Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 24. 15. Juni.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Newman Howard, *Das Atomgewicht als eine strenge Funktion der theoretisch möglichen symmetrischen Verteilung im Raum.* (*Atomic weight accurately a function of the volution of ideal space-symmetry ratios.*) Der Vf. geht von den fünf möglichen regelmäßigen Körpern aus u. berechnet die Abstände der einzelnen Ecken. Er nimmt die Atome als Wirbelringe an, deren verschieden schnelles Kreisen — nach außen oder innen — die Änderungen in der gegenseitigen Entfernung kompensieren kann. Der Vf. stellt dann Spekulationen an, wie er die für die einzelnen regelmäßigen Körper charakteristischen Zahlen ineinander umwandeln kann. Das gelingt ihm. Das Atomgewicht von Wasserstoff hängt mit diesen Hauptzahlen eng zusammen, und aus dem Atomgewicht von Wasserstoff und Sauerstoff kann er die Atomgewichte zahlenmäßig ableiten, wie, muß im Original eingesehen werden. (Chem. News **101**. 181—82. 22/4.) W. A. Roth-Greifswald.

C. Zenghelis, *Zur Frage der Durchlässigkeit des Glases für Dämpfe.* (Vgl. Vf., Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 341; Stock und Heinemann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2013; C. **1909**. II. 73; Landolt, S. 318.) Vf. teilt neue Verss. mit, welche seine früheren bestätigen, und kommt zu dem Schluß, daß der Angriff der Ag-Blätter an bestimmten Stellen des Glases stattfindet, welche sich bezüglich der Beschaffenheit nicht von dem übrigen Glas unterscheiden, daß sich Glasgefäße desselben Ursprunges verschieden verhalten, daß wahrscheinlich ein Zusammenhang zwischen der Durchlässigkeit und der (mehr oder weniger der krystallinischen nahe kommenden) Struktur des Glases besteht. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 425—30. 26/4. [31/1.] Athen. Univ.-Lab.) Groschuff.

A. J. Lotka, *Zur Theorie der periodischen Reaktionen.* Durch reaktionskinetische Betrachtungen wird gezeigt, daß bei gewissen Rkk. die Einstellung des Endzustandes nicht aperiodisch zu erfolgen braucht, sondern die Geschwindigkeitsgleichung die für gedämpfte Schwingungen gültige Form annehmen kann. Dies ist der Fall, wenn die Rk. sich als Summe von Folgerkk. darstellen läßt, von denen die eine autokatalytisch beschleunigt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 508 bis 511. 26/4.; Journ. of Physical Chem. **14**. 271—74. März.) Sackur.

M. M. Garver, *Über die energetischen Beziehungen zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel.* Die Theorie des *osmotischen Druckes* bedarf einer Revision. Alle auf diesen zurückgeführten Erscheinungen lassen sich durch die Annahme erklären, daß die Aktivität und Energie des Lösungsmittels durch die Auflösung des gel. Stoffes verändert wird. Die diesbezüglichen Gleichungen werden aufgestellt und diskutiert. (Journ. of Physical Chem. **14**. 260—70. März. [10/1.] State College, Pa.) Sackur.

John Trowbridge, *Elektrische Entladungen durch Wasserstoff.* Die Resultate dieser Unters., auf die im einzelnen nicht näher eingegangen werden kann, lassen

sich wie folgt zusammenfassen: Die *Schichten* in Geißlerröhren entsprechen Wellen, die in engen Kanälen durch entgegengesetzte Pulsationen von verschiedenen Perioden entstehen. Es wird ein App. beschrieben, der dies mit Hilfe von Wasserwellen veranschaulicht. Von großem Einfluß auf die Schichtungen ist die Richtung der Kathodenstrahlen. Schichten können durch Kondensatorentladungen entstehen; in diesem Fall muß man eine Ionisationszeit annehmen, die unterhalb der Genauigkeit unserer Meßmethoden liegen. Durch geeignete Diaphragmen können die verschiedenen Stadien der Schichtung nacheinander hervorgerufen werden.

Werden zwei Anoden u. zwei Kathoden in einer U-förmigen Röhre angewandt, so erhält man zwei Kanalstrahlenbündel, die entgegengesetzte Richtung haben. Man sollte meinen, daß in diesem Fall der Dopplereffekt durch die Kollision der Teilchen in diesen Strahlen verändert werden und kleiner sein müßte als bei Anwendung nur einer Anode und einer Kathode. Wie der Vers. zeigt, ist dies nicht der Fall. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 341—49. April. HARVARD Univ. Jefferson. Physic. Lab.) BUGGE.

J. Franck, *Über die Ionenbeweglichkeit in Argon und den Einfluß geringer Mengen Sauerstoffs auf diese Größe.* Die Meßmethode ist der früher bei He benutzten ähnlich (vgl. Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **9**. 194; C. **1907**. II. 15). Als Ionisatoren dienen α-Strahlen eines Poloniumpräparates; das Gas ist nach F. FISCHER aus Luft dargestellt. Nach der W. KAUFMANN-LENARDschen Regel, daß die Ionenbeweglichkeit in einem Gase umgekehrt proportional der Wurzel aus seinem Mol.-Gew. ist, berechnet sich, wenn man von den Daten für Luft ausgeht, $\mu_+ = 1{,}22$, $\mu_- = 1{,}65$. μ_+ wird — auch bei Ggw. von etwas Sauerstoff im Argon — zu $1{,}37 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ für $\frac{1 \text{ Volt}}{1 \text{ cm}}$ gefunden. Die negativen Ionen verhalten sich anomal; die Beweglichkeit ist sehr groß und sehr von Verunreinigungen abhängig. In reinem Argon wird für μ_- als größter Wert $206{,}3 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ pro $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ gefunden, u. bei Ggw. von 1,2% Sauerstoff geht der Wert auf 1,70 herunter. Dieser Wert wird auch bei Verunreinigung mit 10% Sauerstoff nicht unterschritten, er liegt dem nach KAUFMANN-LENARD berechneten Wert 1,66 nahe. Der wahre Wert von μ_- kann noch größer als 206 sein. In Helium hat sich keine Andeutung einer solchen Anomalie gefunden. Eine Entscheidung zwischen den verschiedenen Ionentheorien erlauben auch diese Messungen nicht. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 291—98. 30/3. [4/3.*] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Ch. Maurain, *Änderung der magnetischen Eigenschaften des Eisens mit der Temperatur in schwachen Magnetfeldern.* Der Vf. untersuchte für Tempp. zwischen der gewöhnlichen und der kritischen Temp. die *Magnetisierung*, die man erhält, wenn man die Hysteresis für jeden Wert des magnetischen Feldes reduziert („anhysteretische Magnetisierung"). Gleichzeitig wurde die gewöhnliche Magnetisierung studiert. Die Untersuchung erstreckte sich auf *Eisen*proben von verschiedenem Kohlenstoff-, Mangan- und Siliciumgehalt. Die Werte für die anhysteretische Magnetisierung sind zwar, je nach der Art der Reduzierung der Hysteresis, verschieden, liegen aber nahe beieinander. Die gewöhnliche Magnetisierung (d. h. die Magnetisierung, die man erhält, wenn man, von der Magnetisierung 0 im Feld 0 ausgehend, ein bestimmtes magnetisierendes Feld erzeugt) wächst bei einem schwachen Feld sehr stark, wenn die Temp. steigt. Sie erreicht ein deutliches Maximum bei einer Temp. in der Nähe des kritischen Punktes. Die anhysteretische Magnetisierung, die schon von gewöhnlicher Temp. an sehr groß ist, variiert in viel geringerem Grade bis zu einer Temp., die der kritischen nahe liegt. Wie aus den im Original mitgeteilten

Tabellen hervorgeht, zeigt fast reines Eisen ein Minimum der anhysteretischen Magnetisierung bei ca. 550°; dies scheint auf eine Modifikation des Eisens hinzudeuten. Eisenproben mit größerem Kohlenstoff etc. -gehalt zeigen dies Minimum nicht; man beobachtet hier aber anderere Eigentümlichkeiten, die im Zusammenhang mit der Änderung der ferromagnetischen Eigenschaften des *Zementits* stehen.

Verss. mit stark kohlenstoffhaltigem Eisen ergaben eine deutliche Herabminderung der magnetischen Eigenschaften bei schwachen Feldern in der Nähe von 580°. Die Werte der Magnetisierungsintensität betragen in diesem Falle nur ca. $^1/_3$—$^1/_4$ der Werte, die etwas tieferen oder höheren Tempp. entsprechen. Für starke Magnetfelder weist dagegen die Magnetisierung bei oben erwähnter Temp. eine leichte, aber deutliche Erhöhung auf. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 777—80. [21/3.*].) BUGGE.

Wilder D. Bancroft, *Die photographische Platte. III.* (Forts. von S. 1675.) In der früher beschriebenen Weise werden unsere Kenntnisse über den Einfluß des *Emulsionsmittels* (Kollodium oder Gelatine) gesammelt und eingehend kritisch beleuchtet. (Journ. of Physical Chem. **14**. 201—59. März. CORNELL University.) SACKUR.

W. H. Bragg, *Die Ergebnisse der Radioaktivität.* (Auszug aus einem Vortrag vor der „Australasian Association for the Advancement of Science" 1909.) Als wichtigstes Ergebnis der Forchungen über *Radioaktivität* betrachtet der Vf. die Feststellung, daß die radioaktiven Erscheinungen sich als unabhängig von allen chemischen und physikalischen Einflüssen erwiesen haben; sie zeigen dadurch eine gewisse Verwandtschaft mit den Phänomen der Gravitation. Ferner werden besprochen: die radioaktive Zerfallstheorie, die neueren Anschauungen über Materie und Äther, die radioaktiven Strahlen und die Röntgenstrahlen. Der Vf. ist der Ansicht, daß α-, β-, γ- u. *X-Strahlen* einer u. derselben Klasse von Strahlen angehören, denen man eine materielle Natur zusprechen muß. (Chem. News **101**. 101—3. 4/3. 111—13. 11/3. 134—37. 24/3. 148—49. 1/4.) BUGGE.

A. Cotton und **H. Mouton**, *Über die magnetische und elektrische Doppelbrechung der aromatischen Flüssigkeiten und über die Theorie der molekularen Orientierung.* (Vgl. S. 1773.) Die *magnetische* und die *elektrische Doppelbrechung* des *Nitrobenzols* und anderer Fll. variieren mit der Wellenlänge nach einem und demselben Gesetz. Dies legt eine beiden Erscheinungen gemeinsame theoretische Erklärung nahe; die Vff. nehmen als solche eine unvollkommene Orientierung der Moleküle durch die Felder, denen die Moleküle unterworfen sind, an. Gestützt wird diese Anschauung durch die Unters. der Abhängigkeit der beiden Doppelbrechungen von der Temp. Die magnetische Doppelbrechung des Nitrobenzols nimmt ab, wenn die Temp. steigt. Die thermische Veränderung der elektrischen Doppelbrechung ist von der gleichen Größenordnung u. erfolgt rascher, aber in demselben Sinne. Dividiert man die Werte für die elektrische Doppelbrechung durch die entsprechenden Werte der Dielektrizitätskonstanten bei denselben Tempp., so erhält man Zahlen, die den magnetischen Doppelbrechungen proportional sind.

Bezüglich der Hypothese der Molekularorientierung muß auf das Original verwiesen werden; die Vff. behandeln dort ferner die Frage, wie man, von den heute herrschenden Anschauungen über die Natur des *Diamagnetismus* ausgehend, die Molekularorientierung selbst erklären kann (Anisotropie des Diamagnetismus!). (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 774—77. [21/3.*].) BUGGE.

Mario Tenani, *Das magnetooptische Verhalten einiger Spektrallinien.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. I. 677; C. **1909**. II. 892.) Die Differenz, welche

die Theorie zwischen den Aufspaltungen der Seitenlinien des Tripletts und des Dupletts voraussagen läßt, ist kleiner als die Dyssymmetrie des Tripletts. Die Beobachtungen stimmen damit aber nicht überein. An Cd u. Hg läßt sich leichter beobachten als an Mg, und zwar arbeitet man am besten mit Linien der zweiten Sekundärreihe, für welche $\frac{e}{m}$ hoch ist; z. B. mit der Cd-Linie 4678,37 und der Hg-Linie 4046,3. Das Magnetfeld hat ca. 16800 Gauß. Wieder werden die beiden Bilder untereinander gebracht, photographiert und die Platten bis auf $^1/_{100}$ mm ausgemessen. Wieder ergibt sich eine unmeßbare Dyssymmetrie der Tripletts, aber ein deutlicher Unterschied in der Aufspaltung in beiden Hauptrichtungen, nämlich für die *Cadmiumlinie* 0,07 A.-E., für die *Quecksilberlinie* 0,04 A.-E. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 198—201. 20/2.* Pisa. Physik. Inst. d. Univ.)
W. A. Roth-Greifswald.

A. Dufour, *Über die dissymmetrischen magnetischen Triplets.* (Vgl. S. 1099.) Der Vf. untersuchte das Verhalten der Linie 5247,56 des *Chroms* im magnetischen Felde. Diese Linie bildet ein Triplet, dessen Symmetrieachse in bezug auf die ursprüngliche Linie nach Violett verschoben ist. Die Verschiebung wächst mit dem Quadrat des Feldes. Man muß nach den Ausführungen des Vf. über Symmetrie, annehmen, daß, wenigstens in erster Annäherung, alle Lagedissymmetrien dem Gesetz von der Proportionalität der Verschiebung mit dem Quadrat des Feldes folgen. (Le Radium **7**. 74—76. März. [7/3.] Lab. de phys., Ecole norm. sup.) Bugge.

L. Pissarshewski und **P. Trachoniotowski**, *Über freie Energie chemischer Reaktionen in Gemischen des Glycerins mit Alkoholen.* In Fortsetzung ihrer Unterss. (vgl. Pissarshewski und Schelapin, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 795; C. **1909**. II. 1960) über den Einfluß der Natur des Lösungsmittels auf den Betrag der freien Energie chemischer Rkk. hatten Vff. den Verlauf der Rk.:

$$2\,AgCN + KBr \rightleftharpoons AgBr + KAg(CN)_2$$

in reinem Glycerin und in *Gemischen des Glycerins mit Methyl- und Äthylalkohol* bei 25 u. 45° eingehend studiert. Es wurden auf analytischem Wege die Zahlenwerte der Gleichgewichtskonstanten dieser Rk., die sich aus der Gleichung:

$$K = \frac{C_{Ag(CN)_2'}}{C_{Br}}$$

ergeben, ermittelt und außerdem noch die Beträge der inneren Reibung η der betreffenden Lsgg. bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind auszugsweise in folgenden Tabellen zusammengestellt worden, in denen bedeuten: K die Gleichgewichtskonstanten, Q die Wärmetönungen u. A die Abnahmen der freien Energie der genannten Rk. in den betreffenden Flüssigkeitsgemischen, deren innere Reibungen unter η angeführt sind.

I. Gemische des Glycerins mit Methylalkohol.

Gew.-% Alkohol	bei 25°			bei 45°			
	K	A	η	K	Q	A	η
0	42,6	2,218	875	30,5	+3,082	2,156	311
9,8	46,4	2,270	375	73,7	—4,365	2,714	149
24,8	63,9	2,459	97,7	87,2	—2,924	2,820	46,55
49,4	120	2,831	14,38	∞	—	—	9,77
74,3	∞	—	2,75	∞	—	—	2,53
87,8	∞	—	1,23	∞	—	—	1,22
100	∞	—	0,63	70,0	—	2,681	0,71

II. Gemische des Glycerins mit Äthylalkohol.

Gew.-% Alkohol	bei 25°			bei 45°			
	K	A	η	K	Q	A	η
0	42,6	2,218	875	30,5	+3,082	2,156	311
9,9	54,2	2,361	504	42,4	+8,781	2,364	187,1
24,8	74,0	2,545	167	124,5	—0,149	3,044	77,6
49,1	103	2,738	24,58	∞	—	—	21,8
73,6	179	3,065	6,17	∞	—	—	4,76

Die Zahlendaten der ersten Tabelle zeigen vor allem, daß durch steigende Zusätze von Methylalkohol zum Glycerin die Gleichgewichtskonstante der genannten Rk. dermaßen erhöht wird, daß bereits bei einem Gehalt von 50 % Methylalkohol diese Rk. einseitig — nicht umkehrbar wird. In derselben Weise beeinflußt Methylalkohol die Gleichgewichtskonstante obiger Rk. in wss. Lsgg., wie aus folgenden Daten zu ersehen ist:

Gew.-% Alkohol	0	25	50	75	100
K	8,1	6,7	7,2	21,8	∞

Hieraus würde folgen, daß umgekehrt durch Zusätze von W. zum Glycerin die Gleichgewichtskonstante derselben Rk. erniedrigt wird. Tatsächlich findet dies auch statt, wie aus folgenden Angaben der Vff. zu ersehen ist:

Gew.-% Wasser	0	50,1	78,3	90,7
K	42,6	11,5	9,3	6,5.

Ähnliches gilt auch für den Einfluß der Zusätze von A. auf die Werte der Gleichgewichtskonstante der genannten Rk. Die Wrkg. der Äthylalkoholzusätze ist aber im allgemeinen viel schwächer.

Weiter folgt aus den Zahlendaten obiger Tabellen, daß zwischen der Wärmetönung einer chemischen Rk. in Lsg. und der Abnahme ihrer freien Energie kein direkter Zusammenhang besteht, u. daß die Wärmetönung nicht einmal die Richtung der stattfindenden Rk. anzugeben vermag. Sonst müßte in dem beobachteten Falle die Rk. gerade in umgekehrter Richtung verlaufen.

Was schließlich diejenigen Faktoren anbetrifft, die das Gleichgewicht chemischer Rkk. in Lsgg. bestimmen, so kämen deren vier in Betracht, und zwar: die innere Reibung des Lösungsmittels, die Löslichkeiten der reagierenden Stoffe, ferner deren Dissoziationsgrade und die Tendenzen ihrer Ionen, mit dem Lösungsmittel Additionskomplexe zu bilden. Aus den in Tabelle I. und II. angeführten Zahlendaten ist ersichtlich, daß zwischen der inneren Reibung des Lösungsmittels und der Gleichgewichtskonstante der in jenem Lösungsmittel stattfindenden Rk. kein direkter Zusammenhang besteht. Da aber die Natur des Lösungsmittels einen bestimmenden Einfluß auf das Gleichgewicht der in ihr verlaufenden Rkk. ausübt, so beweist dies, daß zwischen dem Lösungsmittel u. den gel. Stoffen irgendwelche Wechselwrkgg. stattfinden. Die Frage nach dem Wesen dieser Wechselwrkgg. soll in nächsten Mitteilungen diskutiert werden. (Journ Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 249—95. 26/3. Kiew. Polytechnikum.) V. ZAWIDZKI.

Anorganische Chemie.

Gino Gallo, *Ein Laboratoriumsapparat zur Darstellung von Fluor.* Die bisher vorgeschlagenen Apparate werden kritisiert. Der von POULENC und MESLANS

scheint dem Laboratoriumsbedarf mehr zu entsprechen als derjenige von MOISSAN. Doch ist die Isolation sehr schwer, und der Vf. kommt mit ihm nicht zum Ziel. Die Herst. u. Behandlung der *wasserfreien Flußsäure*, die stets wenig ökonomisch und schwierig ist, wird beschrieben, ebenso ihre *physiologischen Wirkungen*. Ist die Haut angegriffen, so schützt man sich vor subcutanen Eiterungen am besten durch Injektionen mit einer sterilisierten, 1%ig. NaOH-Lsg. Der Gebrauch von Gummihandschuhen ist unerläßlich. An den Luftwegen hat der Vf. niemals Schädigungen bemerkt. — Das beim Abdestillieren der wasserfreien Flußsäure in der Retorte zurückbleibende KF wird praktischerweise immer wieder zur Herst. von KF·HF verwendet. Die Ausbeute an HF ist weit geringer, als jener Formel entspricht. — Nach vielfachen Verss. mit dem App. von POULENC u. MESLANS konstruiert der Vf. nach einem ähnlichen Prinzip einen *kleinen, billigen Apparat zur Darst. von Fluor*, der weniger HF zur Füllung benötigt (s. Fig. 57). Ein Pt-Tiegel von 50 ccm Inhalt trägt einen Deckel aus Schwefel. In die Unterseite des Deckels läßt man einen kleinen Zylinder aus Platinblech ein, der auf dem untersten Teil des Mantels kleine Löcher trägt u. unten durch ein Pt-Blech oder eine Platte aus Schwefel verschlossen ist. Oben befindet sich in dem Zylinder ein Pfropf aus geschmolzenem CaF_2, durch den die spiralige Pt-Anode und ein kupfernes Entwicklungsrohr hindurchgeht. Das CaF_2 schützt den Schwefel vor dem Angriff durch das Fluor. Der Schwefeldeckel trägt ferner ein kupfernes Entwicklungsrohr für den Wasserstoff. Beide Kupferröhren sind schlangenförmig gewunden und von einer Kältemischung umgeben. Man füllt die wasserfreie Flußsäure durch ein Loch im Deckel ein, das hernach durch einen Schwefelpfropfen verschlossen und verschmolzen wird. Es ist leicht, mit dem Schwefel einen vollkommenen Schluß zu erzielen. Wenn alles dicht und die Isolation gut ist, setzt man den Tiegel in eine Kältemischung, füllt 3—4 g KF und die zur Verfügung stehende Menge HF ein und elektrolysiert mit 40 Volt und 2—3 Amp. Zur Kühlung des Tiegels dient am besten Chlormethyl, zur Kühlung der Entwicklungsröhren Eis und Kochsalz. 5 g wasserfreie HF genügen schon zur Unterhaltung des Stromes. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 206—12. 20/2.* Rom. Lab. f. angew. Chem. Kgl. Ingen. Schule.) W. A. ROTH-Greifswald.

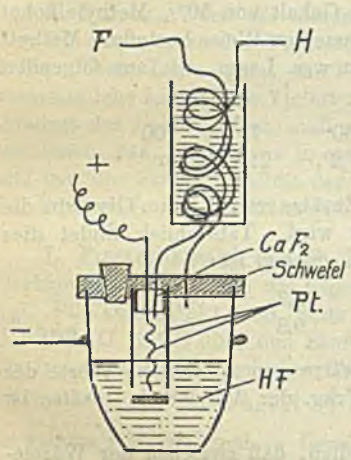


Fig. 57.

G. Gallo, *Über einen Versuch, sauerstoffhaltige Verbindungen des Fluors darzustellen.* II. MOISSANS vergebliche Verss., ein Fluoroxyd darzustellen, werden rekapituliert. Doch scheint die Möglichkeit, unter bestimmten Verhältnissen eine Verb. zwischen O und F darzustellen, nicht ausgeschlossen. In einen gläsernen, innen mit W. gekühlten Ozonapparat tritt ganz trockenes Fluor u. ganz trockener Sauerstoff ein. Der Ozonapparat mündet in eine innen mit Paraffin überzogene, sehr gut gekühlte Flasche, an die sich ein U-Rohr mit P_2O_5, eine Flasche mit ganz trockenem CO_2 und ein zweites P_2O_5-Rohr anschließen. Die Glasverbindungen sind mit Chattertonkitt gedichtet. Nachdem die trockenen Gase Sauerstoff und Fluor 10 Min. durch das unter Strom gesetzte Ozonrohr gestrichen waren, trat eine Leuchterscheinung und eine Explosion auf, die den App. teilweise zerstörte. Der Vf. glaubt, daß sich intermediär eine sehr instabile *Verbindung zwischen Fluor und*

Sauerstoff gebildet hatte. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 295—99. 6/3.* Rom. Chem. Lab. Ingenieur-Schule.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Herz, *Die Löslichkeitsbeeinflussung der Borsäure durch Chloride* (vgl. S. 1204 und 1862). Die Verss. ergaben, daß sich der Einfluß der verschiedenen *Chloride* nach der Elektroaffinität der Kationen ordnet. Während aber durch HCl, LiCl NaCl die Löslichkeit der *Borsäure* erniedrigt wird, steigt sie durch KCl und RbCl. Die Löslichkeitserniedrigungen lassen sich im Sinne einer Hydratation der Kationen deuten; ein Grund für die Löslichkeitserhöhung ist aber nicht ohne weiteres ersichtlich, da die Annahme von Komplexbildung zwischen S. und Salz wenig wahrscheinlich ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 358—60. 11/4. [6/3.] Breslau. Pharmazeut. Inst. d. Univ.) HÖHN.

A. Besson und **L. Fournier**, *Reduktion des Bor- und Arsenchlorids durch Wasserstoff unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen* (vgl. S. 992). Setzt man ein Gemisch von Arsentrichlorid und H der Einw. dunkler elektrischer Entladungen aus, so scheidet sich sofort auf den Beschlägen des App. ein brauner Nd. ab, der nach einer gewissen Zeit ein schillerndes Aussehen erhält und schließlich eine zusammenhängende Schicht bildet. Die Zus. dieses nach dem Waschen mit CCl_4 aus einem Gemisch von schillernden Blättchen und einem schwarzen Pulver bestehenden Prod. entsprach der Zus. $As_{11}Cl$. Eine Entscheidung darüber, ob eine bestimmte Verb. oder ein Gemisch von As mit einem kondensierten Chlorid vorliegt, ließ sich nicht fällen. Größere Mengen von $AsCl_3$ oder Oxychlorid enthielt der Körper nicht; beim Erhitzen im Vakuum auf 400—500° wurden neben As einige Tropfen von $AsCl_3$ erhalten. — Reines Bortrichlorid wird durch H unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladungen nicht reduziert, indessen besitzt dieses Gasgemisch eine derart starke elektrische Leitfähigkeit, daß, wenn die Anordnung des App. es zuläßt, zentimeterlange Funken mit kreischendem Geräusch überspringen. Unter dem Einfluß dieser elektrischen Funken wird das BCl_3 zu amorphem Bor reduziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 872—74. [4/4.*].) DÜSTERBEHN.

Vournasos, *Über die reduzierende Wirkung der Alkaliformiate auf gewisse mineralische Verbindungen.* Im weiteren Verlauf seiner Unterss. über die reduzierende Wrkg. der Alkaliformiate erhielt Vf. mit *Bornitrid* amorphes Bor und ein Gasgemisch aus H, NH_3 und *Borwasserstoff*; die Menge des letzteren Gases kann auf 1,5% steigen. Das Gasgemisch brennt mit grünlicher Flamme und schwärzt $AgNO_3$- und $CuSO_4$-Papier. Borate und Metaborate werden nicht reduziert. Verss. zur Darst. von Wismut- und Zinkwasserstoffverbb. schlugen fehl. Die meisten Metallverbb. werden zu reinem Metall reduziert, so die Alkaliwolframate, -molybdate, -vanadate und -uranate, ebenso die Chloride dieser Metalle. Die Reduktion der Hg-Verbb. durch Alkaliformiat bildet ein sehr empfindliches Verf. zum *toxikologischen Nachweis des Hg.* Man erhitzt zu diesem Zweck die Substanz mit reinem Natriumformiat, entzündet den mit Hg-Dämpfen beladenen H an der Spitze einer engen Röhre und leitet die Flamme gegen eine matte Porzellanplatte, die sich mit einem schwarzen Hg-Fleck bedeckt. — Metallnitrate können bei dieser Reduktion heftige Explosionen bewirken. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 922—23. [11/4.*].) DÜSTERBEHN.

Cesare Serono, *Methode zur Darstellung beständiger kolloidaler Metalle.* Leitet man durch eine 5%ig. Lsg. gereinigter Gelatine, welche durch 1% NaCl oder Na_2SO_4 leitend gemacht ist, einen elektrischen Strom, so erhält man nach ca. 10 Minuten am positiven Pol eine ziemlich konz., kolloidale Lsg. des Kathodenmetalls. Bei Anwendung einer Goldkathode enthält die Lsg. 42 mg *Gold* pro Liter,

eine Ag-Kathode lieferte eine Lsg. mit 87 mg *Silber* pro Liter, u. eine Fe-Kathode gab eine Lsg. von $FeSO_4$, kleine Mengen $Fe(OH)_2$ und kolloidales, nicht dialysierbares *Eisen*. Die kolloidalen Lsgg. waren beständig, enthielten keine submikroskopischen Teilchen und blieben steril. Der durch eine Tonzelle getrennte Kathodenraum enthielt keine Spur von kolloidalen Metallen. — Die B. der kolloidalen Metalle wird erklärt durch Wechselwrkg. zwischen den im Laufe der Elektrolyse gebildeten Salzen des Kathodenmetalls und den aus der Gelatine entstandenen protalbin-, bezw. lysalbinsäureähnlichen Prodd. — Die nach der beschriebenen Methode dargestellten *kolloidalen Metalle* eignen sich nach entsprechender Verdünnung (auf 0,5% Gelatinegehalt) zu Injektionszwecken. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9**. 152—57. 15/2. Rom. Lab. des staatl. med.-pharmakol. Inst.) GUGGENHEIM.

E. Wolchonski, *Über das Gleichgewicht zweier Stoffe in gemischten binären Lösungsmitteln. Das System $BaSO_4 + H_2SO_4 + H_2O$.* (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **40**. 941; C. **1908**. II. 1910.) Vf. hatte die *Löslichkeit des Bariumsulfats in wss. Schwefelsäure* hoher Konzentrationen bei 25° bestimmt und bekam folgende Zahlenwerte:

Zus. der Lsg.							
in Gew.-% H_2SO_4 .	73,83	78,04	80,54	83,10	85,78	88,08	93,17
g $BaSO_4$ pro l . .	0,030	0,135	0,285	0,800	3,215	12,200	49,665
Bodenkörper . . .	$BaSO_4$				$BaSO_4(H_2SO_4)_2 \cdot H_2O$		$BaSO_4 \cdot H_2SO_4$

Die auf Grund dieser Zahlenwerte konstruierte Löslichkeitskurve zeigt einen kontinuierlichen Verlauf, trotzdem sich die Zus. des Bodenkörpers ändert, und zwar besteht der Bodenkörper bis zu einer Konzentration der Säure gleich 84,15% H_2SO_4 aus $BaSO_4$. In diesem Tripelpunkte erscheint neben $BaSO_4$ der neue Bodenkörper $BaSO_4(H_2SO_4)_2 \cdot H_2O$, dessen Existenzgebiet sich bis zu einem Gehalt der Lsgg. gleich 93% H_2SO_4 erstreckt. In diesem zweiten Tripelpunkte treten neben den nadelförmigen *Krystallen* von $BaSO_4(H_2SO_4)_2 \cdot H_2O$ die grobkörnigen *Krystalle* von $BaSO_4 \cdot H_2SO_4$ auf, deren Existenzgebiet bis zu einer Konzentration der Lsgg. gleich 98,1% H_2SO_4 erforscht wurde. — Die theoretischen Betrachtungen, die Vf. über den Verlauf obiger Löslichkeitskurve anknüpft, lassen sich im kurzen Auszuge nicht wiedergeben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **41**. 1763—78. 9/1. Moskau. Petrowo-Razumowskoje.) V. ZAWIDZKI.

E. Kohn-Abrest, *Einwirkung der Hitze auf das Aluminium im Vakuum. Ihre Einwirkung in Gegenwart von Silicium und Kohlenstoff.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. S. 996.) Nachzutragen ist folgendes. Bei völliger Abwesenheit von Si geht die Verflüchtigung des Al weit normaler vor sich; man beobachtet wohl eine Verlangsamung in der Verflüchtigung, aber keinen Stillstand. Bisher ließ sich die Verflüchtigung auf 96% des angewandten Al steigern. — Erhitzt man ein Gemisch von Zuckerkohle und Al in einem offenen Al-Schiffchen in einer eisernen Röhre im Vakuum auf 1100°, so erhält man einen aus mehr oder weniger reinem Aluminiumcarbid bestehenden Rückstand. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 277—83. 5/4.) DÜSTERBEHN.

E. Kohn-Abrest, *Beitrag zur Kenntnis der Einwirkung des Quecksilberchlorids auf Aluminium.* Aluminiumblech, welches eine Spur von Hg fixiert hat, bildet an feuchter Luft bekanntlich dichte Flocken von Tonerdehydrat. Vf. hat das Verhalten von mehr oder weniger amalgamiertem Al gegenüber reinem W. studiert und dabei festgestellt, daß man Hg niemals in der Fl. und im allgemeinen nur Spuren davon

auf dem Aluminiumblech wiederfindet, und daß der größte Teil des Hg der Tonerde einverleibt ist, zum Teil in Form von Kügelchen, zum Teil in einer Form, welche in mäßig verd. HCl l. ist. Die Gesamtmenge an *Quecksilber*, welche vom Al fixiert wird und genügt, eine vollständige Oxydation des Al im W. zu bewirken, ist außerordentlich gering, etwa 1—4‰ des Ausgangsmaterials. Die Oxydation des Al kann daher nach Wunsch geregelt werden, indem man die Konzentration der Quecksilbersalzlsgg., die Dauer des Eintauchens der Aluminiumbleche und die Oberfläche derselben entsprechend abändert. Durch Eintauchen einer amalgamierten Aluminiumplatte in HNO_3 kann man die Wrkg. der Amalgamierung aufheben.

Sind die Hg-Mengen nur gering, so kann sich nach der Einw. des W. auf das amalgamierte Aluminiumblech die gesamte Hg-Menge in der in HCl l. Form vorfinden. Wahrscheinlich ist gegen das Ende der Einw. des W. auf das amalgamierte Al das Hg in Form von säurelöslichem Oxyd vorhanden. In diesem Falle dürfte sich die Einw. der Hg-Spuren auf das Al nach Art einer Oxydasewrkg. vollziehen, wobei sich das Hg zunächst oxydiert und das Oxyd in dem Maße, wie es entsteht, durch das Al reduziert wird. Das Hg verhält sich also dem Al gegenüber wie ein mineralisches Enzym. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 283—86. [5/4.].) DÜSTERBEHN.

E. Kohn-Abrest, *Über die aus dem an der Luft erhitzten Aluminium extrahierten Nitride und Oxyde.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **141**. 323; C. **1905**. II. 743.) Wird Aluminiumpulver an der Luft erhitzt, so nimmt es infolge der Aufnahme von O und N an Gewicht zu. Bei 600° oxydiert sich das Pulver teilweise, ohne N aufzunehmen; die Oxydation erreicht mit 8,8% sehr rasch ihre Grenze. Das entstandene Oxyd ist zwar wie das gewöhnliche SS. gegenüber indifferent, besitzt aber nicht dessen Zus., ebenso wie der nicht oxydierte Anteil des Al ein Chlorid liefert, dessen Zus. nicht diejenige des gewöhnlichen Aluminiumchlorids ist. — Bei 800° geht die Oxydation selbst nach sechsstündigem Erhitzen noch weiter. Die Fixierung von N ist beträchtlich, jedoch findet sich, wenn der Luftzutritt ein genügender war, in dem Prod. nach etwa vierstündigem Erhitzen kein N mehr. — Bei 1100° ist die Aufnahme von O und N am intensivsten; nach sechsstündigem Erhitzen enthält das Pulver kein metallisches Al mehr, und sein Gewicht bleibt bei weiterem Erhitzen auf 1100° ziemlich konstant. — Oberhalb von 800° tritt eine gleichzeitige Fixierung von O und N und bei weiterem Erhitzen eine Verdrängung des N durch O ein. — Erhitzt man Aluminiumpulver in einer O-freien N-Atmosphäre auf 900°, so erhält man ein mit N gesättigtes, dunkelgraues, in N selbst bei 1100° beständiges *Nitrid*, welches aber nicht die Zus. des gewöhnlichen Nitrids, AlN, besitzt. Wird dieses niedere Nitrid, welches keine einheitliche Verb. sein dürfte, an der Luft erhitzt, so beginnt es, bei 800° N gegen O auszutauschen. Bei 1100° ist dieser Ersatz nach 2 Stdn. ein vollständiger; das Prod. besitzt das Aussehen der geglühten Tonerde, enthält aber weniger O, als der Formel Al_2O_3 entspricht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 918—21. [11/4.*].) DÜSTERBEHN.

G. Poma, *Eine neue Reihe von festen Ammoniakaten.* Die Darstellungsmethode, die der Vf. benutzt, unterscheidet sich von den bisherigen. Zu 50 ccm konz. und an KJ gesättigter NH_3-Lsg. werden unter energischem Rühren ca. 15 ccm einer etwa 20%ig. $NiSO_4$-Lsg. gegeben. Der voluminöse, schwach violette, feinkrystallinische Nd. wird abgesaugt, mit Ammoniakwasser, A. u. Ä. gewaschen u. zwischen Fließpapier bei schwacher Wärme getrocknet. Die Analyse entspricht der Zus. $SO_4Ni(NH_3)_6 \cdot 2KJ$. Das Salz verliert bei zu starkem Erwärmen leicht NH_3 u. J. In entsprechender Weise wird ein Br- u. ein Cl-Salz dargestellt. Das Jodsalz ist am stärksten gefärbt, das Cl-Salz am schwächsten. Das Kobaltsalz, $SO_4Co(NH_3)_6 \cdot 2KJ$, ist leichter oxydabel; seine Färbung ist scharlachrot; das entsprechende

BIBLIOTEKA GŁ. A. M. Krakowie

Kupfersalz (blau) ist schwer darzustellen, da es in wss. NH_3-Lsg. l. ist und durch A. und Ä. zers. wird. Ähnliche Salze stellt der Vf. mit *Nickelchlorat* und *Kobaltchlorat* dar; doch gelingt mit letzterem die Darst. des Cl-Salzes nicht, die auch beim $CoSO_4$ nicht möglich ist. Mit $Ni(NO_3)_2$ u. $NiCl_2$ sind die Bemühungen, ähnliche Doppelsalze zu erhalten, bisher ohne Erfolg gewesen, da man nur einfache Ammoniakate von der Formel $Ni(NH_3)_6X_2$ findet.

Solche Salze, die zugleich Komplexsalze u. Doppelsalze sind, sind bisher erst mit Halogenen als Anionen u. mit K als Kation darzustellen gewesen, mit Li- oder Na-Salzen bilden sie sich schwer.

Will man schon bekannte *Ammoniakate* auf einem neuen, bequemen Wege *darstellen*, so empfiehlt sich folgendes: Man sättigt eine konz. Ammoniaklsg. mit einem ll. Erdalkalisalz u. gibt die Lsg. eines Chlorids oder Nitrats eines Schwermetalls hinzu, das leicht Ammoniakate bildet; dann entsteht ein Salz vom Typus $Me(NH_3)_6X_2$, wo Me das Schwermetall, X das Anion des Erdalkalisalzes ist. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19.** I. 223—28. 20/2.* Parma. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Badermann, *Über Richters Methode, das Uraniummetall aus der Pechblende zu erhalten.* Wiedergabe eines 1792 in der Mainzer Akademie von FR. CHR. FUCHS über obiges Thema gehaltenen Vortrages. (Ztschr. f. angew. Ch. **23.** 498—99. 18/3.) HÖHN.

Jakob Salpeter, *Über eine Methode zur Bestimmung der Ionenkonstanten des Ra-A.* Vf. versucht, auf mathematischem Wege folgendes Problem zu lösen: Zwischen zwei unendlich ausgedehnten ebenen Platten sei gleichmäßig Ra-Emanation verteilt; dieselbe erzeugt mit konstanter Geschwindigkeit Ra-A. Nun wird an die Platten eine Potentialdifferenz angelegt, u. es sind die an den Elektroden niedergeschlagenen Mengen von Ra-A als Funktionen der räumlichen D. der Ra-Emanation, des Plattenabstandes, der angelegten Potentialdifferenz und der Ionenkonstanten des Ra-A auszudrücken. Hat man dies getan, so erhält man umgekehrt aus den gemessenen Mengen des bei bekannter Spannung, D. der Emanation und bekanntem Plattenabstand an den Elektroden niedergeschlagenen Ra-A die Beziehungen zwischen den Ionenkonstanten des Ra-A. Variiert man die Spannung, den Plattenabstand und die D. der Emanation und bestimmt jedesmal die niedergeschlagenen Ra-A-Mengen, so kann man auch die einzelnen Ionenkonstanten bestimmen, und dies ist das Prinzip der Methode des Vf. — Die Einzelheiten der mathematischen Ableitungen des Vf. lassen sich im kurzen Auszuge nicht wiedergeben. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1910.** Serie A. 23—37. 1/2. [3/1.*].) V. ZAWIDZKI.

Frau S. Curie, *Bestimmung des Radiums durch Messung der entwickelten Emanation* (vgl. S. 1688). Die von der Verfasserin beschriebene Methode besteht darin, daß man die *Emanation*, die sich aus einer kleinen Menge einer Radiumsalzlsg. entwickelt, durch einen Luftstrom bei gewöhnlicher Temp. aus dieser Lsg. austreibt und in einen zur Messung der Aktivität dienenden Gaskondensator überführt. Um die Emanation durch einen Luftstrom aus Lsgg. zu entfernen, benutzt man entweder einen — einer Waschflasche ähnlichen — App. („barboteur") mit eingeschliffenem Stopfen und Glashähnen oder, für Präzisionsmessungen, eine Flasche ohne Schliff und ohne Hähne, die zur Ansammlung der Emanation durch Abschmelzen von Zuleitungs- und Ableitungsrohr geschlossen wird. Die durchstreichende Luft muß vorher durch Glaswolle filtriert und durch W. gewaschen sein. Einzelheiten über Ausführung der Methode und Berechnung der Resultate müssen im Original nachgelesen werden, ebenso die genaueren Angaben über die

Bereitung einer Standardradiumsalzlösung, die eine Vereinfachung der Methode zur Best. des Ra-Gehaltes von Lsgg. ermöglicht.

Die Verfasserin bestimmte den absoluten Wert von i, der Intensität des maximalen Sättigungsstromes, für die Emanation aus 1 g Radiumsalz, bezogen auf 1 Stde. reduzierter Zeit (sammelt sich in der Zeit t die Emanationsmenge q an, so würde, vorausgesetzt, daß die Emanation nicht zerfiele, dieselbe Menge q in der Zeit $t_{\text{reduz.}}$ erhalten werden). Es wurde gefunden: $i = 2{,}00 \cdot 10^4$ E.S.E. pro g $RaCl_2$ und Stunde reduzierter Zeit; $i = 2{,}62 \cdot 10^4$ E.S.E. pro g Ra und Stunde reduzierter Zeit. Die Abweichungen dieser Werte von früher gefundenen betragen einige %. Möglicherweise ist die Produktion der Emanation durch eine Radiumsalzlsg. gewissen Veränderungen unterworfen, die z. B. statthaben könnten, wenn zwischen Radium und Emanation ein Zwischenkörper (*Radium X*) existierte, der sich nur schwer vom Ra trennen ließe. Hierfür sprechen folgende Beobachtungen: Der Betrag der entwickelten Emanation zeigte in Lsgg., die aus frisch krystallisiertem $RaCl_2$ bereitet waren, eine leichte Zunahme. In anderen Lsgg., aus denen das Ra mit H_2SO_4 entfernt worden war, nahm die sich entwickelnde Emanationsmenge fortgesetzt ab, obwohl die Lsg. klar blieb. (Le Radium **7**. 65—70. März. [20/3.] Paris. Fac. des Sciences.) BUGGE.

G. Costanzo, *Photoelektrische Wirkungen und β-Strahlen.* Der Vf. wollte feststellen, wie sich die von den *β-Strahlen* erzeugte *Ionisierung* verhält, wenn man die Qualität des auf die Elektrode fallenden Lichtes u. die Natur des als Elektrode dienenden Metalles variiert. Die Versuchsanordnung ist kurz folgende: β-Strahlen (aus Pechblende) fallen durch einen Glasdeckel mit Gelatinebelag in das Innere eines Ionisationsgefäßes, daß je nach der Färbung des Gelatinefensters verschiedene Beleuchtung erhält. Die Ionisation wird mittels eines Elektrometers (Al-Blättchen) gemessen, dessen zerstreuende Metallplatte auswechselbar ist. Die Resultate lassen sich wie folgt resumieren. Bei gleicher Beleuchtung und für dasselbe Metall ist der den β-Strahlen entsprechende Sättigungsstrom für Ladungen beides Zeichens fast identisch. Für dasselbe Metall ist er bei Anwendung von gefärbtem Licht intensiver als mit weißem Licht; bei roter Beleuchtung ist die Intensität des Sättigungsstromes etwas größer als bei blauer. Für dasselbe Licht ist die zerstreuende Wrkg. der Metalle unter dem Einfluß von β-Strahlen verschieden. Untersucht wurden in dieser Hinsicht Messing, Kupfer, Zink, Eisen u. Aluminium. Ein Minimum der Ionisation wird erreicht bei Anwendung von Eisen, ein Maximum mit Kupfer und Messing. (Le Radium **7**. 92—93. März. [20/3.].) BUGGE.

S. Russ, *Mitteilung über den radioaktiven Rückstoß.* (Vgl. RUSS, MAKOWER, Proc. Royal Soc. London. Serie A. **82**. 205; C. **1909**. I. 1970.) Wenn man *Radiumemanation* am Boden einer evakuierten Röhre kondensiert, beobachtet man bekanntlich eine nach oben gerichtete Aussendung aktiver Materie. Diese Erscheinung wird auf den Rückstoß der Atome bei der Emission von α-Teilchen zurückgeführt. Der Vf. bestimmte in der vorliegenden Arbeit die relativen Mengen von *Radium A*, *B* und *C*, die von der Emanation nach Eintreten des radioaktiven Gleichgewichtes ausgestoßen werden. Zu diesem Zweck werden die Abklingungskurven des aktiven Nd. analysiert, der in verschieden langen Zeiten sich auf einer über der Emanation aufgehängten kleinen Scheibe angesammelt hat. Es zeigte sich, daß Radium A und Radium B in fast gleichen Mengen von der Emanation abgestoßen werden. Wenn Radium C im gleichen Verhältnis fortgeschleudert würde, müßten die experimentellen Abklingungskurven anders verlaufen. Dies stimmt mit anderen Verss. von RUSS und MAKOWER überein, die gezeigt haben, daß die Zahl der Ra C-Teilchen, deren Rückstoßwrkg. aus der Emission von β-Teilchen aus Ra B

resultiert, nur gering ist im Vergleich zur Zahl der Ra A- und Ra B-Teilchen, bei denen der Rückstoßwrkg. die Emission von α-Teilchen aus der Emanation u. dem Ra A zugrunde liegt. (Le Radium **7**. 93—96. März. Manchester. Physik. Lab. der Univ.) BUGGE.

Francis Lawry Usher, *Der Einfluß der Radiumemanation auf das Gleichgewicht in einem gasförmigen System. Ammoniak* wird durch *Radiumemanation* bei gewöhnlicher Temp. in Stickstoff und Wasserstoff zerlegt. Diese Zersetzung verläuft nahezu irreversibel; eine Wiedervereinigung der Komponenten findet nur zu einem Betrage von höchstens 0,86% statt. Auch festes Ammoniak wird durch feste Emanation zersetzt. Diese Rk. geht noch bei —190° mit merkenswerter Geschwindigkeit vor sich. Es wurde gefunden, daß die Zers. von NH_3 bei gewöhnlicher Temp. wie eine monomolekulare homogene Rk. verläuft (hierbei muß natürlich der Zerfall der Emanation in Betracht gezogen werden). Ob die bei der Zers. von NH_3 in chemische Arbeit umgesetzte Energie der Emanationsmoleküle, bezw. der ihnen entstammenden α-Teilchen vollständig ausgenutzt wird, hängt sehr von den Mengenverhältnissen des Ammoniaks und der Emanation ab. Der günstigste Effekt wurde erhalten, wenn 1 Atom Emanation auf 134300 Mol. NH_3 kam. In diesem Falle betrug die zur Erzielung dieses günstigen Effektes theoretisch erforderliche Energie etwa 1% der wirklich hierzu verausgabten Energie. — Bei diesen Experimenten ist zu beachten, daß in Ggw. von Emanation die Gase in das Glas des Gefäßes eindringen; nur durch starkes Erhitzen lassen sie sich wieder entfernen. *Wasserstoff* wird vom Glas zu einem höheren Betrag aufgenommen wie *Stickstoff*. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 389—405. März. London. Univ. Coll.) BUGGE.

Constantin Zakrzewski, *Über die Dispersion einiger Metalle im sichtbaren Spektrum.* Erste Mitteilung. (Vergl. S. 1108.) Vf. hatte den von ihm konstruierten elliptischen Analysator (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1907**. 1016) zur Messung der Elemente des von einem Platinspiegel reflektierten elliptischen Lichtes angewandt. Die aus den gemessenen Größen mittels der KETTELERschen Gleichungen berechneten Brechungs- und Extinktionskoeffizienten dieses reflektierten Lichtes, ließen sich durch einfache Kurven darstellen, deren Verlauf auf *anormales Dispersionsvermögen des Platins* im Bereiche des sichtbaren Spektrums hindeutet. (Anzeiger Akad. Wiss. Krakau **1910**. Serie A. 77—89. März. [7/3.*] Krakau. Physik. Univ.-Laboratorium.) v. ZAWIDZKI.

Ernst Scheurer, *Selbstentzündliche Metalle.* (Vgl. BOEHM, S. 1587.) Der Vf. feilte etwa 2 g einer *Blei-Barium-Legierung* mit 3% Ba auf eine Papierunterlage ab. Solange das Pulver verteilt war, trat keine Veränderung ein. Wurden die Teilchen jedoch auf der Unterlage zu einem Häufchen gesammelt, so fing die M. an, dunkel zu werden, quoll auf und entzündete das Papier, selbst nach längerer Zeit noch. Offenbar lag keine durch die Wärme des Feilens hervorgerufene Entzündung vor, da die Teilchen sich inzwischen abgekühlt hatten. Die gleiche Erscheinung zeigte die Legierung *Zinn-Natrium.* (Chem.-Ztg. **34**. 421. 21/4. [9/4.] Bern.) BLOCH.

K. Bornemann, *Die binären Metallegierungen.* (Forts. von Metallurgie **6**. 326; C. **1909**. II. 339.) Schluß des 3. Abschnittes der zusammenfassenden Darst. über die Legierungen des Silbers. — Ferner werden behandelt: 4. Legierungen des Goldes, 5. Magnesiums, 6. Calciums, 7. Zinks, 8. Cadmiums, 9. Quecksilbers. — Um eine Feinablesung der im Original stets in dem gleichen Maßstabe wiedergegebenen Diagramme zu ermöglichen, ist ein Ableselineal aus durchsichtigem

Papier beigegeben. (Metallurgie **6**. 490—500. 8/8. 644—50. 22/10. 1909; **7**. 89—95. 8/2. 103—10. 22/2. 1910. [1/8. 1/10. 1909 und 1/1. 1910.] Aachen. Inst. f. Metallhüttenwesen u. Elektrometallurgie der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

W. Luginin, *Bestimmung der sich beim Zusatz von Brom zu einigen ungesättigten Verbindungen entwickelnden Wärmemengen.* (Forts. von LUGININ u. KABLUKOW, Journ. de Chim. physique **4**. 209. 489; **5**. 186; C. **1906**. II. 658; **1907**. I. 410; II. 133.) Bei den neueren Beststs. wurde die gleiche Arbeitsweise eingeschlagen u. CCl_4 als Lösungsmittel benutzt. Es wurden an Wärme entwickelt beim Fixieren von einem Gramm-Mol. Brom durch *sekundäres Caprylen*, $C_5H_{11} \cdot CH : CH \cdot CH_3$, Kp. 122—123°: +28406 Cal., durch *Styrol*, $C_6H_5 \cdot CH : CH_2$, $Kp._{28}$ 54—55°: +24003 Cal., durch *Cyclohexen*, C_6H_{10}, $Kp._{762}$ 83—84°: +29007 Cal., durch *Methylcyclohexen-1,3*, C_7H_{12}, $Kp._{755}$ 102—102,5°: +29188 Cal., durch *Phenylpropiolsäureäthylester*, $C_6H_5 \cdot C : C \cdot COOC_2H_5$, $Kp._{13}$ 137—138°: +29120 Cal., durch *Pulegon*, $C_{10}H_{16}O$, $Kp._{15}$ 102 bis 103°: +21897 Cal. — Diese Werte beziehen sich auf die in CCl_4 gel. Verbb. Will man hieraus die von den reinen Verbb. entwickelten Wärmemengen berechnen, so ist für die fl. Verbb. eine Korrektur entbehrlich, dagegen müssen als Lösungswärme des festen *Styrolbromids* in CCl_4 —5415 Cal. in Anrechnung gebracht werden, so daß die Fixierungswärme des Broms durch das reine Styrol +29418 Cal. beträgt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 915—18. [11/4.*].) DÜSTERBEHN.

M. Wrewski, *Über die Zusammensetzung und den Dampfdruck von Lösungen.* I. Die Unters. des Vfs. bestand in Beststs. des Dampfdruckes und der Zus. der Dämpfe, die bei konstanter Temp. von *binären Gemischen des Wassers mit Methyl-, Äthyl- und Propylalkohol* ausgesandt werden. Zu dem Zwecke bediente sich Vf. der von ZAWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. **35**. 129; C. **1900**. II. 1005) zuerst ausgearbeiteten Methode der kontinuierlichen isothermen Dest. unter gleichzeitiger Messung des Totaldampfdruckes. Auch der vom Vf. angewandte Destillationsapp. war demjenigen von ZAWIDZKI nachgebildet. Unterschied sich aber von diesem letzteren durch Anbringen einer besonderen Vorrichtung, die ein kräftiges mechanisches Durchmischen der siedenden Fl. während der Dest. ermöglichte. Dadurch

1. Wasser + Methylalkohol.

bei 39,90°			bei 59,44°		
Gew.-% Alkohol in		Total-dampfdruck	Gew.-% Alkohol in		Total-dampfdruck
Lsg.	Dampf		Lsg.	Dampf	
100,00	100,00	260,7	100,00	100,00	609,3
91,66	97,55	235,3	91,52	96,89	557,0
79,82	94,14	207,5	86,62	95,18	530,4
69,18	91,18	185,7	80,00	93,11	497,2
61,23	88,88	173,1	68,89	89,63	450,6
54,38	87,37	160,5	61,27	87,55	420,4
44,47	84,73	143,7	54,03	85,41	393,6
40,05	83,34	136,4	46,95	83,35	368,7
35,77	81,50	129,6	40,15	80,68	342,4
32,19	80,28	122,4	33,62	77,76	317,0
27,87	77,72	114,0	0	0	(145,4)
23,86	75,00	105,3	—	—	—
0,0	0,0	(54,7)	—	—	—

2. Wasser + Äthylalkohol.

bei 39,76°			bei 54,81°			bei 74,79°		
Gew.-% Alkohol in		Total-druck	Gew.-% Alkohol in		Total-druck	Gew.-% Alkohol in		Total-druck
Lsg.	Dest.		Lsg.	Dest.		Lsg.	Dest.	
100,00	100,00	129,8	100,00	100,00	275,2	100,00	100,00	653,0
97,52	97,55	131,5	96,47	96,47	275,9	95,68	95,68	654,3
90,04	91,74	129,2	80,44	86,8	265,7	90,88	91,96	651,0
80,00	86,73	125,5	80,00	86,23	264,6	82,46	87,30	640,5
70,30	84,00	121,9	70,13	82,94	256,6	74,58	84,08	623,4
67,04	83,12	119,5	60,00	80,33	247,5	71,17	82,80	615,9
59,78	81,58	115,7	48,23	78,54	237,3	59,48	79,68	590,9
47,54	79,52	110,2	44,33	78,12	233,9	47,68	77,68	566,6
43,75	78,46	108,6	40,75	77,40	228,1	37,79	75,95	539,5
36,42	77,36	104,4	33,82	—	220,7	31,77	74,00	519,7
31,88	75,87	101,2	25,06	72,16	204,2	29,75	73,42	513,7
22,00	71,25	90,5	21,30	—	195,8	27,94	72,54	508,5
18,25	69,00	84,7	20,5	69,83	192,9	23,92	70,22	489,8
15,92	68,12	81,4	0,0	0,0	(116,6)	20,08	68,21	469,2

3. Wasser + Propylalkohol.

bei 49,92°			bei 65,94°			bei 79,80°		
Gew.-% Alkohol in		Total-druck	Gew.-% Alkohol in		Total-druck	Gew.-% Alkohol in		Total-druck
Lsg.	Dest.		Lsg.	Dest.		Lsg.	Dest.	
0,0	0,0	(91,8)	0,0	0,0	(195,6)	0,0	0,0	(352,6)
24,88	65,27	136,4	24,51	65,27	292,7	23,79	64,65	530,0
38,79	66,44	138,7	38,50	65,85	296,1	38,09	66,23	539,6
59,36	68,32	139,1	59,15	68,79	299,2	58,96	69,50	547,0
69,51	69,75	139,7	69,98	70,49	301,0	69,98	70,72	548,1
69,98	69,73	140,4	70,49	70,49	300,6	70,72	71,00	548,5
75,34	70,72	138,9	70,72	70,49	300,6	71,46	71,46	549,7
80,65	71,95	138,4	75,34	71,48	300,0	75,34	72,24	545,7
90,42	78,95	129,3	80,65	73,52	297,4	80,65	74,28	541,7
93,83	83,01	121,3	90,42	80,38	277,8	90,42	81,49	506,6
100,0	100,0	90,0	93,83	84,52	261,2	93,83	85,71	479,2
—	—	—	100,0	100,0	198,8	100,0	100,0	374,6

wurden die sonst regelmäßig eintretenden Überhitzungen des siedenden Gemisches beseitigt und zugleich die Einstellung des Gleichgewichts zwischen der Lsg. und ihrem Dampfe befördert. — Mit den genannten drei Flüssigkeitspaaren hatte Vf. Destillationsverss. bei 2—4 verschiedenen Tempp. ausgeführt. Für jeden Vers. wurde ca. 1 l Lsg. gebraucht, wovon jedesmal nur etwa 4 ccm abdestilliert wurden. Die Zus. der Lsgg. und der Destillate der Gemische des W. mit Methylalkohol u. des W. mit A. wurde pyknometrisch, mittels eines kleinen SPRENGEL-OSTWALDschen Pyknometers, ausgeführt, diejenige der Gemische des W. mit Propylalkohol nach der refraktometrischen Methode. Die angewandten Alkohole stammten von KAHLBAUM.

In den obigen Tabellen sind die Ergebnisse der Messungen des Vf. auszugsweise zusammengestellt worden, wobei nur die direkt bestimmten Größen, u. zwar die Zus. der Lsgg. und deren Destillate in Gew.-% nebst den korrespondierenden Totaldampfdrucken in mm Hg angeführt wurden.

Weiter hatte Vf. die Frage nach der Zus. der unzersetzt siedenden Gemische

einer eingehenden Unters. unterworfen, die folgendes ergeben hat. Die *Zus. der unzersetzt siedenden Gemische des Äthylalkohols mit W.* betrug: bei 39,76° 97,6% A., bei 54,81° 96,5% A. und bei 74,79° 95,7%. Der Gehalt des Maximumgemisches an A. nimmt mit steigender Siedetemp. stetig ab. Dagegen bei *Gemischen des Propylalkohols mit W.* nimmt der Alkoholgehalt der unzersetzt siedenden Fraktion mit steigender Siedetemp. stetig zu, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist. Es wurde in dieser Fraktion bei 30,35° 68,2%, bei 49,92° 69,8%, bei 65,94° 70,5% u. bei 79,8° 71,% Alkohol gefunden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 1—35. 18/2. Petersburg. Chem. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

G. Ciamician und **P. Silber**, *Chemische Lichtwirkungen.* XV. Mitteilung. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 364—67. — C. **1910**. I. 1697.) ROTH-Cöthen.

F. Couturier, *Kondensation des Pinakolins mit Estern.* (Vgl. COUTURIER und VIGNON, C. r. d. l'Acad des sciences **140**. 1695; C. **1905**. II. 393.) In Übereinstimmung mit der Auffassung des Pinakolins als asymm. Verb. $R \cdot CO \cdot CH_3$ kondensiert sich dieselbe in Ggw. von Na oder festem Na-Äthylat in äth. Lsg. mit Essigester und Oxalester zu Verbb. von den Eigenschaften der β-Diketone, bezw. der Brenztraubensäureester. — *Acetylpinakolin (Dimethyl-2,2-hexandion-3,5)*, $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, aus Pinakolin u. Essigester in Ggw. von Na, wird auf dem Wege über das Cu-Salz, $(C_8H_{13}O_2)_2Cu$, dunkelblaue Nadeln aus PAe., F. 175°, isoliert und gereinigt. Fl., Kp. 168°, D.° 0,933, wird durch $FeCl_3$ intensiv rot gefärbt, bildet ein ebenfalls krystallinisches Na-Salz. Mit Hydroxylamin reagiert das Acetylpinakolin unter B. eines *Isoxazols*, $C_8H_{13}ON$, F. 107°, mit Phenylhydrazin unter B. eines *Hydrazons*, $C_{14}H_{20}ON_2$, Nadeln, F. 85°. — *Trimethylacetylbrenztraubensäureäthylester*, $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot COOC_2H_5$, aus Pinakolin u. Oxalester in Ggw. von Na-Äthylat bei —15°, farblose Fl., Kp.$_{13}$ 124°, l. in verd. Sodalsg., bildet mit Hydroxylamin ein *Isoxazol*, $C_{10}H_{15}O_3N$, Nadeln, F. 90°. $(C_{10}H_{15}O_4)_2Cu$, dunkelgrüne Prismen aus Ä., F. 162°. Seinen Eigenschaften nach muß diesem Ester die Enolform zukommen.

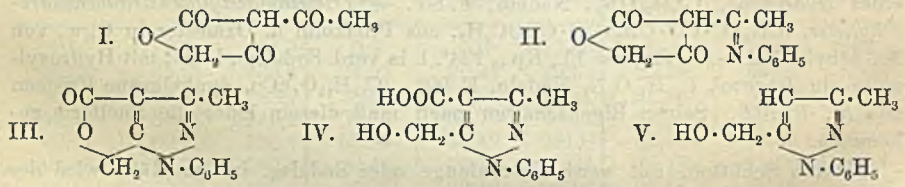
Durch Schütteln mit verd. Natronlauge oder Sodalsg. in der Kälte wird der Trimethylacetylbrenztraubensäureester zur korrespondierenden freien *Trimethylacetylbrenztraubensäure*, $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH : COH \cdot COOH$, weiße Krystalle, F. 60°, l. in Ä. und A., zl. in sd. W. verseift; geht durch Behandlung mit sd. W. nicht in die Ketoform über. Die Salze dieser S. bilden sich aus 2 At. Metall u. 1 Mol. S. Durch sd. Alkalien oder Alkalicarbonatlsgg. wird die S. oder deren Ester in ihre Komponenten, Pinakolin und Oxalsäure, zerlegt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 928—30. [11/4.*].) DÜSTERBEHN.

A. Bogojawlenski und **J. Narbutt**, *Bemerkung zur Abhandlung: Beiträge zur Darstellung und Kenntnis des Essigäthers von J. Habermann und H. Brezina.* Zu der genannten Abhandlung (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 349; C. **1909**. II. 1926) bemerken die Vff., daß sie schon vor Jahren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3344; C. **1905**. II. 1526) entwässertes Kupfersulfat zur Veresterung vieler organischer SS. benutzt haben und darüber auch noch weiter zu arbeiten gedenken. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 420—24. 4/4. [27/1.] Dorpat. Chem. Lab. d. Univ.) POSNER.

W. Alberda van Ekenstein und **J. J. Blanksma**, *Über die Bildung von Lävulinsäure aus Hexosen.* Ebenso wie Glucose und Galaktose (Chemisch Weekblad 6. 217; C. **1909**. I. 1509) liefert auch *Mannose* bei 3-stdg. Erhitzen mit 0,3%ig. Oxalsäurelsg. auf 130° 1% *ω-Oxymethylfurfurol*, $\overline{O \cdot C(CH_2OH) : CH \cdot CH : C \cdot CHO}$

(S. 539). Die nicht in diese Verb. übergeführte Mannose wird in der Hauptsache unverändert zurückgewonnen; das gleiche gilt für Glucose u. Galaktose. Erhitzen mit 0,3%ig. Oxalsäurelsg. unter Druck ist demnach ein geeignetes Verf. zur Trennung von Ketohexosen u. Aldohexosen; erstere werden vollständig in Oxymethylfurfurol und Humusstoffe umgesetzt. — Die IHL-PECHMANNsche Rk. der Hexosen beruht auf der B. von ω-Oxymethylfurfurol; erhitzt man 1 ccm 15%ig. HCl mit 2 bis 3 Tropfen einer 20%ig. alkoh. Diphenylaminlsg. und etwas ω-Oxymethylfurfurol, so entsteht eine dunkelblaue Färbung. (Chemisch Weekblad **7**. 387—90. 30/4. Amsterdam.) HENLE.

Erich Benary, *Einige Derivate der Acetyltetronsäure.* Vf. hat das Verhalten der Acetyltetronsäure (I.) (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3912; C. **1909**. II. 1797) gegenüber Ketonreagenzien untersucht. Dabei wird nur die Carbonylgruppe der Seitenkette angegriffen, während die ringständige nicht reagiert, was wohl auf sterische Hinderung zurückzuführen ist. Bemerkenswert ist die saure Natur des Phenylhydrazons, sowie des Semicarbazons und Hydrazons; sie reagieren gegen Lackmus sauer und sind l. in Soda und Ammoniak; diese Eigenschaft verdanken sie dem zwischen zwei Carbonylgruppen befindlichen H-Atom; ebenso besitzt das früher (l. c.) beschriebene *α-Acetyltetronsäureanilid* saure Eigenschaften; seine Lsgg. reagieren neutral, es ist unl. in Soda und Ammoniak, aber ll. in verd. NaOH, aus der es durch CO_2 wieder abgeschieden wird; man muß deshalb annehmen, daß das Anilid gegenüber Alkalilauge als *Anil der Ketoform der Acetyltetronsäure* (II.) reagiert. — Das Phenylhydrazon läßt sich, wenn auch schwer, in ein Pyrazolderivat (III.) überführen.

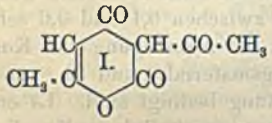


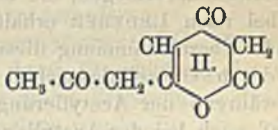
Experimentelles. *α-Acetyltetronsäurephenylhydrazon*, $C_{12}H_{12}O_3N_2$, B. aus der S. oder auch aus dem α-Acetyltetronsäureamid unter Abspaltung von NH_3; scheinbar rhombische Krystalle, aus Methylalkohol, F. 162—163° (Zers.); wl. in den meisten organischen Solvenzien; die alkoh. Lsg. wird durch $FeCl_3$ rot gefärbt, die Färbung verschwindet jedoch sofort beim Umschütteln; in konz. H_2SO_4 gel. tritt mit $FeCl_3$ eine blauviolette Färbung auf. — *1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethylpyrazol-4-carbonsäurelacton*, $C_{12}H_{10}O_2N_2$ (III.), B. aus dem α-Acetyltetronsäurephenylhydrazon, am besten beim Kochen mit der 10-fachen Menge Amylalkohol u. der molekularen Menge salzsauren Phenylhydrazins; Nadeln, aus Holzgeist, F. 151—152°; mäßig l. in A., Ä., ll. in Bzl., Chlf., unl. in k. W., verd. SS. und Alkalien. — *1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethylpyrazol-4-carbonsäure*, $C_{12}H_{12}O_3N_2$ (IV.), B. aus III. durch Kochen mit überschüssigem methylalkoh. Kali; Nadeln aus starker Essigsäure, zers. sich bei 212° unter vorhergehendem Erweichen. Gibt bei der Oxydation in Alkali mit $KMnO_4$ auf dem Wasserbade die *1-Phenyl-3-methylpyrazol-4,5-dicarbonsäure* (vgl. BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2880; C. **99**. II. 1111). — *1-Phenyl-3-methyl-5-oxymethylpyrazol*, $C_{11}H_{12}ON_2$ (V.), B. aus IV. bei 250°; Plättchen, aus Ä., F. 116 bis 117°; wl. in Ä., ll. in A., Bzl., Chlf., unl. in k. W.

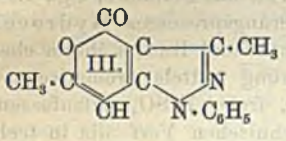
α-Acetyltetronsäuresemicarbazon, $C_7H_9O_4N_3$, verfilzte Nadeln, aus h. W., F. 212 bis 213° (Zers.); ll. in h., wl. in k. W., A. und Ä. — *α-Acetyltetronsäureoxim*, $C_6H_7O_4N$, Nadeln, aus w. W., die $1H_2O$ enthalten und dieses im Dampftrocken-

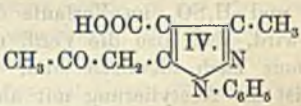
schrank abgeben; F., wasserfrei, 149—150° unter vorhergehendem Erweichen; wl. in k., l. in h. W., wl. in Ä., l. in A.; die wss. oder alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine rotviolette Färbung. — *α-Acetyltetronsäurehydrazon*, $C_6H_8O_3N_2$, B. in alkoh. Lsg.; Nadeln, aus Methylalkohol, F. 186—187° unter Bräunung; wl. in k. W., A., Ä.; die alkoh. Lsg. gibt mit $FeCl_3$ eine blaugrüne Färbung; reduziert ammoniakal. Silberlsg. beim Erwärmen. *Benzalverbindung* $C_{13}H_{12}O_3N_2$, verfilzte Nadeln, aus A., F. 212—213° unter Bräunung und vorhergehendem Erweichen; wl. in W. und organischen Solvenzien. — *α-Acetyltetronsäureketazin*, $C_{12}H_{12}O_6N_2$, B. aus Acetyltetronsäure und Hydrazin bei Ggw. von S.; gelbgrüne Nädelchen, aus Eg., F. 225° (Zers.); wl. in A., Ä., Eg. und k. W.; besitzt saure Eigenschaften. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1065—69. 23/4. [31/3. 11/4.*] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Erich Benary, *Zur Kenntnis der Dehydracetsäure.* Auf Grund vorliegender Arbeit kommt der Dehydracetsäure die von FEIST (LIEBIGS Ann. **257**. 261; C. **90**. II. 47) aufgestellte Formel I. zu und nicht die von COLLIE (Journ. Chem. Soc. London **91**. 787; C. **1907**. II. 38) abgeleitete Formel II. Die Acetyltetronsäure verhält sich in den geschilderten Umsetzungen (vgl. vorstehendes Referat) der Dehydracetsäure völlig analog. — Der von STOLLÉ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3026; C. **1905**. II. 1324) aus salzsaurem Phenylhydrazin und Dehydracetsäure in alkoh. Lsg. erhaltenen Verb. vom F. 158° kommt die Formel III. zu, da sie beim Kochen mit alkoh. Kali die Verb. IV. liefert.









Experimentelles. *1-Phenyl-3-methyl-5-acetonylpyrazol-4-carbonsäure*, $C_{14}H_{14}O_3N_2$ (IV.), Nadeln, aus A., F. 178—179°; ll. in A., wl. in Ä., Bzl., kaum l. in k. W.; spaltet bei 220—223° W. ab u. liefert die Ausgangssubstanz zurück. — *Methylester* von IV., $C_{15}H_{16}O_3N_2$; Nadeln, aus Holzgeist, F. 125°; wl. in A. u. Ä., unl. in W.; wird beim Kochen mit Natriumäthylat in äth. Lsg. größtenteils zur S. verseift. — *Oxim* von IV., $C_{14}H_{15}O_3N_3$, aus sodaalkal. Lsg., F. 209—211° unter vorhergehendem Erweichen; ll. in A., kaum l. in Ä. und W. — Bei der Oxydation mit $KMnO_4$ in alkal. Lsg. auf dem Wasserbade liefert die Carbonsäure IV. die *1-Phenyl-3-methylpyrazol-4,5-dicarbonsäure* (vgl. l. c. in der vorhergehenden Arbeit). — Während das STOLLÉsche Kondensationsprod. aus Dehydracetsäure und salzsaurem Phenylhydrazin in alkoh. Lsg. nur in geringer Ausbeute entsteht, weil als Nebenprod. beträchtliche Mengen eines Pyrazylpyrazolons (vgl. l. c.) gebildet werden, entsteht letzteres nicht bei der Verwendung von Holzgeist als Lösungsmittel und das Kondensationsprod. in einer Ausbeute von ca. 60%; in diesem Falle aber entsteht als Nebenprod. eine *Verb.* $C_{13}H_{12}N_2$, scheinbar prismatische Nadeln, aus Holzgeist, F. 195—196°, unl. in Alkali, die anscheinend beim Kochen mit alkoh. Kali nicht verändert wird und nach der Gleichung:

$$C_8H_8O_4 + C_6H_8N_2 = C_{13}H_{12}N_2 + CO_2 + 2H_2O$$

entstanden sein muß; sie ist mäßig l. in Bzl., Ä., A., leichter in Chlf., nicht in k.

W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1070—75. 23/4. [31/3. 11/4.*] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Carl G. S. Schwalbe, *Die Acetylierung der Baumwollcellulose.* Bei einer Reihe der in der Patentliteratur beschriebenen Verff. zur Darst. von Celluloseacetaten wird als Acetylierungsmittel ein Gemisch von Eg., Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure, als Ausgangsprod. entweder *Cellulose* oder *Hydrocellulose* angewandt; im ersteren Falle kann die H_2SO_4 hydratisierend, hydrolysierend und veresternd (katalytisch oder durch Wasserentziehung), im letzteren nur veresternd wirken. Aufschluß über den Mechanismus der Rk. ergab die Unters. der nach dem DRP. 159524 der Farbenfabriken vorm. BAYER (C. **1905**. II. 527) aus Cellulose und nach dem DRP. 163316 von LEDERER (C. **1905**. II. 1301) aus Hydrocellulose erhaltenen Prodd. — Da für *Hydrocellulose* im Vergleich mit Cellulose und Hydratcellulose das Reduktionsvermögen charakteristisch ist — B. von Oxycellulosen kommt bei der Acetylierung nicht in Betracht —, wurde dieser Wert bei den Verseifungsprodd. einer größeren Reihe von nach den verschiedensten typischen Verff. gewonnenen Acetylcellulosen festgestellt. Zur Verseifung behandelt man 48—72 Stdn. mit k. 25%ig. KOH; man erhält dabei Werte für Acetyl, die genügend genau mit den durch saure Verseifung ermittelten übereinstimmen. Das Reduktionsvermögen der Verseifungsprodd. kann nicht erst durch Einw. des Alkalis hervorgerufen sein.

Aus dem tabellarisch zusammengestellten Zahlenmaterial ergeben sich Werte für das Reduktionsvermögen, die bei Acetylcellulosen nach BAYER in den Grenzen 5,1—6,3, bei nach LEDERER erhaltenen Prodd. zwischen 6,1 und 6,6 schwanken; weitgehende Übereinstimmung dieser Werte tritt bei Anbringung von Korrekturen auf, die durch Oxycellulosegehalt des Ausgangsmaterials und B. von Hydratcellulose während der Acetylierung oder Verseifung bedingt sind. Es ergibt sich daraus, daß auch bei der Acetylierung nach BAYER aus Cellulose, Eg., Essigsäureanhydrid und H_2SO_4 im Verlaufe des Acetylierungsprozesses Hydrocellulose gebildet wird, daß also die Verff. nach LEDERER und BAYER ihrem chemischen Mechanismus nach identisch sind. — Acetylierung mittels aromatischer Sulfosäuren ist als Acetylierung mit abgespaltener, freier H_2SO_4 aufzufassen; außer der abgespaltenen Schwefelsäure wirkt im technischen Verf. die in technischen Phenolsulfosäuren vorhandene freie H_2SO_4. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 433—41. 11/3. [21/1.] Darmstadt. Inst. f. organ. Chemie der Techn. Hochschule.) HÖHN.

F. Koref, *Über das Gleichgewicht bei der Schwefelkohlenstoffbildung.* Der Vf. hat auf Anregung von W. NERNST das Gleichgewicht der Rk.:

$$C + S_{2\,gasf.} \rightleftharpoons CS_{2\,gasf.}$$

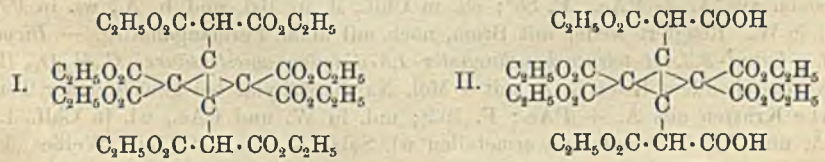
im Temperaturintervall 800—1100° nach der Strömungsmethode gemessen. Er ließ in einem im Original abgebildeten App. reinen N durch ein Gefäß mit CS_2, dann über geschmolzenen S in ein mit Achesongraphit, der völlig frei von flüchtigen Verunreinigungen ist, beschicktes, ballonartig erweitertes Porzellanreaktionsrohr streichen, welches durch einen elektrischen Ofen geheizt war, und fing die ausströmenden S- und CS_2-Dämpfe in einem mit fester CO_2 und A. gekühlten Gefäße auf. Das Gewicht des CS_2 wurde durch Absaugen, das des S nach der Verbrennung u. Oxydation im Gefäß selbst gefunden. Die Temperaturablesung erfolgte mittels eines geeichten Thermoelementes (Pt-PtRh). Es zeigte sich, daß die Kieselsäure des Porzellanrohres von S oder CS_2 unter B. von *Siliciumsulfid*, SiS_2, angegriffen wurde. Vermutlich wirkt dieses als Schwefelüberträger auf die mitfliegende freigewordene Kohle, und ruft so nach mehrmaligem Gebrauch des Reaktionsgefäßes Anomalien hervor. Bei Verss. von der Gegenseite bei denen

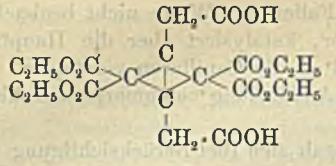
Kohle nicht mitfliegen konnte, wurde ein Fallen der Werte nicht beobachtet. Es wirkt wohl auch hier SiS_2 als Katalysator, katalysiert aber die Hauptrk. Bei 1200° wurde die B. von SiS_2 so stark, daß es die Capillaren verstopfte. Die von BERTHELOT angegebene B. von Graphit bei Anwendung von amorpher Kohle konnte nicht bestätigt werden.

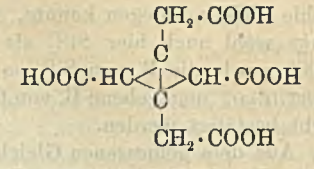
Aus dem gemessenen Gleichgewicht ergab sich (bei Berücksichtigung der 5—6 ersten Verss. mit dem neuen Rohr) die Bildungswärme des CS_2, bezogen auf gasförmigen Schwefel, zu 12500 Cal.; sie ist also positiv, wie THOMSEN vorausgesagt hatte. CS_2 ist demnach als exothermer Körper zu betrachten. Die von THOMSEN aus der Verbrennungswärme ermittelte negative Bildungswärme (—26000 cal.) erklärt sich aus der hohen Verdampfungswärme des Schwefels. Die Bildungswärme ändert sich wenig mit der Temp. — Aus dem Vergleich obiger Zahl mit den Angaben BERTHELOTs und THOMSENs über die Bildungswärme des CS_2 aus festem Schwefel die *Verdampfungs- (einschließlich Dissoziations-) -wärme des Schwefels* zu berechnen, ist nur annäherungsweise möglich, da diese Angaben voneinander abweichen und nicht zuverlässig genug sind; der von PREUNER und SCHUPP (S. 798) auf zwei verschiedenen Wegen gefundene Wert (—29400, bezw. —31100 cal.) erscheint zuverlässiger. — Im Sinne des NERNSTschen Wärmetheorems ergibt sich aus dem CS_2-Gleichgewicht für die Differenz der chemischen Konstanten des S_2- und CS_2-Moleküls der Wert 1,38. Der bisher angegebene Wert der chemischen Konstante des CS_2 (3,1) dürfte zu hoch sein. Die *chemische Konstante des Schwefels* dürfte um einige Zehntel größer als 3 sein; der hohe Wert hat nichts Auffälliges bei der starken Tendenz des S_2-Moleküls, sich zu assoziieren.

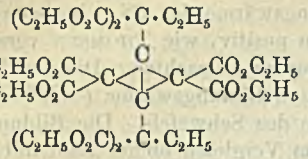
Aus dem apparativen Teil sei noch hervorgehoben: Die *Verbindung und Dichtung von Glas- und Porzellanrohr* geschah durch Einschiebung des mit Asbest umwickelten Porzellanrohres in das Glasrohr in einem Eisenrohr u. Ausgießen mit fl. Blei; durch ein untergestelltes Bunsenflämmchen wurde die Temp. der Anordnung auf etwa 400° gehalten. Oder das Glasrohr wurde in das Porzellanrohr mit Porzellankitt (Porzellanmehl und Wasserglas) eingekittet, die Kittung langsam getrocknet; dann wurden die Kittstelle und die nächsten $1^1/_2$ cm vom Glas- und Porzellanrohr mittels RÖSSLERschen Glanzplatins mit einem dünnen, festhaftenden Platinüberzug versehen, u. auf diesem elektrolytisch eine $^1/_2$ mm dicke Silberschicht niedergeschlagen; auch so konnte die Verbindungsstelle mit einer kleinen Bunsenflamme heiß gehalten werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 73—92. 3/3. [25/1.] Physik.-chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

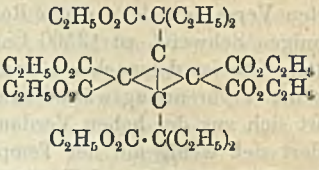
Max Guthzeit und **Erich Hartmann**, *Zur Bildung neuer Cycloverbindungen aus Dicarboxylglutaconsäureäthylester.* Wie der eine der Vff. schon in einer vorläufigen Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4043; C. **1907**. II. 1903) angegeben hat, entsteht aus der Na-Verb. des *Dicarboxylglutaconsäureäthylesters* mit Jod eine *Verb.* $C_{30}H_{42}O_{16}$, deren Natur in dieser Arbeit aufgeklärt wird. Nach den Resultaten dieser Unters. ist die Verbindung: *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-dimalonsäureäthylester* von der Formel I. Die einzelnen Rkk., die zur Aufstellung dieser Formel führten, sind im experimentellen Teil beschrieben. Bezüglich ihrer Bewertung für die Konstitutionsaufklärung muß auf das Original verwiesen werden.

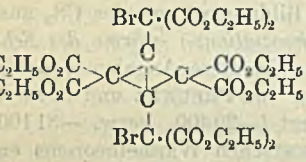


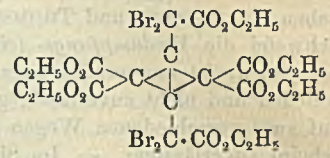
III. 

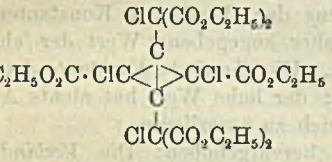
IV. 

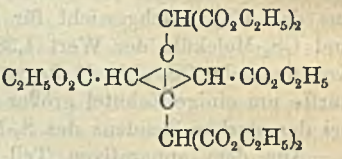
V. 

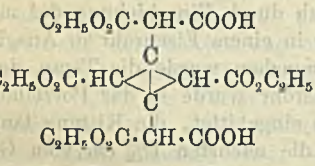
VI. 

VII. 

VIII. 

IX. 

X. 

XI. 

Experimenteller Teil. *Dicarboxylglutaconsäureäthylester*, $(C_2H_5CO_2)_2CH \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$. Die Na-Verb. wurde nach dem Verf. von COUTELLE mit einer kleinen Modifikation dargestellt. — *α-Chlordicarboxylglutaconsäureäthylester*, $C_{15}H_{21}O_8Cl$ = $(C_2H_5CO_2)_2CCl \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$. Aus vorstehender Na-Verb. in Chlf.-Suspension oder aus dem Ester selbst beim Einleiten von Chlor. Farbloses, fast geruchloses Öl. Nicht destillierbar. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. *Dicarboxylglutarsäureäthylester*, $C_{15}H_{24}O_2$ = $(C_2H_5CO_2)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2C_2H_5)_2$. Öl. Kp.$_{12}$ 192°. — *α-Bromdicarboxylglutaconsäureäthylester*, $C_{15}H_{21}O_8Br$ = $(C_2H_5CO_2)_2CBr \cdot CH : C(CO_2C_2H_5)_2$. Analog der Darst. des Chloresters aus der Na-Verb. Nicht destillierbares Öl. Zers. sich beim Stehen. Liefert mit Zinkstaub und Eg. Dicarboxylglutarsäureäthylester. Chlor- und Bromester liefern mit Natriumthiosulfat die Na-Verb. des Dicarboxylglutaconsäureäthylesters zurück. — *α,β-Dibromdicarboxylglutarsäureäthylester*, $C_{15}H_{22}O_8Br_2$. Aus dem freien Dicarboxylglutaconsäureester in Chlf. und Brom. Dickes, farbloses Öl. Nicht destillierbar. — *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureester-1,3-dimalonsäureester*, $C_{30}H_{42}O_{16}$ (I.). Aus Natriumdicarboxylglutaconsäureester in Bzl. mit Jod, oder aus derselben Na-Verb. mit α-Brom- oder α-Chlordicarboxylglutaconsäureester oder aus α-Bromdicarboxylglutaconsäureester und Natriumdraht in sd. Xylol oder aus dem neutralen Cu-Salz des Dicarboxylglutaconsäureesters in Benzol beim Erhitzen mit Schwefelpulver. Vierseitige Prismen aus Ä. + PAe. F. 86°; sll. in Chlf., ll. in Bzl. und h. A., wl. in PAe., unl. in W. Reagiert weder mit Brom, noch mit alkal. Permanganatlsg. — *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureester-1,3-dimalonsemiestersäure*, $C_{26}H_{34}O_{16}$ (II.). Aus vorstehendem Ester in Ä. mit 4 Mol. Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temp. Derbe Krusten aus Ä. + PAe.; F. 193°; unl. in W. und PAe., wl. in Chlf., l. in h. Ä. und A. Gibt mit Schwermetallen wl. Salze. — $C_{26}H_{32}O_{16}Ba$. Weißes, kry-

stallinisches Pulver. — $C_{26}H_{32}O_{16}Cu$. Hellgrünes, amorphes Pulver. Färbt sich beim Erhitzen violett und wird beim Abkühlen wieder grün. — Tetranatriumsalz, $C_{26}H_{30}O_{16}Na_4$. Rotes, amorphes Pulver. — *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-diessigsäure*, $C_{20}H_{26}O_2$ (mit 3- oder 1 H_2O) (III.). Aus dem Ester vom F. 86° beim Erhitzen mit starker Salzsäure (50 Stunden). Dieselbe Verb. entsteht aus der Estersäure vom F. 193° beim Erhitzen mit Salzsäure. Krystalle mit 3 Mol. H_2O aus W.; F. 152°. Im Vakuum über H_2SO_4 werden 2 Mol. H_2O abgegeben; wl. in W. — $C_{20}H_{24}O_{12}Zn$; ll. in W. — $C_{20}H_{24}O_{12}Ag_2$; wl. in W. Liefert beim Verestern mit A. und HCl *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-diessigsäureäthylester*, $C_{24}H_{34}O_{12}$ (analog III.). Krystalle aus Ä.; F. 71°; unl. in W., wl. in PAe. u. Lg., sonst ll. — *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,4-dicarbonsäure-1,3-diessigsäure*, $C_{10}H_{10}O_8$ (IV.). Aus dem Ester vom F. 86° oder den Säuren vom F. 193° oder 152° beim Kochen mit der berechneten Menge 10%ig. wss., alkoh. Kalilauge. Amorphe, spröde, hygroskopische M., ll. in W. und in den organischen Lösungsmitteln außer PAe. u. Lg.; F. unscharf 100°. Entfärbt alkal. Permanganatlsg. momentan. — $C_{10}H_6O_8Ag_4$; wl. in W. — *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,4-dicarbonsäureäthylester-1,3-diessigsäureäthylester*, $C_{18}H_{26}O_8$ (analog IV.). Aus dem Silbersalz der amorphen S. mit C_2H_5J. Zähfl., gelbliches Öl. Im Vakuum unter teilweiser Zers. destillierbar; ll. in allen organischen Lösungsmitteln außer PAe. und Lg. Entfärbt alkal. Permanganat. — *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,4-dicarbonsäuremethylester-1,3-diessigsäuremethylester*, $C_{14}H_{18}O_8$, wird analog erhalten. Öl. Entfärbt alkal. Permanganat.

Alkyliert man den Ester vom F. 86° mit Zink und C_2H_5J, so entsteht ein untrennbares Gemisch von *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-dimonoäthylmalonsäureäthylester* (V.) und *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-didiäthylessigsäureäthylester* (VI.), das bei der Verseifung ein untrennbares Gemisch der zugehörigen SS. ergibt.

Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-dimonobrommalonsäurediäthylester, $C_{30}H_{40}O_{16}Br_2$ (VII.). Aus dem Ester vom F. 86° in CCl_4 mit Brom beim Sieden im direkten Sonnenlicht. Farbloses, zähes Öl, das glasartig erstarrt. Nicht destillierbar. Liefert bei der Reduktion das Ausgangsmaterial zurück. — *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-didibromessigsäureäthylester*, $C_{24}H_{30}O_{12}Br_4$ (VIII.). Aus dem Ester vom F. 86° in Eg. mit überschüssigem Brom beim Kochen im direkten Sonnenlicht. Zähes, gelbliches Öl, das glasartig erstarrt. Nicht destillierbar. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. den oben beschriebenen Ester vom F. 71°. — *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-didichloressigsäureäthylester*, $C_{24}H_{30}O_{12}Cl_4$ (analog VIII.). Aus dem Ester vom F. 86° in sd. CCl_4 beim Einleiten von Chlor im direkten Sonnenlicht. Farblose, harzige M., die glasartig erstarrt. Nicht destillierbar. Liefert bei der Reduktion den Ester vom F. 71°. — *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,4-dichlor-2,4-dicarbonsäureäthylester-1,3-dimonochlormalonsäureäthylester*, $C_{24}H_{30}O_{12}Cl_4$ (IX.). Aus dem Ester vom F. 86° in sd. CCl_4 beim Einleiten von Chlor in der Dunkelheit. Farblose, harzige M., die glasartig erstarrt. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eg. *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,4-dicarbonsäureäthylester-1,3-dimalonsäureäthylester*, $C_{24}H_{34}O_{12}$ (X.). Farbloses, leichtfl. Öl. Nicht destillierbar; ll. in den organischen Lösungsmitteln außer PAe. und Lg. Entfärbt Permanganat momentan. — Tetranatriumverb. $C_{20}H_{22}O_{12}Na_4$. Schwefelgelbes Pulver. — *Bicyclo-(0,1,1)-butan-2,4-dicarbonsäureäthylester-1,3-dimalonsemiestersäure* (XI.). Aus dem vorstehenden Ester mit Natriumäthylat bei gewöhnlicher Temp. Leichtbewegliche Fl. Entfärbt alkal. Permanganat momentan. — $Ag_2C_{20}H_{24}O_{12}$; wl. Nd. — Verseift man den gleichen Ester (X.) durch Kochen mit starker Salzsäure, so entsteht die oben beschriebene amorphe Bicyclobutan-2,4-dicarbonsäure-1,3-diessigsäure (IV.). Von dem *Bicyclobutan-2,2,4,4-tetracarbonsäureäthylester-1,3-diessigsäureäthylester* vom F. 71° wurde

das Brechungsvermögen in Bzl. bestimmt: $n_D^{19,5}$ = 1,49795 (0,4690 g Ester in 7,0091 g Bzl.; $D.^{19,5}$ der Lsg. 0,89109). Einen bestimmten Schluß auf die Konstitution des Ringes läßt die Best. nicht zu. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 329 bis 381. 4/4.) POSNER.

A. Heiduschka, *Über p-Toluolsulfinsäure.* I. Läßt man auf eine äth. Lsg. von p-Toluolsulfinsäure primäre Amine in verschiedenen Mengen einwirken, so bilden sich bei molekularen Mengen toluolsulfinsaure Salze. Sind aber die Amine in geringerer als molekularer Menge vorhanden, so wirken sie katalytisch, und die Sulfinsäure setzt sich zu p-Toluoldisulfoxyd, p-Toluolsulfosäure und W. um. In gleicher Weise, wenn auch langsamer, wirken die Amine auf toluolsulfinsaure Salze. Die p-Toluolsulfinsäure zers. sich sehr leicht in dem angeführten Sinne, schon beim Kochen der S. mit W. tritt diese Umsetzung ein.

II. Beim Schmelzen der toluolsulfinsauren Amine entstehen bekanntlich stark gefärbte Schmieren, aus denen sich toluolsulfosaures Amin und das entsprechende Amidodiarylsulfid isolieren lassen. Diese Stoffe bilden sich, ganz gleichgültig, ob die sulfinsauren Amine oder ein Gemenge der betreffenden Komponenten verschmolzen werden. Auch Acetanilid wird beim Schmelzen mit Toluolsulfinsäure unter Essigsäureabspaltung schon bei ca. 130° zers., und es bildet sich Thiotolylanilin und toluolsulfosaures Anilin. Es läßt sich diese Rk. auf folgende Weise erklären: Zuerst bildet sich beim Schmelzen aus der Sulfinsäure Disulfoxyd, Sulfonsäure und W. Die Sulfonsäure kann nun mit Hilfe des W. das Acetanilid aufspalten, u. es entsteht toluolsulfonsaures Anilin u. Essigsäure, letztere verdampft, und das teilweise hydrolysierte, sulfonsaure Salz gibt mit noch nicht zersetzter Sulfinsäure *p-Thio-p-tolylanilin.* — Auch Phenole und Naphthole geben mit *Benzolsulfinsäure* und Toluolsulfinsäure bei 150—180° Farbstoffe, die sich hauptsächlich durch ihre leichtere Reduzierbarkeit u. Löslichkeit in Alkalien von den Farbstoffen der Aminschmelzen unterscheiden; o- und p-Dioxybenzole liefern keine Farbstoffe oder solche mit anderem Verhalten. Einen besonders schönen carmoisinroten Farbstoff bildet das Resorcin. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 320—27. 14/3. München. Lab. f. angew. Chemie der Univ.) HEIDUSCHKA.

Luigi Mascarelli, *Einwirkung des Lichtes auf den Benzaldehyd in Gegenwart von Jod.* (Forts. von Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **15**. II. 375; Gaz. chim. ital. **36**. II. 670; C. **1907**. I. 33. 884.) Längere Insolation von *Benzaldehyd* in Ggw. von *Jodosobenzol*, bezw. *Jodbenzol*, bezw. *Jod* ergab, daß in diesen drei Fällen die Rk. in gleicher Weise verlief, aber verschiedene Mengen der Rk.-Prodd. ergab. Mit Jod entstand die größte Menge des *dimeren Benzaldehyds*; die B. des harzförmigen *Tetrameren* trat sehr zurück. In Ggw. von Jodo-, Jodoso- und Jodbenzol entstehen noch größere Mengen dieses bei Belichtung von Aldehyd allein beobachteten Tetrameren, aber gleichzeitig wird in größeren Mengen, als bei Insolation von Aldehyd allein, das *Trimere* und in geringeren Mengen das bei den Verss. mit Aldehyd allein nicht beobachtete fl. Dimere erhalten. Die Eigenschaften des Benzaldehyds und seiner Polymeren veranschaulicht die folgende Zusammenstellung:

Benzaldehyd:	Dimeres:	Trimeres:	Tetrameres:
farblose, bewegliche Fl., Kp. 179°	dichtere, farblose Fl., $Kp._{18}$ 189—191°	weiße Krystallmasse, F. 250°	amorphes, weißes Pulver, F. 160—170°.

Experimenteller Teil. Die Insolation von 50 g Benzaldehyd und 0,5 g Jod vom 12/7. 1906 bis 7/1. 1907 in Einschmelzröhren lieferte z. B. als Rk.-Prodd.

10 g Benzoesäure, 1,3 g Trimeres und 22 g Harz, enthaltend Dimeres, ferner unveränderten Benzaldehyd u. etwas Benzoyljodid; letzteres wurde durch Überführen in Benzamid identifiziert. Das Md.-Gew. des in größeren Mengen dargestellten *Dimeren* wurde kryoskopisch in Essigsäure zu 204,8—223,1, in Bzl. zu 203,0—207,5, ber. für $(C_7H_6O)_2$ 212, gef. Bei der Insolation von Bzl. und Jodosobenzol wurde Benzoesäure, unveränderter Aldehyd, Jodbenzol, wenig Trimeres und ganz geringe Mengen des Dimeren erhalten. Dieselben Prodd. entstanden bei Insolation von Benzaldehyd u. Jodbenzol; die Menge der Benzoesäure war in diesem Falle etwas geringer; sehr wenig Trimeres, etwas mehr Dimeres, als im Falle vorher, wurde gebildet. Kontrollverss. mit Benzaldehyd und Jod, bezw. Jodbenzol ergaben im Dunkeln keine der beschriebenen RkProdd. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **19**. I. 383—89. 3/4.) ROTH-Cöthen.

C. Willgerodt und **Theodor Schütz**, *Darstellung von Kohlenwasserstoffen, Säuren, Säureamiden und Thiophenen durch Einwirkung von Schwefelammonium auf fettaromatische Ketone.* Im Gegensatz zu den früheren Arbeiten (s. S. 820) studiert die vorliegende Veröffentlichung die Umsetzung der Ketone mit farblosem Schwefelammonium ohne Zusatz von Schwefel in Autoklaven. Das feste Schwefelammonium wurde dargestellt, indem Methylalkohol erst mit NH_3 u. dann mit H_2S gesättigt wurde. Zur Umsetzung der Ketone wurden verbleite Autoklaven benutzt. Der Druck, der bei den bei 230° ausgeführten Rkk. herrschte, betrug 41 Atmosphären.

Acetophenon liefert mit W. u. festem Schwefelammonium unter Druck bei 215° *Äthylbenzol, Phenylacetamid, Phenylessigsäure, 2,4-Diphenylthiophen* u. *2,5-Diphenylthiophen.* Unter den gleichen Verhältnissen lieferte *p-Tolylmethylketon: 1,4-Methyläthylbenzol, p-Tolylessigsäure, p-Tolylacetamid, 2,4-Di-p-tolylthiophen*, $C_{18}H_{16}S$ (gelbliche Blätter, F. 145°), u. *2,5-Di-p-tolylthiophen* $C_{18}H_{16}S$ (weiße Blättchen, F. 166°). Aus *Methyl-p-xylylketon* entstand *1,4,2-Dimethyläthylbenzol, p-Xylylacetamid* und Spuren von *p-Xylylessigsäure*, aber keine Thiophenderivate. — *Methylmesitylketon*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$, liefert mit farblosem, trockenem Schwefelammonium *2-Äthyl-1,3,5-trimethylbenzol* (Kp. 212—214°), *Mesitylessäure* und *Mesitylacetamid*, aber keine Thiophene. — *α-Naphthylmethylketon*, $C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_3$, lieferte *α-Äthylnaphthalin* u. *α-Naphthylacetamid*, aber kein Thiophen. — *Äthylphenylketon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, liefert *Propylbenzol, Phenylpropionsäure* u. *Phenylpropionamid*, aber kein Thiophen. — Thiophenderivate entstehen anscheinend nur aus Methylphenylketon und Methyltolylketon. Reduktion zu den KW-stoffen findet in allen Fällen statt, ebenso die B. von Säureamiden und von kleinen Mengen der betr. SS.

Methyl-p-pseudocumylketon, $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(CO \cdot CH_3)^5$. Aus Pseudocumol, Acetylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2. Helle Prismen, F. 60°. Es lieferte mit Schwefelammonium *5-Äthyl-1,2,4-trimethylbenzol* (Kp. 206—210°), *Pseudocumylessigsäure* und *Pseudocumylacetamid.* — *Äthyl-p-pseudocumylketon* $(CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(CO \cdot C_2H_5)^5$. Aus Pseudocumol, Propionylchlorid und $AlCl_3$ in CS_2. lieferte nur wenig *5-Propyl-1,2,4-trimethylbenzol*, *β-p-Pseudocumylpropionsäureamid* $C_{12}H_{17}ON = (CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)^5$, und *β-p-Pseudocumylpropionsäure*, $C_{12}H_{16}O_2 = (CH_3)_3^{1,2,4}C_6H_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H)^5$. Das Amid bildet weiße Blättchen aus W., F. 157°, zll. in A., Ä. u. h. W. Die S. bildet weiße Blättchen aus W., F. 92°, ll. in A., Ä. u. h. W. — $Ba(C_{12}H_{15}O_2)_2$. Weiße Blättchen, ll. in W. — $C_{12}H_{15}O_2$. Weißer Nd. — *n-Propyl-p-pseudocumylketon*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Beim Eintropfen eines Gemisches von 38 g n-Butyrylchlorid u. 41 g Pseudocumol auf $AlCl_3$ in CS_2. Es lieferte mit festem Schwefelammonium bei 200° folgende Verbb. in geringer Menge: *γ-p-Pseudocumyl-n-buttersäureamid*, $C_{13}H_{19}ON = (CH_3)_3C_6H_2(CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2)^5$. Weiße Nadeln aus W., ll. in A. u. Ä., wl. in W., F. 153°. — *γ,p-Pseudo-*

cumyl-n-buttersäure, $C_{13}H_{18}O_2$ = $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Weiße Blättchen aus W., F. 71°, ll. in A. u. Ä., wl. in W. — $BaC_{26}H_{34}O_4$. Weiße Nädelchen, sll. in W. — $AgC_{13}H_{17}O_2$. Weißer Nd. — *Isopropyl-p-pseudocumylketon*, $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Beim Eintropfen eines Gemisches von 38 g Isobutyrylchlorid und 41 g Pseudocumol auf $AlCl_3$ in CS_2. Liefert mit Schwefelammonium nur kleine Mengen von *p-Pseudocumylisobuttersäureamid*, $C_{13}H_{19}ON$ = $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)(CONH_2)$. Weiße Blättchen aus W., F 158°, ll. in A. und Ä., wl. in W. — *p-Pseudocumylisobutylketon*, $C_{14}H_{20}O$ = $(CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Beim Eintropfen einer Lsg. von je 48 g Isovalerylchlorid und 48 g Pseudocumol in CS_2 auf $AlCl_3$. Gelbliches Öl, Kp. 282°, ll. in organischen Lösungsmitteln. — *Phenylhydrazon*, $C_{20}H_{26}N_2$. Weiße Blättchen aus Eg. Zers. sich beim Erhitzen, ll. in A. u. Ä. Das Keton liefert mit Schwefelammonium anscheinend das Amid der p-Pseudocumylisovaleriansäure, aber nur in Spuren. Die Ausbeute an Amiden und SS. bei der besprochenen Rk. hängt also von der Größe sowohl der aliphatischen als auch der aromatischen Radikale ab.

Methyl-m-diphenylylketon, $(C_6H_5)^1C_6H_3^3CO \cdot CH_3$. Aus Diphenyl u. Acetylchlorid mit $AlCl_3$ in CS_2. Prismen aus Aceton, . 121°, Kp. 325—327°. Liefert mit festem Schwefelammonium bei 215° folgende beiden Verbb.: *m-Diphenylylessigsäureamid*, $C_{14}H_{13}ON$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Blättchen aus W. Zers. sich, ohne zu schm., sll. in allen organischen Lösungsmitteln, swl. in h. W. — *m-Diphenylylessigsäure*, $C_{14}H_{12}O_2$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Weiße Blättchen aus W., F. 153°, ll. in A. und Ä., wl. in h. W. — $Ba(C_{14}H_{11}O_2)_2$. Blättchen, ll. in W. — $AgC_{14}H_{11}O_2$. Weißer Nd. — *Äthyl-m-diphenylylketon*, $C_{16}H_{14}O$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$. Eine Lsg. von Diphenyl u. Propionylchlorid in CS_2 wird auf $AlCl_3$ getropft. Weiße Blätter aus A., F. 89°, Kp. 344°. — *Oxim*, $C_{16}H_{15}ON$. Weiße Blättchen aus A., F. 159°, zll. in A. und Ä. — *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{20}N_2$. Gelbe Nadeln aus W., F. 122°, l. in allen organischen Lösungsmitteln. Zers. sich beim Aufbewahren. Mit festem Schwefelammonium liefert das Keton folgende beiden Verbb.: *β-m-Diphenylylpropionsäureamid*, $C_{15}H_{15}ON$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$. Gelbliche Blättchen aus W., F. 196°, ll. in A. und Ä., wl. in W. — *β-m-Diphenylylpropionsäure*, $C_{15}H_{14}O_2$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$, entsteht aus dem Keton nur in sehr geringer Menge. Sie wird aus dem Amid mit HNO_2 dargestellt. Weiße Blättchen aus W., F. 145°, ll. in A. u. Ä. — $BaC_{30}H_{26}O_4$. Weiße Blättchen aus W., F. 145°, ll. in h. W. — $AgC_{15}H_{13}O_2$. Weißer Nd. — *n-Propyl-m-diphenylylketon*, $C_{16}H_{16}O$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$. Aus Diphenyl und n-Butyrylchlorid mit $AlCl_3$. Weiße Blättchen aus A. und Ä., 74°, Kp. 354—355°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *Oxim*, $C_{16}H_{17}ON$. Gelbe Blättchen aus A., F. 100°. — *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{22}N_2$. Gelbe Blättchen aus A. + W., F. 94°, ll. in A. und Ä. Das Keton liefert mit festem Schwefelammonium folgende beiden Verbb.: *γ-m-Diphenylyl-n-buttersäureamid*, $C_{16}H_{17}ON$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CONH_2$. Metallglänzende Blättchen aus F. 144°, ll. in A. und Ä. — *γ-m-Diphenylyl-n-buttersäure*, $C_{16}H_{16}O_2$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Weiße Blättchen, ll. in A. und Ä., F. 100°. — $(C_{16}H_{15}O_2)_2$. Weiße Blättchen, ll. in h. W. — $AgC_{16}H_{15}O_2$. Weißer Nd. — *Diphenylylisopropylketon*, $C_{16}H_{16}O$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$. Aus Diphenyl, Isobutyrylchlorid und $AlCl_3$. Weiße Blättchen aus A., F. 56°, Kp. 346—347°. — *Oxim*, $C_{16}H_{17}ON$. Gelbe Blättchen aus A., F. 54°, sll. in Ä., zwl. in A. — *Phenylhydrazon*, $C_{22}H_{22}N_2$. Gelbbraune Blätter aus A. + W., F. 99°, ll. in den gebräuchlichen organ. Lösungsmitteln. Leicht zersetzlich. Liefert beim Erhitzen mit festem Schwefelammonium keine wesentlichen Mengen von S. oder Säureamid. — *Isobutyl-m-diphenylylketon*, $C_{17}H_{18}O$ = $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$. Aus Isovalerylchlorid, Diphenyl u. $AlCl_3$. Gelbliche Blättchen aus A., F. 63°, Kp. 356°. — *Oxim*, $C_{17}H_{19}ON$. Gelbe Blättchen aus A., F. 131°, ll. in den

gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. — *Phenylhydrazon*, $C_{23}H_{24}N_2$. Braune Nadeln aus A. + W., F. 102,5°, sll. in organischen Lösungsmitteln. Zersetzlich. Das Keton liefert beim Erhitzen mit Schwefelammonium weder S., noch Säureamid. Die WILLGERODTsche Rk. läßt sich also für Diphenylylketone mit fettem Alkyl nur bis zum Isobutyldiphenylylketon verwenden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 382—402. 4/4. [5/4.] Freiburg.) POSNER.

Otto Flaschner und **Irvine Giles Rankin**, *Die Schmelz- und Sättigungskurven der binären Systeme: Substituierte Benzoesäuren und Wasser.* (Vgl. FLASCHNER, Journ. Chem. Soc. London **95**. 668; C. **1909**. II. 32.) Vff. diskutieren zunächst den Zusammenhang zwischen Konstitution und Löslichkeit, den Einfluß des fl. Entmischungsgebietes auf die Gestalt der Schmelzkurven. Beim Vorhandensein eines fl. Entmischungsgebietes tritt in der Schmelzkurve ein Inflexionspunkt ein, dessen Tangente bei Berührung mit dem fl. Entmischungsgebiet horizontal wird, während mit zunehmender Entfernung des fl. Entmischungsgebietes sich der Inflexionspunkt gegen den steilen Ast der Kurve verschiebt. Daraus ergibt sich die empirische Regel, daß in der Nähe des kritischen Lösungspunktes das Prod. aus der Tangente im Inflexionspunkt und der Entfernung (Δt) von der kritischen Lösungstemp.:

$$E = \Delta t \times dc/dt$$

eine Konstante ist. Vff. bestimmten nach der synthetischen Methode die Schmelz- und die Entmischungskurve der *Gemische von Wasser und substituierten Benzoesäuren.* Wo das Entmischungsgebiet nicht direkt erreicht werden konnte, wurde es nach der Methode von TIMMERMANNS (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 129; C. **1907**. I. 1008) aus Beststt. unter Zusatz eines dritten Stoffes zu extrapolieren gesucht. (Die kritische Lösungstemp. ist im folgenden mit L. bezeichnet. E kann in manchen Fällen um 20% und darüber falsch sein.)

Salicylsäure. F. 156,5°; L. 86,9° bei 30%; Δt 18,3°; E 520. — *m-Oxybenzoesäure.* F. 199,8°. — *p-Oxybenzoesäure.* F. 213°. — *o-Nitrobenzoesäure.* F. 148°; L. 52° bei 30%; Δt 26°; E 512. — *m-Nitrobenzoesäure.* F. 140,4°; L. 107,5° bei 30%. Die Schmelzkurve schneidet das Entmischungsgebiet bei 77,4° und ca. 70, bezw. 6%. — *p-Nitrobenzoesäure.* F. 237°; L. 118° bei 40% (extrapoliert aus Beststt. mit Benzophenon); Δt 44,6°; E 258. — *o-Aminobenzoesäure.* F. 144,6°; L. 78° bei 38%; Δt 26,4°; E 330. — *m-Aminobenzoesäure.* F. 174,4°; L. 66° bei 40% (extrapoliert aus Beststt. mit Benzophenon und Campher; Δt 50,5°; E 197. — *p-Aminobenzoesäure.* F. 186°; L. 47° bei 40% (extrapoliert aus Beststt. mit Naphthalin, Benzil, Benzophenon, Campher); Δt 65°; E 189. — *o-Toluylsäure.* F. 104°; L. 158,6° bei 40%. Die Schmelzkurve schneidet das Entmischungsgebiet bei 94° und ca. 90, bezw. 4%. — *m-Toluylsäure.* F. 110°; L. 160,4° bei 40%. Die Schmelzkurve schneidet das Entmischungsgebiet bei 96°. — *p-Toluylsäure.* F. 179,4°; L. 158,2° bei 40%. Die Schmelzkurve schneidet das Entmischungsgebiet bei 145,6° und ca. 68, bezw. 8%. — *o-Chlorbenzoesäure.* F. 139,5°; L. 126,2° bei 35%. Die Schmelzkurve schneidet das Entmischungsgebiet bei 104°. — *m-Chlorbenzoesäure.* F. 156°; L. 142,8° bei 34%. Die Schmelzkurve schneidet das Entmischungsgebiet bei 123,9°. — *p-Chlorbenzoesäure.* F. 240°; L. 167° bei 37% (extrapoliert aus Beststt. mit Naphthalin); Δt 19°; E 360. — *p-Brombenzoesäure.* F. 254°; L. 170° bei 40% (extrapoliert aus Beststt. mit Naphthalin); Δt 27°; E 351. — *p-Jodbenzoesäure.* F. 270°; L. 175° bei 40% (extrapoliert aus Beststt. mit Naphthalin); Δt 35°; E 245. — *o-Phthalsäure.* F. 231°. — *p-Methoxybenzoesäure.* F. 184,4°; L. 138,2° bei 40%; Δt 7,2°; E 310. — *Acetylsalicylsäure.* F. 131°; L. 89° bei 40%; Δt 3,8°; E 380. — *1,3,5-Dinitrobenzoesäure.* F. 206°; L. 123,8° bei 30%. Die Schmelzkurve schneidet das Entmischungsgebiet bei 122° und ca. 55, bezw. 20%.

Im allgemeinen erniedrigt eine eingeführte Oxy-, Amino-, Nitro-, Acetyl-, Carboxylgruppe die kritische Lösungstemp.; eine Methyl-, Methoxyl- u. Halogengruppe erhöht sie. Der Einfluß der Stellung ist bei jeder Gruppe verschieden. Oxy-, Amino-, Chlorgruppe wirken in Parastellung am stärksten, die Nitrogruppe in Orthostellung. Der Einfluß der Methylgruppe ist in allen Stellungen gleich. Der spezifische Unterschied zwischen den verschiedenen Halogenen steigt schwach mit dem At.-Gew. an. Merkwürdig ist der Einfluß der zweiten Nitrogruppe in Metastellung: Während die Einführung der ersten die Lösungstemp. um 8° erniedrigt, wirkt die zweite um 16° erhöhend. — Ein Parallelismus zwischen dem kritischen Lösungspunkt und irgendeiner anderen Eigenschaft, z. B. F. oder *K.*, findet sich nicht; bei der gleichen Gruppe verändert sich sowohl F., wie Lösungspunkt immer von ortho über meta zu para. Die Löslichkeitsringe verwandter Körper, welche nicht strenge Homologen sind, überlagern sich. — Die Werte für *E* schwanken zwischen 189 u. 520. Bei chemisch ähnlichen Stoffen ist *E* von ungefähr gleicher Größenordnung; eine Diskussion bezüglich des Einflusses der Konstitution ist aber noch nicht möglich. — *E*-Werte für *γ-Picolinzinnsalz + Alkohol* (FLASCHNER, l. c.) 185; für *o-Nitrophenol + Kohlensäure* (BÜCHNER, Ztschr. f. physik. Ch. **54**. 685; C. **1906**. I. 1239). — Nach Vf. ist ATEN bei dem *System* $SbCl_5$-$SbCl_3$ (S. 1) durchaus nicht berechtigt, aus dem Ausbleiben der Entmischung bei einer Unterkühlung von ca. 40° den Schluß zu ziehen, daß die Inflexion (dc/dt = ca. 2,95) nicht durch Nähe eines fl. Entmischungsgebietes bedingt ist. — Auch bei den *Metalllegierungen* sind öfter *inflektierte Schmelzkurven* beobachtet worden; die Nähe des fl. Entmischungsgebietes ist hier bisher zur Erklärung noch nicht herangezogen worden. (Monatshefte f. Chemie **31**. 23—50. 28/2. 1910. [11/11. 1909.] London. Univ. Coll. Prag. Physik.-chem. Inst. d. Deutschen Univ.) GROSCHUFF.

Danaila, *Über die Synthese des m-Brombenzoesäureanhydrids*, $BrC_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_4Br$. Dargestellt wird dieses Anhydrid durch $2^1/_2$-stdg. Erhitzen eines Gemisches aus 17 g m-brombenzoesaurem Na und 13 g m-Brombenzoylchlorid auf 150 bis 200° und Sublimation des Reaktionsprod. Das Anhydrid sublimiert zwischen 140 u. 180° in langen, weißen Fäden, F. 148—149°. l. in Bzl. u. Chlf., wl. in Ä. u. PAe. Eine Extraktion des Reaktionsprod. durch sd. Bzl. oder Chlf. führt nicht zum Ziel, weil das Anhydrid, welches sich zuerst leicht löst, nach einiger Zeit mit den Lösungsmitteln eine gelatinöse, den App. verstopfende Krystallmasse bildet. — Die nach dem Verf. von WHEELER u. MAC FARLAND (Amer. Chem. Journ. **19**. 363; C. **97**. II. 32) dargestellte *m-Brombenzoesäure* wird aus sd. W. umkrystallisiert. Das *m-Brombenzoylchlorid* sd. unter 30—35 mm Druck zwischen 130 u. 135°. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 286—88. 5/4.) DÜSTERBEHN.

E. Darmois, *Über den künstlichen Campher*. Natürlicher Campher besitzt in äth. und Benzollsg. ein nahezu konstantes Drehungsvermögen: $[\alpha]_D$, bezogen auf gelbes Hg-Licht, $\lambda = 578$, $= +57°$, während künstlicher Campher nur wenig opt.-akt. ist. Vf. verwandelte Terpentinöl, aus dem die oberhalb 165° sd. KW-stoffe entfernt worden waren, bei möglichst niedriger Temp. in Pinenbromhydrat und dieses mit Hilfe der Mg-Verb. (A. HESSE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 1127; C. **1906**. I. 1423) in Borneol, wobei sich gleichzeitig Dibornyl bildete. Letztere Verb. bleibt bei der Wasserdampfdest. zurück; das übergegangene Borneol wurde aus PAe. fraktioniert krystallisiert. Das so gewonnene *Borneol* war kein einheitlicher Körper, da das Drehungsvermögen der verschiedenen Fraktionen schwankte. So lieferte das Öl der Aleppokiefer ein Borneol, dessen Fraktionen Drehungsvermögen von $-2° 5'$, $+2° 5'$, $+4° 4'$, $+5° 7'$, $+10° 3'$ zeigten. Die Oxydation dieses Borneols mittels CrO_3 oder HNO_3 lieferte einen etwa 7% l-Campher enthaltenden *d-Campher*

vom $[\alpha]_D = +49^0$. Das aus d-Pinen gewonnene Borneol ist also ein Gemisch aus d-Borneol und l-Isoborneol; einer dieser Bestandteile wenigstens enthält eine geringe Menge seines optischen Antipoden. — Die gleichen Operationen wurden mit linksdrehendem, französischem Terpentinöl ausgeführt und lieferten einen *l-Campher* vom $[\alpha]_D = -45^0$, der 10% d-Campher enthielt. Das aus dem französischen Terpentinöl erhaltene Borneol war also ein Gemisch aus l-Borneol u. d-Isoborneol mit geringen Mengen ihrer optischen Antipoden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 925—27. [11/4.*[.) DÜSTERBEHN.

Stanislaus Leskiewicz, *Untersuchungen des festen Bestandteiles des Terpentins von Pinus silvestris, des aus demselben dargestellten und des französischen Kolophoniums.* Vf. prüft die Behauptung von SCHKATELOFF (Moniteur scient. **22**. 217. [II.] **22**. 548; C. **1908**. I. 2097; II. 807), wonach sämtliche bis jetzt beschriebenen, aus den gemeinen Harzen und Terpentinen dargestellten SS. mit seiner „*α-Sylvinsäure*", bezw. deren Umwandlungsprodd. zu identifizieren sind. Vf. fand ein bequemes Mittel zur Darst. größerer Mengen reiner α-Sylvinsäure, oder, wie er dieselbe S. benennt, „*Sapinsäure*". Er findet bestätigt, daß diese S. ihr Drehungsvermögen durch Erhitzen von links nach rechts hin vermindert. Die einmal gefundene Rechtsdrehung einer Sapinsäure war also ganz zufällig und bedingt keinen wesentlichen Unterschied von der linksdrehenden S. Noch nicht genügend beachtet worden ist bisher die isomerisierende Wrkg. der Salzsäure selbst in Spuren auf Sapinsäuren, bezw. Kolophonium. Die Sapinsäure liefert mit HCl die vorzüglich krystallisierende *l-Sylvinsäure* (die *β-Sylvinsäure* von SCHKATELOFF), die sich von der Sapinsäure durchaus unterscheidet. Sapinsäure und l-Sylvinsäure liefern durch Dest. dieselbe *l-Kolophonsäure*, die wahrscheinlich mit der *α-Kolophonsäure* von KLASON und KÖHLER identisch ist. Das Gesamtresultat ist also das folgende: In den Harzen (Terpentinen) von Pinus silvestris u. Pinus maritima ist eine leicht zu reinigende S., die Sapinsäure, vorhanden, deren spezifisches Drehungsvermögen sich beim Erwärmen ändert, weshalb dieselbe S., aus dem entsprechenden Kolophonium zurückgewonnen, schwächer oder sogar entgegengesetzt dreht. Sie liefert mit HCl SS. der Sylvinsäurereihe, von denen bisher nur die l-Sylvinsäure dargestellt worden ist. Die durch Dest. beider SS. entstehende l-Kolophonsäure bildet auch die im Harzöl gefundenen krystallisierten SS. Alle drei SS. haben die Zus. $C_{20}H_{30}O_2$.

Sapinsäure (*α-Sylvinsäure*), $C_{20}H_{30}O_2$. Aus dem Terpentin von Pinus silvestris. Die ausgeschiedenen SS. werden aus Aceton umkrystallisiert. Weiße mkr. Krystalldrusen. F. 142—144° im zugeschmolzenen Röhrchen. $[\alpha]_D^{19} = -105,3^0$ (A. $c = 0,9296$.) Liefert keine krystallisierenden Salze — $AgC_{20}H_{29}O_2$. Weiches Pulver. Dieselbe S. wird auch aus Kolophonium von Pinus silvestris oder Pinus maritima erhalten, jedoch mit geringerer Linksdrehung oder rechtsdrehend. *l-Sylvinsäure* (*β-Sylvinsäure*), $C_{20}H_{30}O_2$. Aus Sapinsäure oder aus rohem Kolophonium in h. Eg. durch Zusatz von 3—5 Tropfen konz. Salzsäure. Fünfeckige Tafeln aus absol. A. F. 171—172°. $[\alpha]_D^{15} = -102,85^0$ (A. $c = 10$). Bei einer aus rechtsdrehender Sapinsäure dargestellten S. war $[\alpha]_D^{19} = -104,2^0$ (A. $c = 10,0048$). — $NaC_{20}H_{29}O_2$. Büschel von Nadeln, wl. in k. absol. A. — $KC_{20}H_{29}O_2$. Farblose Nadeln. — $NH_4C_{20}H_{29}O_2$. Farblose Nadeln. — $AgC_{20}H_{29}O_2$. Voluminöser Nd. *l-Kolophonsäure*, $C_{20}H_{30}O_2$. Aus Sapinsäure oder Kolophonium oder l-Sylvinsäure durch schnelle Dest. unter gewöhnlichem Druck. Prismen oder Nadeln aus absol. A. F. 191—192°. $[\alpha]_D^{15} = -15,13^0$ (A. $c = 5,0096$). Die aus Sylvinsäure dargestellte S. zeigte $[\alpha]_D^{17} = -55^0$ (A. $c = 4,9978$). — $NaC_{20}H_{29}O_2$. Nadelbüschel aus A. — $KC_{20}H_{29}O_2$. Nadelbüschel. — $NH_4C_{20}H_{29}O_2$. Dünne Prismen aus A. Wird durch W. leicht zerlegt. — $AgC_{20}H_{29}O_2$.

Voluminöser Nd. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 403—20. 4/4. Warschau. Polytechnicum. Lab. f. anorg. Ch.) POSNER.

Erling Schreiner, *Über einige Kohlenwasserstoffe der Diphenylreihe.* Durch Einw. von „Naturkupfer" auf Jodbenzolverbb. hat Vf. einige neue KW-stoffe dargestellt. Die benutzten Jodverbb. sollen in einer späteren Arbeit beschrieben werden. *p-Äthyljodbenzol* lieferte *pp'-Diäthyldiphenyl*, $C_{16}H_{18} = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5$. Weiße Blätter aus Methylalkohol. F. 80°. *p-Isopropyljodbenzol* entsteht durch direktes Jodieren von Isopropylbenzol. Es liefert *pp'-Diisopropyldiphenyl*, $C_{18}H_{22} = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$. Weiße Blätter aus Methylalkohol. F. 49°. Kp. über 360°. Auch *p-Tertiärbutyljodbenzol* wurde durch direktes Jodieren von tertiärem Butylbenzol dargestellt. Kp. 250—254°. Es lieferte *pp'-Ditertiärbutyldiphenyl*, $C_{20}H_{26} = (CH_3)_3C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_3$. Blätter aus Methylalkohol. F. 122°. pp'-Ditertiäramyldiphenyl konnte nach der gleichen Methode nicht erhalten werden. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 422—24. 4/4. Christiania. Chem. Lab. der Univ.) POSNER.

A. Heiduschka und **E. Scheller**, *Zur Kenntnis des Retens.* Das *Tetrabromreten* ist die einzige krystallinische Bromverb. des Retens, die sich leicht u. rein herstellen läßt. Bei der B. des Tetrabromretens lagert sich jedenfalls zuerst Br_2 an, durch das Erhitzen spaltet sich dann HBr ab, und nur 1 Br bleibt an derselben Stelle, an der das eine der Chinonsauerstoffatome sich befindet. Die Zinkstaubdestillation des Tetrabromretens ergab in geringer Menge ein krystallinisches Prod., wahrscheinlich Reten. Eine teilweise Eliminierung des Br wurde erhalten bei der Anwendung von Oxydationsmitteln wie Chromsäure und HNO_3, es entstand dabei *Tribromretenchinon.*

Experimenteller Teil: *Tetrabromreten.* Tribromretenchinon, $C_{18}H_{13}Br_3O$. Aus Tetrabromreten durch Oxydation mit einer h. Lsg. von Chromsäure in Eg. oder mit HNO_3 in gelblichen Nadeln, F. 180°, sll. in Chlf., CS_2, Bzl., ll. in Aceton u. Eg., swl. in A., Ä. — *Toluresazin*, $C_{16}H_{16} < (C:N)_2 > C_7H_6$. Aus Retenchinon und o-Toluylendiamin. Gelblichweiße Nadeln, F. 155°, ll. in Bzl., CS_2, swl. in h. A., Ä., Aceton. — *Tribromresazin*, $C_{16}H_{13}Br_3 < (C:N)_2 > C_6H_4$; aus Tribromretenchinon und o-Phenylendiamin; gelbliche, stark verfilzte Nadeln. F. 255°, ll. in CS_2, swl. in Bzl., Aceton, unl. in W., A., Ä. — *Tolutribromresazin*, $C_{16}H_{13}Br_3 < (C:N)_2 > C_7H_6$; aus Tribromretenchinon und o-Toluylendiamin; gelbliche Nadeln, F. 275—280°, ll. in Bzl., CS_2, swl. in Eg., unl. in W., A., Ä. — *Tribromretenchinonmonophenylhydrazon* (I.); hellrote kleine Nadeln, F. 245°, ll. in CS_2, unl. in A., Ä. — *Tribromretenchinon-p-nitrophenylhydrazon.* Hellrote Krystallnädelchen, die über 350° unter Zers. schmelzen, l. in CS_2, swl. in Bzl., unl. in A., Ä., Aceton. — *Tribromretenchinonmonodiphenylhydrazon* (II.); dunkelrote glänzende Nadeln, F. 260—265°, sll. in CS_2, ll. in Bzl. und Eg., swl, in A., Ä. — *Tribromretenchinonmono-α-naphthylhydrazon*; carmoisinrote Nadeln, die über 300° schmelzen, ll. in CS_2, Bzl., swl. in A., Ä., Aceton sind. — *Tribromretenchinonmono-β-naphthylhydrazon*; rötliche Nadeln, die über 300° unter Zers. schmelzen, sll. in CS_2, ll. in Bzl., swl. in A., Ä. und Aceton sind. — *Retenchinonmonosemicarbazon* (III.); gelbe Krystallnadeln, F. 200°, l. in h. A. und Aceton, swl. in Ä., CS_2, Bzl., unl. in W. — *Tribromretenchinonmonosemicarbazon* (IV.); gelbe Krystalle, F. 280—285°, ll. in h. Pyridin, swl. in Eg., unl. in W., A., Ä., Aceton, CS_2, Bzl. — *Tribromretenchinonmonoamidoguanidin* (V.). 5 g des Chinons werden in 250 g h. Eg. gel., mit einer konz. Lsg. von 1,5 g salzsaurem Amidoguanidin in h., salzsäurehaltigem W. versetzt und ca. 2 Stdn. erhitzt. Das gelbe, krystallinische, salzsaure Salz zers. sich bei 218—220°, es ist l. in Methylalkohol, A., swl. in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Durch Einw. von NH_3 auf das in W. suspendierte Salz entsteht die freie Base in roten Kry-

ställchen, F. bei ca. 285° unter Zers., l. in Methylalkohol, A., Ä., unl. in W. — *Retenchinonmonoamidoguanidin* (VI.). Orangegelbe Nadeln, die bei 253—254° unter Zers. schmelzen und ll. in Methylalkohol, A., l. in k. W., swl. in Aceton, Bzl., unl. in CS_2, Ä. sind. Die freie Base ist rotgefärbt, unl. in W. und wenig beständig. — *Mononitrotribromretenchinon*, $C_{18}H_{12}Br_3O_2NO_2$. 3 g des Chinons werden unter Kühlung in 15 ccm rauchender HNO_3 eingetragen, die Lsg. in k. W. gegossen und der Nd. aus Aceton umgelöst. Gelbe Nadeln, F. 255°, ll. in Bzl., Aceton, CS_2, swl. in A., Ä.

I. $(C_{16}H_{13}Br_3)<^{C:N_2HC_6H_5}_{CO}$ II. $(C_{16}H_{13}Br_3)<^{C:N_2(C_6H_5)_2}_{CO}$

III. $(C_{16}H_{16})<^{C:NNHCONH_2}_{CO}$ IV. $(C_{16}H_{13}Br_3)<^{C:NNHCONH_2}_{CO}$

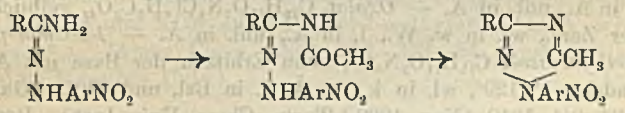
V. $(C_{16}H_{13}Br_3)<^{C:NNH}_{COH_2N-}>C:NH$ VI. $(C_{16}H_{16})<^{C:NNH}_{COH_2N-}>C:NH.$

Heiduschka hat sodann in Gemeinschaft mit **H. Grimm** noch Unterss. über das Verhalten des Retenchinons gegen Organomagnesiumhaloide in Angriff genommen und berichtet vorläufig über das Einwirkungsprod. von Phenylmagnesiumbromid auf Retenchinon: *9,10-Dioxydiphenyldihydroreten*, $C_{30}H_{28}O_2$, weiße Krystalle, F. 173—174°, sll. in CS_2, ll. in Aceton, Bzl., l. in h. A., Ä., unl. in W. In H_2SO_4 ist es mit roter Farbe l., die beim Erwärmen in Gelb und Braun übergeht. (Arch. der Pharm. **248**. 89—101. 5/3. 1910. [17/12. 1909.] München. Lab. f. angew. Chem. der Univ.) Heiduschka.

G. Ponzio, *Neue Methode zur Darstellung der Hydrazidine.* (Vgl. S. 1137.) Das Verf. besteht allgemein in der Einw. von alkoh. NH_3 auf die *Nitrohydrazone* der *Arylnitroformaldehyde* nach dem Schema:

$$RC(NO_2):NNHArNO_2 \xrightarrow{NH_3} RC(NH_2):NNHArNO_2.$$

Dieser Ersatz der an ein aliphatisches C-Atom gebundenen Nitrogruppe durch eine Aminogruppe findet in der Kälte statt, und zwar sehr rasch bei den p-Nitrohydrazonen, langsamer (etwa 24 Stdn.) bei den o-Isomeren. Von den so erhaltenen Hydrazidinen kann man leicht, z. B. mittels Acetanhydrids, zu den komplexen *Triazolen* übergehen:



Experimenteller Teil. *Benzenyl-o-nitrophenylhydrazidin.* Das *o-Nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds*, $C_6H_5C(NO_2):NNHC_6H_4NO_2$, aus dem Na-Salz des Phenylmononitromethans, $C_6H_5CH(:NOONa)$, — das nicht rein, sondern als Rk.-Prod. des Na-Salzes des Phenylisonitroacetonitrils, $C_6H_5C(CN):NOONa$, mit NaOH zur Verwendung gelangen kann — und o-Nitrophenyldiazoniumsulfat bereitet, rote Nadeln (aus A. + Chlf.), bei 138—147° sich zers., ll. in k. Chlf., swl. in w. A., unl. in Lg., liefert in absol. A. suspendiert, mit trockenem NH_3 bei 0° gesättigt das entsprechende *Hydrazidin*, $C_{13}H_{12}O_2N_4$, braune Prismen (aus Bzl.), F. 178°, wl. in w. A., Ä., fast unl. in Lg. und W., ll. in w. Bzl. Chlorhydrat, $C_{13}H_{12}O_2N_4,HCl$, glänzende, gelbliche Blättchen, F. 258° unter Zers., swl. in k., wl. in w. W., l. in A., unl. in Ä. Beim Erhitzen mit Acetanhydrid bildet das Hydrazidin das *1-o-Nitrophenyl-3-phenyl-5-methyltriazol*, $NO_2C_6H_4(C_2N_3)(C_6H_5)(CH_3)$,

gelbliche Nadeln (aus A.), F. 143—144°, wl. in k. A., in Ä., l. in Bzl. und Chlf. Das bereits früher (l. c.) beschriebene *Benzenyl-p-nitrophenylhydrazidin*, $C_{13}H_{12}O_2N_4$, schm. bei 150—151°. — *Benzenyl-o-methyl-p-nitrophenylhydrazidin.* B. Das *o-Methyl-p-nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds*, $C_6H_5C(NO_2):NNHC_6H_3(CH_3)NO_2$, aus a) m-Nitro-o-tolyldiazoniumsulfat, $SO_4HN_2C_6H_3(CH_3)NO_2$, durch Na-Salz des Phenylmononitromethans, $C_6H_5CH(:NOONa)$, oder schneller, in gleich guter theoretischer Ausbeute, b) aus dem o-Tolyldiazoniumsalz des Phenyldinitromethans, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_4CH_3$, durch feuchten Ä., bei 134—137° sich zers., gibt mit alkoh. NH_3 das Hydrazidin, $C_{14}H_{14}O_2N_4$, bronzefarbene Blättchen (aus Bzl.), F. 119° unter Zers., swl. in k., wl. in w. Bzl., unl. in Lg., fast unl. in Wasser. Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}O_2N_4,HCl$, gelbliche Nädelchen, F. 280° unter Zers., fast unl. in k., swl. in w. W., l. in A., unl. in Ä. — *Oxalat*, $C_{14}H_{14}O_2N_4,H_2C_2O_4$. B. Beim Kochen der Base mit verd. Oxalsäure. Gelbliche Prismen, bei 232° sich zers., swl. in k., wl. in w. W., A., unl. in Ä. Beim Kochen mit Acetanhydrid liefert das Hydrazidin das *1-o-Methyl-p-nitrophenyl-3-phenyl-5-methyltriazol*, $(CH_3)(NO_2)C_6H_3(C_2N_3)(C_6H_5)(CH_3)$, gelbliche, quadratische Täfelchen (aus A.), F. 163—164°, wl. in k., ll. in w. A., wl. in Ä., l. in Bzl. und Chlf. — *Benzenyl-o-nitro-p-methylphenylhydrazidin*, $C_6H_5\cdot C(NH_2):NNHC_6H_3(NO_2)(CH_3)$. B. aus dem o-Nitro-p-methylphenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds, $C_6H_5C(NO_2):NNHC_6H_3(NO_2)(CH_3)$, bei 150—156° sich zers., das aus dem p-Tolyldiazoniumsalz des Phenyldinitromethans, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2\cdot C_6H_4CH_3$, durch A. oder in besserer Ausbeute aus dem Na-Salze des Phenylmononitromethans, $C_6H_5CH(:NOONa)$, durch m-Nitro-p-tolyldiazoniumsulfat, $SO_4H\cdot N_2C_6H_3(NO_2)(CH_3)$, mittels alkoh. NH_3, lange, feine, rotbraune Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 149°, l. in k. A., Bzl., Chlf., swl. in k. Lg., fast unl. in W. Chlorhydrat, $C_{14}H_{14}O_2N_4,HCl$, gelbliche Prismen, F. 260° unter Zers., wl. in w., swl. in k. W., l. in A., unl. in Äther. Mit Acetanhydrid liefert die Base das *1-o-Nitro-p-methyl-3-phenyl-5-methyltriazol*, $(NO_2)(CH_3)C_6H_3(C_2N_3)(C_6H_5)(CH_3)$, gelbliche Prismen (aus A.), F. 120°, l. in Chlf. und Bzl., wl. in Ä. und k. A., ll. in w. A.

Benzenyl-o-chlor-p-nitrophenylhydrazidin, $C_6H_5C(NH_2):NNHC_6H_3(Cl)(NO_2)$. B. aus dem o-Chlor-p-nitrophenylhydrazon des Phenylnitroformaldehyds, $C_6H_5C(NO_2):NNHC_6H_3(Cl)(NO_2)$, durch Einw. von feuchtem Ä. auf das o-Chlorphenyldiazoniumsalz des Phenyldinitromethans, $C_6H_5C(N_2O_4)N_2C_6H_4Cl$, gewonnen, mittels alkoh. NH_3. Rote, bezw. gelbe Nadeln; die ersteren werden bei 145° gelb, und beide Formen schm. bei 167—168°, swl. in k. Bzl. u. A., wl. in w. Bzl., unl. in W. und Lg. Chlorhydrat, $C_{13}H_{11}O_2N_4Cl,HCl$, gelbliche Nadeln, F. 278° unter Zers., swl. in w. W., l. in A., unl. in Ä. — *Oxalat*, $C_{13}H_{11}O_2N_4Cl,H_2C_2O_4$, gelbliche Blättchen, F. 245° unter Zers., wl. in w. W., l. in A., unl. in Ä. — *1-o-Chlor-p-nitrophenyl-3-phenyl-5-methyltriazol*, $C_{15}H_{11}O_2N_4Cl$, beim Erhitzen der Base mit Acetanhydrid. Gelbliche Nadeln, F. 129°, wl. in k. A., Ä., l. in Bzl. und Chlf. (Gaz. chim. ital. **40**. I. 312—24. 9/4. 1910. [Nov. 1909.] Turin. Chem. Univ.-Inst.) Roth-Cöthen.

Sidney Nirdlinger und **S. F. Acree**, *Über die Reaktionen von Diazoalkylen mit 1-Phenyl-2-methylurazol. 15. Mitteilung über Urazole.* (14. Mitteilung Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3199; C. **1908**. II. 1690.) Bei der *Alkylierung von 1-Phenyl-2-methylurazol mit wechselnden molekularen Mengen verschiedener Diazoalkyle* wurden bei jeder Versuchsreihe die isomeren Ester in konstantem Mengenverhältnis erhalten. Dies zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerung der beiden Formen des 1-Phenyl-2-methylurazols im Vergleich mit K_{trans} und K'_{trans} sehr groß sind, bezw. daß K_3 während der Alkylierung konstant bleibt. Die Mengenverhältnisse der isomeren Ester aus 1-Phenyl-2-methylurazol und einem gegebenen Diazoalkyl sind in verschiedenen Lösungsmitteln verschieden. Im gleichen Lösungsmittel entstehen aus 1-Phenyl-2-methylurazol und verschiedenen Diazoalkylen die Ester in

verschiedenen Mengenverhältnissen. Bei Ggw. von 1-Phenyl-2-methylurazolnatrium entstehen aus 1-Phenyl-2-methylurazol und Diazomethan, bezw. Diazoäthan die isomeren Ester in Mengenverhältnissen, die von den Mengenverhältnissen bei Abwesenheit des Na-Salzes verschieden sind. Vff. schließen daraus, daß bei den tautomeren Formen des Na-Salzes der Gleichgewichtspunkt ein anderer ist, als bei den beiden tautomeren Formen der Säure, woraus sich auch das anormale Verhalten erklärt, das das Na-Salz des 1-Phenyl-2-methylurazols beim Verseifen zeigt.

Betreffs der im experimentellen Teil niedergelegten Versuchsdaten muß auf das Original verwiesen werden. Anzuführen ist folgendes:

1-Phenyl-2-methylurazol. B. aus Phenylurazol, wss. KOH und ca. 2 Mol. CH_3J. Ausbeute 8,5 g aus 20 g Phenylurazol. F. 185—186°.

Zum Vergleich mit den bei der Einw. von Diazoalkylen entstehenden Estern wurden (von **Wm. J. Heaps**) durch Einw. der entsprechenden Alkyljodide u. KOH auf 1-Phenyl-2-methylurazol in A. die folgenden 1-Phenyl-2-methyl-4-alkylurazole dargestellt: *1-Phenyl-2-methyl-4-äthylurazol*, weiße Krystallmasse (aus A.), F. 114,5°, l. in A., Ä., Chlf. *1-Phenyl-2-methyl-4-propylurazol*, $C_{12}H_{15}O_2N_3$, F. 81—82°. *1-Phenyl-2-methyl-4-butylurazol*, dickes Öl. *1-Phenyl-2-methyl-4-isoamylurazol*, F. 179°. l. in A., Ä., Chlf.

Propylurethan, aus Propylamin u. Chlorkohlensäureäthylester, farblose Flüssigkeit, $Kp._{768}$ 191,5—192,5° Ausbeute 72% der Theorie. Durch Einleiten nitroser Gase in die äth. Lsg. wurde es in *Propylnitrosourethan*, $C_6H_{12}O_3N_2$, übergeführt. Rötliches Öl, $Kp._{35}$ 94° (unkorr.). Gleicht in allen seinen Eigenschaften dem Methylnitrosourethan und wurde in üblicher Weise durch Einw. von alkoh. KOH in *Diazopropan* übergeführt. Da bei der Einw. auf 1-Phenyl-2-methylurazol nur n-Propyl-, aber kein Isopropylester entsteht, muß Diazopropan die Formel $CH_3CH_2CHN_2$ (nicht $CH_3CHCH_2N_2$) besitzen. *Butylurethan*, aus Chlorkohlensäureester u. Butylamid, farblose Fl., $Kp._{770}$ 208—211°. *Butylnitrosourethan*, viscöse, auch im Vakuum nicht unzers. destillierbare Fl. Die Diazobutanlsg. ist etwas dunkler gefärbt, als die Diazopropanlsg. und scheint keinen so unangenehmen Geruch zu besitzen wie Diazomethan. *Allylurethan*, $C_6H_{11}O_2N$, aus Chlorkohlensäureester und Allylamin, farbloses Öl, $Kp._{768}$ 194,5—195° (unkorr.). Ausbeute 66% der Theorie. *Allylnitrosourethan*, rötliches, bei der Dest. unter vermindertem Druck sich zers. Öl. Die äth. Diazopropylenlsg. ist im Gegensatz zu den anderen gelb gefärbten Diazolsgg. tief weinrot gefärbt. Sie wirkt nur sehr langsam auf 1-Phenyl-2-methylurazol ein. In nur geringer Ausbeute entsteht *1-Phenyl-2-methyl-4-allylurazol*, das auch durch Einw. von Allyljodid und KOH auf 1-Phenyl-2-methylurazol in A. erhalten wurde. F. 62—64° (aus A.). (Amer. Chem. Journ. **43**. 358—84. April. 1910. [1/6. 1909.] Baltimore. John Hopkins Univ.) Alexander.

Hermann Leuchs und **Friedrich Leuchs**, *Über farbige isomere Säureverbindungen der Base des Kakothelins.* (*VIII. Mitteilung über Strychnosalkaloide;* VII. vgl. Leuchs und Weber, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3703; C. **1909**. II. 1877.) Während nach Tafel und Moufang (Liebigs Ann. **304**. 30; C. **99**. I. 361) dem Kakothelin die Formel eines Nitrats, $C_{21}H_{23}O_7N_3 \cdot HNO_3$, zukommt, enthält die ihm zugrundeliegende Base nach Ansicht der Vff. vorliegender Arbeit 2 H-Atome weniger entsprechend der Formel $C_{21}H_{21}O_7N_3$. — Auf Grund der früher (Leuchs und Geiger, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3069; C. **1909**. II. 1470) mitgeteilten Beobachtungen dürfte das Kakothelin erst durch sekundäre Umwandlung eines zuerst vorhandenen roten Orthochinons, $C_{21}H_{20}O_4N_2$ oder $C_{21}H_{18}O_4N_2$, entstanden sein.

Bei der Einw. von SO_2 in W. bei 0° auf das rotgelbe Nitrat oder die freie

Base entsteht das Sulfit der Kakothelinbase, $C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot H_2SO_3$; schiefe Prismen, die anfangs farblos sind, aber in Lsg. rasch bräunlich werden; läßt man die Krystalle längere Zeit unter ihrer Mutterlauge liegen, die meist schon während der Rk. rot wird, so bemerkt man, daß auf ihnen violette Schichten isomorph anwachsen, die aber beim Absaugen wieder verschwinden. — Beim Eintragen des Sulfits in sd. 5-n. H_2SO_4 entsteht ein grünes Sulfat, $C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot H_2SO_4$, Prismen, neben einem dunkelvioletten, das aus der Mutterlauge erhalten wird und das u. Mk. Prismen in allen Nuancen von Gelb, Grün, Braun, Grau, Blau u. Violett bildet; das grüne Salz ist swl. in verd. H_2SO_4, mit konz. entsteht eine rote Lsg., aus der Eis wieder das grüne Salz fällt. Läßt man die reine, wss. Lsg. des Sulfats ca. 1 Woche bei gewöhnlicher Temp. stehen, so schlägt ihre Farbe von Braun in Hellgelb um, und es fällt auf Zusatz von 5-n. H_2SO_4 ein hellgelbes Sulfat, Prismen, von derselben Zus. aus, das auch aus der Kakothelinbase durch Lösen in 30 Tln. W. und überschüssiger H_2SO_4 entsteht. Die braune Lsg. des grünen Sulfats wird durch SO_2 sofort violett, doch konnte das violette Salz nicht in ganz einheitlicher Färbung erhalten werden. Auch das violette Sulfat färbt sich in wss. Lsg. nach mehrtägigem Stehen hellgelb. Aus der intermediär auftretenden braunen Farbe der Lsg. kann man auf das grüne Sulfat als Zwischenstufe schließen.

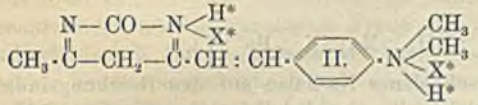
Bei den Chloriden liegen die Verhältnisse umgekehrt wie bei den Sulfaten; die grüne Form ist weniger beständig als die violette. Letzteres entsteht beim Eintragen der Base in 5-n. HCl, die vorher bei 0° mit SO_2 gesättigt war; $C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot HCl + 2H_2O$: rotviolette, rechtwinklige Prismen, aus 30 Volumenteilen konz., k. HCl + dem doppelten Vol. W.; verliert bei 105° im Vakuum über P_2O_5 2 Mol. W., ohne die Farbe zu ändern; l. in ca. 100 Tln. W., swl. in verd. HCl; verwandelt sich beim Übergießen mit 5-n. HNO_3 in das blaue Nitrat. Die violette, wss. Lsg. geht rasch in eine dunkelrote und braune über; nach 2-wöchentlichem Stehen in eine rotgelbe; aus der braunen schieden sich grüne Schichten ab, aus der rotgelben auf Zusatz von konz. HCl ein rotgelbes Chlorid, $C_{21}H_{21}N_3O_7 \cdot HCl + H_2O$; körnige Krystalle, Prismen und drei- oder sechsseitige Tafeln, aus 40 Tln. h. W.; verliert das W. bei 80° im Vakuum über P_2O_5 und nimmt dieselbe Menge aus der Luft langsam wieder auf; swl. in verd. HCl; verpufft schwach gegen 250°; ist identisch mit dem von TAFEL und MOUFANG direkt aus der Base hergestellten Salz. Das grüne Chlorid entsteht am besten aus einem Gemisch der Kakothelinbase und des Sulfits mit 5-n. HCl; Prismen, aus k., konz. HCl + k. W.; bei 80° im Vakuum getrocknet, hat es die Zus. $C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot HCl$; der Übergang in die gelbe Form erfolgt sehr leicht.

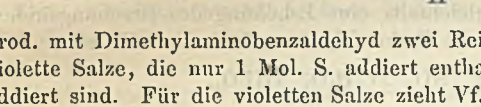
Beim Erwärmen von Kakothelin mit 5-n. H_2SO_4 unter Durchleiten von SO_2 auf 50—60° und Zufügen von 5-n. HNO_3 gegen Ende der Rk. wird der gesamte Nd. in das Nitrat $C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot HNO_3$ verwandelt; vierseitige, meist abgerundete Blättchen, aus w. W.; zerrieben liefern sie ein graublaues Pulver; fast unl. in verd. HNO_3; liefern beim Kochen mit W. ein buntes Gemisch von Nitraten.

Aus den Verss. geht hervor, daß die gelben Salze der Kakothelinbase durch die Wrkg. des SO_2 in isomere dunkelgrüne, diese weiter in violette Verbb. verwandelt werden; in k., wss. Lsg. geht die Rk. rückwärts über die grünen Verbb. zu den gelben Salzen. Die Rolle der SO_2 scheint lediglich eine katalytische zu sein; denn die Rk. tritt, wenn auch in geringem Maße, schon ohne ihre Ggw. ein. Auch mit Hilfe von Zinnchlorür entstehen die gleichen Salze; dasselbe ist einerseits ein viel stärkerer Katalysator, weshalb die grüne Form so nur schwer zu fassen ist, andererseits entfärbt es aber die entstehenden Prodd. rasch unter Reduktion. — Von anderen Nitroderivaten des Brucins zeigten in saurer Lsg. mit SO_2 das *Bisdesmethylnitrobrucinsulfosäurehydrat* und die als *Nitrobrucinhydrat* beschriebene Base (l. c.) eine ähnliche Rk. Eine genauere Unters. der letzteren ergab

ihre Identität mit der Base des Kakothelins; sie erwies sich als frei von Methoxylgruppen, die also schon bei der Einw. der 5%ig. HNO_3 auf Brucin verseift worden waren. Mit 10%ig. HNO_3 wurde aus derselben das Kakothelin $C_{21}H_{21}O_7N_3 \cdot HNO_3$ erhalten, gelbe, vierseitige Tafeln, die in 3 Mol.-Gew. $^1/_{10}$-n. NaOH polarisiertes Licht im 1 dm-Rohr 2° nach rechts drehen. — Der Endeffekt der Rk. von Brucin mit HNO_3 ist demnach die Verseifung der Methoxyle, die Einführung der NO_2-Gruppe und die Aufnahme von 1 Atom O. — Zum Schluß erörtern Vff. die Frage der Erklärung des Auftretens der gefärbten Säureverbb. Wahrscheinlich ist das Säuremolekül, das bei den gelben Salzen der Kakothelinbase normalerweise am basischen N sitzt, an anderen Stellen des Mol. fixiert worden, vielleicht an eine Äthylenbindung oder auch in 1,4-Stellung an ein Benzolderivat, so daß eine chinonartige Gruppierung entsteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1042—51. 23/4. [31/3.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

O. Stark und **M. Bögemann**, *Über 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin.* III. Mitteilung. *Kondensation mit aromatischen Aldehyden.* Im Anschluß an die frühere Mitteilung (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 699; C. **1909**. I. 1243) haben Vff. die Kondensationsprodd. des *Acetylacetonharnstoffs* (4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidins) mit *Vanillin*, *Protocatechualdehyd* u. *p-Dimethylaminobenzaldehyd* untersucht; dieselben erwiesen sich als Monobenzalverbb., es hatte nur eine Methylgruppe kondensiert. Während für die Farberscheinungen der mit Vanillin und Protocatechualdehyd erhaltenen Körper die früher gemachten theoretischen Ausführungen genügen, leiten sich von dem Kondensationsprod. mit Dimethylaminobenzaldehyd zwei Reihen verschieden gefärbter Salze ab; violette Salze, die nur 1 Mol. S. addiert enthalten, und gelbe, in denen 2 Mol. S. addiert sind. Für die violetten Salze zieht Vf. Formel I., für die gelben Formel II. in Betracht (X*, H* = Säure).





Experimenteller Teil. *Benzalverbindung* $C_{14}H_{14}O_3N_3$, B. aus 1 Mol. 4,6-Dimethyl-2-ketopyrimidin und $1^1/_4$ Mol. Vanillin in absol. A. und Piperidin durch Kochen am Rückflußkühler; gelbe Nädelchen, aus absol. A., F. 254°; swl. in A., Methylalkohol, W., unl. in Ä., Essigäther, Aceton, Bzl., Toluol, PAe.; l. in verd. HCl, Essigsäure und H_2SO_4 mit braunroter, in verd. HNO_3 mit gelbbrauner und in Eg. und konz. H_2SO_4 mit tief braunroter Farbe. Die schwach essigsaure Lsg. färbt Rohseide und Baumwolle braun an, aber nicht alkaliecht. $(C_{14}H_{14}O_3N_2)HCl$: braunrote Nädelchen, aus 2-n. HCl, sintert bei 240°, schm. bei 250°. — *Benzalverbindung* $C_{13}H_{12}O_3N_2$, B. ebenso aus Acetylacetonharnstoff und Protocatechualdehyd; undeutlich krystallinische Substanz, zeigt bis 300° keinen F., verfärbt sich aber stark; unl. in Aceton, Essigäther, PAe., Chlf., Bzl., Toluol, wl. in h. W., A., Methylalkohol; ll. in wss. Ammoniak, wird durch CO_2 daraus gefällt; l in verd. 2-n. SS. nur beim Erwärmen, in H_2SO_4, HCl, Essigsäure mit brauner Farbe; Erhitzen mit 2-n. HNO_3 zerstört den Körper; in konz. H_2SO_4 l. mit tief dunkelbrauner Farbe ohne Zerstörung; die schwach essigsaure Lsg. färbt Rohseide, Wolle, Baumwolle braun an, aber nicht alkaliecht.

Benzalverbindung $C_{15}H_{17}ON_3$, B. ebenso aus Acetylacetonharnstoff und p-Dimethylaminobenzaldehyd; rote Blättchen, aus wss. Methylalkohol, sintert bei 245°; F. 250—252°; wl. in W., A., Methylalkohol, unl. in Ä., PAe., Essigäther, Bzl., Toluol; l. in organ. SS. und in Phosphorsäure, einerlei in welcher Konzentration,

mit tiefvioletter Farbe, desgleichen in stark verd. Mineralsäuren, wie HCl, H_2SO_4, HBr; konz., wss., stärker als 2-n. Mineralsäuren dagegen geben gelbe Lsgg., die beim Verdünnen durch W. über Grün wieder in Violett übergehen; nur HNO_3 liefert auch in stark verd. Zustande nur gelbe Lsgg., denen offenbar Salze mit zwei addierten Säuremolekülen zugrunde liegen. $(C_{15}H_{17}ON_3)(HCl)_2$: gelbe Nadeln, läuft an der Luft sehr rasch violett an unter HCl-Abgabe und B. von $(C_{15}H_{17}ON_3)HCl$. Die essigsaure Lsg. der Substanz färbt Seide, Wolle und Baumwolle violett an, aber nicht alkaliecht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1126—31. 23/4. [6/4.] Kiel. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Walter Frei, *Über den Brechungsindex von Kolloiden.* Es wurde der Brechungsindex von 0—2%ig. *Gelatinelösungen* u. von *Pferdeserum*, das mit 0,9%ig. NaCl-Lsg. in wechselnden Mengenverhältnissen vermischt war, bei 37° bestimmt. Der Brechungsindex erwies sich als geradlinige Funktion der Konzentration. — Verss. über den Einfluß der Temp. auf den Brechungsindex von Pferdeserum ergaben, daß nicht nur bei der Ablesung Temperaturkonstanz herrschen muß, sondern daß auch vorher gleiche Außenbedingungen bestanden haben müssen; ein refraktometrischer Temperaturkoeffizient im Sinne einer physikalischen Konstante existiert nicht. — OH-Ionen erhöhen den Brechungsindex einer 0,5%ig. Gelatinelsg. Der Brechungsindex einer 2%ig. Gelatinelsg. wird durch Alkalinisieren oder Ansäuern herabgesetzt, durch Salzzusatz aber wieder erhöht, und zwar über den der neutralen Gelatine. Die Reihenfolge war bei Zusatz verschiedener Chloride in alkal. Lsg.:

$$Ba > Ca > Mg > Sr > Rb > NH_4 > Na > Be > K > Li;$$

in saurer Lsg.:

$$Ca > Mg > Sr > Rb > NH_4 > Na > K > Be > Li.$$

Bei Verss. über den Einfluß verschiedener Na-Salze auf den Brechungsindex einer 1%ig. Gelatinelsg. zeigte sich gleichfalls eine Erhöhung des Brechungsindex sowohl in saurer wie in alkal. Lsg.; die Reihenfolge war in beiden Fällen:

$$Cl > SO_4 > J > Br > NO_3 > C_2H_3O_2 > HPO_4.$$

Verss. mit Albumin aus Blut und Kationen und mit Albumin aus Eiern und Kationen ergaben ähnliche Resultate. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 192—97. März. Zürich.) HENLE.

Physiologische Chemie.

J. Bougault, *Über die Estolide der Coniferen, Juniperin- und Sabininsäure.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 10; C. **1909**. II. 718.) Vf. verwandelte die Juniperin- und Sabininsäure durch Einw. von Jod und Phosphor in ihre Jodwasserstoffester u. reduzierte diese durch Zn in essigsaurer Lsg., wobei er Palmitin- und Laurinsäure erhielt. Hierdurch ist die Konstitution der beiden SS. als Oxypalmitin-, bezw. Oxylaurinsäure erwiesen. Bei der Oxydation mittels CrO_3 in Eg.-Lsg. lieferte die Juniperinsäure eine zweibasische S. von gleicher Kohlenstoffzahl, die *Tetradekamethylendicarbonsäure*, $C_{16}H_{30}O_4 = COOH \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH$, F. 124°, welche sich als identisch mit der *Thapsiasäure* von CANZONERI (Gazz. chim. ital. **13**. 514) erwies, während die Sabininsäure hierbei die *Dekamethylendicarbonsäure*, $C_{12}H_{22}O_4 = COOH \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH$, F. 126°, ebenfalls von gleicher Kohlenstoffzahl, ergab. Die Juniperinsäure ist demnach die *16-Oxypalmitinsäure*, $CH_2OH \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH$, die Sabininsäure die *12-Oxylaurinsäure*, $CH_2OH \cdot (CH_2)_{10} \cdot COOH$. — *Jodwasserstoffester der Juniperinsäure (16-Jodpalmitinsäure)*, $CH_2J \cdot (CH_2)_{14} \cdot COOH$, farb-

lose Krystalle, F. 76°, wl. in k., ll. in h. A., die Alkalisalze sind in h. W. l., in k. W. wl. — *Jodwasserstoffester der Sabininsäure* (*12-Jodlaurinsäure*), farblose Krystalle, F. 63—64°, leichter l. als die vorhergehende Verb. — *Thapsiasäurediäthylester*, farblose Krystalle, F. 39°, ll. in Ä. u. A., zl. in PAe. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 874—76. [4/4.].) DÜSTERBEHN.

William H. Howell, *Die chemische Regulierung der Vorgänge im Körper mittels Aktivatoren, Kinasen und Hormonen.* Zusammenfassende Darst. über den genannten Gegenstand. (Naturw. Rundsch. **25**. 172—75. 7/4. 186—88. 14/4. [28/12.*] Boston. Rede in der Amer. Associat. for the Advancement of Science.) RONA.

Max Rubner, *Über Kompensation und Summation von funktionellen Leistungen des Körpers.* Vf. wirft die Frage auf, ob die Steigerung des Energieverbrauchs nach einer Nahrungsaufnahme und bei Muskelarbeit Funktionen des Körpers sind, die bei gleichzeitiger Wrkg. sich summieren oder teilweise kompensieren. Verss. am Menschen haben erwiesen, daß eine Summation vorliegt. (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1910**. 316—24. 31/3.* Berlin.) RONA.

Jerome Alexander, *Über die Wirkung von Schutzkolloiden auf die Verdaulichkeit des Caseins und des Fettes in der Milch.* Wie schon früher (Ztschr. f. Chem. und Industr. der Kolloide **5**. 101; C. **1909**. II. 1270) angedeutet wurde, wird die Koagulation des Caseins in der Milch gehindert, wenn man der Milch etwas aufgelöste Gelatine zusetzt. Weitere Verss. haben gezeigt, daß auch die Assimilation des in der Kuhmilch enthaltenen Fettes eine bessere ist, wenn der Milch Gelatine zugesetzt wird, da in Abwesenheit eines Schutzkolloids das Casein in harten, dichten Massen koaguliert, die große Mengen Fett einschließen und dessen Assimilation hindern. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 197—201. März. New York.) HENLE.

J. Athanasiu und **I. Dragoiu**, *Die Wanderung des Fettes im Froschkörper im Verhältnis zur Jahreszeit.* Die Unterss. führen zu folgenden Ergebnissen. Das vom *Verdauungsapparat des Frosches resorbierte Fett*, vielleicht auch jenes, das von den Leberzellen erzeugt wird, häuft sich zum größten Teil in den Fettkörpern sowie im lockeren Bindegewebe der verschiedenen Körperteile. — Außer diesen Ablagerungen findet sich Fett in bedeutenden Mengen in den gestreiften Muskelfasern, besonders im Winter. Das Fett, das als Brennstoff nicht verbraucht worden ist, verläßt die meisten Muskeln, tritt ins Blut, gelangt mit diesem in die Niere, von wo aus es, wenigstens teilweise, mit dem Harn ausgeschieden wird. Das Fett kreist mit dem Blut in emulgiertem Zustande. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **132**. 296—306. 26/4. Bukarest. Physiolog. Inst. d. Univ.) RONA.

Eduardo Filippi, *Beitrag zum Studium der Sulfokonjugation.* Nach den Verss. des Vfs. geben sich geringe Mengen freier *Phenole im Blut* durch deutliche Veränderungen der physiko-chemischen Konstanten (elektrische Leitfähigkeit, Gefrierpunktserniedrigung, Oberflächenspannung) zu erkennen. Die am Kaninchenblut nach Eingabe von Phenol, Guajacol u. Thiokoll ausgeführten physikalisch-chemischen und chemischen Beststs. beweisen, daß sich freies Phenol auch nach Eingabe von toxischen Dosen nur in den ersten Momenten der Vergiftung in geringer Menge vorfindet. Schon nach 1—2 Stdn. zirkulieren die Phenole als Schwefelsäureäther. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9**. 158—72. 15/2. Cagliari. Med. Lab. der Univ.) GUGGENHEIM.

Lecoq, *Giftigkeit des metalloidischen Arsens.* Reines, oxydfreies As ist, in großen Mengen per os eingeführt, wenig giftig. Vf. hat die kürzlich (S. 1681) von ihm dargestellte kolloidale As-Lsg. Meerschweinchen und Kaninchen subcutan u. intravenös injiziert u. festgestellt, daß bei subcutaner Darreichung für das Meerschweinchen 0,0145 g und bei intravenöser Injektion für das Kaninchen 0,0086 g pro kg Körpergewicht tödlich waren. Bei nicht tödlichen Dosen rief das kolloidale As bei den Tieren Ermattung, Somnolenz und rasche Abmagerung hervor, worauf der normale Zustand wiederkehrte. Dyspnoe u. Konvulsionen traten erst bei tödlichen Dosen einige Augenblicke vor dem Tode auf. Die Toxizität des auf subcutanem u. intravenösem Wege eingeführten metalloidischen As ist also eine weit geringere, als die des As_2O_3. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 887—88. [4/4.*].) DÜSTERBEHN.

Erich Leschke, *Über das Verhalten des Phlorrhizins nach der Nierenexstirpation.* Bei intravenöser Injektion von nur 1 g *Phlorrhizin* (bei Kaninchen) kann man dieses jederzeit auch nach der Nierenexstirpation im Blute nachweisen. — Bei subcutaner Injektion von nur 1 g Phlorrhizin ist die Resorption nach der Nierenexstirpation so sehr verlangsamt, daß man noch nach Stunden unresorbiertes Phlorrhizin an der Injektionsstelle findet. — Bei intravenöser Injektion von unter 1 g Phlorrhizin kann bei Kaninchen der Tod infolge Herzlähmung eintreten; zugleich zeigt es eine toxische Wrkg. auf das Zentralnervensystem. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **132**. 319—37. 26/4. Bonn. Physiolog. Inst.) RONA.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Arnaldo Piutti und **Ezio Comanducci**, *Chemische Analyse des Tafelmineralwassers „Rio d'oliveto" (Oliveto-Citra, Salerno).* Auf Grund der Analyse ist das W. als ein gutes Tafelwasser von angenehmem Geschmack zu bezeichnen, und seine Zus. ist aller Wahrscheinlichkeit nach folgende: 1000 g W. (Temp. 20,5°, $D.^{20}$ 1,0022) entsprechen 1,5394 g CO_2, 0,007913 g H_2S, 0,04173 g N, 0,02705 g SiO_2, 0,00868 g $CaSO_4$, 0,0828 g $MgSO_4$, 0,0857 g Na_2SO_4, 0,3705 g NaCl, 0,00893 g NaJ, 0,000657 g NaBr, 0,000091 g LiCl, 0,003885 g KNO_3, 0,26015 g $NaHCO_3$, 0,94754 g $Ca(HCO_3)_2$, 0,30478 g $Mg(HCO_3)_2$, 0,005345 g $Fe(HCO_3)_2$, 0,12476 g $Al(HCO_3)_3$. (Atti d. R. Accademia d. Scienze fis e. mat. di Napoli **14**. [2a.] Nr. 8. 12/2. [Januar.] Neapel. Pharmaz. Inst. d. K. Univ. Sep. v. Vf. 22 Seiten.) HEIDUSCHKA.

A. Herbrand, *Über die Herabminderung der schädlichen Einwirkungen des Nicotins auf den Organismus beim Tabakrauchen.* Auf Grund von Verss. empfiehlt Vf. zu diesem Zwecke das Einnehmen einer Mischung von Magnesiumsuperoxyd u. Gerbsäure, um dadurch das Nicotin in das physiologisch schwächer wirkende Oxynicotin überzuführen. Die in Tablettenform hergestellte Mischung hat den Namen *Nicomors.* (Pharmaz. Ztg. **55**. 271—72. 2/4. [21/3.] Alt Glienicke bei Berlin.) HEIDUSCHKA.

Dugast, *Über die Gegenwart von Bor in den algerischen Weinen.* Vf. hat eine große Anzahl reiner algerischer Weine nach dem offizinellen Verf. auf die Ggw. von Bor untersucht und in diesen Weinen konstant Borsäure nachweisen können. Ebenso erwiesen sich die Aschen der Ranken, Schalen u. Kerne des Weinstockes, bezw. der Weintrauben als borhaltig. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 838—39. [29/3.*].) DÜSTERBEHN.

A. Behre, *Bericht über die Tätigkeit des Chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Chemnitz im Jahre 1909. Mehlzusatz zu Würsten* hat nicht immer die Wrkg.,

größere Wassermengen zu binden, und bezweckt dies auch nicht immer. Das Bedenkliche des Mehlzusatzes liegt hauptsächlich darin, daß Brühwürste von einem Teile der Fleischer aus Abfallfleisch hergestellt werden, das ohne künstliche Bindemittel keine schmackhafte und appetitliche Wurst liefert. Der *Fettgehalt der Milch* betrug im Durchschnitt aller Vollmilchproben 3,18%, und nach Ausscheidung der beanstandeten Proben 3,27%, entsprechend war der Gehalt an fettfreier Trockensubstanz, 8,64, bzgl. 8,77%. Die Reinlichkeit bei der Gewinnung der Milch ließ noch viel zu wünschen übrig. Als niedrigste REICHERT-MEISZLsche Zahl für Butter wurde 21,22 im Oktober, und als höchste 31,61 im März beobachtet. Bei *Eierteigwaren* standen bei höherem Eigehalt Ätherextrakt und Lecithinphosphorsäure meist nicht im gewohnten Verhältnisse. Im allgemeinen dürfte der Best. des Ätherextraktes mehr Wert beizumessen sein. Zwei Proben *Spinatgemüse* enthielten 134,0 und 107,9 mg Cu in 1 kg. Im übrigen vgl. Original. (Sep. 54 Seiten.)
RÜHLE.

Medizinische Chemie.

Oscar Gros, *Über Narkotica und Lokalanästhetica.* 1. Mitteilung. Vf. untersucht die *Beziehungen zwischen Narkoticis* (Chlf., Paraldehyd, Chloralhydrat, Amylenhydrat, Äthylpropionat, Amylacetat, Hypnon, Phenyl- und Äthylurethan) *und Lokalanästheticis* (Alypin, Cocain, Eucain, Tropacocain, Acoin, Nirvanin, Holocain, Subcutin, Stovain). Die Unters. gab keinen Anhaltspunkt für eine theoretische Trennung der Narkotica und der Lokalanästhetica. In drei wesentlichen Punkten, in der Wrkg. auf das Protoplasma (Paramaecium, Blutkörperchen, Flimmerepithel, Muskel, Nerven), der elektiven Wrkg. auf das Nervensystem, besonders das zentrale, und der Reversibilität zeigen die Lokalanästhetica die Wrkgg. der Narkotica. Es ergibt sich mit großer Wahrscheinlichkeit, daß die Lokalanästhetica starke Narkotica sind. Umgekehrt wirken die Narkotica, falls sie genügend l. sind, anästhetisch. Der Anästhesie gehen Schmerzen voraus. Die molekularen Konzentrationen, in welchen die untersuchten Narkotica Anästhesie der sensiblen Nerven bewirken, sind viel größer als die anästhetisierenden Konzentrationen der Lokalanästhetica. Dieselben quantitativen Verhältnisse zwischen Lokalanästheticis und Narkoticis bestehen bei der reversiblen Anästhesie der motorischen Nerven. Ein Vergleich der von OVERTON gefundenen narkotischen Grenzkonzentrationen mit den Konzentrationen, in welchen die Narkotica gerade noch die Reizbarkeit des motorischen Nerven aufheben, ergibt, daß die letzteren Konzentrationen etwa 6 mal größer sind als die ersteren. Das zentrale Nervensystem ist also gegen die Narkotica etwa 6 mal empfindlicher als das periphere. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 380—408. 15/4. Leipzig. Pharmakol. Inst. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

W. Madelung, *Über Mischnarkose und kombinierte Narkose.* Der Gesamteffekt zweier gleichzeitig angewendeter indifferenter Narkotica (Chlf. + Ä.) geht nicht über die einfache Addition beider Wrkgg. hinaus. Bei gleichzeitiger Anwendung geringer, an u. für sich nicht narkotisierender Gaben Morphin-Scopolamin gelingt es, durch solche Konzentrationen indifferenter Inhalationsanästhetica, die ohne Vorbehandlung zur Narkose unzureichend sind, tiefe Narkose zu erzielen, indem eine bedeutende Vertiefung des Gesamteffektes eintritt. Dies ermöglicht, zur Anwendung des Lachgases zurückzugreifen, das durch seine Reizlosigkeit, wegen der raschen Erholung aus der Narkose und der geringen Beeinträchtigung lebenswichtiger Funktionen vor Chlf. + Ä. Vorzüge besitzt. Die an und für sich kaum anästheti-

sierende Wrkg. des Lachgases (80% NO_2 + 20% O_2) führt nach der Vorbehandlung mit Morphin-Scopolamin bei Kaninchen u. Hunden zu tiefer Narkose, aus der sich die Tiere sehr rasch erholen. Diese Ergebnisse fordern zur Prüfung der *Kombination von Lachgas mit Morphin-Scopolamin* in der Praxis auf. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 409—28. 15/4. Heidelberg. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

L. Morel, *Über Äthernarkose per rectum.* Bemerkungen zu der von BURKHARDT (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **61**. 323; C. **1909**. II. 2190) vorgeschlagenen Chlf.-Ä.-Narkose durch intravenöse Injektion und Hinweis auf die vom Vf. verbesserte Methode der rektalen Ä.-Narkose. (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 429—30. 15/4. Paris. Lab. der physik.-chem. Physiol. des Collège de France.) GUGGENHEIM.

Pharmazeutische Chemie.

C. Jacobsen, *Über die Alkalität des Arzneiglases.* Vf. hat Unterss. über die Alkalität gewöhnlicher Arzneigläser verschiedener Firmen angestellt und gefunden, daß durch das Alkali des Glases aus einer $^1/_2$%igen Lsg. von Morphium hydrochloricum reichliche Mengen von Morphin abgeschieden wurden, und zwar auffallenderweise bedeutend mehr, als dem Alkaligehalt entspricht. (Apoth.-Ztg. **25**. 262. 13/4. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) ALEFELD.

Frank Browne, *Opium, sein Wesen, seine Zusammensetzung, die daraus hergestellten Präparate und ihre Verwendung.* Zusammenfassende Angaben über das Opium, insbesondere auch über das Opiumrauchen. (Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 452—53. 9/4.) HEIDUSCHKA.

P. Yvon, *Über den Arsenanilinbrechweinstein.* (Vgl. S. 1166.) Zur Darst. dieser Verb. läßt man $^1/_2$ Mol. As_2O_3 auf 1 Mol. saures Anilintartrat in wss. Lsg. einwirken, dampft zur Sirupdicke und läßt erkalten. Voluminöse, meistens grünlichgelb, bisweilen auch rosagefärbte, selten farblose, hexagonale Tafeln von der Formel $C_4H_5O_6 \cdot AsO \cdot C_6H_8N$, isomorph mit dem wasserfreien Anilinbrechweinstein, verliert bei 100° rasch 1 Mol. Konstitutionswasser unter Übergang in das Anilid. Der Körper ist rechtsdrehend, und zwar steigt das $[\alpha]_D$ mit der Konzentration der Lsg., eine Erscheinung, die von der Dissoziation der Verb. in wss. Lsg. herrührt. So beträgt das $[\alpha]_D^{18}$ einer 1%ig. Lsg. +14,00°, einer 2%ig. Lsg. +24,12, einer 5%ig. Lsg. +45,89°, einer 10%ig. Lsg. +58,50°, einer 20—30%ig. Lsg. +68,77°. Das $[\alpha]_D$ der 1%ig. Lsg. gleicht demjenigen der Weinsäure oder des neutralen Anilintartrats; die Dissoziation ist hier also eine vollständige. Bei einer Konzentration von 20% hört die Dissoziation auf. D. 1,808. 100 g W. lösen bei 15° 41,84, bei 20° 47,66, bei 35° 189,60, bei 100° 756 g; 100 g 60%ig. A. lösen bei 18° 6,42, 100 g 90%ig. A. 2,21 g. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 834—35. [29/3.*].) DÜSTERBEHN.

Constantin Kollo, *Einfaches Verfahren zur Bereitung von Bismutum tribromphenylicum (Xeroform).* (Vgl. S. 1184.) Vf. empfiehlt folgende Methode: 1 Mol. Tribromphenol und 1 Mol. NaOH löst man in ca. dem 10-fachen Gewichte W. u. versetzt unter kräftigem Schütteln bei gewöhnlicher Temp. mit einer Lsg. von 3 Mol. Wismutnitrat im 5-fachen Gewichte 50%ig. Glycerinwassers. Das sich ausscheidende Xeroform läßt man absetzen, wäscht durch Dekantieren mit W. von 80—90° nitratfrei und trocknet auf porösen Tellern. Das so erhaltene Präparat hat eine stets gleichmäßige Zusammensetzung. (Pharm. Post **43**. 245. 29/3. Bukarest.) HEIDUSCHKA.

G. Fromme, *Über Extractum Hydrastis fluidum.* Im Anschluß an die Ausführungen DERLINS (S. 1804) gibt Vf. die Gründe an, die ihn zur Aufstellung der RUSTING-FROMMEschen Methode (vgl. auch Geschäftsbericht von CAESAR u. LORETZ 1908) bestimmten. — Der Hydrastingehalt steht mit dem Alkoholgehalt in einem gewissen Verhältnis. Wenn von dem anfangs meistens sich bildenden Bodensatze unter Vermeidung der Verdunstung von A. abfiltriert und das Vorratsgefäß gut verschlossen gehalten wird, ist ein nennenswerter Rückgang des Hydrastingehaltes kaum zu befürchten. (Apoth.-Ztg. **25.** 250—51. 9/4. Halle a/S.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

Alfred Koch, *Über Luftstickstoffbindung im Boden mit Hilfe von Cellulose als Energiematerial.* Cellulosebakterien aus Erde hatten bei Ggw. von Dextrose eine sehr geringe N-Bindung vermittelt, aber pro g verbrauchte Cellulose stellte sich mit 7,53 mg N die Ausnutzung der Umsetzungsprodd. der Cellulose zur N-Bindung doch günstig; die Cellulosebakterien aus Kompost scheinen dagegen weniger vorteilhaft zu arbeiten, denn in dem mit diesen angestellten Impfvers. wurde nur eine N-Bindung von 3,55 mg pro g verbrauchter Cellulose erzielt, während die Cellulosezers. bei Impfung mit Bakterien aus Erde 1,2, aus Kompost 3,85, aus Mist 10,35 und aus Kanalschlamm 1,85 g verbrauchte Cellulose betrug. Die Mistbakterien haben also die meiste Cellulose zersetzt. Es ist vorteilhaft, die Cellulose durch Impfung des Bodens mit Mistbakterien möglichst schnell aus dem Boden herauszuschaffen, damit dadurch die schädliche Wrkg. der Cellulose auf die Salpeterumsetzung gehindert, und die vorteilhafte Verwendung der Cellulose zur Bindung des Luft-N ermöglicht wird. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **27.** 1—7. 5/5. Göttingen. Landw.-bakter. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Theobald Fischer, *Schwarzerde und Kalkkruste in Marokko.* Vf. bespricht die Verbreitung der Schwarzerde (*Tirs*) in Marokko, welche für einjährige Pflanzen außerordentlich fruchtbar ist, Bäume aber bei ihrer geringen Mächtigkeit und Wasserarmut nicht zu ernähren vermag. Es wird äolische Entstehung der Schwarzerde wahrscheinlich gemacht, indem Staubtromben häufig sind, und der immer wieder emporgewirbelte Mineralstaub vermischt mit der aus der verdorrten Steppenflora herrührenden organischen Substanz erst dort zur Ruhe gelangt, wo stärkere Durchfeuchtung mit Ndd., namentlich Tau, den Boden mit einem dichteren Pflanzenkleide bedeckt haben. Die mikroskopischen (BAUER) und chemischen (H. C. MÜLLER) Ergebnisse, sowie die Beschreibung der Kalkkruste siehe im Original. (Ztschr. f. prakt. Geologie **18.** 105—14. März. Marburg.) ETZOLD.

Arthur Schwantke, *Untersuchung der Schwarzerde von Marokko.* Mikroskopische und chemische (HASELHOFF) Analyse der im vorstehenden Referat beschriebenen Schwarzerde, aus der auf die Richtigkeit der Ansicht von deren äolischer Entstehung geschlossen wird. (Ztschr. f. prakt. Geologie **18.** 114—19. März. Marburg.) ETZOLD.

Bièler-Chatelan, *Eine Wirkung der Entwässerung.* Vf. berichtet über die Wrkg. der *Kalidüngung* auf zwei nahe beieinander liegenden Wiesen in der Nähe Genfs. Während bei der Wiese in Macheiry der Ertrag sich durch die Düngung um 17% erhöhte, betrug die Steigerung bei der Wiese in Colovrex nur 6%, obgleich der Boden von Macheiry reicher an Kalisalzen war, als derjenige von Colovrex. Dieses auffallende Ergebnis findet dadurch seine Erklärung, daß der Boden von Macheiry kompakter und trotz Drainierung für Luft und W. weniger durchlässig ist, als der

Boden von Colovrex. Infolgedessen werden die im ersteren Boden enthaltenen l. Nährstoffe von den Pflanzen schwerer assimiliert, als die Nährstoffe des letzteren Bodens, in dem Luft u. Wasser leicht zirkulieren können. Bei dieser mangelhaften Ernährung haben die Pflanzen der Wiese von Macheiry den größeren Vorteil von einer künstlichen Düngung. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 884—86. [4/4.*].) DÜSTERBEHN.

E. Chuard, *Über eine neue Behandlungsweise des Mehltaues mit Hilfe von Kupferoxychlorid.* Vf. empfiehlt die Verwendung von Kupferoxychlorid an Stelle von Kupfersulfat zur Bekämpfung des Mehltaues, weil ersteres in Mengen von 500 g pro hl mindestens so wirksam ist, wie eine 2%ige Kupfersulfatlsg., so daß 50% Kupfer erspart werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 839—41. [29/3.*].) DÜSTERBEHN.

Mineralogische und geologische Chemie.

E. Rimann, *Magmatische Ausscheidung von Zinkblende im Granit.* Die Zinkblende in dem Riesengebirgsgranit (vgl. S. 859) gehört der Erstarrungs- und auch der pneumatolytischen Phase an und macht an der einzigen aufgefundenen Stelle 0,04% des Gesteins aus. (Ztschr. f. prakt. Geologie **18**. 123—24. März. Dresden.) ETZOLD.

J. Thoulet, *Meeresablagerungen äolischen Ursprungs.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 1346; C. **1908**. II. 821.) Die mikromineralogische Unters. des auf den Kirchtürmen von Gérardmer, Épinal, Nancy, Montpellier, Cette u. Horta gesammelten Staubes ergab eine auffallende Gleichförmigkeit der Zus., wobei die Mineralien der Gegend vorherrschten. Alle Proben enthielten meteoritische Mineralien, Magnetit u. Ton. Die Unters. der Meeresablagerungen, insbesondere derjenigen, welche von der Küste weit entfernt waren, ließ nach Entfernung des $CaCO_3$ durch verd. SS. eine vollständige Übereinstimmung dieser mineralischen Rückstände mit dem Staub der Kirchtürme deutlich erkennen. Der äolische Ursprung dieser mineralischen Ablagerungen ist daher nicht zu bezweifeln. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 947—49. [11/4.*].) DÜSTERBEHN.

Charles H. Lees, *Über die Gestalten der Isogeothermen unter Gebirgszügen in radioaktiven Gegenden.* Der Vf. gibt eine mathematische Behandlung des Problems der *Temperaturverteilung* in der Erdkruste, unter besonderer Berücksichtigung der *Radioaktivität* der Gesteine. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **83**. 339—46. 2/3. [10/2.*] London. Univ. East London Coll.) BUGGE.

C. Engler, *Über Naphthenbildung. Schlußfolgerungen auf die mögliche Bildung der Kohlenwasserstoffe und auf die Erhaltung der optischen Aktivität des Erdöls.* (Petroleum **5**. 685—87; 894—95. — C. **1910**. I. 956.) BLOCH.

Hans Höfer, *Das lichte Erdöl von Ssurachany bei Baku als Filtrationsprodukt.* Der Vf. legt dar, warum er gegen die Annahme RAKUSINS ist, das lichte Erdöl von Ssurachany sei ein Prod. der Filtration. Die ersten Filtrate sind nach HERR und LATKIN keine Benzine, sondern hochsd. Verbb.; ihre Dichten sind wesentlich höher als die der weißen Naphtha von Ssurachany; das Öl ist optisch leer, während die lichten Fullererdefiltrate von Bibi-Eibat- und Binagadyöl nach RAKUSIN selbst rechtsdrehend sind. — Die Filtrationshypothese hat, soweit die bisherigen Erfahrungen reichen, in der Erdölgeologie keine Berechtigung. (Petroleum **5**. 629 bis 630. 2/3. Leoben.) BLOCH.

Eugen Ackermann, *Analyse einer Naphtha aus dem russischen Turkestan.* Eine blauschwarze, dickfl. Naphtha aus der Nähe von Andijan zeigte Fraktion 20—150° 6,16%, 150—180° 6,05%, 180—270° 14,45%, 270—310° 11,68%, Gesamtmenge 20—310° 38,34%; $D.^{37}$ 0,8925; im ENGLERschen Viscosimeter fließen 40 ccm in 42 Sek. bei 25° und in 30 Sek. bei 45° aus; Paraffingehalt 6,15%. — Die Naphtha der betreffenden Gegend liefert nur wenig Erdöl, aber desto mehr Prodd., die als Schmieröl und Brennmaterial Verwendung finden können. (Chem.-Ztg. **34**. 440. 26/4.) BLOCH.

George C. Simpson, *Über die Elektrizität von Regen und Schnee.* Die in Simla 1908—1909 ausgeführten Unterss. führten u. a. zu folgenden Resultaten: *Regen* führte sowohl positive als auch negative *Elektrizität* mit sich (3,2-mal mehr positive als negative). Die Periode, während welcher positiv geladener Regen fiel, war 2,5-mal länger als die Periode des positiv geladenen Regenfalls. Betrachtet man den geladenen Regen als einen vertikal gerichteten elektrischen Strom, so waren die Stromdichten im allgemeinen kleiner als 4×10^{-15} Amp. pro qcm. Die Ladung des Regens betrug meist weniger als 6 elektrostatische Einheiten pro ccm W., doch wurden auch Ladungen von 19 elektrostatischen Einheiten beobachtet. — Durch Schneefall wird ebenfalls mehr positive als negative Elektrizität niedergebracht (3,6 : 1). Auch sind positiv geladene Schneefälle häufiger als negative. Die vertikalen, dem Schneefall äquivalenten elektrischen Ströme sind durchschnittlich stärker als bei Regenfall. Die Ladung pro Masseneinheit Nd. ist beim Schnee größer als beim Regen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **83**. 394—404. 22/3. [13/1.*]; Physikal. Ztschr. **11**. 408—13. 1/5.) BUGGE.

E. Ebler, *Die chemischen Verhältnisse der Maxquelle zu Bad Dürkheim an der Haardt.* (Bericht für die Jahresversammlung des oberrheinischen geologischen Vereins zu Bad Dürkheim, am 29. März 1910.) Im wesentlichen ist über die Resultate dieser Arbeit schon nach früheren Veröffentlichungen referiert worden, vgl. Zeitschr. f. Balneolog., Klimatol. u. Kurorthygiene **2**. 480; C. **1909**. II. 1772). (Versammlungsber. des oberrh. geol. Vereins **1910**. 25—44. 29/3. 1910. [Dez. 1909.] Heidelberg. Sep.) BUGGE.

F. Henrich, *Über die Einwirkung von kohlensäurehaltigem Wasser auf Gesteine und über den Ursprung und den Mechanismus der kohlensäureführenden Thermen.* Von den verschiedensten Gesteinen der Wiesbadener Gegend wurden qualitativ gleiche Auslaugungsprodd. mit kohlensäurehaltigem W. erhalten, ohne daß der Druck oder der Grad der Feinheit eine Rolle spielte. Auch bei wiederholtem Auslaugen und Auswaschen desselben Pulvers ändert sich qualitativ nichts, nur wird die Menge des Ausgelaugten immer geringer und zuletzt fast konstant, woraus sich die sich lange gleichbleibende Zus. vieler Thermalquellen erklärt. Bei den Verss. wurden 100 g des feinen Gesteinspulvers in einer großen mit W. gefüllten Flasche 18 Stdn. ununterbrochen mit CO_2 behandelt, nach 2—3-stdg. Stehen wurde eine Probe herausgenommen, filtriert und 50 ccm auf einer vorher gewogenen Platinschale eingedampft. Nach den Resultaten mit Basalt, Hornblendesericitschiefer, Sericitgneis, Quarzit, grünen und violetten Schiefern dürfte kein Gestein dem CO_2-haltigen W. widerstehen. Bei wiederholten Auslaugungen wird im Ausgelaugten SiO_2 immer kleiner, CaO und FeO immer größer, K_2O u. Na_2O nehmen nur wenig ab, Al_2O_3 scheint gleichzubleiben. Die Quotienten aus den Bestandteilen der mittleren Auslaugungsrückstände und denen des ausgelaugten Basalts lieferten folgende Stufenleiter für die Auslaugungsfähigkeit und -leichtigkeit der einzelnen Bestandteile: MnO 6, CaO 3,5, FeO 1,8, (MgO 1,8?), K_2O 0,9, Na_2O 0,8, SiO_2 0,12,

Al_2O_3 0,10. Bei allen Gesteinen wurden MnO, CaO u. FeO in größter Menge als Hydrocarbonate ausgelaugt. Hieraus wird zugleich erklärlich, daß man Kalksteine sehr häufig mit Eisenoxyd imprägniert und Übergänge von Kalkstein in Eisenerze findet. Waren nämlich beide, Kalk und Eisen, ursprünglich Auslaugungsprodd. von Schalsteinen, Diabasen etc., so ging das Ferrohydrocarbonat an der Luft in unl. Hydroxyd über, das Ca-Hydrocarbonat aber schied sich als kohlensaurer Kalk ab, erneute Einw. von CO_2-haltigem W. konnte dann bloß $CaCO_3$ fortführen. Auf gleiche Weise wird die Entstehung von Braunsteinlagern aus dem reichlich gebildeten Manganhydrocarbonat und das Zusammenvorkommen von Braunstein und Eisensteinen verständlich. Die gewonnenen Resultate werden zur Erklärung der qualitativ gleichen, aber quantitativ verschiedenen *Zus. der Wiesbadener Quellen* verwendet, die Quantität muß verschieden werden, wenn Quellen unterirdisch auch nur kurze Zeit durch verschiedene Gesteine fließen. Auch für den Gasgehalt wird an eine Herkunft aus den vom W. durchflossenen Gestein gedacht, und so gelangt Vf. zur Ablehnung der SUESZschen Theorie von juvenilem und vadosem W. Die für die vadose und gegen die juvenile Natur des Thermalwassers vorgebrachten Gründe sind im Original nachzulesen, ebenso die Art, wie Vf. das Aufsteigen der Quellen aus ihrem CO_2-Gehalt erklärt. (Ztschr. f. prakt. Geologie **18**. 85—94. März. Wiesbaden.) ETZOLD.

F. Dienert, *Nachweis der fluorescierenden Substanzen in einigen Mineralwässern.* (Vgl. S. 1449.) Vf. hat eine Reihe von Mineralwässern der Gebiete von Vichy, Clermont-Ferrand, Mont-Dore u. Spa auf die Ggw. von fluorescierenden Substanzen untersucht und dabei folgendes gefunden. Alle untersuchten Wässer enthielten derartige Substanzen, in der Mehrzahl aber nur in sehr geringer Menge. Sehr häufig ließ sich beobachten, daß der Gehalt an fluorescierenden Substanzen um so geringer war, je höher die Temp., und je größer der feste Rückstand des W. war. Im allgemeinen ist die Menge an fluorescierenden Substanzen um so geringer, je besser die Quelle gefaßt ist. Die Wässer des Mont-Dore enthalten am wenigsten fluorescierende Substanz, die Teerwässer am meisten. — Außer den fluorescierenden Substanzen enhalten die Wässer auch andere organische Substanzen, von denen einige durch 30 Minuten langes Erhitzen unter Druck auf 130°, vor allem bei Ggw. von etwa 5% Ammoniak, fluorescierend werden. Alle sogenannten Trinkwässer u. die verunreinigten Wässer erhöhen unter dem Einfluß der Hitze ihre Fluorescenz, die gut gefaßten Mineralwässer dagegen nicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 891—93. 4/4.*].) DÜSTERBEHN.

Analytische Chemie.

John Watson, *Die Wertbestimmung des versüßten Salpetergeistes.* Vf. beschreibt einen einfachen, in jeder Apotheke herstellbaren *Apparat zur Ausführung der gasvolumetrischen Wertbestimmung des Salpetergeistes* mit Hilfe einer Bürette als Meßrohr u. einer Spritzenhülse als Niveaurohr. (Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 389. 26/3.) HEIDUSCHKA.

W. P. Jorissen und **H. Filippo Jzn.**, *Eine einfache Methode zur Darstellung von konzentrierten carbonatfreien Lösungen von Natrium- und Kaliumhydroxyd durch Elektrolyse im Laboratorium.* (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 726—27. 22/4. [26/2.] Leiden. Anorg.-chem. Lab. d. Univ. — C. **1909**. I. 1038.) RÜHLE.

Paul Drawe, *Die Zusätze für die Wasserreinigung.* Die von PFEIFFER (Ztschr. f. angew. Ch. **15**. 193; C. **1902**. I. 895), BILGER (Chem.-Ztg. **33**. 913; C. **1909**. II.

1076) und HUNDESHAGEN (Chem.-Ztg. **33**. 901; C. **1909**. II. 1076) besprochenen u. angegebenen, abgekürzten Verff. für die Ermittlung der Zusätze bei der Reinigung berücksichtigen nur einen Teil der durch Kalk u. Soda fällbaren Bestandteile des Rohwassers; da sich aber die anderen, nicht berücksichtigten Umsetzungen nicht aufhalten lassen, so können die mittels solcher Verff. gewonnenen Werte für die Zusatzmengen den beabsichtigten Zweck nicht erreichen. Vf. schlägt deshalb folgendes Verf. zur *Best. der erforderlichen Mengen an Kalk und Soda* vor, das nach seiner Meinung die erwähnten Fehler umgeht. In dem erhitzten Rohwasser werden mit einer bekannten Menge überschüssigen Ätzkalkes alle Stoffe gefällt oder neutralisiert, die sich mit Kalk umsetzen. Im Filtrate vom Ungelösten wird der überschüssige Ätzkalk durch Titration mit $^1/_{10}$-n. HCl u. Methylorange titriert und durch eine bekannte überschüssige Menge $^1/_{10}$-n. Sodalsg. sämtlicher Kalk gefällt. Im Filtrat wird die überschüssige Soda mittels $^1/_{10}$-n. HCl titriert. Liegt neben Härtebildnern noch Alkalialkalität vor, so ist deren Betrag von den zuerst verbrauchten ccm $^1/_{10}$-n. HCl in Abzug zu bringen. Das Verf. erfordert peinlichst genaues Arbeiten. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 52—54. 14/1. 1910. [12/11. 1909.] Görlitz. öffentl. Chem. Lab.) RÜHLE.

P. Mayer, *Über ein neues Intermedium. Terpineol* dürfte in der Mikrotechnik in vielen Fällen einen vorteilhaften Ersatz des *Nelkenöles*, bezw. *Eugenols* vorstellen. Seine Vorzüge sind, daß es farblos bleibt, nur schwach riecht, sich mit 90%ig. A. verträgt, mit Bzl. etc. mischbar ist, einen wesentlich geringeren Brechungsindex hat, nicht sauer reagiert u. bedeutend billiger ist; dagegen hat es den Nachteil, daß Kollodium darin so gut wie unl. ist. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **26**. 523 bis 524. 15/3. 1910. [13/12. 1909.] Neapel. Zoolog. Station.) HÖHN.

Dav. Carazzi, *Zur Bleichtechnik. Natriumperborat* ist ein vorteilhafter Ersatz des *Magnesiumperoxyds* (Magnesiumperhydrols) bei der Verwendung zum Bleichen von mit Osmiumlsgg. fixierten und dadurch geschwärzten Schnitten. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **26**. 526—29. 15/3. 1910. [6/12. 1909.] Padua. Zoolog. Inst.) HÖHN.

Dav. Carazzi, *Über die Abkühlung des Paraffins.* Zur Erzielung homogener und fehlerloser Paraffinblöcke in der Mikrotechnik läßt man das *Paraffin* nicht an der Luft oder in k. W., sondern am besten in W. von Zimmertemp. erstarren. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **26**. 530—32. 15/3. 1910. [29/11. 1909.] Padua. Zoolog. Inst.) HÖHN.

Woldemar Trautmann, *Schwefelbestimmung in Molybdän- und Wolframmetall und in deren Eisenlegierungen.* Bei technischen C-Beststs. in Mo und W und in deren Eisenlegierungen erhöhte der geringe S-Gehalt stets den Prozentgehalt an C, indem der S mit verbrannte, teils als SO_2 in den Kaliapp. ging, teils als Schwefelsäure eine äquivalente Menge HCl aus dem vorgelegten $CaCl_2$-Rohr frei machte, die dann im Kaliapp. mitgewogen wurde. Darauf gründet der Vf. nachstehende quantitative technische Bestimmungsmethode des S: Man verbrennt 2 g feinst gepulvertes Metall im Porzellanschiffchen im reinen Sauerstoff in einem auf einer Seite ausgezogenen Rohr, fängt schweflige S., bezw. Schwefeldioxyd im Kaliapp. auf, oxydiert die schweflige S. mit Brom u. bestimmt in der schwach angesäuerten Lsg. die Schwefelsäure wie üblich. Dauer der Verbrennung 1 Stde. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 360—61. 5/4.) BLOCH.

G. v. Knorre, *Über die Schwefelsäurebestimmung nach dem Benzidinverfahren, insbesondere bei Anwesenheit von Chrom.* Der Vf. hat frühere Verss. über die Best.

von H_2SO_4 bei *Ggw. von Eisen wiederholt* (vgl. RASCHIG, Ztschr. f. angew. Ch. **16.** 617. 818; v. KNORRE, Chem. Ind. **28.** 2; FRIEDHEIM, NYDEGGER, Ztschr. f. angew. Ch. **20.** 9; C. **1903.** II. 462. 771; **1905.** I. 628. 901; **1907.** I. 504) u. die Angaben von FRIEDHEIM u. NYDEGGER bestätigen können. Danach sind die Verluste bei Anwendung von reinem Benzidinchlorhydrat bei Anwesenheit von dreiwertigem Fe viel geringer als bei Anwendung von technischem. Bei Anwendung größerer Eisenchloridmengen ist eine vorherige Reduktion des Ferrisalzes — selbst bei Verwendung reinen Benzidinchlorhydrats — erforderlich. Bei der Pyritanalyse ist dagegen die Menge des in Lsg. befindlichen $FeCl_3$ stets so gering, daß die Reduktion des Ferrisalzes unterbleiben kann. Zweckmäßig ist dieser Zusatz aber in allen Fällen, weil das Filtrat dann immer hellgelb und durchsichtig bleibt.

Bestimmung der H_2SO_4 bei Anwesenheit von Chromsäure. Man gelangt zu brauchbaren Resultaten, wenn die Lsg. vor der Fällung mit freier HCl, z. B. 10 ccm $^1/_1$-n. HCl, versetzt wird, vorausgesetzt, daß auf 1 Tl. SO_3 nicht mehr als 1 Tl. CrO_3 vorliegt, und daß die zu fällende Lsg. nicht wesentlich über 0,1 g CrO_3 enthält. Die mit ungefähr 0,4 g Hydroxylaminchlorhydrat zu versetzende Benzidinlsg. ist dabei in solcher Menge zu verwenden, daß das Benzidin nicht nur zur Fällung der Schwefelsäure, sondern auch zur Überführung der Chromsäure in Benzidinchromat ausreicht. — Bestimmung der H_2SO_4 bei Anwesenheit von dreiwertigem Chrom. Ein Zusatz größerer Mengen von grünem Chromchlorid als 1 Mol. auf 1 Mol. H_2SO_4 verhindert die quantitative Abscheidung der letzteren, besonders wenn man die Mischung vor der Fällung zum Sieden erhitzt. Durch das Sieden wird nämlich der größte Teil der H_2SO_4 in komplexe, nicht mehr durch Benzidinlsg. fällbare *Chromschwefelsäure* übergeführt. Beim Kochen der komplexen Chromschwefelsäure mit überschüssigem Natrium-, bezw. Ammoniumacetat oder Ammoniumformiat (d. h. in etwas größerer Menge, als der Überführung des Chroms in das Acetat, bezw. Formiat entspricht) werden SO_4-Anionen abgespalten, und dann läßt sich die Schwefelsäure nahezu quantitativ fällen. Zweckmäßig läßt man die Fällung vor dem Abfiltrieren etwa einen Tag bei Zimmertemp. stehen. Die Benzidinlsg. kann man direkt der noch h. Fl. zufügen. — Liegt das Cr als Chromat vor, so kann man die Chromsäure in der mit wenig HCl angesäuerten Fl. durch Hydroxylaminchlorhydrat in der Wärme reduzieren, darauf mit NH_3 sorgfältig neutralisieren (bis der letzte Tropfen eben einen geringen Nd. erzeugt), mit überschüssigem Ammoniumformiat kochen und darauf die Fällung der H_2SO_4 vornehmen. Nach erfolgtem Kochen mit überschüssigem Natriumacetat oder Ammoniumformiat läßt sich bei Anwesenheit von Chromiverbb. die H_2SO_4 auch durch $BaCl_2$ quantitativ fällen, indessen reißt das $BaSO_4$ Chrom mit nieder. — Die komplexen *Chromwolframsäuren*, die offenbar auch die unvollständige Fällung der *Wolframsäure* durch Benzidinlsg. in Ggw. von Chromchlorid verursachen (vgl. Ztschr. f. anal. Ch. **47.** 337; C. **1908.** II. 829), lassen sich durch Kochen mit überschüssigem Acetat oder Formiat nicht in analoger Weise zerlegen wie die Chromschwefelsäuren. (Chem.-Ztg. **34.** 405—7. 19/4.) BLOCH.

L. T. Bowser, *Über die Bestimmung des Kaliums nach der Kobalti-Nitritmethode.* (Vgl. S. 765.) Das vom Vf. angegebene Verf. ist eine Kombination der Methoden von ADIE und WOOD, sowie von DRUSHEL. Danach wird das Kali auf irgend eine gewünschte Weise in Lsg. gebracht, überschüssige S. wird abgeraucht, der Rückstand mit W. aufgenommen, störend wirkende Metalle werden durch Kochen mit Na_2CO_3-Lsg. beseitigt, die Lsg. wird filtriert und der Nd. mit h. W. ausgewaschen; Filtrat u. Waschwässer werden eingeengt und in der konz. Fl. das Kali als $K_2NaCo(NO_2)_6, H_2O$ gefällt. Zu dem Ende wird ein Quantum der Lsg., das etwa 0,0375 g K_2O entspricht, mit 10 ccm des zur Fällung nötigen Reagenses

(man löst 220 g $NaNO_2$ in 400 ccm W. u. andererseits 113 g Co-Acetat in 300 ccm W. u. 100 ccm Eg., gießt die Lsgg. ineinander, mischt u. erwärmt gelinde; durch Erzeugung schwachen Vakuums befreit man die Lsg. von sich entw. NO_2, filtriert und füllt zum Liter auf) u. 1 ccm starker Essigsäure versetzt. Die Mischung wird auf dem Dampfbade bis zum Brei eingedampft; nach dem Erkalten rührt man mit 25—50 ccm W. an, filtriert den Nd. über Asbest ab und wäscht ihn genügend mit W. aus. Nd. und Asbestpolster bringt man dann in ein Becherglas von etwa 250 ccm Fassungsvermögen, kocht mit überschüssiger $^1/_{10}$-n. $KMnO_4$-Lsg. (erforderlich sind etwa 43,7 ccm), gibt nach erfolgter Umsetzung 5 ccm verd. H_2SO_4 (1 : 1) hinzu und titriert den Überschuß des $KMnO_4$ in üblicher Weise mit $^1/_{10}$-n. Oxalsäure. Die verbrauchten ccm $KMnO_4$-Lsg., mit dem Faktor 0,0008573 multipliziert, ergeben Gramme K_2O. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **1**. 791—98. Dez. [6/7.] 1909. Wooster, Ohio. Ohio Agricultural Experiment Station.) HELLE.

G. Urbain, *Über die magneto-chemische Analyse der seltenen Erden.* (Vergl. URBAIN u. JANTSCH, C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 1286; C. **1909**. I. 344.) Bei der Darst. der seltenen Erden ist es notwendig, von Zeit zu Zeit das Fortschreiten der Trennung der Erden zu kontrollieren. Qualitativ erreicht man diese Kontrolle durch das Studium der Spektren, quantitativ weit besser durch die Bestimmung des Magnetisierungskoeffizienten, als durch die Best. des At.-Gew., da der Magnetisierungskoeffizient von einem Gliede einer Reihe zum anderen weit stärkere Unterschiede zeigt, als das At.-Gew. Man benutzt die magnetische Wage von CURIE u. CHÉNEVEAU und führt die Best. an Lsgg. oder festen Salzen, am besten an den durch Glühen der Oxalate frisch dargestellten Oxyden aus. Um diese Methode zur Analyse von Gemischen von seltenen Erden anwenden zu können, muß man zuerst ermitteln, in welchem Sinne der Magnetismus als Funktion der Zusammensetzung schwankt. Die Ergebnisse einer jeden mit Gemischen reiner Erden angestellten Versuchsreihe konnten durch eine Gerade ausgedrückt werden, die bei den Oxyden Abweichungen von höchstens $^1/_{30}$ zeigte, während bei genügend konz. Lsgg. eine Genauigkeit bis zu $^1/_{50}$ erreicht wurde. Nimmt man das Mittel aus mehreren Beststt., so kann man die Zus. eines Gemisches von zwei v. Erden mit einer Genauigkeit von 2—3% ermitteln. Die Best. erfordert nur einige Minuten. Durch eine Vereinigung dieser Methode mit der Best. des At.-Gew. lassen sich gewisse Eigentümlichkeiten der Gemische, über die das Studium der Spektren nur qualitative Andeutungen gibt, erklären. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 913—15. [11/4.*].) DÜSTERBEHN.

R. F. Hare, *Die Bestimmung von Eisen und Tonerde in anorganischen Pflanzenbestandteilen.* Man fügt zu der einem Gramm Asche entsprechenden Menge der Lsg. so viel einer Auflsg. von $FeCl_3$ von bekanntem Gehalt, daß alle Phosphorsäure gefällt wird, alsdann gibt man konz. Na_2CO_3-Lsg. hinzu, bis eben ein bleibender Nd. entsteht; diesen bringt man durch 1 ccm 80%ige Essigsäure wieder zum Verschwinden, versetzt die Lsg. mit 1 g Na-Acetat, kocht etwa 3—4 Min. lang und filtriert alsbald, wenn die Lsg. farblos ist. Den Nd. löst man in HCl, fällt aus der Lsg. Eisen u. Tonerde mittels NH_3, filtriert den Nd. ab, wäscht, trocknet, glüht und wägt ihn. Zieht man von dem erhaltenen Gewicht die nach anderen Methoden bestimmten Mengen von Fe_2O_3 u. P_2O_5, sowie die Menge des zugesetzten Fe_2O_3 ab, so erhält man das Gewicht der Tonerde in der Asche. Den Eisengehalt ermittelt man nach der ZIMMERMANN-REINHARDTschen Modifikation des $KMnO_4$-Verf. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 27—28. Januar. New Mexico Agricultural College.) HELLE.

Chas. E. Swett, *Die Abscheidung von Wismut aus Legierungen, die auch Blei und Zinn enthalten.* Das saure Filtrat, das man beim Behandeln der Legierung mit HNO_3 nach Abscheidung des Zinns als Zinndioxyd erhält, versetzt man mit mäßigem Überschuß von KOH oder NaOH; dadurch wird das Bi und etwa vorhandenes Cd gefällt, während Bleihydroxyd in Lsg. geht. Den abfiltrierten und ausgewaschenen Nd. löst man in HCl und fällt aus der Lsg. das Wismut in bekannter Weise als basisches Chlorid. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2.** 28. Januar.) HELLE.

G. Denigès, *Nachweis von Methylalkohol im allgemeinen und in Gegenwart von Äthylalkohol im besonderen.* Das Verf. beruht auf der Eigenschaft des $KMnO_4$, unter gewissen Bedingungen mit A. nur Acetaldehyd, mit Holzgeist nur Formaldehyd zu bilden und auf der Möglichkeit, mit Hilfe von Fuchsindisulfit (S. 1552) Spuren von Formaldehyd in Ggw. großer Mengen von Acetaldehyd nachweisen zu können. Man gibt in ein Reagensrohr 0,1 ccm des zu prüfenden Alkohols, 5 ccm 1%ig. $KMnO_4$-Lsg. u. 0,2 ccm H_2SO_4, mischt, entfärbt nach 2—3 Min. durch 1 ccm 8%ig. Oxalsäurelsg., setzt, nachdem die Fl. madeiragelb geworden ist, 1 ccm H_2SO_4 hinzu und schüttelt. Sobald die Fl. farblos geworden ist, gibt man 5 ccm Fuchsindisulfitlsg. hinzu, worauf nach einigen Min. eine charakteristische, violette Färbung auftritt, die um so intensiver ausfällt, je mehr Holzgeist zugegen ist. Nach 15 Min. ist das Maximum der Färbung im allgemeinen erreicht; bei 1% Methylalkohol ist die Färbung noch recht stark, bei 1‰ noch sichtbar. Durch vorheriges Fraktionieren des zu prüfenden Alkohols kann man die Empfindlichkeit des Verf. noch wesentlich erhöhen. Durch Vergleich mit alkoh. Lsgg. von bekanntem Holzgeistgehalt ist es möglich, quantitative Beststs. von genügender Genauigkeit auszuführen.

Die Ggw. von Äthylalkohol wirkt bei diesem Nachweis nicht nur nicht störend, sondern sogar günstig, da er eine intermediäre B. von Formolacetal, welches besonders leicht mit Fuchsindisulfit reagiert, herbeiführt. Zum Nachweis von Methylalkohol in wss. Lsg. verfährt man daher, nachdem man zuvor auf Formol geprüft und event. eine Fraktionierung ausgeführt hat, in der Weise, daß man 3 ccm der Lsg., die nicht mehr als 3—4% Holzgeist enthalten darf, mit 0,1 ccm reinem A., 2 ccm 2,5%ig. $KMnO_4$-Lsg. und 0,2 ccm H_2SO_4 versetzt u. die Fl. nach 2—3 Min. wie oben weiter behandelt. — Methylester werden zuvor durch Alkali verseift, Methylglucoside durch verd. SS. oder Enzyme hydrolysiert, Methylxanthine entmethyliert und verseift, worauf man das Reaktionsprod. der Dest. unterwirft und das Destillat zu der obigen Probe benutzt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 832 bis 834. [29/3.*].) DÜSTERBEHN.

P. Mayer, *Zur Färbung des Glykogens.* Mit Resorcinfuchsin u. Kresofuchsin, bezw. Rosanilinhydrochlorid nach VASTARINI färbt sich *Glykogen* scharf u. stark; die roten Granula oder Schollen heben sich von dem fast ungefärbten Grund deutlich ab, und die Präparate sind sehr haltbar. — Verss., die Färbung des Glykogens mit Jod haltbar zu machen, verliefen fruchtlos; dagegen fand Vf., daß sich Glykogen durch *ammoniumoxyferrigallussaures Ammonium* (vgl. SILBERMANN, OZOROVITZ, Bulet. Şociet. de Ştiinţe din Bucureşti **17.** 43; C. **1908.** II. 1024) einfach, zuverlässig u. haltbar anfärben läßt. Das Färbemittel ist von GRÜBLER & HOLLBORN zu beziehen. — Auch mit Ammoniumcarminat läßt sich Glykogen scharf färben, doch ist die Färbung für die Praxis nicht kräftig genug. Ähnliche Effekte wie Carminsäure liefern Hämatoxylin und Brasilin, ferner Gallein. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. **26.** 513—22. 15/3. 1910. [13/12. 1909.] Neapel. Zoolog. Station.) HÖHN.

Franz Zetzsche, *Kolloidale Eisenhydroxydlösung zur Klärung von Flüssigkeiten für polarimetrische Zuckerbestimmungen.* Vf. wendete Eisenlsg. (Liquor ferri oxydati dialysati) bei der Klärung eines Zuckerablaufes an, wobei mit der Bleiessigklärung übereinstimmende Werte erhalten wurden. Eine mit Zuckercouleur sehr dunkelbraun gefärbte Zuckerlsg., bei der die Bleifällung nur sehr geringen Erfolg ergab, ließ sich auf folgende Weise klären: Der verd. Zuckerlsg. wurde zunächst eine gewisse Menge einer Eiweißlsg. und dann erst die Eisenlsg. zugesetzt, und so entstand eine klare, hellgelbe Lsg. Als Nachteil wurde empfunden, daß man ziemlich große Mengen Eisenlsg. anwenden muß. (Pharm. Zentralhalle **51**. 287—88. 14/4.) HEIDUSCHKA.

Friedr. Mayer, *Thermometerkorrekturen bei der Bestimmung des Flamm- und Brennpunktes von Ölen.* Da so ziemlich bei allen derartigen Verff. das Thermometer nur bis kurz oberhalb der Kugel in die erhitzte Ölmenge eintaucht, besitzt der ganze Hg-Faden eine nach seinem Ende zu abfallende Temp. Da nun Flammpunkte bis zu 350° und Brennpunkte bis zu 400° und mehr nicht selten sind, so können die Korrekturen für den Faden ins Gewicht fallende Werte annehmen. Am leichtesten läßt sich die Korrektur mit großer Annäherung genau bestimmen, wenn man sich zu ihrer Berechnung nicht der mittleren Temp. des herausragenden Fadens, sondern der leicht zu bestimmenden Temp. der Fadenmitte bedient. Näheres siehe Original. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 55—56. 14/1. 1910. [26/11. 1909.] Mannheim. Chem. Prüfungsanst. von Dr. F. MAYER.) RÜHLE.

A. Sartori, *Beitrag zur Weinanalyse.* Angabe der Analysen von drei echten, sehr alten Ungarweinen (1 Tokayer Essenz von 1862, 1 Tokayer Ausbruch von 1874 und 1 Ruster Ausbruch). Die Erfahrungen von SCHINDLER u. SVOBODA (Ztschr. f. Unters. Nahrgs.- u. Genußmittel **17**. 735; C. **1909**. II. 563), daß das Verf. zur *Glycerinbest. für Süßweine* der Reichsvorschriften ungeeignet ist, werden bestätigt. (Chem.-Ztg. **34**. 447. 28/4. Breslau.) RÜHLE.

E. Voisenet, *Über den Nachweis des Hexamethylentetramins in den Mosten und Weinen.* (Vgl. S. 729.) Zum Nachweis des Hexamethylentetramins, welches seit einiger Zeit als Mittel zum Entschwefeln der Moste u. Weine benutzt wird, spaltet man diese Substanz durch verd. SS., destilliert den gebildeten Formaldehyd ab u. charakterisiert ihn nach dem früher angegebenen Verf. (Bull. Soc. Chim. Paris [3] **33**. 1198; C. **1906**. I. 90). Das Nitritreagens besteht aus 200 ccm HCl, D. 1,18, und $^1/_{10}$ ccm 3,6%ig. KNO_2-Lsg., das Eiweißreagens aus einer etwa 10%ig. wss. Lsg. von frischem Hühnereiweiß. Man versetzt 25 ccm Wein mit 2 Tropfen H_2SO_4, destilliert aus einem 50 ccm-Kolben, der mit einem 20 cm langen Kühler verbunden ist, langsam 5 ccm ab, verwirft diese, sammelt weitere 5 ccm auf, gibt 1 ccm Eiweißreagens und 18 ccm Nitritreagens hinzu, schüttelt um und erwärmt auf 50°. Bei Ggw. von Formaldehyd entsteht eine violette Färbung, die in 10 Min. ihr Maximum erreicht. Auf diese Weise ist noch 1 mg Urotropin pro l Wein selbst in Ggw. von 700 mg Gesamt-SO_2, bezw. $^1/_{10}$ mg in Ggw. von 350 mg Gesamt-SO_2 zu erkennen. Ein stark gezuckerter, d. h. 10—15% Zucker enthaltender Wein liefert unter den obigen Versuchsbedingungen erst nach den ersten 10 ccm Destillat nachweisbare Spuren von Formaldehyd infolge der Einw. der H_2SO_4 auf den Zucker.

Diese Methode eignet sich auch zu einer annähernden quantitativen Best., wenn man den Wein genügend stark ansäuert, um allen gebundenen Formaldehyd freizumachen und zur Herst. der Typlsgg. Wein von gleichem Sulfit- und Zuckergehalt verwendet. Zweckmäßig kontrolliert man die Best. durch eine solche des

in der nicht übergegangenen Fl. enthaltenen Ammoniaks. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 879—82. [4/4.*].) DÜSTERBEHN.

S. P. L. Sörensen, *Bemerkungen über die Formoltitrierung, insbesondere über die Anwendung von Natronlauge oder Barytlauge bei derselben* (vgl. HENRIQUES und SÖRENSEN, S. 870). Vor der *Formoltitrierung* CO_2- oder phosphorsäurehaltiger Flüssigkeiten ist es nötig, diese SS. durch $BaCl_2$ und $Ba(OH)_2$ auszufällen. In einem abgemessenen Teile des Filtrats kann die Neutralisation mit Lackmuspapier als Indicator und die darauffolgende Formoltitrierung bis zu stark roter Farbe mit Phenolphthalein fehlerfrei ausgeführt werden. Hierbei ist es gleichgültig, ob NaOH oder $Ba(OH)_2$ verwendet wird. Das formoltitrimetrische Verfahren bei der Messung einer proteolytischen Spaltung gestaltet sich am einfachsten auf die früher (l. c.) angegebene Weise, indem aus der Verdauungsflüssigkeit zu verschiedenen Zeiten gleich große Proben entnommen werden, die ohne vorherige Neutralisation formoltitriert werden können. (Biochem. Ztschr. **25**. 1—5. 15/4. [25/2.] Kopenhagen. CARLSBERG-Lab.) GUGGENHEIM.

R. Gottlieb, *Ein Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Morphins.* Berichtigung zu der Mitteilung E. WINTERSTEINS (S. 965). (Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmak. **62**. 430. 15/4. Heidelberg. Physiol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

C. E. Waters und **J. C. Beneker**, *Die Adamkiewicz-Senexsche Probe auf Caseingehalt im Papier.* Da Papier, das mit Harz geleimt ist, oder das Holzschliff enthält, die gleiche Purpurfärbung mit Eisessig-H_2SO_4-Gemisch gibt, wie mit Casein geleimtes, so muß man auf Caseingehalt zu untersuchendes Papier vor der Prüfung mit essigsäurehaltigem A. ausziehen, um allen etwa vorhandenen Harzleim zu entfernen. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 28. Januar.) HELLE.

Bernhard Pleus, *Über einige Abänderungen des Apparates zur manometrischen Untersuchung von Nitrocellulose nach Obermüller.* Vf. hat an dem OBERMÜLLERschen App. (Mitt. Berliner Bezirksverein des Vereins Deutscher Chemiker **1904**. 30; C. **1905**. I. 472) eine Reihe von Verbesserungen angebracht, die sich auf das Erhitzungsbad, die Manometer, Erhitzungsröhren, Verb. der Erhitzungsröhren mit den Manometern und die Vorlagen erstrecken. Abbildungen im Original. Zu beziehen von BLECKMANN & BURGER, Berlin N. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**. 121—24. 1/4.) HÖHN.

Technische Chemie.

Fritz Haber, *Gewinnung von Salpetersäure aus Luft.* Zusammenfassender Vortrag über das in der Überschrift genannte Thema (vgl. auch S. 694). (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 684—89. 15/4. [22/1.*] Karlsruhe.) SACKUR.

Robin, *Phänomen der Extinktion des Tons im Eisen.* Wenn man eine *Eisen*stange in einem Punkt in der Nähe eines Schwingungsknotens (am besten im Drittel- oder Viertelpunkt der Länge) aufhängt, so erhält man beim Anschlagen einen musikalischen Ton. Bei gewöhnlicher Temp. scheint die Höhe dieses Tons für Stangen von gleichen Dimensionen umgekehrt mit dem *Kohlenstoffgehalt des Eisens, bezw. Stahls* zu variieren; man könnte hierauf vielleicht eine Methode zur Klassifizierung der *Stahlsorten* gründen. Mit zunehmender Temp. nimmt die Höhe und die Intensität des Tons ab. Für Eisen u. Stahl von geringem C-Gehalt,

erlischt der Ton bei einer Temp. etwas unter 100°; bei weiter zunehmender Temp. erscheint er wieder bei ca. 150°, geht durch ein Maximum, nimmt wieder ab und ist bei beginnender Rotglut nicht mehr hörbar. Diese anomale Veränderung des Tons mit der Temp. scheint nur dem Eisen und vielleicht auch dem Nickel zuzukommen. — Die Tempp. der Aphonie des Stahls variieren mit seinem Kohlenstoffgehalt. Die Aphonie ist vollständig zwischen 95 und 145° für Stahl von 0,2, zwischen 85 und 120° für Stahl von 0,45% C-Gehalt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 780—81. [21/3.*].) BUGGE.

Wilhelm Venator, *Über Verwendung von Titanlegierungen in der Stahlindustrie.* Vf. teilt Verss. (Zerreiß-, Kerbschlag-, Schlag-, Biegeproben) mit, welche die günstige Wrkg. eines Titanzusatzes (zugesetzt 0,038—0,14%; Ti-Gehalt nach dem Guß 0,02—0,04%) auf die mechanischen Eigenschaften des SIEMENS-MARTIN-Stahles zeigen sollen. Nach Ansicht des Vfs. ist die Wirkung des Ti hauptsächlich eine reinigende (desoxydierende). (Stahl u. Eisen **30**. 650—54. 20/4. Dresden.) GROSCHUFF.

L. Grenet, *Über die Zementierung der Siliciumstahle.* Das *Silicium* begünstigt angeblich im Gußeisen die Abscheidung des Kohlenstoffs in Form von Graphit u. widersetzt sich der Zementierung des Stahles. Vf. hat diese Ansicht auf ihre Richtigkeit geprüft und zu diesem Zweck Siliciumstahl mit 3% Si-Gehalt, sowie zum Vergleich einen gewöhnlichen, weichen Stahl der Zementierung durch Holzkohle (geglühte u. nicht geglühte) u. gelbes Blutlaugensalz unterworfen. Während der Siliciumstahl in Ggw. von Holzkohle keinen Kohlenstoff aufnahm, ließ er sich in Ggw. von gelbem Blutlaugensalz, welches sich bei der Versuchstemp. unter B. von KCN zers., recht gut zementieren. Der auf diese Weise gewonnene, 3,20% Si und 1,05% C enthaltende Stahl ist ziemlich beständig und kann außerhalb seines Zementierungsmittels $^1/_4$ Stde. auf 800° erhitzt werden, ohne daß Graphit sichtbar wird. Bei 800° gelöscht, wird er hart und ritzt Glas, wie Si-freier Stahl von gleichem C-Gehalt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 921—22. [11/4.].) DÜSTERB.

Fritz Emslander, *Weitere Beiträge zur Erkenntnis kolloidchemischer Vorgänge bei der Bierbereitung.* Es werden die beim Brauprozeß sich abspielenden kolloidchemischen Vorgänge im Zusammenhang besprochen, und zwar werden behandelt Obenflächeneinflüsse, peptisierende und stabilisierende Einflüsse und die Schutzwrkg. der Bierkolloide auf die Koagulationsvorgänge anderer Kolloide. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 156—64. 25/2.) HENLE.

Otto Eisenschime und **H. N. Copthorne**, *Über die Zusammensetzung der Bodensätze aus Leinöl.* Die Unters. der vorher mit CS_2 ausgezogenen *Bodensätze verschiedener Leinöle* ergab, daß diese außer geringen Mengen von Manganverbb. hauptsächlich Calcium- u. Magnesiumphosphat, sowie Kieselsäure enthalten, letztere in einem Falle sogar bis zum Betrage von 34,38%. Es handelte sich hierbei um ein Öl, das nach dem Naphthaverf. gewonnen worden war; der Kieselsäuregehalt ließ sich aber nicht auf eine Verunreinigung des Öles mit Sand zurückführen, vielmehr muß die Kieselsäure als natürlicher Bestandteil des Absatzes angesehen werden. Im Gegensatz dazu enthielt ein durch hydraulische Pressung erhaltenes Öl keine Spur von Kieselsäure. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. **2**. 28—29. Januar. SO. Chicago, Ill. American Linseed Co.) HELLE.

W. Petersmann, *Die technischen Fette.* In diesem Vortrage in der Ecole des Hautes Etudes commerciales de Marseille bespricht Vf. unter besonderer Berück-

sichtigung der Marseiller Verhältnisse die Verseifung der Fette und gibt einen historisch-kritischen Überblick über die Entw. der Seifenindustrie. (Moniteur scient. [4] **24**. I. 192—202. März.) ROTH-Cöthen.

C. Lüdecke, *Montanwachsindustrie.* Bericht über Fortschritte in dieser Industrie. (Seifensieder-Ztg. **37**. 291—92. 16/3. 335. 23/3. 383. 6/4.) BLOCH.

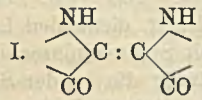
Charles F. Mabery, *Schmieren und Schmiermittel.* Es werden die verschiedenen Schmiermittel, ihre Wirksamkeit und Verwendbarkeit unter verschiedenen Bedingungen, wie Umdrehungsgeschwindigkeit und Belastung von Welle u. Lager u. Zus. des Lagermetalls, besprochen. Die rohen, pennsylvanischen Öle der allgemeinen Zus. C_nH_{2n+2} haben immer gute, lichte Spindelöle gegeben, meist der Zus. C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2}. Solche Öle sind aber nicht geeignet für schwere Belastungen und für Zylinderschmierung; dieser Mangel führte zur Vermischung von Petroleumprodd. mit Rapsöl oder Castoröl und tierischen Ölen und Fetten. Dagegen finden die aus Texas- u. californischem Petroleum erhaltenen schweren Öle in ausgedehntem Maße Verwendung zum Schmieren von Lagern u. Zylindern. Am erstrebenswertesten ist ein festes Schmiermittel, das die wünschenswerten Eigenschaften der fl. Prodd. mit erhöhten tragenden Eigenschaften verbindet. Als sehr geeignet als solches hat sich Graphit von größter Reinheit u. Feinheit (deflocculated graphite von ACHESON) erwiesen, der die nötige fettige Beschaffenheit bei großer Dauerhaftigkeit besitzt.

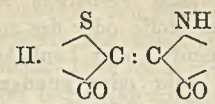
Als Schmiermittel werden verwendet: Wasser, das unter gewissen Bedingungen zur Zylinderschmierung geeignet ist. Öle, Fette u. feste Körper. Die Öle umfassen lichte Spindelöle, schwere Maschinen- und Zylinderöle, für sich zu verwenden oder untereinander oder mit pflanzlichen oder tierischen Ölen u. Fetten gemischt. Die Fette werden entsprechend ihrer Konsistenz eingeteilt, die abhängig ist von dem Verhältnis von Kalk- oder Natronseifen zu dem beigemischten Mineralöl. Die Prüfung der Schmiermittel erstreckt sich auf Best. der Viscosität, D. u. des Entflammungspunktes, sowie auf praktische Schmierverss. bei verschiedenen Belastungen und Umdrehungsgeschwindigkeiten an eigens hierfür konstruierten App. Die Ergebnisse verschiedener solcher Verss. werden eingehend beschrieben. Hierbei hat sich Graphit (siehe oben), mit W. oder Kerosin oder Heizöl, denen mit Ausnahme des W. (unter gewissen Bedingungen) Schmierfähigkeit nicht eignet, gemischt, als sehr geeignet erwiesen. (Iron Age 20/1. u. 27/1.; Journ. Franklin Inst. **169**. 317—28. April.) RÜHLE.

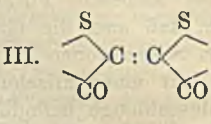
R. Bohn, *Über die Fortschritte auf dem Gebiete der Küpenfarbstoffe.* Der Inhalt des zusammenfassenden Vortrags läßt sich hier nur kurz skizzieren. Man kann die gegenwärtig hergestellten Küpenfarbstoffe ihrer Konstitution nach in 2 Klassen einteilen: „*Indigoide*", die dem Indigo und Indirubin analog gebaut sind, und vom Anthrachinon abstammende Prodd., die nach ihrem ältesten Vertreter mit dem Namen „*Indanthrenfarbstoffe*" belegt werden. — Die indigoiden Farbstoffe mit dem gemeinsamen Chromogen $\cdot CO \cdot C : C \cdot CO$ scheiden sich wieder in Ordnung 1, symmetrische, nach dem Indigoschema gebaute, und Ordnung 2, nach dem Indirubinschema gebaute. Zu Ordnung 1 gehören Indigo und seine Derivate, hauptsächlich Halogenverbb. (Chromogen I.), Cibaviolett etc. (Chromogen II.), Thioindigo B und Derivate (Chromogen III.). Ordnung 2 hat ebenfalls 3 Familien: Indirubin und Derivate (Chromogen IV.), Thioindigoscharlach etc. (Chromogen V.), Cibascharlach G (Chromogen VI.). Letzteres entsteht aus Oxythionaphthen und Acenaphthenchinon.

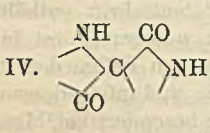
Haupttypen der Anthrachinonküpenfarbstoffe sind Indanthren, Flavanthren,

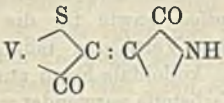
die Farbstoffe der Benzanthronreihe, die Anthrachinonimide u. die Acylderivate der Aminoanthrachinone. Indanthren, das zu den beständigsten Körpern gehört, liefert auch technisch wichtige Halogenderivate. Durch Ersatz der Hydrazingruppe durch 2 Methingruppen entsteht das citronengelb färbende Anthraflavon; im ähnlichen Verhältnis steht das Pyranthren (Indanthrengoldorange) zum Flavanthren. — Die vom Benzanthron derivierenden Körper sind die ersten

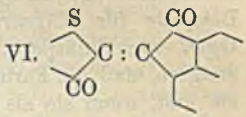












blauen Küpenfarbstoffe, die ausschließlich aus C, H und O bestehen: Indanthrendunkelblau etc. — Bei den Anthrachinonimiden sind Anthrachinonmoleküle durch eine oder mehrere Imidgruppen verbunden, ohne Einschiebung weiterer Ringgebilde: Indanthrenbordeaux, Algolorange etc. Eine andere Reihe der Algolfarbstoffe sind acylierte Aminoanthrachinone. — Von verschiedenen wertvollen Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe ist die Konstitution noch nicht bekannt.

Während die *Indigoiden* für vegetabilische und animalische Fasern benutzt werden können, kommen die Indanthrenfarbstoffe für Wolle nicht in Betracht, da ihre Verküpung zuviel Alkali erfordert. Indanthren liefert jedoch eine Wolle blau färbende Sulfosäure, die, im Gegensatz zum Indigocarmin, noch die guten Echtheitseigenschaften der Muttersubstanz zeigt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 987 bis 1007. 23/4. [5/4.*] Ludwigshafen. Vortrag vor der Deutschen Chem. Gesellschaft.) HÖHN.

A. Herzog, *Zur Kenntnis der neueren Acetatseide.* Die gegenwärtig von den HENCKEL-DONNERSMARCKschen Kunstseiden- und Acetatwerken in Sydowsaure hergestellte *Acetatseide* weicht in ihrem Verhalten von den Angaben MASSOTs ab. W. bewirkt keine Aufquellung der Faser, die D. ist auffallend niedrig (= 1,251). Chlorzinkjod und Jod + H_2SO_4 färben deutlich gelb, Eg. l. in der Kälte, Kupferoxydammoniak löst nicht. Die Verbrennung verläuft wie bei tierischen Fasern unter Hinterlassung eines blasig-kohligen Rückstandes. Zwischen gekreuzten Nicols treten nur die niedersten Farben (Grau) der ersten Ordnung auf. Die längere Achse der in der Längsansicht der Fasern wirksamen optischen Elastizitätsellipse (Rand- und Flächenanteile der Fasern) steht sekrecht zur Faserlängsrichtung. Mit Kongorot gefärbte Fasern zeigen keinen Dichroismus. Die beiden Hauptlichtbrechungskoeffizienten weichen nur sehr wenig voneinander ab; die mittlere Lichtbrechung der Faser stimmt im allgemeinen mit der des Citronenöls (n_D = 1,4786, t = 17°) überein. (Chem.-Ztg. **34**. 347—49. 5/4. Sorau, N.-L.) HÖHN.

Patente.

Kl. 1a. Nr. 222089 vom 10/7. 1908. [18/5. 1910].

Bergbau-Akt.-Ges. Friedrichssegen, Friedrichssegen, *Verfahren zur Aufbereitung sulfidischer Erzschlämme.* Das Verf. zur Aufbereitung carbonathaltiger sulfidischer Erzschlämme nach dem Schwimmverf. ist dadurch gekennzeichnet, daß

man Öl in Verb. mit h. Schwefelsäure benutzt. Zweckmäßig wird die mit Öl und S. versetzte Erztrübe dem Trennungsspitzkasten unter Überdruck zugeführt.

Kl. 8m. Nr. 222191 vom 5/3. 1909. [20/5. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren, um in Wasser unlösliche Farbstoffe in feine Verteilung zu bringen.* Das Verf. besteht darin, daß man die fertigen Farbstoffe oder die zu ihrer Darst. dienenden Lsgg., bezw. Suspensionen der Komponenten oder Leukokörper mit Sulfitcelluloseablauge oder mit einer Mischung, die mehr oder minder vollständig die in der Sulfitcelluloseablauge befindlichen Stoffe enthält, behandelt. Die Patentschrift enthält Beispiele für *Küpenrot B*, *Indigo*, sowie für die Darst. von *p-Nitranilinrot* in Ggw. von Sulfitpech. Die feine Verteilung läßt sich in gewissen Fällen derart steigern, daß die Farbstoffe eine kolloidale Form annehmen. Sie sind infolgedessen sll. und, wenn sie als Pigmentfarbstoffe verwendet werden, ganz besonders befähigt, in die Poren der zu färbenden Stoffe einzudringen, wodurch Ausgiebigkeit und Echtheit erhöht werden.

Kl. 12a. Nr. 222277 vom 2/6. 1909. [21/5. 1910].

Andreas Faragó, Budapest, *Verfahren zum Konzentrieren von Flüssigkeiten ohne Erhitzung.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu konzentrierende Fl. durch eine aus halbdurchlässigem Material, z. B. mit Kupferferrocyanid durchsetztem Ton, bestehende Vorrichtung, wie z. B. ein Rohrsystem, geleitet wird, um welche, bezw. welches in entgegengesetzter Richtung eine konz. Salzlsg. geführt wird.

Kl. 12e. Nr. 221966 vom 1/12. 1907. [14/5. 1910].

Albert Elsenhans, Essen-Rüttenscheid, *Vorrichtung zum Trocknen oder Reinigen von Gas.* Die Vorrichtung zum Trocknen oder Reinigen von Gas, bei der das Gas in eine glockenförmige, sich mit großer Geschwindigkeit um eine senkrechte Achse drehende Trommel eingeleitet und in dieser durch Schleuderkraft von den mitgeführten Flüssigkeitsteilchen getrennt wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß die Trommel in einem teilweise mit Fl. gefüllten Gehäuse umläuft und mit ihrem unteren, offenen Ende entweder in die Sperrflüssigkeit eintaucht oder aber die Oberfläche dieser Fl. gerade berührt, wobei Auslässe für das getrocknete oder gereinigte Gas vorgesehen sind.

Kl. 12i. Nr. 222237 vom 2/12. 1908. [20/5. 1910].

A. Kolb, Darmstadt, *Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Siliciumcalciumverbindungen aus Calciumsilicid.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Stickstoff* auf feinverteiltes *Calciumsilicid* bei Tempp. von über 1000° einwirken läßt (vgl. die entsprechende Veröffentlichung auf Seite 238).

Kl. 12n. Nr. 222141 vom 28/1. 1908. [19/5. 1910].

Thomas Barton und **Thomas Burns Mc Ghie**, London, *Verfahren zur Trennung von Kobalt und Nickel aus Lösungen, die Gemische ihrer Chloride enthalten.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die leicht angesäuerte Lsg. der fraktionierten Kristallisation unterworfen wird. Man kann so in einfacher Weise eine Lsg. von Nickelchlorid gewinnen, die auf 12 Teile Nickel, 1 Teil Kobalt enthält; andererseits lassen sich Krystalle von *Kobaltchlorid* erhalten, die auf 34 Teile Kobalt nur 1 Teil Nickel enthalten.

Kl. 12n. Nr. 222193 vom 10/8. 1909. [20/5. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 216798 vom 11/6. 1907; vgl. C. **1910.** I. 213.)

Bernard Diamand, Idaweiche, O.-S., *Verfahren zum Neutralisieren wässeriger Metallsalzlösungen.* Es wurde gefunden, daß statt der Sulfitabfallauge mit ähnlichem Erfolg auch Natroncelluloseabfallauge oder überhaupt eine die Extraktstoffe des Holzes enthaltende Lauge verwendet werden kann, u. ferner, daß Celluloseabfallauge auch die Eigenschaft hat, das Entstehen von Fällungen zu verhindern, wenn Metallsalzlsgg. mit Salzen gemischt werden, mit denen sie sonst durch doppelten Umsatz Ndd. von swl. Metallsalzen geben. Dies ist z. B. der Fall, wenn den Lsgg. von Eisenvitriol und Aluminiumsulfat Lsgg. von Alkalifluoriden zugesetzt werden. Bei einigermaßen erheblichen Konzentrationen entsteht in diesem Falle ein Nd. von Eisen- oder Aluminiumfluorid, der aber verhindert wird, wenn man der Lsg. Celluloseabfallauge zusetzt. Man kann die Lsgg. so herstellen, daß man alle genannten Stoffe in Lsg. miteinander vermischt. Man kann aber auch z. B. die festen Salze mit der Celluloseabfallauge tränken und dadurch erreichen, daß sie sich ohne nennenswerten Rückstand in W. lösen lassen. Dies Verf. eignet sich besonders für den Fall, daß die Salze in Form von Briketts verwendet werden. Man stellt also Briketts, beispielsweise zu Imprägnierzwecken, aus Eisenvitriol, Aluminiumsulfat und Fluornatrium in bekannter Weise her und tränkt diese dann mit stark konz. Celluloseabfallauge. Diese Tränkung hat den weiteren Vorteil, daß die Salzbriketts, die sich sonst an der Luft oxydieren, leicht verwittern und zum Zerfallen geneigt sind, hiergegen wirksam geschützt werden.

Kl. 12o. Nr. 222194 vom 1/7. 1909. [19/5. 1910].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Erzeugung von Monochloracetylchlorid aus Dichlorvinyläther.* Läßt man auf Dichlorvinyläther trockenen Chlorwasserstoff einwirken, so entsteht zunächst, indem 1 Mol. des Ä. 1 Mol. Chlorwasserstoff an die doppelte Bindung anlagert, ein *Trichloräthyläther.* Wird die letztere Verb. der Erhitzung unterworfen, so zerfällt sie in Chloralkyl und *Monochloracetylchlorid*:

$$CHCl:CCl\cdot OC_2H_5 + HCl \longrightarrow CH_2Cl\cdot CCl_2\cdot OC_2H_5 \longrightarrow C_2H_5Cl + CH_2Cl\cdot COCl.$$

Kl. 12o. Nr. 222236 vom 21/11. 1908. [20/5. 1910].

Th. Goldschmidt, Essen, Ruhr, *Verfahren zur Gewinnung von Fettsäureanhydriden, insbesondere Essigsäureanhydrid, aus fettsauren Salzen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch eines fettsauren Salzes mit Schwefel bei niedriger Temp. mit Chlor behandelt. Bei der Darst. von *Essigsäureanhydrid* aus Natriumacetat kühlt man zweckmäßig vor dem Einleiten des Chlors auf —24° oder tiefer ab. Die Rk. verläuft wahrscheinlich nach folgender Gleichung:

$$8C_2H_3O\cdot ONa + S + 6Cl = 6NaCl + Na_2SO_4 + 4(C_2H_3O)_2\cdot O.$$

Es entsteht keine freie schweflige S., der in die Rk. eintretende Schwefel wird vielmehr beim Arbeiten unter den angegebenen Bedingungen in Sulfat übergeführt. Nachdem die Rk. bei niedriger Temp. beendigt ist, wird das Reaktionsprod. einige Zeit mäßig erhitzt (auf etwa 90°), um das noch vorhandene Fettsäurechlorid in Anhydrid zu verwandeln, und danach in bekannter Weise destilliert, event. unter Anwendung des Vakuums. Das Natriumacetat kann ganz oder zum Teil durch ein anderes Salz, z. B. Calciumacetat, ersetzt werden.

Kl. 18b. Nr. 221971 vom 7/8. 1908. [14/5. 1910].

The Pennsylvania Steel Co., Steelton, V. St. A., *Verfahren zum Verblasen von chromhaltigem Roheisen in der Birne.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß

die Temp. während des Blasens durch bekannte Mittel, z. B. durch Zugabe von k. Roheisen oder Stahlabfällen, Einführung von Wasserdampf in den Wind, fortgesetzt so niedrig gehalten wird, daß eine erneute Reduktion des oxydierten Chroms nicht eintreten kann.

Kl. 21a. Nr. 221975 vom 28/3. 1907. [14/5. 1910].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Einrichtung zur Erzeugung elektrischer Schwingungen von hoher Periodenzahl mittels elektrischer Lichtbögen, gegen die ein Gasstrom geblasen wird.* Die Einrichtung ist dadurch gekennzeichnet, daß die Elektroden oder das Gebläse derart gestaltet sind, daß der Lichtbogen durch den Gasstrom von der Stelle, an der er sich bildet, sofort weggeblasen wird, so daß er sich möglichst stets an einer anderen Stelle wieder bilden muß. Die Elektroden können derart angeordnet werden, daß die Gase in dünner Schicht von verhältnismäßig großer seitlicher Ausdehnung zwischen denselben hindurchstreichen. Ferner kann dem Gasstrom durch tangentiale Führung eine rotierende Bewegung erteilt werden.

Kl. 21b. Nr. 222403 vom 7/3. 1907. [21/5. 1910].

Lothar Fiedler, Stoke-Newington (Middl., England), *Verfahren zur Herstellung der wirksamen Masse für Bleisammlerelektroden.* Das Verf. besteht darin, daß eine durch Mischung von *Bleiacetat* und *Phenol* erhaltene Lsg. von Phenylbleiacetat zu den Bleiverbb. (Mennige, Bleiglätte oder eine Mischung solche Oxyde) hinzugefügt und mit ihnen innig vermischt wird. Hierdurch entsteht unter Wärmeerzeugung eine Paste, die, ohne einen fremden Körper beigemischt zu enthalten, zuerst die Konsistenz einer weichen, klebenden, formbaren M. besitzt, so daß mit ihr die Zwischenräume eines Bleirahmens oder eines Bleigitters mit Leichtigkeit ausgefüllt werden können. Nach kurzer Zeit wird dann die M. vollständig hart, u. schließlich entsteht eine sehr haltbare, fein poröse, in hohem Maße leitfähige Platte.

Kl. 21f. Nr. 221899 vom 21/1. 1906. [14/5. 1910].

Zirkon-Glühlampenwerk Dr. Hollefreund & Co., Berlin, *Leuchtkörper für elektrisches Licht.* Die Leuchtkörper werden aus Wasserstoff- oder Stickstoffverbb. des *Chroms*, *Molybdäns* oder *Wolframs* oder aus Mischungen solcher Wasserstoff- und Stickstoffverbb. hergestellt. Das Verf. zur Gewinnung der zur Herst. der Leuchtkörper erforderlichen Massen ist dadurch gekennzeichnet, daß Verbb. des Chroms, des Molybdäns, des Wolframs und anderer Elemente der Eisengruppe mit einem Element (beispielsweise Zink in Staubform) reduziert werden, dessen Affinität zum Sauerstoff nicht so groß ist als diejenige des Magnesiums, Aluminiums, Kaliums und Natriums, worauf nach Durchführung der Reduktion und Abkühlung der Reduktionsmasse letztere in an sich bekannter Weise mittels Auswaschens mit einer S. gereinigt und mit einem Bindemittel zu einer plastischen M. zusammengearbeitet wird, aus welcher die Rohfäden geformt werden. Die Behandlung mit Zinkstaub kann durch eine Nachreduktion mit Magnesium, Aluminium o. dgl. vervollständigt werden. Man kann auch die Reduktion von vornherein mit einem stark reduzierenden Metall, wie Magnesium, bewirken, indem man dieses in solchem Überschuß verwendet, daß die Beimischung des reduzierten Metalles 500% und darüber der theoretisch anzuwendenden Menge beträgt, während zum Ausgleich des dadurch bei der Reduktion in der Reduktionsmasse eintretenden Temperaturabfalles eine entsprechende Erhöhung der von außen zuzuleitenden Wärme bewirkt wird.

Kl. 21f. Nr. 222059 vom 29/7. 1909. [18/5. 1910].

Georg Senftner, Friedenau b. Berlin, *Elektrode für Bogenlampen, aus einem hochmineralisierten Kohlestab bestehend.* Der Kohlestab ist von dünnwandigen, in

geeigneter Weise leitend miteinander verbundenen Kohleringen umgeben. Dadurch wird erreicht, daß sich der einzelne, zum Glühen gelangende Kohlering frei ausdehnen kann und somit vor Zerspringen bewahrt bleibt.

Kl. 22a. Nr. 222061 vom 17/7. 1909. [14/5. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 219498 vom 3/1. 1909; C. **1910**. I. 975.)

Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, *Verfahren zur Darstellung von substantiven orange bis orangerot färbenden Disazofarbstoffen.* Gleich den Pyrazolonsulfosäuren lassen sich auch die *1-Aryl-5-pyrazolon-3-carbonsäuren* durch Kombination mit den Zwischenprodd. aus der Tetrazoverb. eines p-Diamins und einer Phenol-o-carbonsäure zum Aufbau von substantiven orangen Disazofarbstoffen verwenden. Diese färben ungebeizte Baumwolle in neutralem oder schwach alkalischem salzhaltigen Bade, ebenso gleichmäßig auch Halbwolle, lichtecht orange bis orangerot. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Verwendung von *1-Phenyl-5-pyrazolon-3-carbonsäure.*

Kl. 22a. Nr. 222062 vom 16/1. 1909. [17/5. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines gelben, wasserunlöslichen Monoazofarbstoffs.* Das Verf. besteht darin, daß man die Diazoverb. des symmetrischen *Nitroaminophenolmethyläthers* ohne oder mit Zugabe von Türkischrotöl, Ölsäure, Seife und ähnlich wirkenden Mitteln mit β-Naphthol für sich oder auf einer Grundlage kombiniert. — Der symmetrische *Nitroaminophenolmethyläther* ($OCH_3 : NO_2 : NH_2 = 1 : 3 : 5$) entsteht aus *Dinitroanisol* ($OCH_3 : NO_2 : NO_2 = 1 : 3 : 5$), F. 105° durch partielle Reduktion; er krystallisiert in orangegelben Nadeln, F. 120°. — Der Farbstoff eignet sich besonders für die sogenannte bunte Chloratätze auf Färbungen von Indigo und anderen durch Oxydationsmittel auf der Faser zerstörbaren Farbstoffen.

Kl. 22a. Nr. 222063 vom 22/3. 1908. [17/5. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 212304 vom 7/11. 1907; C. **1909**. II. 769.)

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Polyazofarbstoffen unter Verwendung von p-Aminophenylarsinsäure.* Man gewinnt ähnliche arsenhaltige *Polyazofarbstoffe* wie nach dem Hauptpatent, wenn als Mittelglied an Stelle von H-Säure eine andere doppelt kuppelnde *Aminonaphtholsulfosäure* oder *Dioxynaphthalinmonosulfosäure* oder *-disulfosäure* verwendet wird. Die so erhaltenen Farbstoffe besitzen die allgemeine Formel:

Paradiamin < doppelt kuppelnde S. — *p-Aminophenylarsinsäure*
Paradiamin < doppelt kuppelnde S. — *p-Aminophenylarsinsäure*

Paradiamin < doppelt kuppelnde S. — *p-Aminophenylarsinsäure*
X

wobei X eine Naphthol-, Naphthylamin-, Aminonaphthol- oder Dioxynaphthalinsulfosäure bezeichnet. Man erhält die Farbstoffe in ganz analoger Weise wie die des Hauptpatentes, indem man Paradiamine entweder mit 2 Mol. doppelt kuppelnder S. vereinigt und auf den so erhaltenen Farbstoff 1 oder 2 Mol. p-Aminophenylarsinsäure einwirken läßt, oder indem man Paradiamine mit 1 Mol. doppelt kuppelnder S. und 1 Mol. einer einfach kuppelnden S. vereinigt und auf den entstandenen Farbstoff 1 Mol. p-Aminophenylarsinsäure einwirken läßt, oder indem man p-Aminophenylarsinsäure mit 1 Mol. einer doppelt kuppelnden S. kombiniert und 1 oder 2 Mol. dieses Farbstoffs mit dem diazotierten Diamin vereinigt, wobei man im ersteren Falle (Diamin + 1 Mol. Farbstoff) die frei gebliebene Diazogruppe des Diamins an eine beliebige Naphthol-, Naphthylamin-, Aminonaphthol- oder Dioxynaphthalinmono- oder -disulfosäure bindet.

Kl. 22a. Nr. 222064 vom 22/1. 1909. [17/5. 1910].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von roten Monoazofarbstoffen.* Es hat sich gezeigt, daß sich die Diazoverbb. des *3-Chlor-*, bezw. *3-Brom-5-nitro-2-amino-1-methylbenzols* mit β-Naphthol zu roten wasserunlöslichen Farbstoffen vereinigen, welche sich vermöge ihrer feurigen Nuance für die Herst. von Farblacken besonders eignen. Die mit Hilfe dieser Farbstoffe erhaltenen Lacke, bezw. Pigmentfarben sind vollkommen alkohol- u. ölunl.; ihre Lichtechtheit übertrifft diejenige der Pigmentfarben, welche mittels des Farbstoffs der Patentschrift 180 301 (C. **1907**. I. 1368) erhalten werden. Die Erzeugung des Farbstoffs kann auch in Ggw. eines zur Lackherstellung geeigneten Substrates erfolgen.

Kl. 40a. Nr. 222231 vom 21/1. 1905. [20/5. 1910].

J. Savelsberg, Papenburg a. d. Ems, *Verfahren zum Verblasen von Nickel- und Kobaltstein zwecks Vorbereitung für nachfolgende Schmelzung.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die M. unter im wesentlichen unveränderter Erhaltung des Schwefelgehaltes in festem, zerkleinertem Zustande ohne äußere Wärmezufuhr verblasen wird. Hierbei erreicht man, daß das in dem Stein enthaltene Eisen oxydiert, während der Schwefel dem Gut erhalten bleibt, und bei dieser ohne äußere Wärmezufuhr herbeigeführten Oxydation lediglich ein Zusammensintern der M., nicht aber ein Schmelzen eintritt, und man erhält einen für die gewöhnliche Verschmelzung geeigneten Stein.

Kl. 80b. Nr. 221871 vom 5/6. 1908. [11/5. 1910].

Heinrich Schimmelpfeng, Hersfeld, *Verfahren zur Herstellung von Leichtsteinen aus Braunkohlenasche.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß *Braunkohlenasche* angefeuchtet, geformt und getrocknet wird. Man erhält so Steine und Hohlsteine beliebiger Form, die etwa halb soviel wiegen wie gleich große Ziegelsteine.

Kl. 85c. Nr. 221874 vom 7/2. 1908. [11/5. 1910].

Constant Strohl, Straßburg i/E., *Verfahren zur Klärung von Abwässern.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das aus den Kanalisationsleitungen tretende Abwasser unmittelbar in ein schwimmfähiges Absitzbecken geleitet wird, das auf dem das geklärte W. aus dem Absitzbecken aufnehmenden Vorfluter oder in einem hierzu am Ufer desselben eingerichteten Hafen oder dergl. untergebracht ist, von dem über dem Schlamm befindlichen Trübwasser selbsttätig durch den mit dem Ablassen desselben in den Vorfluter sich ständig mehrenden Auftrieb entleert wird, und das den in ihm abgesetzten Schlamm auf dem Vorfluter selbst nach dem Ablasse, bezw. Verwendungsplätzen befördert.

Kl. 89k. Nr. 221797 vom 26/8. 1908. [10/5. 1910].

Friedrich Supf, Neu-York, *Verfahren zur Herstellung einer mit kaltem Wasser verkleisternden Stärke.* Das Verfahren ist gekennzeichnet durch die Behandlung der *Stärke* mit einer Rhodansalzlsg. von derartiger Konzentration und Menge, daß die Umwandlung der Stärke in kaltquellende Stärke ohne vorhergegangene Verkleisterung stattfindet, und zwar in so weitgehendem Maße, daß die Stärke auch nach dem vollständigen Auswaschen der Rhodansalze noch mit k. W. einen dicken Kleister zu bilden vermag.

Schluß der Redaktion: den 30. Mai 1910.