO₄ in k. verd. schwefelsaurer Lsg. und schließlich die Ggw. von sekundärem N aus der B. von Nitrosoderivaten.

Experimenteller Teil: I. Äthylcinchotoxol, C18H22N2: C(OH)C2H5. Chlorhydrat, Col Hoson, 2 HCl. B. aus der Lsg. der Base in der berechneten Menge HCl beim Einengen im Vakuum bei Ggw. von KOH u. H₂SO₄. F. 108-109°, $[\alpha]_{\rm p}^{15} = +51,75^{\circ}$. Pt-Salz, $C_{21}H_{28}ON_2$, H_2PtCl_6 , H_2O , aus der wss. Lsg. des Chlorhydrats durch PtCl₄. Rötliches Krystallpulver, F. 210°. Au-Salz, C₂₁H₂₈ON₂, 2HAuCl₄, 3H₂O. Gelbes Krystallpulver, F. 120-121°. Pikrat, C₃₁H₂₈ON₂, 2C₈H₃O₇N₃. Gelbes Pulver, bei 80° zusammensinternd und bei 102° schm. Bei Anwendung von wenig Pikrinsäure entsteht ein Pikrat der Formel C21H28ON2, HCl, C6H3O7N3, gelbes Pulver, F. 98°, swl. in W. Tartrat, C21H28ON2, C4H6O6, H2O. B. aus der Lsg. der Base, in der berechneten Menge Weinsäure, in sehr wenig W., beim Einengen im Vakuum. Weiße Krystalle, bei 95° zusammensinternd u. bei 107° unter Zers. schm. Jodnethylderivat, C21H28ON2CH3J. B. beim Erhitzen der alkoh. Lsg. äquimolekularer Mengen der Bestandteile. Rotbraune Krystalle (aus verd. A.), F. 138-140°. Nitrosoverb., C21H27ON2NO. B. aus der salzsauren Lsg. der Base durch die berechnete Menge NaNO₂. Weiße Krystalle (aus Aceton), F. 147-150° unter Zers., gibt die Liebermannsche Rk. Benzoylderivat, C18H22N2: C(OCOC6H5)C2H5. B. beim Erhitzen der Base mit CaH5COCl auf 50-60° im Wasserbade. Weiße Schuppen (aus Bzl.), F. 114°. Bromderivat, C21H28ON2Br2. B. aus Chlf.-Lsg. äquimolekularer Mengen der Base und Brom. Rötlichweiße M., bei 150° sinternd und bei 190° schm., ll. in A., unl. in W.

II. Phenylcinchotoxol, C18H22N2: C(OH)C6H5. Chlorhydrat, C25H28ON2, 2HCl. Zerfließliche M., bei 75° sinternd, bei 86-100° schm., $[\alpha]_{\rm p}^{16} = +21,09^{\circ}$. Pt-Salz, C₂₅H₂₈ON₂, H₂PtCl₆, H₂O. Krystallinische gelbe M., über 200° sich zers., unl. in k. W., A. und Essigsäure, in w. W. sich zum Teil lösend, bei weiterem Erhitzen sich zers. Au-Salz, C25H28ON2, 2HAuCl4. Gelbe Täfelchen, bei 70° sinternd, und bei 113-115° schm. Pikrat, C25H28ON2C0H3O7N3. Gelbes Pulver, F. 105°. Tartrat, C₂₅H₂₈ON₂, C₄H₆O₆, 3¹/₂H₂O. Anscheinend rhombische Krystalle, bei 180° sich bräunend und bei 225° schm., F. wasserfrei 240°. Jodmethylderivat, C25H28ON2, CH3J, rotbraune M., bei 120° sinternd und bei 127-129° schm. Nitrosoverb. C25H27ON2 (NO)HCl. Weiße Schuppen (aus Aceton), F. 147-149°, bei 150° sich zers., l. in A., Aceton, unl. in W., gibt die LIEBERMANNsche Rk. Bromderivat, C25H28ON2Br2, weißliches Pulver, bei 150° sinternd u. bei 195° schm. Benzoylderivat, C25H27ON2COC6H5, etwas rötliche Schuppen, bei 165° sinternd und bei 178° sehm. Bei der Einw. von 2º/oig. KMnO4 in schwefelsaurer Lsg. bei +2º lieferte das Phenylcinchotoxol Ameisensäure und eine krystallinische gelbliche Verb. von schwach saurer Rk., bei 167° sich bräunend und bei 188° schm.

III. α -Naphthyleinchotoxol, $C_{18}H_{22}N$: $C(OH)C_{10}H_7$. Chlorhydrat, $C_{29}H_{30}ON_2$, 2HCl, rotbraune, zerfließliche M., bei 60° sinternd u. bei 71° schm., $[\alpha]_D^{15} = +49.6^\circ$. Pt-Salz, $C_{29}H_{30}ON_2$, H_2PtCl_8 , H_2O ; amorphes gelbes Pulver, bei 330° sich bräunend unter Zers., unl. in k. W. Au-Salz, $C_{29}H_{30}ON_2$, $2HAuCl_4$, H_2O , gelbes, lichtbeständiges Pulver, F. $144-145^\circ$ unter Zers. Pikrat, $C_{29}H_{30}ON_2$, $C_8H_3O_7N_3$, HCl, sehr kleine gelbe Schuppen (aus A.), bei 97° sinternd und bei 101° schm. unter Zers. Jodnethylderivat, $C_{29}H_{30}ON_2$, CH_3J , rotbraune M., F. 140° . (Estr. aus Rend. della

R. Accad. delle Scienze Fisiche e Matem. di Napoli 1910. 12/2.* Neapel. Chem. pharmazeut. Univ.-Inst.)

E. Comanducci, Konstitution des Cinchotoxins. III. Mitteilung. Chloräthylund Chlorphenylcinchotoxyl. (Vgl. vorst. Referat.) Zur Aufklärung der Konstitution des Cinchotoxins hat Vf. die alkoholische Hydroxylgruppe R. COH der R-Cinchotoxole durch Cl ersetzt u. so Chlorderivate einer der folgenden Formeln erhalten:

$$\begin{array}{c|c} CH_2-CH-CH\cdot CH: CH_2 & CH_2-CH-CH\cdot CH: CH_2 \\ \hline CH_2 & CH_2 \\ \hline C(R)Cl & CH_2 \\ \hline NH-CH_2 & CH_2 \\ \hline NH-CH_2 & NH-CH_2 \\ \end{array}$$

Durch Einw. von alkoh. KOH auf das Chlorphenylderivat erhielt Vf. eine chlorfreie Verb., F. 62-63°, die in Einschmelzröhren mit verd. H₃PO₄ behandelt wurde, worüber weitere Mitteilungen folgen sollen. Die Chlorprodd., Chlor-Rcinchotoxyle genannt, wurden durch 11/2-stdg. Erhitzen der völlig trocknen Chlorhydrate der R-Cinchotoxole in wasserfreiem Chlf. mit POCl₃ und PCl₅ (4-fache Menge dieser beiden P-Verbb. im Verhältnis zu den Chlorhydraten) gewonnen. I. Chloräthylcinchotoxyl, C18H21N2C(Cl)C6H5, rotbraunes Pulver, bei 85° sinternd u. bei 115-117° schm., Il. in k. A., wl. in Essigester und Aceton, fast unl. in CS2, unl. in Ä. Pt-Salz, C₁₈H₂₁N₂C(Cl)C₂H₅, H₂PtCl₆, gelbrotes Pulver, bei 210° sich bräunend und bei höherer Temp. sieh zers. Pikrat, C₁₈H₂₁N₂C(Cl)C₂H₅, C₆H₃O₇N₃, gelbes Pulver, bei 115° sich bräunend und bei 130° schm. — II. Chlorphenylcinchotoxyl, C18H21N2C(Cl)C6H5, dunkelgelbe Schuppen, F. 148-155°, fast unl. in Ä.; die äth. Lsg. gibt mit Essigester eine weiße Trübung. Pt-Salz, C18H21N2C(Cl)CaH5, H2PtCla, krystallinische M. (aus A.), bei 220° sich bräunend unter Zers. Pikrat, C₁₆H₂₁N₂C(Cl)C₆H₅, C₆H₃O₇N₃, gelbe Krystallmasse (aus A.), F. 121—122°. (Estr. aus Rend. della R. Accad. delle Scienze Fisiche e Matem. di Napoli 1910. 5/3.* Neapel. Chem.-pharmazeut. Univ.-Inst. 5 SS. Sep. vom Vf.) ROTH-Cöthen.

Gustav Mossler, Über die Einwirkung von Bromeyan auf Bruein und Strychnin. Vf. hat die von v. Braun (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 1439; 37. 2915; C. 1900. II. 44; 1904. II. 1236 etc.) zur Aufspaltung stickstoffhaltiger Ringe veröffentlichten zwei Methoden, die Einw. von PCl5 auf aromatische Acidylverbb. und die Einw. von BrCN auf tertiäre Basen auf Brucin und Strychnin angewendet. - Die Methode der Einw. von PCl5 erwies sich bei beiden Alkaloiden als nicht anwendbar und führte zur B. harziger Prodd. - Die Einw. von BrCN führt bei Brucin und Strychnin in gleicher Weise zu der B. des Anlagerungsprod., das selbst nicht isoliert, dessen B. aber aus den erhaltenen Zerfallsprodd. geschlossen werden muß. Die bei weiteren Eingriffen erhaltenen beständigen Prodd. sind bei Brucin und Strychnin verschieden. Bei Brucin tritt zum Teil Aufspaltung einer N-C-Bindung u. B. eines quaternären Ammoniumbromids von mehr als der doppelten Molekulargröße des Brucins ein, zum Teil, oder unter anderen Bedingungen vollständig, eine Umlagerung in das HBr-Salz einer dem Brucin isomeren Base mit intakten N-C-Bindungen ein. Das Anlagerungsprod. von Strychnin gibt durch Zerfall nur das HBr-Salz des unveränderten Strychnins neben Ammoniak, während eine Aufspaltung oder Umlagerung hier nicht eintritt. - Die B. eines HBr-Salzes neben Ammoniak durch BrCN und das Entstehen eines Isomeren beim Brucin ist nur dadurch erklärlich, daß zuerst das Anlagerungsprod. entsteht, und dieses mit W. nach der Gleichung:

 $(R_1, R_2, R_3)N(Br, CN) + 3H_2O = (R_1, R_2, R_3)N + HBr + NH_3 + H_2CO_3$ zerfällt.

Über die Einw. von BrCN auf Brucin ist schon früher (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 47. 417; C. 1909. II. 2084) berichtet worden, nachzutragen ist folgendes: Quaternäres Ammoniumbromid, $C_{47}H_{52}O_8N_5Br$, u. Mk. rhombische Tafeln, die 1 Mol. CHCl₃ und 3H₂O enthalten; gibt bei 110° oder Umkrystallisieren aus 70°/oig. A. unter längerem Kochen das Chlf. und 1 H2O ab; der Körper enthält dann 2 H2O und bildet vierkantige Prismen; sintert bei ca. 2000, F. 203-2050 (Zers.); unl. in k. Chlf. Gibt mit HNO3 Brucinrk.; swl. in k. W., HCl, Sodalsg.; gibt beim Kochen mit S. oder Lauge in W. l. Körper. Das quaternäre Salz bildet sich nur beim Zusatz einer BrCN-Lsg. in Chlf. zu Brucin in Chlf. (im molekularen Verhältnis); wird umgekehrt eine Chlf.-Lsg. von Brucin zu einer überschüssig gehaltenen BrCN-Lsg. zugesetzt, so entsteht nur das Anlagerungsprod., aus dessen Chlf.-Lsg. 90% ig. A. das bromwasserstoffsaure Salz des Allobrucins, C23H20O4N2·HBr + 4H2O, fallt; Nadeln, F. 250° (Zers.); verliert im Vakuum das Krystallwasser. - Allobrucin, C23H26O4N2 + 5H2O, sll. in Chlf. (ca. 1:2), ll. in konz., schwerer in verd. Weingeist; unl. in A. und Essigäther; in k. W. l. ca. 1:600. Jodnethylat, CyaHogO4No. CH₃J + 1¹/₂H₂O, ll. in Chlf., W., A., wl. in k. Methylalkohol. - Allobrucinperoxyd, $C_{23}H_{26}O_6N_2 + 5H_2O$, prismatische Nadeln. — Allobrucinsäure, $C_{23}H_{26}O_6N_2 +$ 7H2O, Nadeln. - Bei der Einw. von BrCN bei Ggw. von kleinen Mengen W. auf Strychnin in Chlf. entsteht ein Strychninbromhydrat mit Krystallchloroform der Zus. $2C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HBr + CHCl_3$, fast unl. in Chlf., geht beim Erhitzen mit W. oder A. unter Entweichen des Chlf. in Lsg. (Monatshefte f. Chemie 31. 1-22. 28/2. 1910. [11/11.* 1909.] Chem. Lab. des Allg. österr. Apothekervereins.) Busch.

W. Arnold, Eine neue Farbreaktion von Eiweißkörpern. Gewisse Gewebseiweißstoffe des Tierkörpers geben mit Nitroprussidnatrium und NH₃ eine charakteristische Farbreaktion; löst man den Eiweißkörper in W. und versetzt mit einigen Tropfen einer 4% ig. Lsg. von Nitroprussidnatrium und einigen Tropfen NH₃, so fürbt sich die Lsg. intensiv purpurrot. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Reihe A. 1910. 56—60. Februar. [21/2.*].)

W. Arnold, Die Organpeptide. Durch Unters. lebenswarmer Organe frisch getöteter Tiere ließ sich nachweisen, daß in allen Organen des Tierkörpers "Organpeptide" vorkommen, Stoffe, die keine Biuretreaktion geben, wohl aber mit Nitroprussidnatrium u. NH₃ die charakteristische Rotfärbung (vgl. vorsteh. Referat) zeigen. Sie wurden sowohl bei höheren Tieren wie auch bei Insekten nachgewiesen, und sind daher als konstante Bestandteile eines jeden Protoplasmas anzusehen. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau, Reihe A. 1910. 61—64. Februar. [21/2.*].) HENLE.

Physiologische Chemie.

Wilhelm Kraft, Über Hordein und Bynin. Beiträge zur Kenntnis der alkohollöslichen Eiweißstoffe der Gerste und des Malzes. Das Hordein, welches ca. 37% des Gersteneiweißes darstellt, verwandelt sich nach Osborne bei der Keimung in ein anderes, in 75% a. l. Protein von verschiedener Zus., das Bynin. Vf. sucht nach qualitativen Unterschieden zwischen beiden Verbb., die gestatten würden, die Umsetzung zu verfolgen, und findet, daß sich Hordein und Bynin in allen Eigenschaften vollkommen gleichen.

Reines Hordein wurde nach Osborne dargestellt (vgl. Grieszmeyer, Die Proteine etc., S. 155). Es enthielt 16,7% N. Gegen Pepsin besitzt Hordein eine sehr große Widerstandsfähigkeit, die wohl zum Teil auf der geringen Löslichkeit in der verd. HCl beruht. Die Prodd. der Pepsinverdauung sind Albumosen und Peptone, von welchen die letzteren die Biuretrk. nicht oder nur sehr schwach geben. - Die Spaltung des Hordeins mit NaOH geht ziemlich rasch vor sich, nachdem ein zuerst entstandener Nd. wieder verschwunden ist. - Bynin stellte Vf. durch Extraktion von Gerstenmalzmehl mit 75% ig. A. dar. N-Gehalt 14,2%. Da Hordein bei der Hydrolyse einen auffallend hohen Betrag von Glutaminsäure liefert, wurde das Bynin auf seinen Gehalt an dieser S. geprüft. Vf. fand für Bynin 28,04%, für Hordein 32,9% Glutaminsäure. Das Verhalten des Bynins gegen A. (Löslichkeit in 75% ig. A., Trübung der Lsg. auf Zusatz von reinem A. oder W.) ist das gleiche wie das des Hordeins. Gegen Pepsin und gegen Alkali verhielten sich beide Proteine gleich. Bestst. des Drehungsvermögens ergaben für Hordein $[\alpha]_{\rm D} = 114,8^{\circ}$ (in 75%) ig. A.), für Bynin $[\alpha]_{\rm D} = 108^{\circ}$ (in 75%) ig. A.). In Anbetracht der geringen Durchsichtigkeit der Lsgg. sind diese Zahlen als übereinstimmend anzusehen. In kochendem W. sind sowohl Hordein wie Bynin etwas l., in der Kälte ist die Löslichkeit geringer (möglicherweise rührt die beim Biere manchmal beobachtete Eiweißtrübung von Hordein oder Bynin her). Zusatz von H, KPO, erhöht die Löslichkeit etwas.

Aus ihren alkoh. Lsgg. sind Hordein u. Bynin durch aufgeschlämmtes Cu(OH)₂ fällbar. Die aus Gerste durch Extraktion mit 75% ig. A. erhaltene N-haltige Substanz besteht ausschließlich aus Eiweiß, welches durch Cu(OH)₂ fällbar ist, während die aus Malz erhaltenen N-Verbb. sich nur zum Teil fällen lassen. Verss., bei denen in verschiedenen Stadien der Keimung die Menge der in A. l. N-Verbb. u. der % Gehalt an durch Cu(OH)₂ fällbarer Substanz bestimmt wurde, zeigten, daß während 7-tägiger Keimung über 50% des in A. l. Eiweißes gespalten wurde. Doch zeigten mit verschiedenen Malzen angestellte Verss. große Unterschiede. — Die Unters. erweist, daß in ihren Eigenschaften Hordein und Bynin praktisch identisch sind, über einen event. Unterschied der chemischen Zus. könnte nur eine vollständige Hydrolyse von Bynin Aufschluß geben. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 33. 193—95. 16/4. 205—7. 23/4. München. Gärungschem. Lab. der Techn. Hochschule.)

R. W. Thatcher, Der Einfluß der Beschattung auf die Zusammensetzung von Pflanzen. (Vgl. Thatcher, Watkins, Journ. Americ. Chem. Soc. 29. 764; C. 1907. II. 616.) Die neuerdings angestellten Verss. wurden auch auf andere Früchte als Cerealien ausgedehnt, wobei man die Unterschiede zwischen beschatteten u. nichtbeschatteten Exemplaren von Kartoffeln, Erbsen, Weizen, Hafer und Gerste beobachtete. Es ergab sich bei den beschatteten Pflanzen höherer Gehalt au Feuchtigkeit, Mineralbestandteilen (außer in einem Falle bei Hafer) und N-haltiger Substanz, dagegen minderer Gehalt an Stärke oder Kohlenhydraten; jedoch erwics sich die Zunahme an anderen Bestandteilen als nicht proportional der Abnahme an Stärke. Der Fettgehalt (Ätherextrakt) war im allgemeinen geringer in den beschatteten Pflanzen, die Unterschiede waren aber durchweg nur klein und sind wahrscheinlich ohne Bedeutung; der Rohfasergehalt zeigte bald geringe Zu-, bald Abnahme. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 801—2. Dezember [26/10.] 1909. Pullman, Wash. Lab. of the State Agricultural Experiment Station.)

Julius Kentzler, Weitere Beiträge zur Wirkung der Salzsäure auf die Arteigenschaft der Eiweißstoffe. Durch die Behandlung mit HCl verlieren die Eiweißstoffe ihre Antigenwrkgg. Mit der steigenden Konzentration der S. nimmt die

Lösungskraft des vorbehandelten Serums ab. Hierbei handelt es sich nicht um eine Acidalbuminatumwandlung, welche die Antigenwrkg. zu verhindern vermag, sondern um eine tiefer eindringende Veränderung der Eiweißstoffe. Dieselben Resultate, welche mit Bluteinimpfung erhalten waren, konnten auch mit der Einimpfung von Milch und Rinderserum erzielt werden. Die HCl hat nach Ansicht des Vfs. außer der bei der Verdauung wichtigen Rolle auch die Aufgabe, bei den in den Magen eingeführten fremden Eiweißstoffen eine chemische Veränderung hervorzurufen, welche am Ende zum Verlust der Arteigenheit der Albuminstoffe führt, so daß sie den Organismus vor fremden schädlichen Stoffen schützt. (Berl. klin. Wehschr. 47. 291—93. 14/2. Budapest. Lab. III. Med. Klin.) PROSKAUER.

Walter Jones, Über die Beziehung der aus wässerigen Organextrakten gewonnenen Nucleinfermente zu den physiologischen Vorgüngen im lebenden Organismus (vgl. Schittenhelm S. 370). Durch Diskussion eigener früherer Verss. (vgl. Journ. of Biol. Chem. 6. 453; Ztschr. f. physiol. Ch. 61. 395; C. 1909. II. 1486. 1755) und der Unterss. anderer Forscher, speziell Schittenhelms, gelangt Vf. zur Ansicht, daß die Nucleinfermente nicht die einzige Ursache des Auftretens von Hypoxanthin u. Harnsäure im lebenden Körper sind, sondern daß auch andere Faktoren (Leukocytenzerfall) hierbei eine Rolle zu spielen vermögen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 65. 383 bis 388. 18/4. [31/1.] Lab. f. physiol. Chemie. John Hopkins Univ.) Guggenheim.

N. Zuntz, Die chemischen Sinne. Kurzer Vortrag über Physiologie und Chemie des Geschmack- und Geruchsinns mit besonderer Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung verschiedener Geschmack- u. Geruchempfindungen. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 385-87. 4/3. [19/1.*] Berlin.)

H. Dominici, G. Petit und A. Jaboin, Über die bleibende Radioaktivität des Organismus bei der intravenösen Injektion eines unlöslichen Radiumsalzes und über ihre Anwendungen. (Vgl. DOMINICI, FAURE-BEAULIEU, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1051; C. 1908. II. 185.) Die intravenöse Injizierung von Radiumsulfat — auch in größeren Dosen - verursacht (bei einem Pferd) keine schädliche Wrkg., sondern scheint einen günstigen Einfluß auf Ernährung und Allgemeinbefinden auszuüben. Die Analysen des Harns zeigten nur unbedeutende Schwankungen im Harnstoffgehalt. Der Gehalt des Urins an Radiumemanation wurde durch fortgesetzte Messungen verfolgt. Nach 61/2 Monaten z. B. entsprach die von einem Liter Urin in einer Viertelstunde abgegebene Emanation einer Radiummenge von 15,15 µg. Eine Radioaktivität des Blutes konnte noch nach einem halben Jahr nachgewiesen und gemessen werden. - Aus den Verss. geht hervor, daß ein Teil des injizierten Radiumsulfats im Organismus zirkuliert und dort Emanation entwickelt. Ein Teil setzt sich in den Geweben etc. fest u. verweilt darin sehr lange (über 11/2 Jahre). (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 726-28. 14/3. [7/3.*].) BUGGE.

Hygiene und Nahrungsmittelehemie.

H. Kuttenkeuler, Bericht über die Fortschritte der Chemie der Nahrungs- und Genuβmittel im Jahre 1909. Bericht über die Gesetzgebung u. über wissenschaftliche Arbeiten auf diesem Gebiete mit Ausnahme der Milch u. Molkereiprodd., Brauerei und Bakteriologie, sowie Wasser. (Chem.-Ztg. 34. 426—28. 23/4. 437—40. 26/4.)

Wellenstein, Weine des Jahrganges 1908 aus dem Gebiete der Mosel. Der in der früheren Mitteilung (S. 1042) aufgeführte Zeltinger Wein mit 10,44 g A. ist

ein Auslesewein, dessen hoher Gehalt an A. der Beurteilung verbesserter Zeltinger Weine nicht zugrunde gelegt werden kann (vgl. auch Vf. S. 1281). (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 19. 443. 15/4.)

- C. Griebel, Über das Auftreten einer eigenartigen Fürbung bei Salzheringen. Die Heringe waren an der Bauchseite lila gefärbt; sie enthielten noch sämtliche Eingeweide und den Magen. Die Farbe des letzteren schwankte zwischen hellem Lila und Rotviolett; der Mageninhalt war eine braunrot bis rotviolett gefärbte M., die mit dunkelgefärbten Körperchen gleichmäßig durchsetzt war. Die Prüfung u. Mk. ließ den Mageninhalt als fast allein aus den Rückständen von kleinen Krustern bestehend erkennen u. die dunkelgefärbten Körperchen als deren Facettenaugen, deren braunrotes bis rotviolettes Pigment in alkal. Lsg. mit rotvioletter bis carminroter Farbe l. ist. Da Salzheringe infolge ihres Gehaltes an Trimethylamin und ähnlichen Basen stets schwach alkal. reagieren, so erklärt sich die Färbung des Magens und der diesem benachbarten Teile. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 19. 424—26. 15/4. [24/2.] Berlin. Staatl. Anst. zur Unters. von Nahrungsund Genußmitteln sowie Gebrauchsgegenständen für den Landespolizeibezirk.)
- A. Magnus-Levy, Über Diabetikergebäcke des Handels. (Zusammensetzung und Anwendung.) Die Abhandlung bringt Analysen von kohlenhydratärmsten Gebäcken, sog. "Brotersatz" (6,8—17,3°/o Stärke), den eigentlichen Diabetikerbroten, die neben 12,7—38,9°/o W., 9,8—47,6°/o Eiweiß nach 19,8—49,8°/o Stärke aufweisen, von Diabetikerzwiebacken mit 4,6—9,4°/o W., 25,2—34,2°/o Eiweiß, 27—47°/o Stärke, Diabetikerstangen mit 5,3—14,0°/o W., 22,3—36,3°/o Eiweiß, 8—20°/o Stärke, Diabetikerdelikatessen (Schokolade, Pfeffernüsse) 7—15,9°/o Stärke, Diabetikermehle mit 1—5°/o Stärke, wogegen gewöhnliche Gebäcke 40—68°/o Stärke enthalten. Nach Vf. würde es genügen, wenn wir 2 Arten von Broten für Diabetiker besäßen, eine mit einem Maximalgehalt von 30°/o und einen Brotersatz mit 5—10°/o Stärke. Wünschenswert ist ein Brot mit ca. 16—20°/o Eiweiß, 12—14°/o Fett, 2—3°/o Asche (NaCl), mit etwa 1—3°/o Cellulose, rund 30°/o Stärke und 30—33°/o W. (Berl. klin. Webschr. 47. 233—38. 7/2. Berlin.)

Bordas, Über das Hinzusügen von Kaliumcarbonat zu Kakao. Vf. wendet sich in längerer Ausführung gegen den Zusatz von K₂CO₃ zu Kakao, insbesondere auch gegen die Bezeichnung dieser Prodd. als l. Kakao. Solche Fabrikate sind als "mit Alkalien versetzt" zu bezeichnen. (Ann. des Falsifications 3. 61—70. Februar.)

Heiduschka.

- Eug. Collin, Über giftige Mehlabfälle. Nach näherer Beschreibung verschiedener Vergiftungsfälle durch Mehlabfälle kommt Vf. zu folgenden Schlüssen: Die Unters. von giftigen Mehlabfällen u. Mk. führt meist nicht zum Ziel, sobald die in W. aufgeweichten Abfälle vollständig n. Aussehen haben. Ergibt die chemische Analyse keine mineralischen Gifte, so empfiehlt es sich, über das Alter, über den Ursprung und über die Ursachen einer möglichen Veränderung der betreffenden Substanz nachzuforschen. Am besten untersucht man dann 2—3 kg der Abfälle auf organische Basen und ergänzt diese Unterss. durch physiologische Verss. (Ann. des Falsifications 3. 49—57. Februar.)
- F. Schwarz und O. Weber, Eosinhaltiges Roggenmehl. Ein Roggenbrot ließ auf der Schnittfläche kleine rötliche Stellen erkennen und das zum Backen dieses Brotes benutzte Mchl u. Mk. vereinzelte rotgefärbte Gewebsfragmente. Nach dem in der Gerstenzollordnung vom 1/9. 1909 angegebenen Verf. zum Nachweise des Eosins war sowohl im Mehle wie im Brote Farbstoff in sehr geringer Menge nach-

weisbar. Da jedoch die Prüfung u. Mk. infolge Fehlens der für Gerste eigentümlichen Gewebselemente keinen Anhalt dafür bot, daß dem Roggenmehl eosinhaltiges Gerstenmehl absichtlich beigemischt worden war, so wurde eine zufällige Verunreinigung damit angenommen. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs. u. Genußmittel 19. 441 bis 443. 15/4. [9/3.] Hannover. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.)

A. Röhrig, Konzentrierte Fruchtsäfte. Fortsetzung der früheren Unters. über konz. Säfte aus Himbeeren, Erdbeeren, Aprikosen u. Quitten. (Vgl. Vf., Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 15. 148; C. 1908. I. 1080.) (Pharm. Zentralhalle 51. 285—86. 14/4. Leipzig. Chem. Untersuchungsanstalt d. Stadt.) Heiduschka.

Medizinische Chemie.

V. Diamare, Über die Ursachen der Hyperglucämie ohne Glucosurie bei Scyllium. Die Tatsache, daß bei Scyllium Hyperglucämie bestehen kann, ohne daß gleichzeitig Glucosurie auftritt (Zentralblatt f. Physiol. 21. 863; C. 1908. I. 1734), beruht auf der geringen Permeabilität der Niere. Auch nachdem der Blutzuckergehalt durch intramuskuläre und subcutane Injektionen von Glucosen auf 2,6% gestiegen war, trat keine Glucosurie auf. Erst nach Einführung von Zucker in das venöse Nierensystem konnte Zucker im Harne nachgewiesen werden. (Sep. v. Vf. 4 Seiten. 4/12. [12/11.] 1909. Siena. Anatom.-Physiol. Inst. der Univ.)

H. Bordier und R. Horand, Wirkung der ultravioletten Strahlen auf die Trypanosomen. Die Bestrahlung der Trypanosomen erfolgte bei gleichzeitiger ultramikroskopischer Beobachtung. Die Trypanosomen werden unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlen granulös und durchsichtig und zeigen denselben Brechungsindex wie das Medium (Blut), so daß sie nicht auffindbar sind, wenn Bestrahlung und Beobachtung (mit Bogenlicht) nacheinander erfolgen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 886—87. [4/4.*].)

E. Salkowski, Über die Verwertung des Harnbefundes zur Carcinomdiagnose. SALOMON u. SAXL (Beiträge zur Carcinomforschung, Heft 2) haben festgestellt, daß die Oxyproteinsäure von BONDZYNSKI und GOTTLIEB im Harn von Carcinomatösen konstant vermehrt ist, während dies bei allen anderen untersuchten Kranken nicht der Fall ist. Als Maßstab zur Beurteilung der Menge der Oxyproteinsäure benutzen die Genannten die Relation zwischen dem N derselben u. dem Gesamt-N (%)-Zahl des Oxyproteinsäure-N vom Gesamt-N). Während diese Zahl bei allen auderen Krankheiten etwa 1,4-1,8% beträgt, schwankt sie beim Carcinom um 2,5-3,5 herum. Vf. hat vor einiger Zeit ähnliche Beobachtungen mitgeteilt (Berl. klin. Wehsehr. 42. Nr. 51 u. 52; C. 1906. II. 1622), wonach das %-Verhültnis zwischen dem N der in A. unl. Substanzen ("kolloidaler N", bezeichnet als CN) zum Gesamt-N (GN) bei gesunden Individuen CN: 3,1-2,98-3,63-3,60-2,34-3,73, im Mittel 3,23% vom GN betrug. Dagegen wurde dieses Verhältnis bei Carcinomkranken 2-3-mal so hoch, als bei Gesunden gefunden; bei einem Kranken mit tödlich endender akuter gelber Atrophie der Leber ergab sich ein noch viel höherer Wert für CN, nämlich 28,1%.

Der N der in A. unl. oder kolloidalen Substanzen ist zwar nicht mit dem N der Oxyproteinsäure zu identifizieren, letztere bildet aber unzweifelhaft einen Teil der in A. unl. Stoffe. Das seinerzeit vom Vf. angegebene Verf. hat sowohl eine diagnostische, als auch prognostische Bedeutung. (Berl. klin. Wchschr. 42. 533 bis 534. 31/3. Berlin. Chem. Abt. d. pathol. Inst.)

Martin Jacoby, Zur Kenntnis der alkohollöslichen Hämolysine bei acuter gelber Leberatrophie. Gesunde Leber und meistens auch carcinomatöse Leber weisen keinen sehr erheblichen Gehalt an alkohollöslicher, hämolytischer Substanz auf. 100 g Leber von akuter gelber Leberatrophie lieferten 4,6 g alkohollösliche Substanz, von der 0,3 mg 1 ccm einer 5% kaninchenblutkörperchenaufschwemmung lösten. Die gleiche hämolytische Kraft üben 6,7 mg feuchte Leber aus. (Berl. klin. Wehschr. 47. 677. 11/4. Berlin. Biochem. Lab. des Krankenhauses Moabit.)

PROSKAUER.

L. Lichtwitz, Uber die Bedeutung der Kolloide für die Konkrementbildung und die Verkalkung. Die kolloide Beschaffenheit der Zellen und Säfte des Organismus bedingt die abnorme Löslichkeit der in W. w. l. Stoffe (Cholesterin, Phosphate und Carbonate der alkal. Erden, Harnsäure, Calciumoxalat etc.). Eine Zers. der kolloidalen Lsg. verändert die Löslichkeitsbedingungen und führt Ndd. herbei. Diese Zers. kann dadurch eintreten, daß die Kolloide mit anderen (entgegengesetzt geladenen) Kolloiden unter Fällung reagieren (Cholesterineiweiß, Bilirubineiweiß und vermutlich Eiweißnucleinsäuren). Diese Fällungsprodd. bilden bei entsprechender Beschaffenheit der Stoffe (Cholesterin, Bilirubin) die eine Gruppe konkrementfähiger Ndd. Eine 2. Gruppe entsteht dadurch, daß nach Eintritt derartiger und anderer Kolloidfällungen (Verkäsung, Verfettung) der Kolloidschutz für w. l. Salze abnimmt. Bilden sich z. B. in einer verkästen Drüse Kalkndd., so werden von den umspülenden Fll. so lange Kalksalze hineindiffundieren und immer wieder ausfallen, als die Möglichkeit eines osmotischen Austausches besteht. Im Organismus wirken Bezirke mit verschlechterten Löslichkeitsverhältnissen wie Kondensatoren. (Dtsch. med. Wochenschr. 36. 704-6. 14/4. 1910. [2/2.* 1909.] Göttingen. Med. Klin. d. Univ.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Adam Dzierzbicki, Beiträge zur Bodenbakteriologie. Die Unterss. des Vf., die sich auf die durch Bodenbakterien verursachte Stickstoffbindung und Fäulnis beziehen, haben ergeben: 1. Das REMYsche Verf. (Zentralblatt u. Parasitenk. II. Abt. 8. 669. 728 u. 761; C. 1902. II. 143 u. 392) kann nur dann über den bakteriologischen Zustand des Bodens in gewisser Hinsicht zuverlässige Resultate liefern, wenn die Zus. der Nährlsg. eine solche ist, daß der Zusatz der Impferde nur durch ihren bakteriologischen Zustand, nicht aber durch ihre chemische Zus. den Verlauf des betreffenden Prozesses beeinflussen kann. - 2. Der bakteriologische Zustand des Bodens in bezug auf N-Bindung ist in hohem Grade von dem Gehalt des Bodens an assimilierbaren Mineralnährstoffen abhängig und wird besonders bei Mangel an CaO, aber auch bei Mangel an P2O5 und K2O ungünstig. Der Azotobakter ist dann spärlicher im Boden vertreten oder fehlt sogar gänzlich. - 3. Die einer Mannitlsg. zugesetzte Impferde wirkt auf N-Bindung auch durch ihre chemische Zus., und zwar durch ihren Gehalt an Humusstoffen und deren Eigenschaften und, falls man nicht hinreichende Mineralnährstoffe zusetzt, auch durch ihren Gehalt an assimilierbaren Mineralstoffen. - 4. Der Mannitlsg. sind daher nicht nur ausreichende Mineralnährstoffe, sondern auch eine gewisse Menge von humussaurem Natron zuzufügen. - 5. Durch Best. der N-Bindung durch den Azotobakter in einer Mannitlsg., der man als P.O. Quelle nur eine gewisse Menge des Bodens zusetzt, kann man sich über den Gehalt dieses Bodens an leicht assimilierbarer Phosphorsäure ein gewisses Urteil bilden. Zur Vermeidung von Täuschungen, muß man neben sonstigen Mineralstoffen u. dem untersuchten Boden noch etwas humussaures Natrium zugeben, alles sterilisieren und erst dann mit Azotobakter impfen. — 6. K₂HPO₄ ist f¨ur die Ernährung des Azotobakters vorteilhafter als CaHPO₄ + XIV. 1.

- KCl. 7. Das Verhältnis zwischen gebundenem N und der verbrauchten Energiequelle ist um so weiter, je weniger assimilierbare P2O5 dem Azotobakter zu Gebote steht. — 8. Die Intensität der NH₃-Abspaltung in mit einem Boden geimpfter Peptonlsg. nach REMY hängt zwar von dem bakteriologischen Zustande dieses Bodens, aber noch mehr von seiner chemischen Zus. und vor allem von seinem Gehalt an assimilierbarer P₂O₅ ab. — 9. Zur Best. des Fäulnisvermögens sind daher der Peptonlsg. leicht assimilierbare P2O5(K2HPO4) zuzusetzen. — 10. Aus den NH3-Mengen, die in gleicher Zeit in mit gleichen Mengen eines Bodens geimpften Peptonlsgg. mit und ohne Zusatz von K2HPO4 abgespalten werden, kann man sich ein gewisses Urteil über den Gehalt dieses Bodens an assimilierbarer P.O. bilden. - 11. Die Menge, des sich aus geimpften Peptonlsgg. abspaltenden NH3 wird durch Zusatz von leicht zersetzlichen organischen Stoffen (Kohlenhydraten) vermindert, durch Zusatz von humussauren Salzen, wenn auch unbedeutend, vergrößert. -12. Sie wird auch in manchen Fällen durch starken Luftzutritt vermindert. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. 21-66. Januar-Februar. Krakau. JAGELLONIsche MACH. Univ. Inst. f. Agrik.-Chem.)
- F. J. Alway und R. M. Pinkney, Über das Verhältnis einheimischer Hülsenfrüchtler zum Bodenstickstoff der Nebraskaprärien. Die Unters. der Vff. hat ergeben, daß der Stickstoffgehalt der hochgelegenen Prärieböden seit langem einen Gleichgewichtszustand erreicht hat; eine Anhäufung von Stickstoff ist nur da zu erwarten, wo der ursprüngliche Stickstoffgehalt durch Wegfressen oder Anbau vermindert worden ist. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 771—72. November [4/8.] 1909. Lincoln, Nebr. Lab. of Agricultural Chem., Univ. of Nebraska.) HELLE.
- C. Acqua, Untersuchungen über Ort und Stelle der Ausnutzung des Stickstoffs von Nitraten im Pflanzenkörper. Zum Nachweis der Anhäufung radioaktiver Stoffe in Pflanzen hat Vf. das Uranylnitrat benutzt und beobachtete dabei die B. eines gelben Nd., der als Rückstand durch Zers. des Nitrates infolge Ausnutzung des N anzusehen ist. In dieser Weise müßte sich auch Ort und Stelle der N-Ausnutzung im Pflanzenkörper ermitteln lassen; zu diesem Zwecke wählte Vf. statt des den Pflanzen schädlichen Urans das Mangan, das zwar kein notwendiger, aber nützlicher Körper für die Pflanzen ist. Bei Verss. mit Weizen u. Bohnen, die in ganz verd. Mangannitratlsgg. wenigstens im Anfang der Verss. gut gediehen, entstanden an gewissen Stellen sichtbare Flecken, wohl von MnO₂, dort wo eben eine Ausnutzung des N der Nitrate im Pflanzenkörper stattfand. In gleicher Weise dürften auch andere Nitrate zur Lsg. der bisher noch nicht entschiedenen Frage über die Art der Ausnutzung von N durch Pflanzen herangezogen werden können. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 339—44. 20/3.)

Analytische Chemie.

O. Engels, Stickstoffbestimmungen in Futtermitteln bei Anwendung verschiedener Substanzmengen. Vf. zeigt, daß bei einer Einwage von 1 g Substanz, insbesondere bei den schlecht mischbaren Futtermitteln wie Biertrebern, Malzkeimen, Schlempen, wesentlich größere Differenzen der Parallelanalysen auftreten, als bei Einwage von 2,5 g und 5 g und Dest. eines aliquoten Teils des Aufschlusses. Die Anwendung größerer Substanzmengen zur Erzielung richtiger Resultate ist daher dringend zu empfehlen. (Landw. Vers.-Stat. 72. 407—12. 14/4. Speyer. Landw. Kreisvers.-Stat.)

Eilhard Alfred Mitscherlich, Eine Kritik zur Kritik Zellers über unsere Stickstoffanalyse. Vf. weist die Einwände Zellers (S. 474) als unberechtigt zurück. Wenn die Verfahren von Förster und Jodlbaur für die Best. sehr kleiner N-Mengen nicht als ausreichend bezeichnet wurden, so wurde damit ihr Wert für die Düngerkontrolle nicht geleugnet. Die Schwankungen der blinden Bestst. sind für jede einzelne Manipulation festgestellt und stets berücksichtigt worden. Ihre absolute Höhe ist vollkommen gleichgültig. Gerade die Fehlerwahrscheinlichkeitsrechnung lehrt die Grenzen unsers Könnens kennen u. gibt damit auch eine Sicherheit in der Kritik. (Landw. Vers.-Stat. 72. 459—64. 14/4.)

- v. Soxhlet, Die Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure in Doppelsuperphosphaten. Der Berichterstatter begründet einen Antrag des Düngemittelausschusses, das in gemeinsamen Unterss. der Versuchsstationen Berlin u. Breslau ausgearbeitete Verf. (vgl. Förster: Chem.-Ztg. 33. 685; C. 1909. II. 475) mit der Abänderung anzunehmen, daß der mit HNO₃ gekochten Lsg. nach dem Zusatz der ammoniakalischen Citratslsg. eine dem HNO₃-Zusatz entsprechende Menge NH₃-Flüssigkeit zuzufügen ist. Das Verf. wird als Verbandsmethode angenommen. (Landw. Vers.-Stat. 72. 355—57. 14/4. Verhandlung d. 27. Hauptvers. d. Verb. landw. Vers.-Stat. München. 18/9. 1909.)
- O. Kellner, Untersuchung des phosphorsauren Futterkalkes. Das vom Berichterstatter früher (Landw. Vers.-Stat. 70. 471; C. 1909. II. 236) mitgeteilte Verf., dessen Anwendbarkeit inzwischen noch durch weitere Unterss. bestätigt wurde, wird dem Antrage des Futtermittelausschusses entsprechend als Verbandsmethode zur Unterscheidung des gefällten phosphorsauren Futterkalkes von Fabrikaten anderer Art angenommen. (Landw. Vers.-Stat. 72. 357—65. 14/4. Verhandl. d. 27. Hauptvers. d. Verb. landw. Vers.-Stat. München. 18/9. 1909.)
- J. E. Breckenridge, Kalibestimmungen in Handelsdüngern. Verfährt man bei Kalibestst. in Handelsdüngern nach der Vorschrift der Association of Official Agricultural Chemists, so erhält man, besonders wenn chlorfreie Kaliumsalze vorliegen, in denen auch Fe-, Al- und Ca-Verbb. enthalten sind, zu niedrige Resultate. Die Verluste sind, nach den Ermittlungen des Vfs., weschlich geringere, wenn man die zu untersuchenden Proben nicht auskocht, sondern sie auf dem Filter mit k. W. auswäscht; er empfiehlt daher, folgendermaßen zu verfahren: Man bringt 5 g der Probe auf ein 11 cm im Durchmesser haltendes Filter und wäscht mit kleinen Mengen k. W. aus, bis etwa 400 ccm Filtrat bei Verwendung von nur 2 g Substanz etwa 160 ccm durchgelaufen sind; zu diesen gibt man 5 ccm konz. HCl, erhitzt zum Sieden, macht mit NH₃ alkal., fällt mit Ammoniumoxalat, läßt abkühlen, filtriert und verfährt dann weiter nach der offiziellen Vorschrift. Proben mit hohem Gehalte an organischer Substanz wäscht man aber besser mit sd. W. als mit k. W. aus. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 804—6. Dezember [29/8.] 1909. Carteret, New-Jersey. Lab. of Amer. Agricult. Chem. Comp.)
- J. T. Wood und Douglas J. Law, Bemerkung zur Bestimmung des Chroms in Einbadehrombrühen mittels Colorimeters. Verwendet wird das zum Vergleichen der Farbe von Gerbstofflsgg, dienende Colorimeter von Schmidt und Haensch. Als Vergleichslsg, kann eine frisch bereitete Brühe von geeignetem bekannten Gehalte benutzt werden, besser ist aber eine erschöpfte Brühe, deren Gehalt durch Gewichtsanalyse zu bestimmen ist. Nach etwa 3 Wochen muß eine neue Vergleichslsg, genommen werden, da die erstere infolge Grünerwerdens nicht mehr mit eben frisch erschöpften Brühen verglichen werden kann. Die zu prüfende Brühe

braucht nur zur Entfernung von organischer Substanz filtriert zu werden; sie wird in das 15 mm Gefäß gefüllt, die Vergleichslsg. in das untere Gefäß. Das Verf. ist für praktische Zwecke ausreichend genau. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 398—99. 15/4. [23/3.].)

W. Schatz, Über die Bestimmung von Ferri-neben Ferrosalz (vgl. auch Joseph, S. 1751). Man bestimmt in einer Portion der zu titrierenden Lsg. das Ferrosalz in schwefelsaurer Lsg. mit KMnO₄, in einer zweiten Portion titriert man nach Versetzen der Lsg. mit HCl und einigen Grammen KJ nach Zusatz von Stärkelsg. mit ¹/₁₀-n. Natriumthiosulfatlsg. bis zur völligen Entfärbung; wodurch das Nachbläuen vermieden wird. (Pharmaz. Ztg. 55. 292. 9/4.)

E. Bertinchand, Gebrauch des Vakuums bei der Bestimmung der Arachinsäure. Nach der Zers. der Bleiseisen mit HCl sammelt man die äth. Fl., verdampft den Ä., löst die zurückbleibenden festen SS. in 90% ig. A. bei 60%. Nach dem Erkalten filtriert und wäscht man mit Hilfe des Vakuums die ausgeschiedenen SS. zuerst mit 90% ig. und dann mit 70% ig. A., löst sie in h. absol. A. und bringt sie zur Wägung. (Ann. des Falsifications 3. 57. Februar. Tunis.)

Karl Micko, Über die Isolierung des Kreatinins aus Extrakten. Wenn bisher auch keine anderen Körper gefunden worden sind, die die Rk. auf Kreatinin nach JAFFÉ auch geben, so ist es doch trotzdem bei Entscheidung der Frage, ob ein Präparat Fleischextrakt enthält, wichtig, das Kreatinin aus dem fraglichen Stoffe in Substanz zu gewinnen. Eine quantitative Best. des Kreatinins ist zurzeit nicht möglich, wohl aber gelingt es, einen Teil des vorhandenen Kreatinins in reiner Form zu erhalten. Zur Isolierung des Kreatinins aus Suppenwürzen und ähnlichen mit wenig Fleischextrakt versetzten Präparaten, sowie aus geringen Mengen Fleischextrakt selbst dient folgendes Verf.: die wss. Lsg. der Substanz wird zunächst mit Bleiessig gefällt, aus dem Filtrat die Purinkörper mit NaHSO, u. CuSO, beseitigt und danach mit konz. Phosphorwolframsäure gefüllt; der nach 2 Tagen abfiltrierte Nd. wird mit Ba(OH)2 zers., der erhaltene alkal. Sirup mit verd. H2SO4 augesäuert und darauf mit A. behandelt, indem er zum Teil swl. ist. Es gelingt so, eine erhebliche Menge störender sirupartiger Stoffe abzuscheiden. Die saure alkoh. Lsg. wird zur Vertreibung des A. eingeengt, dann die H2SO4 mit Bleihydroxyd u. dieses mit HoS entfernt. Aus dem nun erhaltenen, von mineralischen und von mit Phosphorwolframsäure nicht fällbaren organischen Körpern freien Sirup wird das Kreatinin mit 1,2% ig. Pikrinsäurelsg. gefällt und das Pikrat in das salzsaure Kreatinin, das sich leicht auch in kleinen Mengen bis zur Analysenreinheit reinigen läßt, übergeführt (vgl. Vf. Ztschr. f. physiol. Ch. 56. 180; C. 1908. II. 432). Wegen aller Einzelheiten des Verfs. wird auf das Original verwiesen. Hiernach gelingt es, aus 10 g Fleischextrakt so viel analysenreines salzsaures Kreatinin zu gewinnen, als zu einer vollständigen Analyse erforderlich sein würde; ebenso gelingt es, aus Speisenwürzen, bezw. Suppenwürzen, die kleine Mengen Fleischextrakt enthalten. Kreatinin als salzsaures Salz in reinem Zustande zu erhalten. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 19. 426-34. 15/4. [6/3.] Graz. Staatl. Unters.-Anst. f. Lebensmittel.)

Richard Willstätter und Rikō Majima, Über die quantitative Bestimmung der Chinone. (XXII. Mitteilung über Chinoide; XXI. vgl. WILLSTÄTTER, KUBLI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4135; C. 1909. II. 2078.) Die Struktur von hochmolekularen chinoiden Verbb., namentlich von polymeren Chinoniminen, ergibt sich aus dem Betrag von Benzochinon, den sie bei der Oxydation liefern. Die Vff. be-

schreiben das Verf. zur Best. der Chinone mit HJ u. Thiosulfat nach WILLSTÄTTER und Dorogi (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 2165; C. 1909. II. 279) genauer. Man versetzt die Lsg. von Benzo-(oder Tolu) chinon in sorgfältig gereinigtem Ä. (ca. 0,2 bis 0,4 volumenprozentig) im gut geschliffenen Scheidetrichter mit 2 ccm 30% ig. KJ-Lsg. u. 1 ccm 30% ig. H.SO, für je ca. 0,2 g Chinon, schüttelt etwa 2 Minuten lang, bis sich die wss. Schicht während einiger Sekunden nicht mehr trübt, fügt 50-60 ccm W. ohne Durchschütteln hinzu, versetzt sofort mit 1/10-n. Thiosulfat in Portionen von je ca. 10 ccm und schüttelt nach jedem Zusatz kurz um; ist die Farbe der Atherschicht hell rotbraun geworden, so erfolgt der Zusatz in kleineren Portionen, z. B. von 2 ccm. Färben den Ä. Beimischungen, so muß man am Ende Thiosulfat vorsichtig zufügen, bis keine Aufhellung mehr wahrzunehmen ist; bewirkt ein Zusatz von 0,5 ccm keine deutliche Aufhellung, so ist Thiosulfat sicher schon im Überschuß; in zweifelhaften Fällen läßt man einige Tropfen der wss. Schicht ab und prüft mit Jod. Auf diese Weise vermeidet man, mehr als 2 ccm Überschuß von Thiosulfat zu bekommen. Man läßt die wss. Schicht ab u. titriert das Thiosulfat unter Anwendung von Stärke zurück. - Bei den homologen Chinonen, Tolu-, Xylo- und Thymochinon, vermehrt man den Überschuß des HJ auf das Dreifache (6 ccm 30% ig. HJ-Lsg. und 3 ccm 30% ig. H2SO4) und arbeitet zur Verhütung der sonst beträchtlichen Oxydation der äth. HJ mit CO₀-gesättigtem A. und in CO2-Atmosphäre. — Auch bei Benzochinon bietet diese Arbeitsweise Vorteile. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 1171-75. 23/4. [11/4.] Chem. Lab. Schweiz. Polytecknikum Zürich.)

James Burmann, Genaue Methode zur Bestimmung des Kaffeins in den Thees, rohen und gerösteten Kaffees. Vf. extrahiert das zuvor getrocknete und mit PAe. entfettete Material durch Chlf. in Ggw. von 10% ig. NH3, wobei pro 100 ccm PAe., D. 0,630-0,670, Kp. < 60°, 2,5 mg Kaffein als Korrektur hinzugerechnet werden. Die Reinigung des Rohkaffeins erfolgt durch Sublimation. — Man trocknet 5 g fein gemahlenen Kaffees im Wassertrockenschrank oder Vakuum bis zum konstanten Gewicht, schüttelt den Rückstand in einem 100 ccm-Kolben 10 Min. mit 50 ccm PAe., dekantiert die Fl. - man benutzt am besten einen zylindrischen Porzellantrichter von 4 cm Durchmesser -, wiederholt das Schütteln mit weiteren 25 ccm PAe., bringt alles auf das Filter u. wäscht mit 25 ccm PAe. nach. Das Lösungsmittel wird verdunstet, das zurückbleibende Fett bei 100° getrocknet und gewogen. Das fettfreie Kaffeepulver bringt man in eine 200 ccm-Flasche mit Glasstöpsel, gibt 150 g Chlf. hinzu, schüttelt einige Minuten, setzt 5 g 10% ig. NH3 zu, schüttelt 1/2 Stde. kräftig und häufig durch, filtriert die Fl. quantitativ ab, wobei man den Trichter mit 2 vorher mit Chlf. getränkten Scheiben Filtrierpapier bedeckt, verdunstet das Lösungsmittel, trocknet und wägt.

Das so gewonnene Rohkaffein löst man in sehr wenig Chlf. wieder auf, gießt die Lsg. in ein 150—180 mm langes, 15—18 mm weites, an zwei Stellen verengertes Reagensrohr, spült 2—3-mal nach, verdampft das Chlf. und trocknet das Rohr bei 100° oder im Vakuum. Man verschließt darauf die untere Verengerung des Reagensrohres nicht zu fest mit einem Pfropfen aus gewaschenem Asbest und die Öffnung des Reagensrohres mit etwas Watte, hängt den unteren Teil des Rohres, einschließlich der unteren Verengerung in fl. Paraffin und erhitzt dieses auf 210—240°. In etwa 3 Stdn. ist die Sublimation des Kaffeins beendigt. Man schneidet die Röhre an der unteren Verengerung ab, löst das sublimierte Kaffein in etwas Chlf., verdunstet letzteres in einem tarierten Kolben, trocknet und wägt, wobei 2,5 mg hinzuzurechnen sind. Eine zweite Sublimation liefert absolut reines Kaffein vom F. 234°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 239—44. 20/3. [Okt. 1909.] Älen. Schweiz.)

Sauter, Milchkontrolle und Mindestfettgehalt. Vf. nimmt Stellung gegen die Ausführung MAIS (S. 869), von dessen 3 Leitsätzen ihm nur der letzte, in betreff der Überwachung des Milchverkehrs, als zutreffend erscheint. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 19. 434—38. 15/4. [8/3.] Mannheim.)

RUHLE.

G. Heuser, Anormale Stallprobenmilch. Den Ausführungen Mais (S. 869), betreffend die Verwerfung der Festsetzung eines Mindestfettgehaltes für Vollmilch, wird beigepflichtet, von der Erwägung ausgehend, daß häufig bei Stallproben einwandfrei entnommene Morgenmilch, auch von mehreren Kühen u. bei anscheinend normaler Fütterung, weniger als 2,70% Fett aufwies. In 2 Fällen, in denen die D. der Stallprobenmilch unter 1,028 herunterging, handelte es sich in einem Falle um eine Mischmilch von 4 Kühen, im anderen nur um eine Kuh, die seit 7 Mon. milchend und anscheinend ganz gesund war. In einer Tabelle sind die Ergebnisse der Unters. von 27 Stallproben Milch mit anormalem Fettgehalte (1,9—2,6%) mit sonstigen, zur Beurteilung erforderlichen Angaben zusammengestellt. Von 5 weiteren Stallproben mit anormaler D. stammt die eine (D. der Milch 1,0272, des Serums 1,0250) von 4 Kühen, die anderen (D. der Milch 1,0252—1,0264, des Serums 1,0239 bis 1,0252) von je 1 Kuh. (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel 19. 438—41. 15/4. [11/3.] Oberhausen. Nahrungsmittelunters.-Amt d. Stadt.)

Untersuchung kondensierter Milch. Abänderung der Anleitung zur Best. des Rohrzuckergehaltes kondensierter Milch (Verordnung des Finanzministeriums vom 18. März 1910). (Pharm. Post 43. 235—36. 25/3. Wien. Unters.-Stelle d. K. K. techn. Finanzkontrolle.)

- E. Walter, Über die Verwendung des Benzidins für den Blutnachweis, im besonderen über seine Anwendungsweise in der gerichtsärztlichen Praxis. Zum Nachweise von Blutlsgg. ist die Berücksichtigung gewisser quantitativer Verhältnisse erforderlich. Bei sehr starken Verdünnungen, wie z. B. 1:50000 oder 1:100000, gelingt es noch, eine deutliche Grünfärbung zu erzielen, wenn man 1/2 ccm der Blutlsg. mit 1/2 ccm des Reagenses (0,1 Benzidin und 0,1 Natriumperborat in 10 ccm Eg.) mischt. Das Mischungsverhältnis ist in solchem Falle am besten zu gleichen Teilen. Ist die Blutlsg. nicht so stark verd., so genügt es, einige Tropfen des Reagenses zu 1 cem der Blutflüssigkeit hinzuzusetzen. Man kann das Benzidin und Perborat in Pastillenform vorrätig halten. Vf. empfiehlt, die bisher in der gerichtlichen Praxis als Vorprobe auf die Ggw. von Blutfarbstoff angewandte Guajacreaktion zweckmäßig durch die Benzidinreaktion zu ersetzen, weil bei einem negativen Ausfall dieser Probe mit Sicherheit die Ggw. von Blut ausgeschlossen werden kann und die Empfindlichkeit der Benzidinreaktion eine die Gegenstände schonende Untersuchungstechnik gestattet. Die Verwendung von Benzidinpapier eignet sich für gerichtliche Zwecke nicht. Die Benzidinprobe ist auch für klinische Zwecke zu empfehlen. Es kommt bei diesen Proben auf die Reinheit des Benzidins an; Vf. hält das Präparat von MERCK für das brauchbarste. (Dtsch. med. Wochenschr. 36. 309—11. 17/2. Greifswald. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.
- K. Csépai, Über das Spektrum der Guajacprobe. Bei der Ausführung der Terpentin-Guajacprobe an Faeces ist die Farbe oft undeutlich, z. B. rotviolett oder braunviolett, so daß man nicht unterscheiden kann, ob die Farbenveränderung des Reagensgemisches vom Blutfarbstoff oder von anderen Stoffen herstammt. Vf. empfiehlt, behufs Vermeidung dieser Fehlerquelle das Essigsäureextrakt des Terpentin-Guajacgemisches zu spektroskopieren. In Ggw. von Hämatin erscheint im Spektrum ein Absorptionsstreifen, dessen Lokalisation ungefähr dem α-Streifen des Hämatins

entspricht, der aber viel dicker ist, und dessen Ränder viel unbestimmter sind. Das Eisen-Guajacgemisch hat ein ähnliches Spektrum. (Dtsch. med. Wochenschr. 36. 311—12. 17/2. Budapest. Med. Klin. d. Univ.)

PROSKAUER.

R. S. Hiltner, Eine Methode zur Bestimmung von Citral in Citronenauszügen und Citronenölen. Das vom Vf. vorgeschlagene colorimetrische Verf. gründet sich darauf, daß m-Phenylendiaminchlorhydrat in verd. alkoh. Lsg. bei Zimmertemp. alsbald mit Citral reagiert, wobei eine gelbgefärbte Lsg. entsteht, deren Intensität proportional ist dem Gehalte der Lsg. an Citral. Gebraucht wird dazu eine 1% ig. Lsg. von m-Phenylendiamin in 50% ig. A., die durch Schütteln mit Fullererde oder Tierkohle entfärbt und durch Filtration vollständig geklärt sein muß (es empfiehlt sich trotzdem, jedesmal nur so viel Lsg. zu bereiten, wie am Tage verbraucht wird), sowie eine Standlsg. von Citral in 50% ig. A., die in 250 ccm 0,25 g Citral enthält. Soll das Citral im Untersuchungsobjekt dem Gewicht nach bestimmt werden, so wägt man in ein 50 ccm-Kölbchen 25 g des Auszuges ab, füllt mit 90-95% ig. A. — zum Verdünnen terpenfreier Auszüge genügt 50-60% ig. A. — bis zur Marke auf u. mischt gründlich; von dieser Lsg. gibt man 2 ccm in das Colorimetergefäß, versetzt mit 10 ccm Phenylendiaminlsg. und füllt mit A. auf 50 ccm (oder ein anderes Vol.) auf. Gleichzeitig mischt man 2 cem der Standlsg. in demselben Verhältnis mit der Diaminlsg., vergleicht die Färbung beider Lsgg. - obwohl diese bis zu 1/2 Stde. bestehen bleibt, ist es doch besser, die Farbe der Lsgg. alsbald nach dem Mischen zu vergleichen - u. berechnet daraus ungefähr, wieviel Standlsg. nötig ist, um die gleiche Färbung zu erzielen, und damit auch annähernd den Gehalt des Untersuchungsobjektes an Citral. Durch mehrere Bestst., die nur unwesentlich voneinander abweichen dürfen, überzeugt man sich von der Richtigkeit des Resultates. Ist der Citralgehalt des Untersuchungsobjektes nur gering (unter 0,1%, so ist es besser, mebr von der zu untersuchenden Lsg. zu verwenden, um die zur Erzielung genauer Resultate notwendige deutliche Gelbfärbung zu erhalten.

Der Citralgehalt im Citronenöl läßt sich ebenso mit einiger Genauigkeit (0,2 bis 0,3%). Differenz) bestimmen, wenn man sich erst einen "Auszug" macht und zu dem Zwecke 5—8 g Öl in 100 ccm A. löst. Stellt man die Beobachtungen, wie es Vorschrift ist, bei Zimmertemp. an, so hat man nicht zu befürchten, daß Acetaldehyd (im A.) oder Citronellal die Färbung beeinträchtigten; auch die anderen normalen Bestandteile des Citronenöles scheinen durch m-Phenylendiamin nicht verändert zu werden. Das Verf. versagt aber, wenn es sich um Citronenöle handelt, die durch Oxydation verändert sind, denn dann tritt, je nach dem Grade der Oxydation, eine gelblichgrüne bis grünlichblaue Färbung auf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 798—800. Dezember [13/7.] 1909. U. S. Dept. of Agriculture, Bureau of Chem.)

E. Ludwig, Erfahrungen auf dem Gebiete der gerichtlichen Chemie. Von anorganischen Giften kommen in den Untersuchungsobjekten am häufigsten As, P und Hg vor, von den organischen Morphin, Strychnin, Blausäure, bezw. KCN. Eine große Schwierigkeit bietet die Beschaffung von wirklich reinen Reagenzien. Die HCl reinigt sich Vf. selbst. Die S. wird mit Bettendorffs Reagens versetzt und nach 2—3-monatlichem Stehen abgehebert und destilliert. An einem Beispiel wird gezeigt, daß man auch die zu den Unterss. verwendeten Geräte einer Prüfung auf ihre chemische Reinheit in den entsprechenden Richtungen prüfen muß. — Vf. berichtet dann über die Vorbereitung von Untersuchungsobjekten. Bei der Untersuchung exhumierter Leichenteile ist auf einige Nebenumstände, wie Prüfung der im Sarge befindlichen Gegenstände etc., zu achten. Die Unters. arsenhaltiger Friedhoferden haben ergeben, daß aus denselben weder durch reines W., noch

durch ammoniakhaltiges, noch durch kohlensäurehaltiges W. As gel. wurde. — In exhumierten Leichen konnte bis zu 6 Wochen nach der Beerdigung der P nachgewiesen und bisweilen noch quantitativ bestimmt werden. In einem Falle wurden noch 4 Monate nach dem Tode in der Leiche beträchtliche Mengen von Blausäure gefunden. In einer bereits 9 Monate begrabenen, exhumierten Leiche ließ sich noch deutlich Atropin nachweisen. (Pharm. Post 43. 233—35. 25/3.; Österr. Chem. Ztg. [2] 13. 97—100. 15/4. [25/2.] Vortr. vor d. österr. Ing.- u. Architektenverein.)

Alfred Stephan, Nachweis von Tuberkelbacillen im Sputum mittels des Antiforminverfahrens. Bei der Anwendung des Antiformin-Ligroinverf. hält Vf. folgende Arbeitsweise ein: Das Sputum wird mit der ca. 5-fachen Menge 20% jg. Antiformins versetzt, unter Umschütteln stehen gelassen, bis die Auflösung des Sputums erfolgt ist. Darauf werden 10—20 ccm der Lsg. in einen Zylinder mit Glasstöpsel (Durchmesser 5 cm) gebracht und mit gleich viel W. verd., umgeschüttelt und 1—2 ccm Lg. zugefügt. Durch Schütteln wird das Lg. in der Lsg. emulsionsartig verteilt und dann durch Einstellen in W. von 60° wieder abgeschieden. Die Tuberkelbacillen, welche sich in der Grenzschicht befinden, werden durch Ösen entnommen und auf einen Objektträger gebracht, an der Luft getrocknet, fixiert und nach Ziel gefärbt. Soll Harn auf Tuberkelbacillen untersucht werden, so läßt man ihn absetzen, gießt bis auf ca. 50 ccm ab, setzt 20% unverd. Antiformin zu und nach 2 Stdn. das Lg. (Apoth.-Ztg. 25. 250. 9/4.)

E. Haselhoff, Doppelt gesiebtes und entfasertes Baumwollsaatmehl. Zur Feststellung der mechanischen Beschaffenheit eines Baumwollsaatmehls siebt man zweckmäßig 20 g in einem Siebsatz mit 3 übereinanderstehenden Sieben von 1 mm Lochweite durch Schütteln mit der Hand oder in dem für die Feinmehlbest. in Thomasmehlen verwendeten App. ab. Man schüttelt, bis kein Mehl mehr durch das letzte Sieb fällt, zerkleinert die Bruchstücke der Samenschalen, wenn an ihnen noch Fasern haften, siebt nochmals ab, schickt alles abgesiebte Mehl durch ein 0,5 mm-Sieb, liest aus den Siebrückständen die Faserkügelchen aus und wägt.

Die Unters. zahlreicher Baumwollsaatmehlproben bestätigte, daß der Schalengehalt am besten durch eine Rosfaserbest. kontrolliert wird, und ergab ferner, daß aus einem geringen Protein- und Fettgehalt auf einen größeren Schalengehalt geschlossen werden darf. Zwischen dem Siebrückstand oder dem Fasergehalt und dem Rohfaser- oder Nährstoffgehalt bestehen keine Beziehungen. Ebenso sind Gesamtrückstand u. Fasergehalt voneinander unabhängig. Die vielfach gebrauchten Bezeichnungen "doppelt gesiebt" und "entfasert" geben keinen Anhalt für die Beurteilung hinsichtlich des Nährstoffgehalts und selbst nicht einmal hinsichtlich der mechanischen Beschaffenheit. (Landw. Vers.-Stat. 72. 413—26. 14/4. Marburg. Landw. Vers.-Stat.)

Technische Chemie.

R. L. Frink, Wirkung von Tonerde auf Glas. Die Tonerde erleichtert beim Schmelzen des Glassatzes die Rk. zwischen Natron, Kalk und Kieselsäure u. wirkt bei einem Gehalt von nicht mehr als 3% als Vermittler für die B. von Verbb. zwischen den genannten Oxyden, dabei die Rolle einer Basis oder S. spielend u. diejenigen Komponenten neutralisierend, welche im Überschuß vorhanden sind. Sie erhält somit den Zustand eines chemischen Gleichgewichtes. Ferner erleichtert sie die Herst. einer homogenen M., macht Glas unempfindlich gegen rauchiges oder reduzierendes Feuer, durch welches sonst viel C in Form eines Natriumcarbids

aufgenommen wird, verhindert die Bildung von Schlieren oder einer blätterigen Struktur im Glase, erhöht die Oberflächenspannung desselben, setzt den Ausdehnungskoeffizienten herab, erhöht die Zähigkeit und erleichtert das Abkühlen bis zur äußersten Grenze. Sie ist aus allen diesen Gründen besonders wertvoll für die Flaschenfabrikation, muß aber immerhin mit einiger Vorsicht verwendet werden. (Trans. Amer. Ceram. Soc. 11. 99; Sprechsaal 43. 93. 17/2. Lancaster O.) Bloch.

Hans Fleißner, Über die Ursache der Farbenerscheinungen, welche an getrübten Gläsern auftreten. Der Vf. bespricht die Ursache solcher Farbenerscheinungen unter Anlehnung an die Theorie der trüben Medien von BRÜCKE 1852; es wird gezeigt, daß man unter Zuhilfenahme dieser Betrachtungen gefärbtes Glas durch Erhitzen farblos machen und ungetrübtes Glas trüben kann. Die Erhitzungsdauer hängt von der chemischen Zus. des Glases ab. (Sprechsaal 43. 63—64. 3/2. Przibram.)

Hans Fleißner, Schwarze und blaue Eisenhochofenschlacken. (Fortsetzung von HARPF, LANGER, FLEISZNER, S. 967.) Die Annahme, daß die blaue Färbung von Hochofenschlacken auf B. von Ultramarin zurückzuführen sei, ließ sich nicht bestätigen. Verss. zum Nachweis von Ultramarin in den Schlacken verliefen negativ. Durch Schlämmen der Schlackenpulver mit W. ließ sich nur eine Trennung nach Größe der Körner, nicht nach der Farbe ermöglichen. Entfärbung und zugleich Entw. von H2S beim Versetzen mit HCl trat nur bei einigen Schlacken ein; es ist dies lediglich eine Folge ihrer Zersetzbarkeit durch HCl, und das Auftreten von H,S ist auf Sulfidschwefel zurückzuführen. Durch 2-stdg. Erhitzen im HCl-Strom erhält man an den kälteren Stellen einen Schwefelbeschlag, eine Bläuung oder ein Intensiverwerden der blauen Farbe ist nicht zu beobachten; die Proben werden dabei nur dunkler. 2-stdg. Erhitzen in einem Gemisch von Wasserdampf, HCl und Luft auf 190-210° bewirkt keine Violettfärbung der blauen Schlackenteile, ebensowenig Erhitzen mit CaCl,- oder MgCl2-Lsg. Ferner blieben Verss. zur Darst. von Silberultramarin aus den blauen Schlackenteilchen durch 14-stdg. Erhitzen mit konz. Silbernitratlsg. im Rohr erfolglos. Beim Erhitzen an der Luft wurde nur eine der untersuchten Schlacken heller, ohne jedoch weiß zu brennen. Bei längerem Erhitzen im Gasmuffelofen und langsamem Abkühlen ändern die blauen Schlacken ihre Farbe in Grau.

Die untersuchten Schlacken erschienen nur im auffallenden Licht blau, im durchfallenden Licht mehr oder weniger bräunlich, in dünnen Schichten gelb, was sich rein physikalisch mittels der Theorie der "trüben Medien" erklären läßt. — Schwarze Eisenhochofenschlacken, welche nur wenig FeO enthalten, sind durch in der M. fein verteilten Kohlenstoff schwarz gefärbt. Zur Kohlenstoffbestimmung verrührt man 4-5 g der fein gepulverten Schlacke mit wenig W. zu einem Brei, gibt HCl zu, erhitzt bis zur völligen Zers. auf dem Wasserbade, löst die ausgeschiedene Kieselsäure durch Eintropfen von HF, kocht auf, verd. stark mit W., filtriert den zurückbleibenden C über Asbest, verbrennt ihn mit Chromschwefelsäure im Corleiskolben und fängt das entwickelte CO, in Natronkalkröhren auf. -Der C-Gehalt der untersuchten Schlacken betrug im Mittel ca. 0,1%; doch genügen schon geringere Mengen (in einem Falle gefunden 0,056% C), um eine an sich farblose Schlacke dunkel zu färben. — Durch C schwarz gefärbte Schlacken besitzen eine farblose Grundmasse, in der die Kohlenstoffteilchen in Schlieren angeordnet sind; enthält die Schlacke größere Mengen FeO, so ist die Grundmasse mehr oder weniger gefärbt, und beide Faktoren wirken zusammen. Das Pulver von nur durch C schwarz gefärbten Schlacken ist lichtgrau oder grau, während es bei Schlacken, deren Färbung durch viel FeO bedingt ist, grünlich-, gelblich- oder bräunlichgrau erscheint. Rohgang des Ofens wird durch schwarze Schlacken nur dann angezeigt, wenn die Schlacken auch wirklich reich an FeO und durch dieses gefärbt sind.

Blaue Eisenhochofenschlacken entstehen aus schwarzen durch teilweise Entglasung. Solche Schlacken zeigen die Farbenverschiedenheit im auffallenden und durchfallenden Lichte (s. o.). Zur Entstehung der blauen Farbe sind 2 Bedingungen erforderlich: ein trübes Medium, entstanden durch die teilweise Entglasung der Schlackenmasse, und ein dunkler Hintergrund, hier von dem in der Schlackenmasse fein verteilten Kohlenstoff herrührend. Die blauen Schlacken sind als Übergangsstadium bei der Entglasung zu betrachten; gewöhnlich liegen die blauen Partien in der Mitte zwischen glasigen, schwarzen und ganz entglasten, grauen Stellen. Auch bei absichtlich hervorgerufener Entglasung durch Erhitzen und langsames Abkühlen wird die schwarze Schlacke zuerst blau, später grau und steinig. Dies ist auch die Ursache der verhältnismäßigen Seltenheit des V. blauer Schlacken. Meist ist die Schlacke entweder glasig geblieben, oder sie ist vollständig entglast. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 58. 75—78. 12/2. 91—93. 19/2. 104—6. 26/2. 122—26. 5/3. 140—42. 12/3. 158—59. 19/3. 169—70. 26/3. 186—89. 2/4. Pribram. Chem. Lab. der Montanist. Hochschule.)

- G. Fouquet, Kontrolle der Anwendung von schwestiger Säure bei der Schweselung. SO₂-Gas ruft bei seiner Anwendung in der Zuckersabrikation die B. von solgenden Körpern hervor: unl. Sulste (des Kalkes), l. Sulste und Bisulste, l. Sulste; bei weitgehender Schweselung sindet sich auch freie SO₂ in Lsg. Um die eingeführte Menge SO₂ zu bestimmen, müßte man alle Prodd. vor und nach der Schweselung auf den Gehalt an diesen Substanzen untersuchen. Um dies unnötig zu machen, schlägt der Vf. eine Untersuchungsmethode vor, welche auf der Kombination einer Titration mit Lackmus mit einer Titration von SO₂ durch Jod besteht, d. h. welche den Einsluß der SO₂ auf die Angaben des Lackmuspapiers berücksichtigt. Ausführlicheres im Original. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 763 bis 771. Februar.)
- L. Bock, Über Brennöle. Zur Herst. von Brennölen dienen hauptsächlich Rüböl, Cottonöl, Cocosöl, Sonnenblumenöl, Hederichöl, Ricinusöl, Palmkernöl, zum Teil auch Leindotteröl und besonders noch Mineralöl (Vaselinöl). Vor allem bei der Fabrikation russischer Brennöle kann man ohne Beimischung von Mineralöl in Anbetracht der erzielten Preise nicht auskommen. Ein dazu verwandtes, gut gereinigtes Mineralöl darf beim Brennen der fertigen Brennölmischung keinen üblen Geruch nach Petroleum entwickeln, ferner nicht rot werden und nicht rußen. Die meist verwandten weißen oder auch schwach gelblichen Vaselinöle, D. 0,858-0,862, müssen aus einer einheitlichen Fraktion stammen und dürfen von den Waschungen her keine Reste von Feuchtigkeit enthalten; diese können z. B. nach Vf. noch durch Mischen des Öles mit 1/4-1/20/0 stark getrocknetem, bezw. gebleichtem Aluminiummagnesiumhydrosilicat entfernt werden. Als Brennöl darf nur gut raffiniertes Rüböl verwendet werden, da z. B. das Ewiglichtöl mit den bekannten dünnen Dochten wenigstens 8 Tage lang, ohne auszulöschen, brennen muß. Vf. bespricht kurz die Raffination von Rüböl mit H, SO4, bezw. Bleicherden. Jedes Pflanzenöl nimmt nur eine bestimmte Menge Mineralöl auf, ohne zu rußen; z. B. 65 Tle. Rüböl 35 Tle. Mineralöl; derartige Mischungen werden noch mit Butteräther parfümiert, mit Palmophyll gelblich, mit Chlorophyll etwas grünlich, je nach Wunsch der Abnehmer, gefärbt. Um leicht erstarrende Brennöle herzustellen, benutzt man auch Cocosöl und Palmkernöl; ein billiges Brennöl besteht z. B. aus 50 Tln. Mineralöl, 35 Tln. Cocosöl und 15 Tln. Ricinusöl. Gut verwendbar für Brennöle ist Sonnenblumenöl, das aber am wenigsten Mineralöl aufnimmt. Cotton- u. Hederichöl spielen

bei der Herst. von Brennöl eine geringere Rolle; Leindottersamenöl lieferte bei Brennverss. geringwertige Resultate. Nach Laboratoriumsverss. vom Vf. nahmen geblasene Rüböle mehr Mineralöl auf, doch ist eine Verwendung derartiger Öle eine reine Kalkulationsfrage. Zum Schluß erörtert Vf. eingehender die Ursachen eines schlechten Brennens von Ölen. (Seifensieder-Ztg. 37. 359. 31/3. 411. 13/4. 435. 20/4. u. 471. 27/4.)

P. Krais, Die modernen Teerfarbstoffe und ihre Echtheitseigenschaften. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1880; C. 1909. II. 1600.) Vf. berichtet über einige Fälle, in denen der Ersatz echter Farbstoffe und entsprechender Färbemethoden durch unsolide Farbstoffe und Verff. Unannehmlichkeiten zur Folge hatte, und konstatiert eine Abnahme der unechten Färbungen in den letzten Jahren. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 387—88. 4/3. [4/2.] Tübingen.)

Hans Hof, Über Darstellung von Bleiweiß aus unreinem Bleisulfat. (Vgl. Chem.-Ztg. 33. 1077; C. 1909. II. 2127.) Das zur Überführung des Bleichlorids in Bleiweiß unter Mitwirkung von CO2 nötige Magnesiumhydroxyd wird bei Verarbeitung des aus Bleisulfat gewonnenen Bleimagnesiumdoppelchlorids in besonderer Operation zweckmäßig so erzeugt, daß man zu sd. Chlormagnesiumendlauge Kalkmilch bis zur Sättigung an Mg(OH), zufließen läßt. Die Löselauge zeigt nach kurzem Kochen schon einen Gehalt von 10-11 g Mg(OH), in 1 l, beginnt bald nach dem Absaugen von ungel. Oxychlorid Flocken abzuscheiden und ist nach ca. 48 Stdn. breiartig erstarrt. Nach scharfem Absaugen rührt man zur völligen Zers. mit w. W., läßt den entstandenen Magnesiumhydroxydbrei unter Rühren zu dem mit W. angerührten Bleimagnesiumdoppelchlorid bei Ggw. von Phenolphthalein bis zur Rotfärbung fließen, setzt dann noch das gleiche Volumen Hydroxydbrei zu, zieht die bleifreie Lauge ab und leitet in die wss. Suspension des Rückstandes CO₂ bis zur völligen Überführung des Mg(OH)₂ in Carbonat. Zur Umwandlung in Bleiweiß genügt dann ca. 2-stdg. Rühren bei 60°. — Bei der Verarbeitung von Bleikammerschlamm wird das enthaltene Selen quantitativ in den Löserückständen angereichert. (Chem.-Ztg. 34. 266. 15/3. Wansleben am See. Lab. d. Kaliwerks Verein, Ernsthall.)

A. Chaplet, Die undurchlässigen Überzüge in der Zurichtung der Gewebe. Die Zurichtung der Gewebe zur Abhaltung von Feuchtigkeit und zur völligen Undurchlässigkeit. Wenn auch die erste Art der Zurichtung gegenüber der letzteren (Erzeugung von kautschuk- oder fetthaltigen Überzügen, vgl. Vf., S. 1657) weniger vollkommen ist, so genügt sie doch bei Einhaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln und hat zahlreiche Vorzüge, die sich in größerer Geschmeidigkeit und besserer Schutzwrkg. der Gewebe gegen Temperatureinflüsse und in längerer Dauer zu erkennen geben. Bei der Zurichtung von Geweben zur Abhaltung von Feuchtigkeit werden die Gewebe mit Aluminiumseifen oder mit Aluminiumacetat oder -tannat, sowie mit Kupferseifen oder verschiedenen Metallsalzen getränkt, öfter unter Zusatz von Wachs, Mineralöl, von in Terpentin gel. Kautschuk u. a. Die verschiedenen hierfür benutzten Verff. werden beschrieben. (Revue générale de Chimie pure et appl. 13. 148—53. 17/4.)

Ed. Graefe, Über die Verdampfungswärme von Mineralölen. Mit dem Wassercalorimeter bestimmt, fand der Vf. die Verdampfungswärme der Mineralöle je nach dem Kp. zwischen 120 und 200 Cal. pro kg Öl liegend; hierbei ist die Wärme inbegriffen, die nötig ist, das Öl von Zimmertemp. bis zum Kp. zu erwärmen. — Zur Berechnung der Verdampfungswärme benutzte der Vf. die Troutonsche Regel. Das Molekulargewicht der Mineralöle wurde durch Schmelzpunktsdepression von technischer Stearinsäure bestimmt nach $M = \frac{o \cdot 100}{s} \cdot \frac{k}{a}$, worin a^0

die Erniedrigung des F. der Säure, s das Gewicht der angewandten Säure, o das Gewicht des Öles, k der Depressionskoeffizient ist. Gefunden wurden für M bei Leichtrohöl (D. 0,883) 113, Schwerrohöl (D. 0,905) 158, Gasöl (D. 0,890) 158, leichtem Paraffinöl (D. 0,920) 190, schwerem Paraffinöl (D. 0,933) 230, Putzöl (D. 0,854) 148. Zur Best. des mittleren Siedepunktes wurden die Öle in eine möglichst große Anzahl Einzelfraktionen zerlegt und deren Siedegrenzen bestimmt, z. B. bei Leichtrohöl zu 216° (489° absol. Temp.), gefunden. Daraus berechnet sich nach $W = \frac{20 \cdot T}{M}$ die Verdampfungswärme, d. i. die Wärme, die nötig ist, das sd. Öl

in Dampfform überzuführen. Für die gesamte Verdampfungswärme, z. B. eines Öles von 25°, ist noch die spezifische Wärme in Betracht zu ziehen, die bei Braunkohlenteerölen etwa 0,43 beträgt. Es ergeben sich so Verdampfungswärmen von leichtem Rohöl zu 86,0 Cal., von 25° ab gerechnet 168,5 Cal., von schwerem Rohöl zu 68,7, bezw. 173,7 Cal., von Gasöl zu 69,2, bezw. 176,2 Cal., von leichtem Paraffinöl zu 63,3, bezw. 193,3 Cal., von schwerem Paraffinöl zu 53,8, bezw. 191,8 Cal., von Putzöl zu 66,5, bezw. 149,5 Cal. — Der Vf. weist noch auf die Wichtigkeit einer guten Vorwärmung der Öle im Betriebe hin. (Petroleum 5. 569—71. 16/2. Webau.)

A. Rispler, Die Großindustrie des Steinkohlenteers. Teerdestillation. Ausführungen rein technischen Inhalts über Dest. mit großen und kleinen Retorten, Benutzung des Kühlers als Vorwärmer, Kosten der verschiedenen Verff., Feuerung, Retorten mit Siederohren, Kühlen und Verladen des Pechs und Transportmittel. (Chem.-Ztg. 34. 261—63. 15/3. 279—82. 17/3. 286—89. 19/3. 349—50. 5/4.) Höhn.

Patente.

Kl. 12:. Nr. 221847 vom 18/8. 1903. [11/5. 1910].

Fritz Projahn, Stolberg, Verfahren zur Reinigung von Röstgasen oder anderen arsenhaltigen Gasen. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die Röstgase oder andere arsenhaltige Gase bei erhöhter Temp. über eine poröse Tonerdesulfatmasse, wie sie z. B. durch Erhitzen von wasserhaltigem Tonerdesulfat erhältlich ist, geleitet werden. Hierbei wird das Arsen vollständig zurückgehalten, und zwar, wie es den Anschein hat, unter Oxydation der arsenigen Säure zur Arsensäure durch Kontaktwirkung. Es ist die mit Arsen, Selen, Flugstaub etc. beladene gebrauchte Kontaktmasse leicht zu regenerieren, bezw. es sind die genannten Körper leicht daraus zu gewinnen.

Kl. 12n. Nr. 221848 vom 25/6. 1908. [12/5. 1910].

John Herbert Thwaites, Peterborough, Engl., Verfahren zum Abscheiden von Metallverbindungen unter Verwendung von Zinksulfid als Fällungsmittel. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Zinksulfid zu einer neutralen k. Fl. zugegeben wird zum Zwecke der Ausscheidung von Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer, Wismut und Zinn als Sulfide, worauf die Fl. abfiltriert und das Filtrat in der Wärme mit weiterem Zinksulfid zwecks Abscheidung von Cadmiumsulfid behandelt wird, endlich aber die abfiltrierte Lsg. nach Zusatz von S. nochmals mit Zinksulfid versetzt wird

zum Zwecke, Arsen und Antimon als Sulfide abzuscheiden. Wenn die erste Behandlung mit Zinksulfid in der Wärme erfolgt, wird das Cadmiumsulfid zusammen mit den Sulfiden des Kupfers etc. gefällt. Erfolgt dagegen die erste Behandlung mit Zinksulfid in der Kälte und die zweite in Ggw. von S., so wird das Cadmiumsulfid zusammen mit den Sulfiden des Arsens und Antimons ausgefällt.

Kl. 12o. Nr. 221786 vom 2/12. 1906. [11/5. 1910].

Chemische Fabrik Flörsheim H. Noerdlinger, Flörsheim a/M., Verfahren zur Bereitung reiner Milchsäure durch Destillieren von technischer Milchsäure. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß aus der Rohmilchsäure durch Dest. mit Hilfe eines unter mäßigem Druck eingeleiteten Gasstromes zunächst das W. abdestilliert wird, worauf weiter, ebenfalls im Gasstrome, die Dest. der reinen Milchsäure erfolgt. Je größer die Geschwindigkeit des durchgehenden Gases gewählt wird, desto niedriger ist die Temp., bei der die Überdestillation stattfindet. Als Gas kommt zweckmäßig Luft oder ein anderes auf die Milchsäure nicht chemisch einwirkendes Gas zur Verwendung. Aus einer technischen Milchsäure von 57,6% Milchsäuregehalt, die ein braunes Aussehen und unangenehmen caramelartigen Geruch zeigte u. beträchtliche Mengen Schwefelsäure u. Zucker enthält, destilliert zunächst bei 40-80° das W. über. Hiernach erfolgt eine Temperatursteigerung bis auf etwa 120-130°, bei der wiederum unter Einleiten des Gasstromes die reine Milchsäure als wasserhelle, sirupartige Fl. überdestilliert. Die auf diese Weise erhaltene reine Milchsäure erstarrt, wenn man sie längere Zeit einer Temp. von mindestens - 10° aussetzt, fast vollständig zu einer krystallinischen Masse, die bei +18° schmilzt.

Kl. 12 o. Nr. 221787 vom 11/7. 1907. [12/5. 1910].

Saccharinfabrik, Akt.-Ges., vorm. Fahlberg, List & Co., Salbke-Westerhüsen a. Elbe, Verfahren zur Darstellung von Nitrobenzol aus Benzol, Nitraten und Schwefelsäure. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man durch allmählichen Zusatz von Schwefelsäure zu einem Gemisch von Benzol u. Alkalinitrat möglichst schnell u. bei möglichst niederer Temp. eine Schicht geschmolzenen oder gelösten Bisulfats erzeugt, mit deren Hilfe man eine gleichmäßig verlaufende Nitrierung des Benzols bewirkt. Bei Innehaltung dieser Bedingungen beginnt die Rk. sofort, die sieh bildende Salpetersäure wird von dem vorhandenen Bzl. gierig aufgenommen, u. die Temp. beginnt zu steigen, wobei das niedrigsiedende Bzl. in das verhältnismäßig hochsiedende Nitrobenzol übergeht. Bei Anwendung fast theoretischer Mengen der Komponenten wird eine fast theoretische Ausbeute erzielt.

Kl. 12o. Nr. 221849 vom 10/12. 1908. [11/5. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von β-Methyladipinsäure. Es wurde gefunden, daß man in glatter Weise zu der teehnisch wichtigen β-Methyladipinsäure gelangen kann, wenn man das $CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2$ p-Methylcyclohexanol der nebenstehenden Formel mit Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Kaliumpermanganat, chromsaurem Kalium etc., behandelt. An Stelle des p-Methylcyclohexanols läßt sich vorteilhaft auch p-Methylcyclohexanon verwenden. Die gewonnene β-Methyladipinsäure soll als Zwischenprod. für die Herst. von Farbstoffen oder pharmazeutischen Prodd. verwendet werden.

Kl. 12o. Nr. 221888 vom 6/5. 1908. [12/5. 1910].

Ernst Schliemann's Export-Ceresin-Fabrik, G. m. b. H., Hamburg, Verfahren zur Darstellung von organischen Aluminiumverbindungen. Es wurde gefunden, daß

sich das hauptsächlich aus einem Gemenge von Montansäure, Montansüureester u. paraffinartigen Körpern bestehende rohe und raffinierte Montanwachs glatt in wertvolle Aluminiumverbb. überführen läßt. Die Behandlung des Montanwachses mit Aluminiumverbb. kann in bekannter Weise in Ggw. von Lösungsmitteln oder ohne solche ausgeführt werden und mit oder ohne vorherige oder gleichzeitige Verwendung von Verseifungsmitteln. Je nach der Menge des angewandten Wachses, bezw. des Verseifungsmittels erhält man Mono-, Di- oder Trimontanate, eventuell neben freier Montansäure u. deren Estern u., je nach dem Reinheitsgrade des angewandten Wachses, vermengt mit mehr oder weniger paraffin- u. harzartigen Körpern. Die FF. der Aluminiumverbb. wechseln mit dem Reinheitsgrade, bezw. dem Prozentgehalt des Wachses an Montansäure. Ein raffiniertes Wachs, z. B. mit einem Gehalt von 70% Montansäure, dessen Montansäure in Aluminiumtrimontanat übergeführt ist, sehm. bei 93—95%. Es ist schwach gelblich gefärbt u. löst sich in h. Benzin klar auf.

Kl. 120. Nr. 221889 vom 12/6. 1908. [11/5. 1910].

Paul Levy, Aachen, Verfahren zur Darstellung von reiner Abietinsäure aus rohem Fichtenharz. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man rohes Fichtenharz mit alkoh. Natriumäthylat behandelt und das abgeschiedene Natriumabietinat in wss. Lsg. durch Mineralsäure zerlegt. Die sich auf diese Weise abscheidende Harzsäure ist schon rein, bedarf aber, um nicht schnell der Autoxydation anheimzufallen, noch einer Krystallisation aus organischen Lösungsmitteln, z. B. Methylalkohol oder Eg.

Kl. 12 o. Nr. 221890 vom 20/6. 1909. [11/5. 1910]. (Zus.-Pat. zu Nr. 211669 vom 19/1. 1907; C. 1909. II. 667.)

E. Erdmann, Halle a/S., Verfahren zur Darstellung gesättigter Verbindungen aus nicht oder schwer flüchtigen ungesättigten Fettsäuren oder deren Estern durch Hydrierung in Gegenwart von Nickel. Die Ausführungsform des durch Pat. 211669 geschützten Verf. zur Darst. gesättigter Verbb. aus nicht oder schwer flüchtigen ungesättigten Fettsäuren oder deren Estern durch Hydrierung in Ggw. von Nickel besteht darin, daß die nach dem Verf. des Hauptpat. erzeugten gesättigten Verbb. durch Dest. unter vermindertem Druck aus dem Reaktionsraum abgeführt werden. Dies wird dadurch ermöglicht, daß die gesättigten Endprodd. leichter flüchtig sind als die ungesättigten Verbb. Beispielsweise destilliert Stearinsäure im Vakuum schon bei 200° mit Leichtigkeit über, wenn die Dest. durch einen Wasserstoffstrom befördert wird. Die beschriebene Abänderung hat den Vorteil, daß das Endprod. in noch reinerem Zustande gewonnen wird als nach dem Verf. des Hauptpat., und daß eine sehr schnelle und vollständige Trennung des Öles von der katalytischen Substanz erzielt wird. Letztere bleibt infolgedessen länger wirksam.

Kl. 12₀. Nr. 221967 vom 11/7. 1909. [12/5. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a/Rh., Verfahren zur Herstellung von Carbaminsäurealkyl- und -aralkylestern aus 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure. Es hat sich gezeigt, daß die Carbaminsäurealkyl- u. -aralkylester der 2-Amino-5-naphthol-7-sulfosäure (J-Säure) von der allgemeinen Formel C₁₀H_s(OH)(SO₃H)NH-CO₂R, in der R = Alkyl oder Aralkyl ist, außergewöhnlich leicht und glatt erhalten werden, wenn man die Chlorkohlensäurealkyl- oder -aralkylester auf die genannte Aminonaphtholsulfosäure zweckmäßig in Ggw. von mineralsäurebindenden Mitteln einwirken läßt. Die erhaltenen Carbaminsäureester zeichnen sich im Gegensatz zu den entsprechenden Carbaminsäurearylestern, welche sich zum Teil schon in wss. Lsg. wieder zers., durch große Beständigkeit aus und bilden ein wertvolles

und billiges Ausgangsmaterial zur Herst. von Farbstoffen. Das aus Chlorkohlensäureäthylester gewonnene, in W. sll. Natriumsalz des gebildeten Carbaminsäureäthylesters der J-Säure krystallisiert beim Abkühlen der Reaktionsflüssigkeit zum Teil aus. Das Bariumsalz besitzt eine geringere Löslichkeit in W. In analoger Weise wird der Carbaminsäureamylester der J-Säure durch Einw. von Chlorkohlensäureamylester auf J-Säure erhalten. Das Natriumsalz dieser Verb. ist schwerer l. in W. als das des betreffenden Äthylesters; die Lsg. gelatiniert leicht. Der analog durch Einw. von Chlorkohlensäurebenzylester auf J-Säure erhaltene Benzylester bildet ein in W. ll. Natriumsalz; dagegen ist das Natriumsalz des Carbaminsäurep-nitrobenzylesters der J-Säure in W. zwl.

Kl. 12r. Nr. 221898 vom 19/2. 1907. [12/5. 1910].

Alexander Reichmann, Berlin, Vorrichtung zur fraktionierten Destillation von Teer, Teerölen u. dgl. Die Vorrichtung ist gekennzeichnet durch eine Reihe von Kesseln, welche durch absperrbare Rohre miteinander in Verbindung stehen, und die mit getrennten, aber durch Kanäle in absperrbare Verbindung zu bringenden Heizungen versehen sind, so daß den jeweiligen Betriebszwecken entsprechend ein ununterbrochenes oder absatzweises, selbsttätiges Durchströmen der einzudampfenden Fl. und eine Entnahme von Destillaten und Rückständen an jedem Kessel ermöglicht wird.

Kl. 21h. Nr. 221893 vom 18/8. 1909. [10/5. 1910].

Parker-Clark Electric Company, New-York, Elektrischer Heiz-, bezw. Leuchtkörper und Verfahren zu seiner Herstellung. Der Heiz-, bezw. Leuchtkörper besteht aus Siliciumdicarbid, SiC₂. Das Verf. zur Herst. eines mit Siliciumdicarbid überzogenen elektrischen Heiz- oder Leuchtkörpers ist dadurch gekennzeichnet, daß man einen leitenden Faden, während er vom elektrischen Strom durchflossen wird, eine Atmosphäre durchlaufen läßt, die aus Siliciumchlorid, einem kleinen Prozentsatz kohlenstoffhaltiger Gase oder Dämpfe, z. B. Äthylen, und einem großen Überschuß von Wasserstoff besteht.

Bibliographie.

- Alessandri, P. E., La Chimica delle Sostanze Alimentari. Con appendice sull' aria e sopra varie materie di uso comune. 2. edizione ampliata del Manuale di Chimica applicata all' igiene. Milano 1910. 12. 642 pg. c. 2 tavole. Mark 5,60.
- Arthus, M., Précis de Chimie Physiologique. 6. édition, augmentée. Paris 1910. 8. 403 pg. av. 2 planches coloriées et 118 figures. Mark 5.
- Clennell, J. E., The Chemistry of Cyanide Solutions. 2. edition. London 1910. 8. cloth. Mark 10,80.
- Duboux, M., Contribution à l'analyse physico-chimique des Vins. Lausanne 1908.8. 70 pg. av. figures.
- Emmerich, G. H., Lexikon für Photographie u. Reproduktionstechnik. 1. Hälfte. Wien 1910. gr. 8. SS. 1-480 mit 18 Tafeln (3 coloriert) und 219 Figuren. Mark 5.
- Foster, C. le Neve, Treatise on Ore and Stone Mining. 7. edition. London 1910. 8. 832 pg. with plates and figures. cloth. Mark 29.
- Gilg, E., Lehrbuch der Pharmakognosie. 2., vermehrte Auflage. Berlin 1910. gr. 8. X und 384 SS. mit 411 Figuren. Leinenband. Mark S.

- Hartwig, C., Die menschlichen Genußmittel, ihre Herkunft, Verbreitung, Geschichte, Bestandteile, Anwendung und Wirkung. (In etwa 16 Lieferungen.) Leipzig 1910. gr. S. mit Karten, etwa 24 Tafeln und Figuren. Liefg. 1: SS. 1—64 mit 4 Tafeln. Jede Liefg. Mark 2.
- Indiarubber and Gutta-Percha. Complete practical treatise. By various authors. Translated from the French by J. G. Mc Intosh. 2., enlarged edition. London 1910. roy. 8. 424 pg. with figures. cloth. Mark 12,80.
- Jahresbericht über die Leistungen der Chemischen Technologie, mit besonderer Berücksichtigung der Elektrochemie und Gewerbestatistik für das Jahr 1909, bearbeitet von F. Fischer. Jahrgang 55 (Neue Folge. Jahrg. 40). Abteilung I: Unorganischer Teil. Leipzig 1909. gr. 8. XXVIII u. 669 SS. mit 266 Figuren. Mark 15.
- Joly, A., Manipulations chimiques. Analyse qualitative. Notions d'analyse quantitative par liqueurs titrées. Paris 1909. 12. 252 pg. av. 50 figures. Mark 2.
- Lehmann, O., Flüssige Krystalle, Myclinformen und Muskelkraft. Neue Ausgabe. München 1910. 8. 43 SS. mit 33 Figuren. Mark 1.
- Mellmann, P., Chemie des täglichen und wirtschaftlichen Lebens. 2., neubearbeitete Auflage. Leipzig 1910. 8. 241 SS. mit 25 Figuren. Leinenband. Mark 2,75.
- Die Methoden der Organischen Chemie. Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Herausgegeben von T. Weyl. (2 Bände.) Lieferung 10 (Bd. II, Liefg. 7). Leipzig 1910. gr. 8. SS. 705-812 mit 8 Figuren. Mark 2,80. Inhalt: Schmidt, J., Nitrosogruppe. Gyr, J., Hydroxylgruppe.
- Pelet-Jolivet, L., Die Theorie des Färbeprozesses. Dresden 1910. gr. 8. 428 SS. mit 14 Figuren. Mark 7.
- Perkin, F. M., Choix de préparations de Chimie Inorganique. Traduction par E. METTLER. Genève 1908. 8. 193 pg. relié. Mark 4,50.
- Righi, A., La Materia radiante ed i Raggi magnetici. 2. edizione, aumentata. Bologna 1910. 8. c. figure. Mark 7.
- Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von W. Herz. Band 15. Heft 2 u. 3. Stuttgart 1910. gr. 8. S. 43—108. Mark 2,40. Inhalt: Meyer, J., Die Allotropie der chemischen Elemente. Subskriptionspreis für den vollständigen Band (12 Hefte) Mark 12.
- Savoia, H., Metallography applied to Siderurgic Products. London 1910. 12. cloth. Mark 4,80.
- Stift, A., und Gredinger W., Der Zuckerrübenbau u. die Fabrikation des Rübenzuckers, nach den neuesten Erfahrungen der Wissenschaft u. Praxis bearbeitet. Wien 1910. gr. 8. 875 SS. mit 273 Figuren. Halbfranzband. Mark 20.
- Vrancken, E., et Aulard, A., Manuel de la fabrication du Sucre de Betterave.

 Bruxelles 1909. gr. in-8. demi-toile. Mark 14.
- Weber, C. O., Chemistry of Indiarubber. 3. impression. London 1910. 8. 326 pg. cloth. Mark 16,50.
- Witt, O. N., und Lehmann, L., Chemische Technologie der Gespinstfasern, ihre Geschichte, Gewinnung, Verarbeitung und Veredlung. Band I: Geschichte der Textilindustrie, Gespinstfasern u. Hilfsmittel ihrer Veredlung. Teil 2. Braunschweig 1910. gr. 8. SS. I—XXI und 771—956 mit 1 Tafel und Figuren. Mark 11,50.

Band I, jetzt vollständig, 977 SS. mit 2 Tafeln u. Fig. Mark 40.