Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 25. 22. Juni.

Apparate.

A. Fornet, *Der Rechenstab für Chemiker.* Die Vorteile eines solchen in bezug auf die Einfachheit und Schnelligkeit der Berechnung von Analysen werden auseinandergesetzt. Einen auf der Rückseite mit chemischen Konstanten, Atomgewichten etc. versehenen Rechenstab hat sich Vf. als DRGM. unter Nr. 412738 schützen lassen. Lose, auf der Rückseite des Stabes aufzuklebende Streifen mit für Chemie, Medizin etc. wichtigen Konstanten sind demnächst von Gebr. WICHMANN, Berlin NW, Karlstraße, zu beziehen. (Chem.-Ztg. **34**. 447. 28/4. Berlin. Vers.-Anst. f. Getreideverarbeitung.) RÜHLE.

L. Gutmann, *Verbesserter Kippscher Apparat.* Die Verbesserung besteht darin, daß zwischen der oberen Kugel und ihrem Ansatzrohr ein Glashahn, ferner ein zweiter an einem Wulst bei den Marmor- oder Schwefeleisenstückchen angebracht ist und am Gasableitungsrohr ein Dreiwegehahn mit einem Gasleitungsrohr zu einem untergestellten Gefäß mit W. Der App., der vor dem gewöhnlichen KIPPschen App. viele Vorteile hat, wird von C. DESAGA, Heidelberg, angefertigt. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 728—29. 22/4. [1/3.] Frankfurt a. M.) BLOCH.

Otto Frank, *Theorie der Gravitationsmanometer (Quecksilbermanometer und Wassermanometer.* Vf. gibt eine Theorie der Quecksilber- und Wassermanometer, deren Einzelheiten im Original nachgelesen werden müssen. (Ztschr. f. Biologie **54**. 32—46. 2/4. München. Physiolog. Inst.) RONA.

Richard Bayer, *Darstellung von Gefäßen aus Zirkonerde* (vgl. WEISS und LEHMANN, S. 1109). Gemische des gallertartigen Zirkonoxydhydrats mit roher oder gereinigter natürlicher *Zirkonerde* und etwas Stärkekleister sind sehr ähnlich den plastischen Tonen formbar und geben, bei höchster Temp. gebrannt, feste und gegen Temperaturwechsel völlig unempfindliche Gefäße, die für Arbeiten bei sehr hohen Tempp. von unvergleichlicher Widerstandsfähigkeit sind. — Die Zirkonerde des Handels ist ein gelbbraunes Pulver mit 88,7% ZrO_2, 7,4% SiO_2, 4,1% Fe_2O_3, 0,6% TiO_2. Ein großer Teil der Verunreinigungen, besonders des Fe, ist schon mittels HCl oder H_2SO_4 entfernbar; mit HCl gereinigte Zirkonerde enthielt 1,86% Fe_2O_3. — Der Aufschluß der Zirkonerde erfolgt für technische Zwecke vorteilhaft durch Erhitzen mit der 4-fachen Menge $BaCO_3$ auf ca. 1400°. Man löst dann in HCl, entfernt die SiO_2 und erhält dann nach Zugabe von HCl bei fraktionierter Krystallisation erst Krystalle von fast reinem $BaCl_2$, später kleine Tafeln von Zirkoniumoxychlorid, das nur noch durch geringe Mengen $BaCl_2$ verunreinigt ist. Das Fe bleibt in der Mutterlauge. Die Zirkonoxychloridkrystalle löst man in viel W. und übersättigt mit NH_3.

Zum Formen von Gefäßen ist das so erhaltene wasserhaltige Zirkonhydrat für sich nicht genügend; man mischt es am besten innig mit einer Stärkekleisterlsg., dann die 9—10% ZrO_2 enthaltende Gallerte mit geglühtem ZrO_2 oder vorgereinigter

Zirkonerde so, daß eine knetbare M. entsteht, formt am besten in feuchten Gipsformen, trocknet 1 Tag an feuchter, 1 Tag an trockener Luft, erhitzt auf 50°, 100°, schließlich höher und glüht dann stark. Zum Brennen sind Tempp. über 2000° erforderlich. Die gegen Temperaturschwankungen sehr unempfindlichen *Tiegel* schm. bei 2300° noch nicht. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 485—88. 18/3. [3/2.] Dresden. Techn. Hochschule. Lab. von W. HEMPEL.) HÖHN.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. **Fock**, *Zur Unterscheidung und Kenntnis der Isomeriearten.* Entgegen der Ansicht von KRUYT (S. 1088) ist Vf. der Meinung, daß man an der Hand der Phasenlehre direkt zu den von ihm entwickelten Auffassungen geführt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1318. 7/5. [11/3.].) JOST.

P. **Pawlow**, *Über die Bildung, das Gleichgewicht und die Veränderung des Krystalls im isothermen Medium.* (Vgl. auch S. 894.) In Fortsetzung seiner früheren Betrachtungen (Ztschr. f. Krystallogr. **42**. 120; C. **1906**. II. 353) unterwirft Vf. einer thermodynamischen Unters. die Erscheinungen der Krystallisation und des Gleichgewichts der Krystalle in einem solchen System, dessen einzelne Teile an den Trennungsflächen abweichende Eigenschaften besitzen. Ähnliche Unterss. sind schon früher von GIBBS („Thermodynamische Studien". Leipzig 1892. S. 376) und CURIE (Bull. Soc. franç. Minéral. **8**. 145) angestellt worden; da aber jene Forscher nur den Energiebetrag der Flächen berücksichtigt hatten, so gestatten die von ihnen aufgestellten Gleichungen nur die Ermittlung der Größe der Krystallflächen, sagen aber nichts über die Entw. und Form dieser Flächen aus. Vf. folgt dem Beispiel von BRILLOUIN, der die Kanten und Scheitelpunkte als ausgezeichnete Stellen krystallinischer Polyeder auffaßt, und berücksichtigt bei Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen der Krystallformen in isothermen Systemen außer der Flächenenergie auch die Energiebeträge ihrer Kanten und Winkel.

Die allgemeinen Ergebnisse seiner Unters. lauten folgendermaßen: Befindet sich ein Krystall im stabilen Gleichgewicht mit seinem Medium, dann kommt ihm eine solche Form zu, daß die freie Oberfläche seiner Flächen, Kanten und Winkel ein Minimum ist. — Die M. des Krystalls übt auf sein Gleichgewicht insofern einen Einfluß aus, als sie dessen Schmelztemp. und Löslichkeit bestimmt. — Die Löslichkeit verschiedener Flächen eines u. desselben Krystalls muß gleich sein. — Außer Krystallen mit dem Minimum der freien Oberflächenenergie können auch Krystalle von anderer Form im Gleichgewicht mit der Fl. stehen. Diese weniger stabilen Formen treten sehr oft auf, und zwar stets eher als die stabilen. Entsprechend dem OSTWALDschen Gesetz der Umwandlungsstufen wird im allgemeinen das erste Prod. der Krystallisation dasjenige sein, welches unter den gegebenen Umständen das mögliche Maximum der freien Energie besitzt. — Das Wachstum der Krystalle geschieht derart, daß die Zunahme ihrer Flächenenergie, bezogen auf die Zunahme ihrer M., den kleinstmöglichsten Wert hat. Die verschiedene Wachstumsgeschwindigkeit der Flächen u. Kanten desselben Krystalls ist nur eine Folge der vektorialen Beschaffenheit der Oberflächenschichten der krystallinischen Stoffe. Es ist falsch, dieselbe auf verschiedene Löslichkeit der betreffenden Flächen zurückzuführen, da die Löslichkeit verschiedener Flächen desselben Krystalls dieselbe ist. — Der Auflösungsprozeß der Krystalle verläuft derart, daß Krystalle mit einem Minimum der freien Oberflächenenergie Formen annehmen, deren freie Oberflächenenergie kein Minimum ist; dagegen Krystalle mit einem Maximum der Oberflächenenergie behalten während der Auflösung ihre ursprüngliche Form. Der Krystall

sucht also während der Auflösung den maximalen Betrag der freien Oberflächenenergie, welcher dem gegebenen Maße eigen ist, zu erhalten. Demnach wirkt das Lösungsmittel auf einen Krystall in der Weise ein, daß er sich in ein maximal veränderliches System umwandelt. Daraus ist ersichtlich, das die Art derjenigen Deformationen, die eine bestimmte Fläche des Krystalls erfährt, ebenso von den Eigenschaften des Lösungsmittels, wie auch von dem krystallographischen Charakter dieser Fläche bestimmt wird. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 385—410. 26/4. Odessa.)
V. ZAWIDZKI.

Itzek Taitelbaum, *Studien über Brennstoffketten.* Das JACQUESsche *Kohleelement* gibt nach HABER u. BRUNER (Ztschr. f. Elektrochem. **10**. 697; C. **1904**. II. 1091) nur die E.M.K. der Knallgaskette. Die Kathode (Eisen) gibt in manganathaltiger Natronschmelze das Sauerstoffpotential, die Anode (Kohle) infolge chemischer Zersetzung des Ätznatrons das Wasserstoffpotential. Der Vf. hat versucht, durch Zusatz von geeigneten Brennstoffen zum Anodenraum die Polarisierbarkeit der Anode zu vermindern und so das Element zur Abgabe stärkerer Ströme brauchbar zu machen. Als Kathode diente ein Eisentiegel, in welchen ein unten gezahnter Eisenzylinder gestellt wurde; die Zahnlücken wurden mit Ätzkalk verstopft, so daß ein Diaphragma entstand. In das Innere des Zylinders tauchte ein Kohlerohr als Anode, durch welches gasförmiger Brennstoff geleitet werden konnte. Als Elektrolyt diente im Kathodenraum manganathaltiges Ätznatron, im Anodenraum Ätznatron, event. unter Zusatz von festen Brennstoffen, wie Rohrzucker, Sägespänen, Naphthalin und Rohpetroleum. Die Verss. erstreckten sich auf die Best. von Stromstärke-Spannungskurven und der Stromausbeute. Auf die Einzelheiten der Berechnung kann nicht eingegangen werden. Während Rohrzucker und Holzkohle bei der Stromentnahme aus dem Element nahezu quantitativ im Element nach dem FARADAYschen Gesetz verbrannt werden, ist die Stromausbeute bei Verwendung von gasförmigen Brennstoffen wie Wasserstoff, Kohlenoxyd und Leuchtgas viel geringer. Trotzdem scheint die Verwendung derartiger Brennstoffelemente für technische Zwecke nicht aussichtsreich.

Der zweite Teil der Abhandlung beschäftigt sich mit der Unters. von Brennstoffelementen in *konzentrierter Schwefelsäure* nach dem Vorgange von JUNGNER. (D.R.P. 206108. 206273; C. **1909**. I. 1053. 1054) Kohle und andere Brennstoffe zersetzen heiße, konzentrierter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und erteilen einer Kohleelektrode daher ein Reduktionspotential. In Verbindung mit einer Sauerstoffelektrode kann man daher ein Brennstoffelement herstellen. Bei den ersten Verss. zur Realisierung einer derartigen Sauerstoffelektrode wurden Platinelektroden in Schwefelsäure mit verschiedenen Sauerstoffüberträgern wie Eisen-, Quecksilber-, Thallium- und Vanadinsalzen zusammengebracht und ihr Potential gegen die Mercurosulfat-Normalelektrode gemessen. Es ergab sich, daß bei Verwendung von *Vanadinsalzen* bei etwa 250° eine Platinelektrode in konzentrierter Schwefelsäure das reversible Sauerstoffpotential annimmt, und daher als Kathode für Brennstoffelemente geeignet ist. Daraufhin wurden Brennstoffelemente untersucht. Kathoden- und Anodenraum wurden durch ein Tondiaphragma getrennt. Als Kathoden dienten Elektroden aus Kohle und Platin, die mit den früher beschriebenen Brennstoffen versehen wurden. Die Resultate, die in Form von Stromspannungskurven wiedergegeben werden, zeigen recht befriedigende Resultate, wenn auch die Polarisierbarkeit der Brennstoffkathoden noch erheblich größer ist, als die eines Daniellelements. Es empfiehlt sich nicht, Tempp. von mehr als 250° zu verwenden. An Stelle der Platinelektroden im Kathodenraum kann man mit Erfolg galvanisch mit Gold überzogene Kohleelektroden benutzen. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 286—300. 1/5. [17/3.] Braunschweig. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Emil Baur, *Bemerkung zu Taitelbaums Abhandlung: „Studien über Brennstoffketten“.* (Vgl. vorstehendes Referat.) Die Ergebnisse von TAITELBAUM gestatten im Verein mit den Messungen von BODENSTEIN über den Zerfall des Schwefeltrioxyds (Ztschr. f. Elektrochem. **11.** 373; C. **1905.** II. 201) die Frage zu entscheiden, ob die Brennstoffelemente die maximale Arbeit der Schwefeldioxydoxydation leisten. Vorher mußte jedoch der *Partialdruck der konz. Schwefelsäure bei 250°* nach einer dynamischen Methode bestimmt werden, und zwar ergab sich ein Wert von ungefähr 0,003 Atm. Dann konnte berechnet werden, daß bei Verwendung geeigneter Brennstoffe das Potential der Anode das reversible SO_2-Potential bis um 0,2 Volt übersteigen kann. Diese höchsten Werte können durch einen Status-Nascenzeffekt erklärt werden. Die sauren Ketten arbeiten daher besser als die alkal., obwohl in diesen die Spannungen höher sind.

Schließlich wird unter Benutzung der Werte von MAX MAYER (Habilitationsschrift, Karlsruhe-München 1908) über die Spaltung des Kohlenoxyds die *freie Energie der Kohlenoxydbildung* bei verschiedenen Tempp. berechnet. Es zeigt sich, daß diese Größe mit steigender Temp. nur wenig abnimmt, so daß eine Verwendung von Brennstoffelementen bei hohen Tempp. aussichtsvoll wird. (Ztschr. f. Elektrochem. **16.** 300—2. 1/5. [17/3.] Braunschweig. Techn. Hochschule.) SACKUR.

Tcheslas Bialobjeski, *Untersuchungen über die Ionisation in festen und flüssigen Dielektrica.* Zweiter Teil einer frühere Veröffentlichungen zusammenfassenden Arbeit, vgl. S. 1673. (Le Radium **7.** 76—80. März. [19/1.] Lab. de physique du Coll. de France.) BUGGE.

G. Moreau, *Über die Masse des negativen Ions einer Flamme.* Die vorliegende Arbeit deckt sich im wesentlichen mit C. r. d. l'Acad. des sciences **148.** 342; C. **1909.** I. 1139. Für *m*, die M. des negativen Ions einer Flamme, wird der Wert $\mathbf{0{,}96 \cdot 10^{-25}}$ g berechnet. (Le Radium **7.** 70—74. März. [15/2.] Rennes. Lab. de phys. de la Fac. des sciences.) BUGGE.

Ferd. Henrich, *Neuere Forschungen auf dem Gebiete der Radioaktivität.* Zusammenfassender Bericht unter spezieller Berücksichtigung der Arbeiten über die *Radioaktivität* von *Quellwässern.* (Ztschr. f. angew. Ch. **23.** 769—77. 29/4. [14/2.].) BUGGE.

M. v. Pirani, *Über die Messung der wahren Temperatur von Metallen.* Bei dem Interesse, das die Messung höchster Tempp. für die Chemie hat, sei auf die Arbeit, die ein reiches experimentelles Material und hübsche Methoden bringt, hingewiesen. Es werden einige Methoden zur Best. von *Widerständen* von Metallen *bei hohen Tempp.* beschrieben und Messungen an *Platin*, *Nickel*, *Wolfram*, *Tantal* angestellt. Es werden die auf Grund der Kenntnis des Zusammenhanges zwischen Widerstand und Temp. und auf direktem Wege ermittelten Unterschiede zwischen der schwarzen Temp. im Rot und der wahren Temp. festgestellt. Es werden zwei empirische Formeln angegeben, die man benutzen kann, um die Beobachtungsergebnisse zu extrapolieren. Das wird an Messungen an Pt, Ta und W illustriert und eine angenäherte Temperaturangabe für den Faden der normalen Tantal- und Wolframlampe gemacht, ebenso für die *Schmelzpunkte von Tantal und Wolfram.* Eine Tantallampe hat bei der üblichen Belastung 2000°, für eine Wolframlampe kann die Temp. bis auf etwa 2100° steigen. Das Absorptionsvermögen wird für Wolfram zu 0,46, für Tantal zu 0,49 berechnet.

An einem Draht erhält man stets höhere, „schwarze“ Schmelzpunkte als an einem blanken Blech oder einer größeren geschmolzenen Metallmasse. An einem Tantaldraht erhält der Vf. als F. 2910° als untere Grenze, wahrscheinlich liegt der

wahre F. nach der alten Temperaturskala bei ca. 3000°, nach der HOLBORN-VALENTINERschen Skala bei 3100°. Für Wolfram sind die wahrscheinlichsten Zahlen 3250° nach der alten, 3350° nach der HOLBORN-VALENTINERschen Skala. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 301—48. 15/4. [Febr.] Glühlampenwerk SIEMENS & HALSKE, A.-G.) W. A. ROTH-Greifswald.

Anorganische Chemie.

Giovanni Pellini, *Mischkrystalle zwischen Schwefel und Tellur.* (Gaz. chim. ital. **40**. I. 380—91. — C. **1909**. II. 790.) ROTH-Cöthen.

Alfred Stock, *Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen. VII. Über das sogenannte Phosphorpentasulfid, P_4S_{10} (P_2S_5).* Experimentell bearbeitet von **Berla Herscovici**. (VI. Mitt. vgl. S. 898.) Auch das Phosphorpentasulfid ist noch niemals rein dargestellt worden. Zur Reindarst. wird das KEKULÉsche Verfahren benutzt, indem man roten Phosphor mit S in Mengen, die fast genau der Formel P_2S_5 entsprechen, unter Druck auf Rotglut erwärmt, das Rohsulfid wiederholt aus sd. CS_2 umkrystallisiert und die hellgelben Krystalle bei 100° im H-Strom trocknet. Ein 10% übersteigender Überschuß an S wirkt ungünstig; offenbar ist P_4S_{10} noch nicht das schwefelreichste Phosphorsulfid. Erhitzt man P und S im Verhältnis P : 5S auf etwa 700°, so entsteht ein Prod., das beim Abkühlen zu einer glasähnlichen M. von Bernsteinfarbe erstarrt, erst nach mehreren Tagen undurchsichtig wird und an CS_2 fast nichts abgibt. — Die Schmelzkonstanten des reinen Sulfids sind 286—288—290°, bei dem nur einmal umkrystallisierten Material 276—278—284°. Die Schmelzen sind rotbraun. Das unscharfe Schmelzen erklärt sich durch teilweise Zers. P_4S_{10} zers. sich auch schon bei gewöhnlicher Temp. sehr merklich, länger aufbewahrte Präparate müssen vor der Verwendung einige Male umkrystallisiert werden. $Kp._{760}$ 513—515° unter erheblicher Zers. $D.^{17}$ 2,09. Löslichkeit in CS_2 1 : 450 bei Zimmertemp., 1 : 550° bei 0°, 1 : 1200 bei —20° (vgl. STOCK, THIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 2727; C. **1905**. II. 1408). Frisch dargestellte Krystalle sind fast geruchlos, an der Luft entwickeln sie allmählich H_2S. W. greift bei gewöhnlicher Temp. langsam, in der Hitze schneller an. NaOH löst in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte langsam. In CS_2 kommt dem Phosphorpentasulfid zweifellos das Mol.-Gew. P_4S_{10} zu; wahrscheinlich ist dann auch das feste Sulfid als P_4S_{10} (*Tetraphosphordekasulfid*) aufzufassen. Auch der Dampf des sogenannten Phosphorpentasulfids enthält größere Moleküle, wohl von der Formel P_4S_{10}. Bei 600° entspricht die DD. etwa der von V. und C. MEYER angegebenen Formel P_2S_5. Der Dampf ist schon bei Tempp., welche wenig über dem Kp. liegen, größtenteils zerfallen. Es scheint, als ob die beim Verdampfen des sogenannten Pentasulfids gebildeten Substanzen beim Abkühlen wieder mit großer Geschwindigkeit P_4S_{10} regenerieren.

Eine Gegenüberstellung der Eigenschaften der drei Phosphorsulfide P_4S_3, P_4S_7 und P_4S_{10} zeigt, daß P_4S_7 in allen Eigenschaften und Konstanten aus der durch die Bruttozus. gegebenen Folge der drei Sulfide herausfällt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1223—28. 7/5. [4/4.] Techn. Hochschule Breslau.) BLOCH.

R. Pohl und **P. Pringsheim**, *Die lichtelektrische Empfindlichkeit der Alkalimetalle als Funktion der Wellenlänge.* (Vgl. S. 1683.) Die Vff. untersuchen *Kalium- und Natriumamalgam, festes Natrium, Kalium und Rubidium* und finden folgendes: Bei den Alkalimetallen existieren „kritische Wellenlängengebiete", in denen der lichtelektrische Strom durch eine senkrecht zur Metalloberfläche schwingende Kom-

ponente des elektrischen Vektors eine jäh ansteigende Vergrößerung erfährt, gleichgültig, ob die Oberfläche fl. und spiegelglatt oder krystallinisch rauh ist. Die Maxima der kritischen Gebiete liegen für Rubidium bei ca. 480 $\mu\mu$, für Kalium bei ca. 440 $\mu\mu$, für Natrium bei ca. 320 $\mu\mu$. Das Maximum einer KNa-Legierung mit 69,4% K liegt bei etwa 390 $\mu\mu$ und ist so scharf, daß es nicht von einer Übereinanderlagerung des K- und Na-Maximums herrühren kann. K und Na zeigen in ihren Quecksilberlegierungen kein kritisches Wellenlängengebiet. Man hat es also in den kritischen Gebieten mit Resonanzphänomenen zu tun, die mit der molekularen Bindung der Alkaliatome im Zusammenhang stehen. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 349—60. 15/4. [18/3.*] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifsw.

D. Roshdestwenski, *Zur Kenntnis der anomalen Dispersion des Natriumdampfes.* Vf. beabsichtigt, die anomale Dispersion des Natriumdampfes in dem Spektralgebiete der D_1- und D_2-Linien exakt zu messen, um auf Grund genauerer Zahlendaten die Konstanten der Dispersionsgleichung zu berechnen. Vorliegende vorläufige Mitteilung bringt Beschreibung der Untersuchungsmethode, einiger aufgenommener Spektrogramme nebst Besprechung der Hilfsrechnungen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. Physikal. Teil. 87—97. 26/4. Petersburg. Physikal. Univ.-Lab.) V. ZAWIDZKI.

Ernst J. Kohlmeyer und **Siegfried Hilpert**, *Über Calciumferrite.* Ausführliche, durch Abbildungen erläuterte Darlegung der S. 241 referierten Verss. und Beobachtungen. (Metallurgie **7**. 193—201. 8/4. und 225—45. 22/4. Berlin. Metallhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

W. Oechsner de Coninck, *Einwirkung von Alkalinitraten auf Strontiumcarbonat.* (Vgl. S. 1684.) Beim Erhitzen von Strontiumcarbonat mit 2—3 Tln. $NaNO_3$ auf 325° bilden sich geringe Mengen $Sr(NO_3)_2$. Bei 32-stdg. Erhitzen von $SrCO_3$ mit überschüssigem KNO_3 und W. auf dem Wasserbade entstehen gleichfalls geringe Mengen $Sr(NO_3)_2$. (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences **1910**. 162—64. 1/5. [5/3.*] Montpellier.) HENLE.

G. Eberhard, *Über die weite Verbreitung des Scandiums auf der Erde. II.* (Vgl. I., Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1908**. 851; C. **1908**. II. 670.) Der Vf. hat spektrographisch in einer großen Anzahl weiterer Gesteine und Mineralien die Anwesenheit von *Scandium* festgestellt. Die früher gezogenen Schlüsse über die allgemeine Verbreitung des Sc konnten durchaus bestätigt werden. Von Mineralien mit größerem Scandiumgehalt seien genannt: Äschynit, *Zinnstein* von Embabaan etc., *Monazit*, Wiikit, *Wolframit* u. a. Mineralien, die Sc als wesentlichen, nicht bloß accessorischen Bestandteil enthalten, sind nicht gefunden worden. Die Mineralien, die Sc in chemisch nachweisbarer Menge führen, entstammen alle Graniten, bezw. Pegmatiten. Aus dem speziellen Studium des Scandiumvorkommens im Zinnwalder Granit ergaben sich einige Schlüsse über die Bedingungen der B. scandiumreicher Mineralien. (Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin **1910**. 404—26. [21/4.*] Potsdam.) BUGGE.

L. Tschugajew und **W. Subbotin**, *XVII. Mitteilung über Komplexverbindungen;* 16. vgl. TSCHUGAJEW und SSOKOLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 55; C. **1909**. I. 518.) *Über isomere Platinverbindungen organischer Sulfide.* Den zwei isomeren Verbb. des Platochlorids mit organischen Sulfiden, $PtCl_2 \cdot 2R_2S$ (vgl. besonders BLOMSTRAND, Journ. f. prakt. Ch. [2] **27**. 161; **38**. 345. 497) kommen nach KLASON (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1493; C. **95**. II. 440; Journ. f. prakt. Ch. [2] **67**. 1;

C. **1903**. I. 620) die Formeln: $R_2S : Pt<^{R_2S\cdot Cl}_{Cl}$ und $Pt<^{R_2S\cdot Cl}_{R_2S\cdot Cl}$, nach WERNER die Formeln: $^{R_2S}_{R_2S}>Pt<^{Cl}_{Cl}$, bezw. $^{R_2S}_{Cl}>Pt<^{Cl}_{R_2S}$ zu. Für die dritte Modifikation der *Methylsulfidverb.*, $PtCl_2\cdot 2(CH_3)_2S$, vom Vf. γ-Salz genannt, war von BLOMSTRAND und ENEBUSKE sowohl als auch von KLASON die Analogie zum grünen MAGNUSschen Salz, nämlich die Formel $[Pt\cdot 4(CH_3)_2S]PtCl_4$, zwar diskutiert, aber nicht angenommen worden. Die Vff. haben nun ermittelt, daß das γ-Salz tatsächlich ein Analoges des MAGNUSschen Salzes, $[Pt\cdot 4NH_3]PtCl_4$, ist, und daß in der Reihe der Platinverbb. organischer Sulfide (und vor allem der 1,2-Dithioglykoläther) nach dem Typus des MAGNUSschen Salzes zusammengesetzte Verbb. mit zwei komplexen Ionen existenzfähig sind. Monomere Verbb. von derselben Zus. scheinen dagegen nur in einer Form zu existieren, ähnlich wie es bei der entsprechenden Verb. des Äthylendiamins der Fall ist. Falls sich dieses Resultat bestätigen sollte, wäre es ein neues Argument zugunsten der *Wernerschen Auffassung solcher Verbb.*, daß wegen des cyclischen Baues nur eine, die cis-Konfiguration, existenzfähig erscheint.

Wird das γ-Salz (dargestellt durch 1-stdg. Schütteln einer k., verd. Chloroplatinitlsg. mit 1 Mol. Methylsulfid) mit der wss. Lsg. des I. Chlorids von REISET zusammengebracht, so geht die rötliche Farbe beim Schütteln in Grün über, und es entsteht reines, grünes MAGNUSsches Salz; im Filtrat davon befinden sich überschüssiges Platotetramminchlorid, Methylsulfid u. Platodimethylsulfidchlorid. Die α- und β-Modifikation der Methylsulfidverb., sowie das Gemisch der beiden, zeigen mit REISETschem Salz keine sichtbare Rk. u. keine B. von MAGNUSschem Salz. — *Dithioglykoldiäthyläther* gibt beim Schütteln mit verd. Kaliumchloroplatinitlsg. fleischfarbene, mkr., unl. Prismen oder Nädelchen der *Verb.* $PtCl_2\cdot C_2H_4(SC_2H_5)_2$; das rote Isomere dieser Verb. gibt mit I. REISETschem Salz noch leichter MAGNUSsches Salz als obiges γ-Salz; das zweite Reaktionsprod., die *Verb. von* $PtCl_2$ *mit 2 Mol. Dithioglykoldiäthyläther* beibt in Lsg. Erwärmt man die rote Verb. mit etwas W., oder erhitzt man sie trocken auf 136,5°, so geht sie in eine gelbe Modifikation vom F. 188° über, die mit dem REISETschen Salz keine merkliche Rk. zeigt. Das gelbe Chlorid entsteht auch aus Kaliumchloroplatinit und Disulfid und sd. W., aus dem roten Isomeren in Ggw. von überschüssiger Dithioverb. in wss. Lsg. beim Abdunsten des Dithioglykoläthers. Wird das bei der letzteren Rk. entstehende Zwischenprod., $[Pt\cdot 2(C_2H_5S\cdot C_2H_4\cdot SC_2H_5)]Cl_2$, mit K_2PtCl_4 zusammengebracht, so entsteht unmittelbar das rote Salz, ein Beweis für seine Konstitution als Analogon der γ-Verb. und des MAGNUSschen Salzes. — Ähnlich gibt der *Dithioglykoldi-n-propyläther*, $C_3H_7S\cdot C_2H_4\cdot SC_3H_7$, mit K_2PtCl_4 zunächst eine rote Verb., welche bei höherer Temp. in eine gelbe umgewandelt wird u. mit dem REISETschen Chlorid das MAGNUSsche Salz gibt; hier entsteht jedoch zunächst die rote Modifikation des MAGNUSschen Salzes, welche erst mit der Zeit, schneller beim Erwärmen, in die gewöhnliche grüne umgewandelt wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1200—5. 7/5. [8/4.] Chem. Lab. Univ. St. Petersburg.) BLOCH.

W. J. Smith, *Thermomagnetische Analyse meteorischer und künstlicher Nickeleisen.* Durch das Studium thermomagnetischer Eigenschaften der Meteoreisen und künstlicher Eisen-Nickel-Legierungen wird ein Einblick in die Struktureigentümlichkeiten gewonnen. Die Theorie des Vf. gipfelt darin, daß die Erscheinungen des Verschwindens und Wiedererscheinens des Magnetismus beim Erhitzen der Eisen-Nickel-Legierungen ein vollständiges Seitenstück zu dem Verschwinden u. Wiedererscheinen von Krystallen in gesättigter wss. Lsg. sind oder noch besser mit Salzen zu vergleichen sind, die in ihrem eigenen Krystallwasser in Lsg. zu gehen vermögen. Auf Details kann nicht eingegangen werden, hervorgehoben sei nur noch,

daß der *Taenit* nicht homogen, sondern als eutektische Mischung aufzufassen ist zwischen einer nickelarmen Komponente Kamazit und einer nickelreichen mit einem Nickelgehalt bis zu 40%, analog dem Perlit des Gußstahls, der eine eutektische Mischung von Ferrit und Zementit darstellt. (Philos. Trans. Royal Soc. of London [A] **208**. 21—109; N. Jahrb. f. Mineral. **1910**. I. 198—202. 23/4. Ref. v. WOLFF.)
ETZOLD.

Organische Chemie.

Marcel Guerbet, *Über die Konstitution der durch Kondensation der sekundären Alkohole mit ihren Natriumderivaten entstehenden Alkohole* (vgl. S. 999). Der *Dicaprylalkohol* (C. r. d. l'Acad. des sciences **132**. 685; C. **1901**. I. 928) liefert bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch neben dem korrespondierenden Keton Essigsäure, Capronsäure, CO_2 und Decylsäure, außer geringen Mengen einer Heptyl- und Nonylsäure. Der Dicaprylalkohol kann demnach nur das *Methyl-7-pentadecanol-9*, $CH_3\cdot(CH_2)_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot(CH_2)_5\cdot CH_3$, sein. *Dicaprylketon (Methyl-7-pentadecanon-9)*, farblose Fl., Kp.$_{21}$ 172—174°, D.° 0,846, verbindet sich nicht mit Na-Disulfit; *Semicarbazon*, Nadeln aus A., F. 195—197° (korr.). — Der *sekundäre Tributylalkohol* (S. 1000) liefert bei der Oxydation durch Chromsäuregemisch an SS. eine Nonylsäure, eine Decylsäure, etwas Capronsäure, ferner Essigsäure und Propionsäure und kann daher nur die Konstitution: $C_3H_5\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot C_2H_5$ besitzen. — Die B. dieser kondensierten Alkohole vollzieht sich in folgendem Sinne:

$$R\cdot CHOH\cdot CH_3 + CH_3\cdot CHOH\cdot R' = H_2O + R\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CHOH\cdot R'.$$

Findet die Rk. zwischen 2 verschiedenen sekundären Alkoholen statt, so erfolgt der Austritt des W. auf Kosten der OH-Gruppe des kohlenstoffreichsten Alkohols. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 979—81. [18/4.*].) DÜSTERBEHN.

Ad. Grün, *Synthese der symmetrischen Monoglyceride.* Vorläufige Mitteilung. Von den zwei Reihen strukturisomerer Monoglyceride (I. und II.) waren bisher Vertreter von II. nicht bekannt. Vf. hat solche in folgender Weise gewonnen. *α,α'-Dichlorhydrin* läßt sich leicht fast quantitativ esterifizieren; die Cl-Atome dieser Ester, $(CH_2Cl)_2CH\cdot O\cdot CO\cdot R$, tauscht man gegen OH-Gruppen aus. Am besten geschieht dies durch Einw. von $AgNO_2$ (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3755; C. **1909**. II. 1794). Dabei bilden sich sehr labile Nitrite, die ihre Säurereste schon durch Spuren von SS. oder W. abspalten und dabei in die Hydroxylverbb. übergehen:

$$\text{I.}\ \begin{array}{l} CH_2\cdot O\cdot CO\cdot R \\ CH\cdot OH \\ CH_2\cdot OH \end{array} \qquad \text{II.}\ \begin{array}{l} CH_2\cdot OH \\ CH\cdot O\cdot CO\cdot R \\ CH_2\cdot OH \end{array}$$

$$(CH_2Cl)_2CH\cdot OH \longrightarrow (CH_2Cl)_2CH\cdot O\cdot CO\cdot R \longrightarrow$$
$$(CH_2\cdot O\cdot NO)_2CH\cdot O\cdot CO\cdot R \longrightarrow (CH_2\cdot OH)_2CH\cdot O\cdot CO\cdot R.$$

β-Lauro-α,α'-dichlorhydrin, $CH_2Cl\cdot CH(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})CH_2Cl$, aus Dichlorhydrin und Laurinsäurechlorid; neutrales, gelbes, leichtfl. Öl; ll. in den gebräuchlichen Solvenzien. Wird es mit *Silbernitrit* gemengt, 12 Stdn. unter Überleiten von H_2 auf ca. 120° erhitzt u. in Ä. oder Chlf. mit wenig alkoh. HCl behandelt, so resultiert das *β-Monolaurin*, $CH_2(OH)CH(O\cdot CO\cdot C_{11}H_{23})CH_2\cdot OH$; weiße, seidenglänzende Nädelchen; sintert bei 58°, schm. klar bei 61°; bei langem Lagern sinkt der F. auf 57,5°. Das α-Monolaurin schm. nach KRAFFT bei 59°, nach GRÜN, v. SKOPNIK bei 52°. Mit Phenylisocyanat liefert nur die β-Verb. ein *Phenylurethan*, $C_{15}H_{30}O_4$;

F. 74°. — *β-Monopalmitin*, $CH_2(OH)CH(O \cdot CO \cdot C_{15}H_{31})CH_2 \cdot OH$, wird in analoger Weise wie das Laurinsäurederivat erhalten durch Erhitzen von β-Palmito-α,α'-dichlorhydrin mit Silbernitrit. Das Gemenge der Komponenten wurde mit ausgeglühtem Quarzsand angerührt, so daß (wegen der Breiform) keine Trennung der Schichten eintreten konnte, und die Rk. schneller und gleichmäßiger verlief. Die Substanz bildet, durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Mitteln gereinigt, weiße Krystallblättchen; F. 74°. Nach mehreren Monaten war der F. auf 69,5° gesunken. α-Monopalmitin hat nach KRAFFT den F. 72°, nach GUTH schm. es bei 65°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1288—91. 7/5. [18/4.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

Ad. Grün und **J. Husmann**, *Glycerinate der Erdalkalien.* Anschließend an GRÜN, BOCKISCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3465; C. **1908**. II. 1716) haben Vff. die Unters. ausgedehnt auf Barium- und Strontiumhydroxyd und auch von diesen gut definierte, krystallisierte Verbb. des gleichen Typus wie beim Calcium erhalten. Diese Körper enthalten ohne Zweifel ein komplexes Kation, in dem 3 Mol. Glycerin durch die Nebenvalenzen von je 2 OH-Gruppen an das Metallatom gebunden sind (s. nebenst. Formel). Die Erdalkalien zeigen also vollkommene Übereinstimmung in der Einlagerung von Glycerin, während das Additionsvermögen für W. verschieden ist; $Ca(OH)_2$ bindet kein W.; $Ba(OH)_2$ und $Sr(OH)_2$ krystallisieren mit 8 Mol. W. Es lassen sich auch bei der Glycerinatbildung Anomalien konstatieren; aus k. bereiteter Lsg. von Kalk in Glycerin erhält man $Ca(OH)_2 + 2C_3H_5(OH)_3 + H_2O$, aus der h. Lsg. das n. Triglycerinat. — Die mit Hilfe der Salze dargestellten Glycerinate zeigen, im Gegensatz zu denen der Basen, keine Übereinstimmung in der Zus. Nur $CaCl_2$ bildet ein Triglycerinat, entsprechend seinem Hexahydrat, $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$; $Ca(NO_3)_2$, das mit 4 Mol. W. krystallisiert, addiert 4 Mol. Glycerin. Die Chloride von Ba u. Sr addieren 7, $Sr(NO_3)_2$ sogar 8 Mol. Glycerin; diese Verbb. ließen sich nicht zur Krystallisation bringen; ihre Konstitution steht noch nicht fest.

$$\left[Me \begin{pmatrix} HO \cdot CH_2 \\ | \\ HO \cdot CH \cdot CH_2 \cdot OH \end{pmatrix}_3\right](OH)_2$$

Me = Ca, Sr, Ba

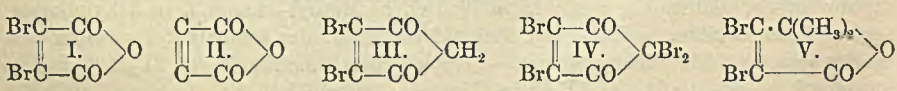
Die verwendeten Hydroxyde wurden unter Ausschluß des CO_2 der Luft gewonnen und über NaOH getrocknet; die Reinheit des *Glycerins* prüfte man nach ZEISEL durch Überführung in Isopropyljodid, Umsetzen mit $AgNO_3$ und Auswägen als AgJ. Diese Methode kann auch direkt zur Best. des Glycerins in den komplexen Basen benutzt werden. — *Triglycerinbariumhydroxyd*, $[Ba\,3\,C_3H_5(OH)_3](OH)_2$, aus Bariumhydroxydoctohydrat und Glycerin; weißer, kleinkrystallinischer Körper aus Holzgeist durch Aceton; ebenso hygroskopisch wie P_2O_5; l. in Alkoholen und organischen SS. Die Substanz verbrennt unter Verkohlung; selbst minimale Mengen geben, mit Disulfat oder Pyrosulfat erhitzt, intensive Acroleinreaktion; geht an der Luft in das Carbonat über; ist aus der wss. Lsg. nicht wieder fällbar. Oft erfolgt Spaltung beim Neutralisieren mit alkoh. Mineralsäure; mit Eg. entsteht ein komplexes Acetat. — *Triglycerinstrontiumhydroxyd*, $[Sr\,3\,C_3H_5(OH)_3](OH)_2$, weiße, sphärische Krystallaggregate aus Aceton-Holzgeist; relativ ll. in W., schwerer in Methyl- und Äthylalkohol; sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit und CO_2.

Diglycerincalciumhydroxydhydrat, $Ca(OH)_2 + 2C_3H_5(OH)_3 + H_2O$, durch Lösen von $Ca(OH)_2$ mit 6 Mol. W. in Glycerin (bloßes $Ca(OH)_2$ ist swl. in Glycerin); kleinkrystallinisch; gelbstichig weiß; ll. in W., wl. in Methyl-, kaum l. in Äthylalkohol; spaltet beim Erhitzen auf 130° ein Mol. Glycerin ab; der Austritt des zweiten Mol. erfolgt selbst bei 150° viel langsamer. — *Triglycerincalciumchlorid*, $[Ca\,3\,C_3H_5(OH)_3]Cl_2$, aus der Lsg. von $CaCl_2 + 6H_2O$ in Glycerin; würfelähnliche, farblose, glashelle Krystalle; F. 76°; wl. in Alkoholen, unl. in anderen organischen Solvenzien; sehr hygroskopisch, doch gegen W. beständiger als die freie Base. — *Tetraglycerincalciumnitrat*, $Ca(NO_3)_2 + 4C_3H_5(OH)_3$, aus der Lsg. von $Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$ in

Glycerin; farblose, durchsichtige Krystalle; F. 72°; bei stärkerem Erhitzen erfolgt Explosion unter Entw. nitroser Dämpfe; sll. in W. unter Spaltung; swl. in Alkoholen; gegen alkoh. Oxalsäurelsg. ziemlich beständig. — Von Sr- u. Ba-Salzen ließen sich keine krystallisierten Glycerinate gewinnen. Die Chloride und Nitrate sind in Glycerin viel weniger l. als die entsprechenden Ca-Salze. Durch wiederholtes Fällen der alkoh. Lsgg. mit Ä. oder (besser) Aceton fallen flüssige Substanzen von konstanter Zus., die an A. kein Glycerin abgeben; sie gleichen in chemischen Eigenschaften, Löslichkeit, Hygroskopizität etc. den krystallisierten Ca-Verbb. Es wurden dargestellt: *Bariumchloridglycerinat*, $BaCl_2 + 7\,C_2H_5(OH)_3 + 2\,H_2O$; *Strontiumchloridglycerinat*, $SrCl_2 + 7\,C_3H_5(OH)_3$ und *Strontiumnitratglycerinat*, $Sr(NO_3)_2 + 8\,C_3H_5(OH)_3$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1291—98. 7/5. [18/4.] Zürich. Chem. Univ.-Lab.) JOST.

S. Tanatar, *Berylliumformiate.* (Vgl. TANATAR, KUROWSKI, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**. 936; C. **1908**. I. 102.) *Normales Berylliumformiat*, $Be(CHO_2)_2$, aus Berylliumcarbonat und Ameisensäure, ist unl. in organischen Lösungsmitteln und wird erst bei längerem Kochen in wss. Lsg. mehr oder weniger hydrolytisch gespalten. Beim Erhitzen unter vermindertem Druck (30—35 mm) zers. sich das normale Salz, wobei das *basische Salz* $Be_4O(CHO_2)_6$ sublimiert. Die wss. Lsg. dieses basischen Salzes hinterläßt beim Eindampfen einen dicken Gummi, der bei 130° zu einer amorphen M. eintrocknet und die gleiche Zus. wie das sublimierbare basische besitzt. Dasselbe gummiartige Salz wird durch Kochen der wss. Lsg. des n. Formiats mit der berechneten Menge von Berylliumcarbonat erhalten. Das bei 130° getrocknete Salz sublimiert bei 30—35 mm Druck ohne Änderung der Zus. — *Normales Berylliumacetat* gibt beim Erhitzen unter vermindertem Druck ein Sublimat des *basischen Salzes* $Be_4O(C_2H_3O_2)_6$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1230—31. 7/5. [11/3.] Odessa. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

Otto Diels und **Martin Reinbeck**, *Über Dibrommaleinsäureanhydrid.* (1. Mitteilung.) Die *Dibrommaleinsäure*, $CO_2H \cdot CBr : CBr \cdot CO_2H$, wird aus der nach SIMONIS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2085; C. **99**. II. 362; vgl. MAAS, Diss. Berlin, 1908) dargestellten Mucobromsäure durch HNO_3 bei höchstens 25—30° gewonnen. Die S. läßt sich leicht in das *Dibrommaleinsäureanhydrid* (I.) überführen. Verss., dieses Anhydrid, bezw. das Dijodmaleinanhydrid in das noch unbekannte Anhydrid der Acetylendicarbonsäure (II.) überzuführen, verliefen resultatlos. Bei der Umsetzung des Dibrommaleinsäureanhydrids mit Na-Malonester findet Addition unter B. einer *Verb.* $CO_2H \cdot CBr : CBr \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ statt. Bei der Verseifung des Additionsprod. mit HBr-Eg. entsteht unter Abspaltung von C_2H_5Br, CO_2 und W. das *Dibromcyclopentendion* (III.), welches bei der Bromierung das *2,2,4,5-Tetrabrom-1,3-diketo-R-cyclopenten* (IV.) liefert. — Analog dem Dibrommaleinsäureanhydrid scheinen auch Maleinsäure-, Bernsteinsäure-, Brombernsteinsäure- und Phthalsäureanhydrid mit Malonsäureester zu reagieren; jedoch ließen sich in allen diesen Fällen weder die primären Additionsprodd., noch die aus diesen durch HBr-Eg. entstehenden Verseifungsprodd. rein isolieren. — Mit Methylmagnesiumjodid liefert das Dibrommaleinsäureanhydrid das *Dimethyldibrommaleid* (V.).



Dibrommaleinsäure, F. 142°. Die Angaben von HILL, von CIAMICIAN und SILBER, bezw. von WISLICENUS beziehen sich auf nicht ganz reine Präparate. — *Dibrommaleinsäureanhydrid.* Aus der Dibrommaleinsäure, Acetylchlorid und 1 bis

2 Tropfen konz. H_2SO_4. Nadeln aus Lg., F. 118—119°. — *Dijodmaleinsäureanhydrid*, $C_4O_3J_2$. Aus Dibrommaleinsäureanhydrid und NaJ in Aceton. Gelbe Nadeln aus Lg., F. 116°; ll. in Ä., Essigester, wl. in Bzl., PAe., k. Lg. — *Dibrommaleinmethylestersäure*, $CO_2H \cdot CBr : CBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$. Aus dem Dibrommaleinsäureanhydrid mittels Methylalkohol. Nadeln aus PAe., F. 78—79°. — *Malonesteradditionsprodukt* $C_{11}H_{12}O_7Br_2 = CO_2H \cdot CBr : CBr \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)$. Aus dem Dibromaleinsäureanhydrid und K-Malonester in Ä. Rhombische Blättchen, F. 76—77°, ll. in A., Aceton, Eg., Essigester, wl. in W., PAe., Lg.; zers. sich beim Aufbewahren, zerfällt beim Erwärmen in alkal. Lsg. unter B. von Malonester u. Dibrommaleinsäure. *K-Salz.* Zersetzliche, rhombische Blättchen, sll. in W. — *4,5-Dibromcyclopenten-1,3-dion* (III.). Beim Erhitzen der Verb. $C_{11}H_{12}O_7Br_2$ mit einer bei 0° gesättigten Lsg. von HBr in Eg. im Rohr auf 100°. Schwach gelb gefärbte Blättchen aus Methylalkohol, F. 157—158°; wl. in W., k. Methylalkohol und A., l. in Soda und Alkalien mit rotbrauner Farbe. — *2,2,4,5-Tetrabromcyclopenten-1,3-dion* (IV.). Aus der eben beschriebenen Dibromverb. mittels Br in Chlf. Krystalle aus Lg., F. 143 bis 144°; l. in w., verd. NaOH mit brauner Farbe, in wss. NH_3 mit carmoisinroter Farbe. — *Dimethyldibrommaleid* (V.). Aus Methylmagnesiumjodid u. Dibrommaleinsäureanhydrid in Ä. Derbe, bisweilen treppenartig angeordnete Parallelepipede (aus Lg.), F. 122—125°; fast unl. in W., flüchtig mit Wasserdampf, sublimiert bei Wasserbadtemp.; ll. in konz., wl. in sehr verd. Alkalien. Seine Dämpfe haben einen pfefferminzartigen Geruch. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1271—79. 7/5. [16/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

G. Bruni, *Über das Gefrieren von Gemischen stellungsisomerer Benzolderivate.* Die Ergebnisse von FISCHER (S. 1239) stehen mit den Anschauungen durchaus im Einklang, die der Vf. in seinem Buche „Feste Lösungen und Isomorphismus" entwickelt hat. Die Fähigkeit der Stoffe, Mischkrystalle zu bilden, ist nicht durch ihre chemische Verwandtschaft, sondern zweifellos durch die Verbindungsform und die Konfiguration der Molekeln bestimmt. Da *Ortsisomere* verschiedene Konfiguration besitzen, so können sie keine *Mischkrystalle* bilden. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 285. 1/5. [10/3.] Padua.) SACKUR.

E. Wedekind und **F. Paschke**, *Über den Einfluß der Konstitution auf die Zerfallsgeschwindigkeit quartärer Ammoniumsalze.* 40. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom. (38. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2142; C. **1909**. II. 223.) Durch eine systematische Unters. über die Zerfallsgeschwindigkeiten der verschiedensten quartären Ammoniumsalze haben Vff. festgestellt, welche Radikale in dem Ammoniumkomplex vorhanden sein müssen, damit der Zerfall überhaupt in meßbarer Weise eintritt; in einem Falle wurde auch ermittelt, welches Radikal abgestoßen wird. Die spontane Zerfallsreaktion in Chlf. beschränkt sich auf solche Salze der aromatischen Reihe, welche außer dem Arylrest noch ein ungesättigtes, bezw. reaktives Radikal enthalten. — Aus einer tabellarischen Zusammenstellung der Racemisationsgeschwindigkeiten von zwei aktiven, strukturisomeren Salzen, dem *l-n-Butyl-*, bezw. *Isobutylbenzylmethylphenylammoniumjodid*, geht hervor, daß das Isobutylsalz bei 25° ungefähr etwa viermal so schnell zerfällt, wie das n-Butylsalz; die verzweigte Kette wirkt also auflockernd auf den Molekülverband.

Zur Entscheidung der Frage, welche Radikale für einen meßbaren Zerfall in Chlf. maßgebend sind, wurden folgende Salze dargestellt. *Tetraäthylammoniumjodid*, aus Triäthylamin und C_2H_5J. — *Triäthylallylammoniumjodid*, aus Triäthylamin und Allyljodid. — *Triäthylbenzylammoniumjodid*, aus Triäthylamin und Benzylbromid u. Umsetzung mit KJ-Lsg. — *Diäthylmethylphenylammoniumjodid*, aus Diäthylanilin

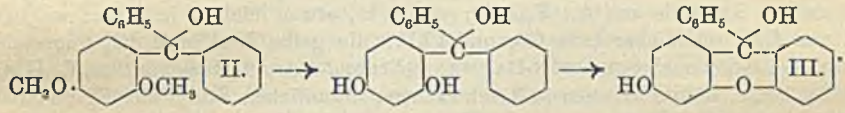
und Methylsulfat und Umsetzung mit KJ. — *Diäthylallylphenylammoniumjodid*, aus Diäthylanilin und Allyljodid. — *Diäthylbenzylphenylammoniumbromid*, aus Diäthylanilin und Benzylbromid. — *Diäthylbenzylphenylammoniumjodid*, aus dem Bromid durch KJ. — *Dimethylbenzylphenylammoniumbromid*, aus Dimethylanilin u. Benzylbromid. — *Dibenzylmethylphenylammoniumjodid*, aus Methylbenzylanilin u. Benzylbromid und Umsetzung mit KJ. — Diese Salze prüfte man bei 35 u. 45° in Chlf.-Lsg. (1 bezw. 2%). Zur Trennung des Salzes von seinen störenden Nebenprodd. benutzte man den Umstand, daß beim Schütteln der Chlf-Lsg. mit reichlich W. die Salze in dieses übergehen, während die Spaltungsprodd. im Chlf. zurückbleiben. Als praktisch beständig erwiesen sich: Tetraäthylammoniumjodid, Triäthylallylammoniumjodid, Triäthylbenzylammoniumjodid und Diäthylphenylmethylammoniumjodid. Die übrigen Salze erleiden in Chlf. thermische Dissoziation; der Befund ist im Original in Tabellen zusammengestellt.

Bei relativ schnellem Zerfall zeigen die Geschwindigkeitskoeffizienten zwar denselben Gang, wie bei den asymmetrischen Ammoniumsalzen; infolge der ziemlich erheblichen Unterschiede eignen sich die Zahlen aber dennoch zum Vergleich. Es zerfallen nur solche Salze, die zwei bestimmte Radikale enthalten, und zwar 1. Phenyl und 2. Benzyl oder Allyl; ein reaktives Radikal allein genügt nicht. Im übrigen sind die Reaktionsgeschwindigkeiten der zerfallenden NH_4-Salze sehr verschieden; bei sonst gleichem Bau der Molekel bewirkt Benzyl einen zwanzigmal schnelleren Zerfall als Allyl. — Bei Phenyl und Benzyl enthaltenden Salzen hängt die relative Stabilität der Molekel außerdem noch von der chemischen Natur der zwei übrigen Radikale ab; offenbar sind zwei Methylgruppen der Festigkeit am günstigsten, denn Dimethylbenzylphenylammoniumbromid hat die kleinste Zerfallsgeschwindigkeit unter den Salzen der Benzylphenylreihe; Allylmethylbenzylphenylammoniumbromid zerfällt doppelt so schnell. Der Ersatz einer Methylgruppe im Dimethylbenzylphenylammoniumbromid durch eine n. Kohlenstoffkette vergrößert die Zerfallsgeschwindigkeit des Salzes um ungefähr das Doppelte. Ist die Kette jedoch verzweigt, so tritt eine abermalige Verminderung der Festigkeit des Molekülverbandes ein. — Wird auch die zweite Methylgruppe des genannten Salzes durch ein kohlenstoffreicheres Radikal ersetzt, so nimmt die Stabilität abermals um ungefähr ebensoviel ab wie beim Ersatz der ersten Methylgruppe. Am deutlichsten tritt diese Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von der Konstitution des Kations hervor, wenn man diejenige des Dimethylsalzes gleich 1 setzt; dann zeigt sich bei Methyl-Propyl die Geschwindigkeit 2, bei Methyl-Allyl 2, Methyl-n-Butyl 2, Methyl-Isobutyl 8 und bei 2 Äthylgruppen 5. Demnach wird die Beständigkeit der Salzmolekeln in erster Linie beeinflußt durch ungesättigte Radikale, in zweiter Linie erst durch das zunehmende Gruppengewicht, bezw. durch räumliche Faktoren (Verzweigung). — Die Richtung der Spaltung bestimmten Vff. am Diäthylbenzylphenylammoniumbromid durch Isolierung des basischen Spaltungsprod., das in Form des Chloroplatinats als *Diäthylanilin* identifiziert wurde. Das Salz zerfällt also nach:

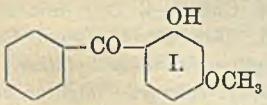
$$(C_2H_5)_2(C_7H_7)(C_6H_5)N \cdot Br \rightleftharpoons (C_2H_5)_2(C_6H_5)N + C_7H_7Br.$$

Eigentümlich ist, daß die leicht zerfallenden Salze der Phenyl-Benzylreihe zugleich diejenigen sind, welche sich ziemlich leicht in die opt.-akt. Komponenten zerlegen lassen. Man muß die opt.-akt. Formen solcher asymmetrischen Ammoniumsalze, welche Autoracemisation erleiden, auf einen event. Zerfall in dem betreffenden Lösungsmittel prüfen; läßt sich ein solcher nicht nachweisen, so kann die Autoracemisation ihren Grund nur noch in einer intramolekularen Umlagerung haben. *Methylallyltetrahydrochinoliniumjodid*, dessen aktive Modifikation in Methylalkohol außerordentlich schnell racemisiert wird, erleidet in diesem Lösungsmittel nur eine ganz minimale Zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1303—12. 7/5. [18/4.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

Hugo Kauffmann und **Paul Pannwitz**, *Derivate des Resorcins.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 4423; C. **1909.** I. 369.) Beim Verseifen mit $AlCl_3$ liefert 2,4-Dimethoxybenzophenon Benzoresorcin; daraus ergibt sich die Konstitution. Hauptprod. der Verseifung ist der Monomethyläther des Benzoresorcins (I.?); der Äther ist schwach gelblich, vielleicht weiß, während der analoge, isomere *Äther des Benzohydrochinons* (KAUFFMANN, GROMBACH, LIEBIGS Ann. **344.** 47; C. **1906.** I. 1096) intensiv gelb erscheint. Letztere Verb. schm. übrigens nicht, wie l. c. angegeben, bei 78°, sondern bei 83—84°. Das 2,4-Dimethoxybenzophenon zeigt einige auffallende Reaktionsstörungen. Unter den verschiedensten Versuchsbedingungen erhielt man durch Einw. von Anilin nur in einem Falle einen Körper, in dem vielleicht das gewünschte Phenylimin vorlag (braungelbe Nadeln, F. 139°). Durch PCl_5 entsteht nicht das Ketonchlorid, sondern sehr glatt Monochlor-2,4-dimethoxybenzophenon. Das weiße 2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol zeigt mit H_2SO_4 dunkelrote Halochromie, während das 2,5-Carbinol tief blaugrüne Färbung liefert; das 3,4-Carbinol (SACHS, THONET) färbt rot. — $AlCl_3$ wandelt das 2,4-Carbinol leicht in 3-Oxy-9-phenylxanthen(?) um:



2,4-Dimethoxybenzophenon, $C_{15}H_{14}O_3$, gewinnt man wie das 2,5-Derivat (l. c.); schwer zu reinigen; für die Analyse wurde 11 mal aus A., dann aus Lg. umkrystallisiert; rein weiß; F. 83° (KÖNIG, v. KOSTANECKI: 87—88°); Kp.$_{10}$ 218°; ll. in A., Chlf., Bzl.; schwerer in Ä., Lg.; so gut wie unl. in W., verd. SS. u. Alkalien; färbt sich mit konz. H_2SO_4 gelb. — Als Nebenprod. entsteht bei der Synthese das *2-Oxy-4-methoxybenzophenon;* zweckmäßig stellt man es dar durch Kochen von Dimethoxybenzophenon in CS_2 mit $AlCl_3$ und Zers. mit Eiswasser; lange, feine, gelbliche Nadeln aus Lg.; dunkelt beim Liegen an der Luft etwas nach; F. 62° (KÖNIG, v. KOSTANECKI: 66°); in den meisten organischen Mitteln ll. In verd. Alkali ll.; stärkere Lauge salzt wieder aus; $FeCl_3$ färbt in alkoh. Lsg. dunkelrot. Dimethylsulfat in alkal. Lsg. verwandelt in Dimethoxybenzophenon zurück. — Bei der Darst. des 2-Oxy-4-methoxybenzophenons bildet sich gleichzeitig *Benzoresorcin*, $C_{13}H_{10}O_3$, weiße Nadeln aus h. W.; F. 144°. — *Phenylhydrazon des 2,4-Dimethoxybenzophenons*, $C_{21}H_{20}O_2N_2$, gelbliche Nadeln aus A.; F. 146°; schwerer l. als das Keton. — Das *Oxim* tritt in zwei isomeren Formen auf, die verschieden sauer sind; F. 175°, bezw. 162°; das höher schm. ist schwächer sauer und in A. etwas löslicher als das andere. Beide Formen, deren Trennung vielleicht noch nicht scharf ist, sind zwl. in A., leichter in Ä., Chlf., Bzl., Eg.

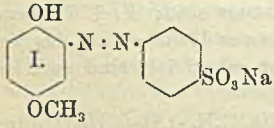


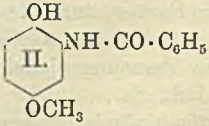
2,4-Dimethoxynitrobenzophenon, $(CH_3O)_2(NO_2)C_6H_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$(?), durch Behandeln des Ketons mit k. HNO_3 (1,35); fast weiße (schwach rötliche) Blättchen aus A.; F. 153°. Vermutlich sitzt die NO_2-Gruppe im Resorcinkern in Stellung 5. — *Monochlor-2,4-dimethoxybenzophenon*, $C_{15}H_{13}O_3Cl$, aus dem Keton in Eg. durch Einleiten von Cl_2 oder (quantitativ) in Chlf. durch Kochen mit PCl_5; weiße Krystalle aus A.; F. 144°. Wahrscheinlich nimmt das Cl dieselbe Stellung wie die NO_2-Gruppe ein. — *2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol*, $C_{21}H_{20}O_3$ (II.); man gibt das Keton zu einer äth. Lsg. von Brombenzol und Mg, kocht und zers. mit verd. HCl; farblose, tafelförmige Krystalle aus A.; F. 138°; zll. in Ä., Bzl., Chlf., Eg.; schwerer in A.; swl. in Lg. In konz. H_2SO_4 löst es sich dunkelrot und fällt durch W. unverändert wieder aus. Durch sd., alkoh. KOH wird die Substanz nicht angegriffen. Eine

Mischung von Eg. u. verd. H_2SO_4 bewirkt Abspaltung von Resorcindimethyläther; PCl_5 führt in ein Monochlorderivat über. — Die Reduktion des Carbinols zum *2,4-Dimethoxytriphenylmethan* durch Eg. u. Zinkstaub vollzieht sich außerordentlich leicht. Farblose Blättchen aus A.; F. 124°; leichter l. in CS_2, Chlf., Bzl., schwerer in k. Eg., noch weniger in A., Ä., Lg.; wird durch PCl_5 glatt in ein Monochlorderivat verwandelt.

Löst man 2,4-Dimethoxytriphenylcarbinol in CS_2, gibt $AlCl_3$ hinzu, kocht und zers. mit Eiswasser, so gewinnt man (nach mühsamer Reinigung) aus verd. A. das *3-Oxy-9-phenylxanthen*(?), $C_{19}H_{14}O_2$ (III.), in weißen, verfilzten Nädelchen mit minimalem bräunlichen Schein. F. 196°; ll. in Ä., A., Chlf., Eg., CS_2; etwas schwerer in Bzl.; swl. in sd. W. und in CCl_4; fast unl. in Lg. Die farblose, an der Luft schwach violett fluorescierende Lsg. in verd. NaOH bräunt sich an der Luft allmählich; in konz. H_2SO_4 (gelb) zeigt sich intensiv grüne Fluorescenz (vielleicht sind beide Fluorescenzerscheinungen durch Verunreinigungen hervorgerufen); $FeCl_3$ färbt die alkoh. Lsg. nicht. — Durch Alkylieren mit Dimethylsulfat in alkal. Lsg. gewinnt man fast quantitativ *3-Methoxy-9-phenylxanthen*, $C_{20}H_{16}O_2$; fast weiße, stäbchenartige Krystalle aus A.; F. 158°; wl. in k., etwas leichter in h. A.; wl. in k. Ä. und Eg.; reichlicher l. in CS_2 und Chlf.; die gelbe Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert grün. — Liefert nach SCHOTTEN-BAUMANN *Benzoyl-3-oxy-9-phenylxanthen*, $C_{26}H_{18}O_3$; weiße, lange, dünne Prismen (mit schwachem, bräunlichem Stich) aus Eg.; F. 194°; Löslichkeit und Verhalten gegen H_2SO_4 wie beim Methyläther. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1205—13. 7/5. [9/4.].) JOST.

Hugo Kauffmann und **Immanuel Fritz**, *Über den Nitrohydrochinonmonomethyläther.* Es ist den Vff. gelungen, die Identität des Nitrohydrochinonmonomethyläthers von WESELSKY, BENEDIKT (Monatshefte f. Chemie **2**. 369) mit dem durch Verseifen des Dimethyläthers gewonnenen Prod. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4245; C. **1907**. I. 544) nachzuweisen. Im *Nitrohydrochinondimethyläther* ist also das zur NO_2-Gruppe in o-Stellung befindliche Methoxyl sehr viel leichter verseifbar als das m-ständige. Die Konstitution des Nitrohydrochinonmonomethyläthers konnte in folgender Weise festgelegt werden. Hydrochinonmonomethyläther wurde mit diazotierter Sulfanilsäure gekuppelt, der Farbstoff in das Benzoylderivat übergeführt und letzteres zum Benzoylaminohydrochinonmonomethyläther, $C_6H_3 \cdot (OH)(OCH_3)(NH \cdot COC_6H_5)$, reduziert; in diesem Prod. hat die Gruppe $\cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ sicher o-Stellung. Das gleiche Prod. erhielt man andererseits bei der Reduktion des Benzoats des Nitrohydrochinonmonomethyläthers.





Die Verseifung des Nitrohydrochinondimethyläthers zum Monomethyläther geschieht am besten durch Kochen mit KOH in verd. A. und Umkrystallisieren aus A. oder Lg. Das Präparat ist weniger rot- und mehr gelbstichig als das nach WESELSKY, BENEDIKT hergestellte; der F. beider liegt bei 80°, während die genannten Autoren 83° angeben; auch ist ein Geruch nach o-Nitrophenol nicht wahrzunehmen. Beide Präparate liefern nach SCHOTTEN-BAUMANN das gleiche *Benzoylderivat;* weiße, seidenglänzende Nadeln (aus A.); ll. in Bzl. und h. A.; wl. in Lg.; NaOH spaltet beim Erhitzen Benzoesäure ab. — *Hydrochinonmonomethylätherazobenzolsulfosaures Natrium* (I.), man diazotiert Sulfanilsäure und fügt unter Kühlung Hydrochinonmonomethyläther in NaOH hinzu; roter Farbstoff, aus A. umkrystalli-

siert; wl. in k. A. Die Darst. des *Benzoylderivats*, $C_{20}H_{15}O_3N_2 \cdot SO_3Na$, gelingt am besten in konz. Sodalsg.; glänzend orangegelbe Blättchen aus A.; sintert bei 240°; F. unter Dunkelfärbung 260—270°. Durch Reduktion mit Fe-Pulver in Eg. gelangt man zum *Benzoylaminohydrochinonmonomethyläther* (II.); weiße, glatte Nadeln aus 55%ig. A.; F. 160°; zll. in Bzl. und h. A.; wl. in Ä. und Lg. Auch aus dem *Benzoat des Nitrohydrochinonmonomethyläthers* erhält man bei der Reduktion die Substanz II. — *Thioharnstoff des Aminohydrochinondimethyläthers*, F. 137° (BAESSLER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 2123, gibt 109° an); wird durch konz. HCl in das entsprechende Senföl verwandelt. — *2,5-Dimethoxyphenylsenföl*, $C_9H_9O_2NS$, F. 33°; Kp.$_{16}$ 178—180°; fast weiß; zeigt im sichtbaren Spektrum keine Fluorescenz. Durch Schmelzen mit Aminohydrochinondimethyläther wird der Thioharnstoff zurückgebildet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1214—18. 7/5. [9/4.].) JOST.

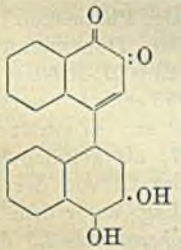
Hans Trunkel, *Ein einfaches Verfahren zur Gewinnung größerer Mengen Ellagsäure.* Von einer Beobachtung BÜCHNERS (LIEBIGS Ann. **53**. 361) ausgehend, wonach mit überschüssigem Na_2CO_3 oder K_2CO_3 versetzte Tanninlsgg. beim Stehen an der Luft allmählich einen grünlichgelben, wenig krystallinischen Nd. abscheiden, hat Vf. folgendes Verf. zur Darst. von Ellagsäure ausgearbeitet. Man versetzt eine 1%ig. Tanninlsg. mit so viel 5%ig. Sodalsg., daß auf 2 Tle. Tannin 1 Tl. Na_2CO_3 kommt, überläßt das Ganze in flachen Schalen etwa 8 Tage der Einw. der Luft, wobei man von Zeit zu Zeit umrührt, hebert die Hauptmenge der Fl. ab, setzt A. zur Erzielung einer besseren Filtrierbarkeit zu, saugt ab, wäscht mit A. aus, behandelt das so gewonnene ellagsaure Na in der Kälte dreimal mit 20 Tln. W. u. 0,6 Tln. HCl, wäscht mit A. und trocknet. Die Ausbeute an ellagsaurem Na beträgt etwa 47%. Die weitere Reinigung der S. kann nach den Angaben von NIERENSTEIN durch Umkrystallisieren aus Pyridin erfolgen. — Neben Ellagsäure wurde bei diesem Oxydationsprozeß noch Gallussäure (9,68%) und ein tanninähnlicher Körper erhalten, aber kein unverändertes Tannin mehr zurückgewonnen. Die Luteosäure NIERENSTEINS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3015; C. **1909**. I. 757) konnte nicht aufgefunden werden. (Arch. der Pharm. **248**. 202—4. 9/4. Leipzig. Pharmakol. Inst.) DÜSTERBEHN.

Léon Brunel, *Cyclohexantriole und Derivate.* Löst man 25 g *Δ_2-Äthoxycyclohexen* (Ann. Chim. et Phys. [8] **6**. 269; C. **1905**. II. 1337) in 50 ccm Ä., setzt 2 g W., 22 g gelbes HgO und dann in kleinen Portionen 50 g Jod zu, so erhält man ein Gemisch von 2 isomeren Jodhydrinen, $C_2H_5O \cdot C_6H_9(OH)J$, als gelbliches Öl. Verwendet man A. als Lösungsmittel, so entsteht ein gelbes Öl von der Zus. $(C_2H_5)_2C_6H_9J$. Das obige *Äthoxyjodcyclohexanol* geht in äth. Lsg. unter dem Einfluß von pulverisiertem KOH in das *Oxyd des 1-Äthoxycyclohexandiols-2,3* über; farblose, bewegliche, schwach riechende Fl., Kp.$_{25}$ 90—91°, Kp. 192—193°, D. < als W., unl. in W., l. in A. und Ä., erstarrt bei —10° noch nicht. Durch 2-stdg. Erhitzen mit der äquimolekularen Menge W. im Rohr auf 100° wird dieses Oxyd quantitativ in das korrespondierende *1-Äthoxycyclohexandiol-2,3*, $C_2H_5O \cdot C_6H_9(OH)_2$, farblose, geruchlose, ölige Fl., Kp.$_{20}$ 148—149°, ll. in W., A., Aceton, übergeführt. Erhitzt man dieses Äthoxycyclohexandiol 10 Min. mit dem gleichen Vol. k. gesättigter HBr im Rohr auf 70°, so erhält man ein Gemisch von 2 isomeren Cyclohexantriolen-1,2,3, $C_6H_9(OH)_3$, die auf dem Wege über ihre Acetate oder Benzoate getrennt werden können. Das α-Cyclohexantriol entsteht bei der obigen Rk. als Hauptprod., das β-Isomere in geringerer Menge.

Das β-Cyclohexantriol bildet sich als einziges Prod. bei der Einw. einer k. verd. $KMnO_4$-Lsg. auf das Δ_2-Äthoxycyclohexen u. Behandlung des entstehenden, einheitlichen 1-Äthoxycyclohexandiols-2,3, farblose, sirupöse Fl., mit rauchender HBr. — *α-Cyclohexantriol-1,2,3*, farblose Nadeln aus Essigester, F. 108°, sublimiert

etwas oberhalb dieser Temp., l. in allen Verhältnissen in W., ll. in A. u. Aceton, wl. in Ä. und k. Essigester, ll. in h. Essigester, unl. in Lg. und Bzl. *Triacetat*, farblose, geruchlose Prismen, F. 126°, sublimiert etwas oberhalb dieser Temp., ll. in A., Bzl., Aceton und Essigester. *Tribenzoat*, farblose, geruchlose Nadeln, F. 141 bis 142°, ll. in h. A., Bzl. und Aceton. — *β-Cyclohexantriol-1,2,3*, farblose, geruchlose Tafeln aus Essigester, F. 124°, ll. in W., A. und Essigester, unl. in Bzl. *Triacetat*, farbloser, geruchloser Sirup, l. in A. und Chlf., krystallisiert bei —15° noch nicht. *Tribenzoat*, große, farb- und geruchlose Krystalle, F. 181°, fast unl. in k. Bzl. und A., leichter l. in Aceton. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 986—88. [18/4.*].) DÜSTERBEHN.

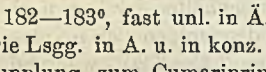
Julius Schmidlin, Julius Wohl und Hans Thommen, *Einwirkung von Triphenylmethyl auf Chinone.* Triphenylmethyl gibt mit Chinon den farblosen *Triphenylmethyläther des Hydrochinons*, $(C_6H_5)_3C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C(C_6H_5)_3$, der die den Triphenylmethanderivaten eigene lockere Bindung des Triphenylmethylrestes zeigt. Dieser farblose Äther ist indessen nicht das primäre Reaktionsprodukt; man beobachtet nämlich beim Mischen der gelben Lsgg. von Triphenylmethyl u. Chinon eine tief orangerote, schnell vorübergehende Färbung, die der B. eines unbeständigen, gefärbten Additionsprod. zuzuschreiben ist. Im Gegensatz zu anderen Organomagnesiumverbb., die mit Chinonen Chinole (BAMBERGER, BLANGEY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1625; C. **1903**. II. 31) oder analoge Verbb. (HALLER, GUYOT, C. r. d. l'Acad. des sciences **138**. 327; C. **1904**. I. 814; WERNER, GROB, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2887; C. **1904**. II. 1309) geben, wirkt das *Triphenylmethylmagnesiumchlorid* auf *Chinon* reduzierend und bildet Chinhydron und Triphenylmethyl, das sich mit überschüssigem Chinon zu dem obigen Hydrochinonäther verbindet. Andere Chinone, wie Toluchinon, o-Benzochinon, α- u. β-Naphthochinon, reagieren zwar mit dem Triphenylmethylmagnesiumchlorid unter B. von Triphenylmethyl, doch erfolgt keine weitere Rk. des letzteren mit dem Chinon. Phenanthrenchinon und Anthrachinon sind ohne Einw. auf die Mg-Verb. o-Benzochinon u. β-Naphthochinon geben bei der Durchführung dieser Rk. beträchtliche Mengen eines schwarzen, wl. Pulvers. Das Produkt aus β-Naphthochinon erwies sich als identisch mit dem *Dinaphthyldichinhydron* (s. Formel) von STENHOUSE und GROVES. Eine analoge Zus. kommt dem o-Benzochinonderivat zu, das sich entsprechend der B. des Dinaphthyldichinhydrons aus o-Benzochinon und verd. H_2SO_4, sowie auch direkt aus Brenzcatechin mit H_2O_2 in verd. H_2SO_4 darstellen läßt.

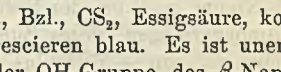


Der *Hydrochinonbistriphenylmethyläther*, $C_{44}H_{34}O_2$, kann aus p-Benzochinon in Bzl. und Triphenylmethyl, bequemer durch 24-stünd. Einw. von Zinkstaub auf die Bzl.-Lsg. eines Gemisches von Chinon und Triphenylchlormethan dargestellt werden. Schließlich entsteht er beim Hinzufügen einer Bzl.-Lsg. von Chinon zu einer im H-Strome filtrierten Lsg. der β-Verb. des Triphenylmethylmagnesiumchlorids (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 423; C. **1908**. I. 842). Nadeln aus Bzl., F. 241° (korr.), fast unl. in k. PAe., Lg., A., Ä., Aceton, Eg., wl. in k. Bzl., etwas leichter l. in Chlf., l. in konz. H_2SO_4 unter Zerfall in Triphenylcarbinol u. Hydrochinon; färbt sich beim Erhitzen oberhalb seines F. gelb u. spaltet fast quantitativ Chinon ab. Bei der Umsetzung des *Triphenylmethylmagnesiumchlorids* mit *Toluchinon* werden Triphenylcarbinol und Toluhydrochinon neben wenig Triphenylmethylperoxyd erhalten. — *o-Benzochinon* gibt mit einer Bzl.-Lsg. des Triphenylmethylmagnesiumchlorids neben dem Peroxyd ein schwarzes, in Bzl. unl. Pulver, das sich in Alkalien mit blauer Farbe löst (vgl. Einleitung). — *α-Naphthochinon*

liefert mit dem Chlorid neben dem Peroxyd das α-Hydronaphthochinon. — Aus *β-Naphthochinon* werden bei der Einw. des Chlorids Peroxyd, Triphenylmethan u. Dinaphthyldichinhydron erhalten, das sich in konz. H_2SO_4 mit tief grüner Farbe löst. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1298—1303. 7/5. [25/4.] Zürich. Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechnikums.) SCHMIDT.

A. Bacovescu, *Über eine Kondensation der α- und β-Naphthole mit Acetessigester.* Das von BARTSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **36**. 1966; C. **1903**. II. 376) dargestellte *β-Methyl-α-naphthocumarin* (I.) wird in wesentlich höherer Ausbeute erhalten, wenn man zur Kondensation statt konz. H_2SO_4 ein Gemisch von gleichen Teilen konz. H_2SO_4 und absol. Ä. anwendet. — Methyl-β-naphthocumarin (I.). Aus β-Naphthol u. Acetessigester in Ä. in Ggw. von H_2SO_4 (D. 1,84). Nadeln





aus A., F. 182—183°, fast unl. in Ä., l. in Chlf., Bzl., CS_2, Essigsäure, konz. Alkalilaugen. Die Lsgg. in A. u. in konz. H_2SO_4 fluorescieren blau. Es ist unentschieden, ob die Kupplung zum Cumarinring in der der OH-Gruppe des β-Naphthols benachbarten α- oder β-Stellung erfolgt. — Mit Br in CS_2 gibt das Naphthocumarin ein rotes Dibromid. Dieses geht unter HBr-Verlust in das *Brommethylnaphthocumarin* (II.) über; Nadeln aus A. und Essigsäure, F. 148°. — *Nitromethylnaphthocumarin.* Gelbe Nadeln aus Essigsäure, F. 258°. — Bei der Anwendung des obigen Verf. zur Kondensation von α-Naphthol und Acetessigester wurde das *β-Methyl-α-naphthocumarin* in 60% Ausbeute erhalten. Im Gegensatz zum β-Naphthol wird die Kondensation des α-Naphthols in äth. Lsg. mit Acetessigester auch bei der Einw. von HCl-Gas erzielt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1280—82. 7/5. [25/4.] Bukarest. Lab. f. analyt. Chem. d. Univ.) SCHMIDT.

A. Berg, *Einwirkung von Silberoxyd auf Elaterin.* Zu der vorliegenden Unters. benutzte Vf. ein von ihm selbst dargestelltes, aus A. krystallisiertes Elaterin, F. 231°, $[\alpha]_D = -53° 4'$, welches dem α-Elaterin von POWER und MOORE entspricht. 1 Tl. dieses Elaterins erhitzte Vf. mit feuchtem, 2 Tln. $AgNO_3$ entsprechendem Silberoxyd in Ggw. von A. $1^1/_2$ Stdn. am Rückflußkühler, filtrierte die Fl., schüttelte das dunkelbraune, kolloidales Ag u. l. Ag-Verbb. enthaltende Filtrat mit etwas NaCl, filtrierte u. dampfte das orangegelb gefärbte Filtrat zur Trockne. Den Rückstand nahm Vf. in wenig A. wieder auf, versetzte die Lsg. mit überschüssiger Natronlauge und gleich darauf mit W., filtrierte den Nd. ab und zog ihn mit Ä. aus. Die äth. Lsg. hinterließ beim Verdunsten eine amorphe, gelbe, in A. und Ä. ll., in Alkalien und Alkalicarbonatlsgg. unl. Substanz, die durch $FeCl_3$ nicht gefärbt u. durch nascierenden H entfärbt wurde. Diese Substanz, welche der Zus. $C_{26}H_{36}O_7$ entsprach, nannte Vf. *Elateridochinon.* Neben dem Elateridochinon bilden sich bei der obigen Rk. Essigsäure, eine geringe Menge eines phenolartigen Körpers (Elateridin?) und einer S., welche zur Elaterinsäure in gleicher Beziehung zu stehen scheint, wie das Elateridochinon zum Elateridin. Eine ähnliche, wenn nicht die gleiche S. bildet sich auch bei der Einw. von alkoh. Alkalilauge auf Elateridochinon. — Aus Elateridin entsteht unter dem Einfluß von Silberoxyd ebenfalls ein in Alkalien unl. Körper (Elateridochinon?), aber nur in sehr geringer Menge. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 981—83. [18/4.*].) DÜSTERBEHN.

E. Léger, *Über die Aloeinose oder den Aloinzucker.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] **20**. 145; C. **1904**. II. 1226.) Vf. hat 50 g *Barbaloin*, frei von Isobarbaloin,

in einer verschlossenen Flasche mit 100 ccm 90%ig. A. 3 Jahre stehen lassen. Nach dieser Zeit war das Gemisch sirupös und braunrot geworden, hatte aber den bitteren Geschmack noch nicht verloren. Nach Zusatz einer kleinen Menge verd. H_2SO_4 (1 + 1) blieb die M. weitere 2 Jahre und 5 Monate sich selbst überlassen, worauf der bittere Gaschmack nahezu verschwunden war. Durch Zusatz von 5—6 Vol. W. wurden die Anthrachinonderivate, unter diesen Methylisoxychrysazin, gefällt, während die Aloinose gelöst blieb. Die Lsg. wurde mit überschüssigem $BaCO_3$ eine Stunde auf dem Wasserbade digeriert, das Filtrat mit Tierkohle in der Kälte entfärbt, im Vakuum eingedampft, der Rückstand in absol. A. aufgenommen, die Lsg. filtriert, das Filtrat von neuem im Vakuum eingeengt und der Rückstand über H_2SO_4 getrocknet. Die so gewonnene Aloinose (5,5 g) bildete einen dicken, nahezu farblosen Sirup von schwach süßem, nicht mehr bitterem Geschmack, der FEHLINGsche Lsg. reduzierte, mit Anilinacetat die Furfurolrk. und mit HCl und Orcin die BERTRANDsche Pentosenreaktion gab. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazinacetat lieferte die Aloinose ein in k. W. wl. Osazon in Form länglicher, spitzer Blättchen. Nimmt man bei der Best. des Aloinosegehaltes der Lsg. nach BERTRAND das Reduktionsvermögen dieses Zuckers gleich demjenigen der l-Xylose an, so ergibt sich ein $[\alpha]_D$ von —57° 3′ bis —58° 5′ (p = 2,25—2,30), während ein solches von etwa —61° sich berechnet, wenn das Reduktionsvermögen der l-Arabinose zugrunde gelegt wird. — *Nataloin* scheint bei der gleichen Behandlung neben größeren Mengen von Äthylschwefelsäure ebenfalls Aloinose zu bilden. — Wenn die Aloinose in Wirklichkeit eine Pentose ist, so muß die Barbaloinformel (C. r. d. l'Acad. des sciences **134**. 1584; C. **1902**. II. 369) etwas modifiziert werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 983—86. [18/4.*].) DÜSTERBEHN.

S. Gabriel, *Synthese von Oxazolen und Thiazolen.* II. Im Anschluß an die von dem Vf. (S. 540) mitgeteilte Synthese des 2,5-Diphenyloxazols, bezw. 2,5-Diphenylthiazols aus ω-Benzoylaminoacetophenon wird untersucht, ob ein allgemeines Darstellungsverf. für die Oxazole, bezw. Thiazole aus acylierten α-Aminoketonen vorliegt. — *ω-Acetaminoacetophenon*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Beim Kochen von salzsaurem ω-Aminoacetophenon mit Acetanhydrid und Na-Acetat. Nadeln aus Bzl., F. 85,5—86,5°; unl. in k. W., ll. in verd. HCl. — *HCl-Salz.* Flache, zugespitzte Nadeln, verliert HCl beim Stehen an der Luft oder über H_2SO_4. — *$PtCl_4$-Salz.* Rhomboederähnliche Krystalle, zers. sich gegen 166°. — $(C_{10}H_{11}O_2N)_2 \cdot H_2CrO_4$. Rhombische Blättchen, sintert bei 78°, schm. gegen 83°. — $(C_{10}H_{11}O_2N)_2 \cdot HAuCl_4$. Krystalle, zers. sich gegen 125°. — Die Acetylverb. gibt mit PCl_5 das *2-Methyl-5-phenyloxazol* (I.). Schuppen aus W., F. 58—59°; Kp.$_{748}$ 255,5° (korr.), ll. in HCl. — *Chromat.* Wl., rhombische Tafeln. — Beim Erhitzen der obigen Acetylverb. mit P_2S_5 auf 170° erhält man das *2-Methyl-5-phenylthiazol* (II.). Krystalle, F. 81°, riecht süßlich-pyridinartig. — $(C_{10}H_9NS)_2H_2PtCl_6$; wl., sintert von 200°, schäumt gegen 210° auf. — *Pikrat.* Flache Prismen, F. 255—256°.

I. $CH_3 \cdot C \begin{matrix} N \cdot CH \\ O \end{matrix} > C \cdot C_6H_5$ II. $CH_3 \cdot C \begin{matrix} N \cdot CH \\ S \end{matrix} > C \cdot C_6H_5$

Benzoylaminoaceton, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$. Schief abgeschnittene Nadeln aus Eg., F. 85° unter Blasenwerfen. — *2-Phenyl-5-methyloxazol*, $C_{10}H_9ON$. Aus der Benzoylverb. mittels PCl_5. Öl, Kp.$_{734}$ 254—255° (korr.). — $C_{10}H_9ON \cdot HCl$. Prismen u. Tafeln; verflüchtigt sich langsam beim Stehen an der Luft. — *$PtCl_4$-Salz.* Nadeln oder gestreifte Prismen, zers. sich gegen 218°. — *2-Phenyl-5-methylthiazol*, $C_{10}H_9NS$. Aus der Benzoylverb. und P_2S_5 bei 170°. Gelbliche, chinolinähnlich riechende Fl., Kp.$_{750}$ 283,5° (korr.). — $(C_{10}H_9NS)_2H_2PtCl_6$. Gelbe, rhombische, gestreifte Platten, zers. sich bei 245°. — Die Acetylverb. des Aminoacetons konnte

nicht in reinem Zustande isoliert werden. Für die folgenden Verss. fand ein sirupöses Rohprod. Verwendung, das man durch Kochen von salzsaurem Aminoaceton mit Acetanhydrid und Na-Acetat und durch nachfolgendes Eindampfen der Lsg. im Vakuum erhält. — Das rohe Acetat gibt mit PCl_5 das *2,5-Dimethyloxazol*, C_5H_7ON. Öl von pyridinartigem Geruch, Kp.$_{755}$ 117—118° (korr.). — *2,5-Dimethylthiazol* (HUBACHER, LIEBIGS Ann. **259**. 240), C_5H_7NS. Aus der rohen Acetylverb. und P_2S_5 auf dem Wasserbade. Öl, Kp.$_{758}$. 153° (korr). — *Pikrat.* F. 172°. — $(C_5H_7NS)_2H_2PtCl_6$. F. 213—214° unter Schäumen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1283—87. 7/5. [18/4.] Berlin. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

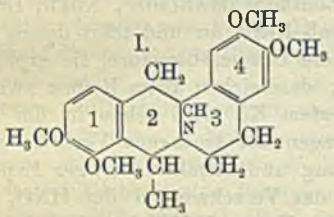
W. Manchot, *Über die Diazoverbindungen des Triazols.* In Gemeinschaft mit **P. Langbein** hat Vf. die Diazoverb. des C-Phenyl-C-aminotriazols untersucht und festgestellt, daß der Eintritt von Phenyl zu einer Diazoverb. von gleicher Art führt, wie der von Carboxyl. — Bei der Darst. des *C-Phenyldiazotriazolhydrats*, $C_8H_7ON_5$, wendet man, wie bei der Diazocarbonsäure (MANCHOT, NOLL, LIEBIGS Ann. **343**. 1; C. **1906**. I. 140), einen Überschuß Nitrit an und trägt dieses ziemlich rasch ein; die Substanz ist explosiver als die Diazocarbonsäure, sie explodiert, völlig trocken, beim Erhitzen ziemlich heftig, desgleichen beim Reiben zwischen Tontellern oder durch Schlag. Aus angesäuertem KJ wird schon in der Kälte unter N_2-Entw. Jod frei gemacht; beim Eintragen der trockenen Verb. in starke HJ kann sich die Rk. bis zur Feuererscheinung und ziemlich heftiger Explosion steigern. Daher läßt sich beim Diazotieren das Verschwinden der HNO_2 nicht mittels KJ verfolgen. Die Analyse wurde durch Zers. mit HCl im CO_2-Strom ausgeführt.

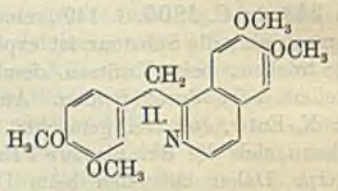
Die Diazotriazole stehen der HNO_2 näher als die Diazobenzole, geben aber die übrigen Rkk. der Nitrite (z. B. mit $FeSO_4$) nicht. Man könnte dem, da $N{<}^{O}_{OH}$ mit HJ reagiert, NO aber nicht, durch die Hydratformel (Ring)-N_2OH Rechnung tragen. — Wie die Triazole machen auch die *Diazoverbb. des Thiazols* aus HJ Jod frei, nur ist die Rk. nicht so heftig. Auch hinsichtlich der Kupplungserscheinungen verhalten sich beide Ringsysteme analog. — *C-Phenyl-C-bromtriazol*, $C_8H_6N_3Br$, durch Einw. von HBr (1,7) auf (feuchtes) Phenyldiazotriazolhydrat bei 0°; derbe, oft verwachsene Prismen aus verd. HBr; F. 186—188°; ll. in A., Ä. u. h., verd. HBr; zwl. in W. Der durch $AgNO_3$ entstehende weiße Nd. ist l. in HNO_3 und NH_3; mit Cu-Acetat fällt ein blaugrüner Nd. Selbst durch mehrstdg. Kochen mit NaOH wird kein Br abgespalten. — Wird das Bromderivat in W. suspendiert und mit Na-Amalgam versetzt, so entsteht *C-Phenyltriazol*, $C_8H_7N_3$; kleine Nadeln aus Bzl. (Toluol) + PAc. oder W.; F. 116°. YOUNG (Journ. Chem. Soc. London **87**. 626; C. **1905**. II. 253) gibt 119—120°, welcher F. mit dem des *1-N-Phenyl-3,4-triazols*, $C_6H_5N{<}^{CH:N}_{CH:N}$, fast genau übereinstimmt. Tatsächlich schließt auch die Darstellungsweise von YOUNG das Vorliegen dieser Verb. nicht aus, während bei den vom Vf. angewandten Bedingungen eine Umlagerung nicht eintreten kann. Daß kein Ditriazol vorliegt, geht aus der Mol.-Gew.-Best. hervor.

Trägt man das (feuchte) Diazotierungsprod. des Phenylaminotriazols in k. HCl + $SnCl_2$ ein, so erhält man nach dem Entzinnen das Chlorhydrat des *C-Phenyltriazyl-C-hydrazins*, $C_8H_9N_5 \cdot 2HCl$; Krystalle durch Lösen in A. unter Einleiten von HCl und Fällen mit Ä.; sintert oberhalb 150°; F. 198°. — Aus den Komponenten in A. erhielt man beim Umkrystallisieren aus ca. 50%ig. A. folgende Verbb.: *Phenylbenzaltriazylhydrazin*, $C_{15}H_{13}N_5$; prismatische Krystalle; F. 233°. — *Phenylanisaltriazylhydrazin*, $C_{16}H_{15}ON_5$; spitze, prismatische Krystalle; F. 195°. —

Phenyl-o-oxybenzaltriazylhydrazin, $C_{15}H_{13}ON_5$; lange Nadeln; F. 269°. — *Acetophenonphenyltriazylhydrazon*, $C_{16}H_{15}N_5$; lange Prismen; F. 255°. — Bei den folgenden Verbb. war Isomerie nicht aufzufinden (vgl. MANCHOT, FURLONG, S. 28). *Piperonalaminophenyltriazol*, $C_{16}H_{20}O_2N_4$, Büschel kleiner Nadeln aus Bzl.; F. 194°; ll. in A. — *Piperonalaminomethyltriazol*, $C_{11}H_{10}O_2N_4$; kleine Prismen aus A.; F. 207°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1312—17. 7/5. [25/4.] Würzburg. Chem. Inst. d. Univ.) JOST.

J. Gadamer, *Über Corydalisalkaloide.* 4. Mitteilung. (Vgl. Arch. der Pharm. **243**. 147; C. **1905**. II. 53.) Nachdem durch die Arbeiten von O. HAARS (Arch. der Pharm. **243**. 165; C. **1905**. II. 54) die Stellung der Methoxylgruppen im Kern 4 der von DOBBIE u. LAUDER (Journ. Chem. Soc. London **81**. 145; C. **1902**. I. 596) aufgestellten *Corydalinformel* zu Gunsten dieser Formel (I.) entschieden worden ist, ist Vf. geneigt, auch hinsichtlich der Stellung der Methoxylgruppen im Kern 1 der obigen Formel den Vorzug vor der von ihm früher in Betracht gezogenen zu geben,





und zwar deshalb, weil diese Formel mit derjenigen des Papaverins, wenn man diese in einer von der üblichen etwas abweichenden, prinzipiell aber identischen Form (II.) schreibt, eine unverkennbare Ähnlichkeit zeigt. Zu entscheiden bleibt noch die Frage, worin die Isomerie der bei der Reduktion des Dehydrocorydalins entstehenden beiden inaktiven Corydaline besteht, da die Arbeiten von HAARS einen Beweis für die Auffassung des i-Corydalins vom F. 135° als rac. Form des natürlichen Corydalins und des i-Corydalins vom F. 158—159° als rac. Form eines Mesocorydalins nicht erbracht haben, denn die erstere Form hat sich bisher noch nicht in die optischen Antipoden spalten lassen.

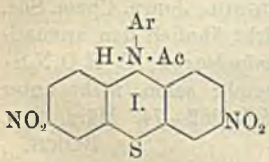
Durch die Überführung des Corybulbins in Corydalin durch DOBBIE, LAUDER u. PALIATSEAS (Journ. Chem. Soc. London **79**. 87; C. **1901**. I. 328) ist im wesentlichen auch die Konstitution des Corybulbins festgelegt. Bezüglich des *Isocorybulbins* kann gesagt werden, daß dieses tatsächlich präexistiert. — Über die Ergebnisse der noch nicht völlig abgeschlossenen Forschungen in der Bulbocapninreihe wird mitgeteilt, daß im *Bulbocapnin*, *Corydin* und *Corytuberin* das Ringsystem des Apomorphins enthalten ist und daß es gelungen ist, Corytuberin in Corydin zu überführen. — Über die Unters. des Corycavins berichtet demnächst G. O. GAEBEL. (Arch. der Pharm. **248**. 204—6. 9/4. Breslau. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

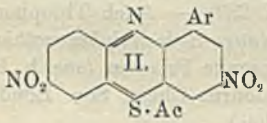
E. Fourneau, *Alkaloid der Pseudocinchona africana, Verseifung durch Alkalien.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1770; C. **1909**. II. 545.) Das Alkaloid der Pseudocinchona africana zeigt eine große Ähnlichkeit mit dem Yohimbin; es besitzt die gleiche Zus. $C_{21}H_{26}O_3N_2$, wie das wasserfreie Yohimbin u. wird wie dieses durch Na-Äthylat zu einer *Säure* $C_{20}H_{24}O_3N_2 \cdot H_2O$, bezw. $C_{20}H_{24}O_3N_2$ verseift. Zur Darst. dieser Säure erhitzt man 1 Mol. Alkaloid mit 2 Mol. Na-Äthylat in 10%ig. alkoh. Lsg. etwa 5 Stdn. am Rückflußkühler, bis ein Tropfen der Lsg. durch W. nicht mehr gefällt wird, dampft die Lsg. im Vakuum zur Trockene, nimmt den Rückstand in wenig W. auf, entfärbt durch Tierkohle, filtriert und fällt durch 2 Mol. HCl aus. Den sich abscheidenden, dicken Leim löst man in möglichst

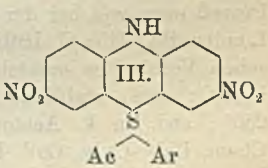
wenig h. A. und löst die auskrystallisierte Säure rasch in absol. Holzgeist oder A. auf. Aus diesen Lsgg. scheidet sich die Säure gleich nach erfolgter Auflösung in wasserfreier Form wieder aus u. ist dann in diesen Lösungsmitteln swl. Krystallisiert man die S. aus verd. A. um oder fällt die alkal. Lsg. mit Essigsäure, so erhält man die wasserhaltige S., welche in Holzgeist ll. ist, sich aus dieser Lsg. aber sogleich in wasserfreier Form wieder abscheidet.

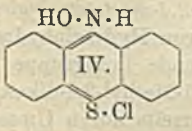
Glänzende Blättchen aus Holzgeist, die an der Luft matt werden, feine, glänzende Nadeln aus verd. A. Die wasserfreie S. ist wl. in W., swl. in absol. A. und Holzgeist, l. in Mineralsäuren und Alkalien. Die alkal. Lsg. wird durch Mineralsäuren, wenn nicht gerade genau neutralisiert wird, nicht gefällt, wohl aber durch Essigsäure. Die wasserfreie S. schm. auf dem MAQUENNEschen Block oberhalb 300°. Alle Salze krystallisieren in wasserhaltigem Zustande. Das Na-Salz erscheint in Blättchen, die in W. zl., in Holzgeist l., in absol. A. unl. sind. Das Ag-Salz, $C_{20}H_{23}O_3N_2Ag \cdot H_2O$, bildet nach dem Waschen mit W. und A. ein gelbes Pulver. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 976—78. [18/4.*].) DÜSTERBEHN.

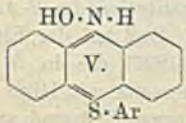
Edward de Barry Barnett und **Samuel Smiles**, *Derivate von S-Phenylphenazothionium.* III. Teil (II. vgl. SMILES, HILDITCH, Proceedings Chem. Soc. **24**. 199; Journ. Chem. Soc. London **93**. 1687; C. **1908**. II. 2014). Neue Unterss. bekräftigen die Ansicht, daß den Prodd., die aus Dinitrodiphenylamin-o-sulfoxyd mit einem Phenol in Ggw. von konz. H_2SO_4 entstehen, die S-Arylformel (III.) zukommt. Die N-Arylformel (I.) ist deswegen nicht wahrscheinlich, weil das synthetisch dargestellte N-Phenylthiodiphenylamin u. seine Nitroverbb. sich vollständig verschieden verhalten von dem Reaktionsprod. [*N-Phenylthiodiphenylamin*, $C_{18}H_{13}NS$; entsteht beim Kochen von Jodbenzol, Thiodiphenylamin, K_2CO_3 und Kupferjodid mit überschüssigem Brombenzol nach 18 Stdn.; kurze, gelbe Prismen (aus A.); F. 89—90°; l. in konz. H_2SO_4 zu carmesinroter Lsg., in welcher es teilweise oxydiert ist zum Phenazothioniumsalz; sehr schwach basisch; liefert keine isolierbaren Salze; gibt beim Nitrieren ein Gemisch von krystallinischen, gelben Polynitroverbb., die unl. sind in wss. Alkali u. mit Phenetol u. H_2SO_4 sich kondensieren; sll. in k. Eg.]. — Die C-Arylstruktur (II.) ist deswegen nicht wahrscheinlich, weil die Substanz dann durch gemeinsame Oxydation von Phenol u. dem Phenazothioniumsalz (IV.) entstehen müßte,

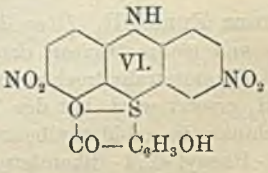












und die Darst. auf diesem Wege nicht gelang. Außerdem müßten ihr basische Eigenschaften fehlen, während sie in der Tat wohldefinierte basische Eigenschaften zeigt. — Die S-Arylstruktur wird gestützt dadurch, daß die Umwandlung dieser Substanzen in die chinoide Base genau analog ist der Umwandlung des Sulfoxydsalzes in das chinoide Sulfoniumsalz (vgl. S. 1600). In beiden Fällen ist die chinoide Lagerung verursacht durch die Wanderung des Hydroxyls vom vierwertigen Schwefel hinweg. In beiden Fällen gelingt es, die chinoiden Derivate in

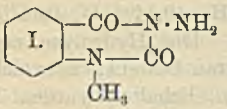
hydratisierter Form zu erhalten. Das S-Phenylderivat, dem nach früheren Angaben Formel V. zukommt, muß danach zwei Reihen von Salzen geben können, das grüne oder gelbe Sulfoniumsalz (III.), wie es bei den Dinitroverbb. erhalten wurde, und eine rote Reihe von Ammoniumsalzen (V.).

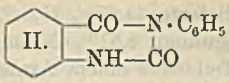
Die Vff. zeigen, daß letztere existieren, am *Tetranitro-S-phenetylphenazothionium;* entsteht aus Tetranitrodiphenylamin-o-sulfoxyd, konz. H_2SO_4 und überschüssigem Phenetol als Sulfat, $C_{20}H_{13}O_9N_5S \cdot H_2SO_4$; rötlichbraune Kryställchen (aus Aceton + Ä.); schm. nicht unter 250°; unl. in W. und k. A.; gibt beim Kochen mit W. die Base $C_{20}H_{13}O_9N_5S \cdot H_2O$; unl. in W., swl. in h. A. Die basische Funktion der Sulfoniumgruppe wird wesentlich gesteigert beim Ersatz des Aryls durch Hydroxyl am vierwertigen Schwefel. Alle diese Eigenschaften stimmen mit der S-Arylstruktur überein, und diese darf nun endgültig angenommen werden.

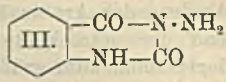
Die Umlagerung von Sulfoxyden zu S-Arylphenazothioniumverbb. wird durch den Eintritt basischer Gruppen in das Sulfoxyd behindert, durch saure Gruppen begünstigt (geprüft am Diphenylamin-, N-Methyldiphenylamin-, pp-Dinitrodiphenylamin-, Diisonitrodiphenylamin-, Dinitro-N-methyldiphenylamin- u. Tetranitrodiphenylamin-o-sulfoxyd). Die begünstigende Wrkg. der sauren Gruppen scheint bei den Dinitroverbb. ein Maximum zu erreichen. Von Gruppen, welche die Thioniumumlagerung eingehen, scheinen die einfacheren aliphatischen Verbb. keine Sulfoniumderivate zu liefern, die aromatischen je nach ihrer Reaktivität, der Zahl und Natur der Substituenten; Bzl. und Toluol sind inaktiv, m-Xylol wirkt langsam, Mesitylen leicht; Phenole u. Amine reagieren am leichtesten. — *Dinitro-S-mesitylphenazothioniumhydroxyd*, $C_{21}H_{17}O_4N_3S \cdot H_2O$; aus pp-Dinitrodiphenylamin-o-sulfoxyd, überschüssigem Mesitylen u. konz. H_2SO_4; kleine, schokoladenbraune Krystalle von hohem F.; wl. in h. W. mit purpurroter Farbe, ll. in Aceton. — *Dinitro-S-salicylphenazothioniumhydroxyd*, $C_{19}H_{13}O_8N_3S$ (VI.); aus *pp-Dinitrodiphenylamin-o-sulfoxyd*, Salicylsäure u. konz. H_2SO_4; senfgelber, amorpher Nd. (aus Nitrobzl.); wird von h. W. nicht angegriffen, l. in Alkali; die Lsgg. des Na-Salzes sind tiefrot. — Ähnlich geben α- und β-Naphthylamin, α-Naphthol (blaue Gallerte), 2-Naphthylamin-6,8-disulfosäure, 2-Naphthylamin-6-sulfosäure, 2-Naphthol-6,8- u. -3,6-disulfosäure u. 2-Naphthol-6-sulfosäure S-Naphthylderivate von ausgeprägten Färbeeigenschaften; die Sulfosäuren sind in W. ll. — Die aromatischen Verbb. verhalten sich bei diesem Prozeß etwa wie bei der Sulfination (vgl. SMILES, LE ROSSIGNOL, Journ. Chem. Soc. London **93**. 745; C. **1908**. II. 237). — Auch Thiophen wirkt ähnlich den aromatischen Verbb., es entsteht *Dinitro-S-thienylphenazothioniumhydroxyd*, $C_{16}H_9O_4N_3S \cdot {}^1/_2H_2O$; rote, stahlblau glänzende Prismen (aus h. Phenetol); schm. nicht unter 250°; swl. in k. Aceton. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 362—74. März. Org. Chem. Lab. Univ. Coll. London.) BLOCH.

Franz Kunckell, *Über die Konstitution des 3-Amino-2,4-diketotetrahydrochinazolins und einige Derivate desselben.* Daß bei der Einw. von Hydrazinhydrat auf das 2,4-Diketotetrahydrochinazolin (S. 1837) die in 3 stehende Imidgruppe durch $:N \cdot NH_2$ ersetzt wird, hat der Vf. einerseits mit Hilfe des 1-Methyl-2,4-diketotetrahydrochinazolins (α-Methylbenzoylenharnstoffes) und andererseits durch Umsetzung von 3-Phenyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin mit Hydrazinhydrat bewiesen. — *3-Amino-1-methyl-2,4-diketochinazolin* (I.) aus 1-Methyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin u. Hydrazinhydrat oder aus 3-Amino-2,4-diketotetrahydrochinazolinkalium mit CH_3J u. Methylalkohol. Nadeln aus absol. A., F. 165°, ll. in A., Ä., Bzl., l. in der Wärme in verd. SS. und Alkalien; ist mit ammoniakal. Wasserdämpfen flüchtig; sublimiert unzers.; spaltet beim Kochen mit NaOH die Aminogruppe ab. — *1-Methyl-3-benzalamino-2,4-diketotetrahydrochinazolin*, $C_9H_7O_2N_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$; Nadeln aus A., F. 157°. — *1-Methyl-3-o-oxybenzalamino-2,4-diketotetrahydrochinazolin*, $C_9H_7O_2N_2 \cdot N : CH \cdot$

$C_6H_4 \cdot OH$. Schuppen, F. 160°. — *1-Methyl-3-acetamino-2,4-diketotetrahydrochinazolin*, $C_9H_7O_2N_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$. Aus dem Hydrazin und Eg. in sd., alkoh. Lsg. Nadeln, F. 140°. — *1-Methyl-3-methylamino-2,4-diketotetrahydrochinazolin*, $C_9H_7O_2N_2 \cdot NH \cdot CH_3$. Beim Kochen des Hydrazins mit CH_3J u. Methylalkohol. Nadeln aus A., F. 153°.







3-Phenyl-2,4-diketotetrahydrochinazolin (II.) (PAAL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 978). Aus Anthranilsäure und Monophenylharnstoff bei 180°. Krystalle aus A., F. 278—280°. — Erhitzt man die Phenylverb. mit 50%ig. Hydrazinhydratlsg. im Rohr auf 170—190°, so erhält man neben dem früher beschriebenen *3-Amino-2,4-diketotetrahydrochinazolin* (III.) in geringer Menge eine bisher nicht näher charakterisierte Verb. (Nadeln aus A., F. 208—209°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1234 bis 1238. 7/5. [12/4.] Rostock. Chem. Univ.-Lab.) SCHMIDT.

Physiologische Chemie.

E. Meininger, *Beitrag zur Kenntnis einiger Gummiarten.* Vf. hat zunächst die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Gummi von Acacia pycnantha Benth., Acacia horrida Willd., Acacia arabica Willd. und Melia Azadirachta L. festgestellt, die betreffenden Gummi sodann der Hydrolyse unterworfen und die dabei auftretenden einfachen Zuckerarten isoliert, bezw. mit möglichster Sicherheit identifiziert. Außerdem wurde der N-Gehalt dieser Gummisorten, sowie derjenigen von Acacia Senegal, Acacia Adansonii, Feronia elephantum und Anacardium occidentale bestimmt. — 1. *Gummi von Acacia pycnantha Benth.* In Viktoria und Südaustralien einheimisch. Rotbraune, meist halbkugelige Stücke mit 13,55% W. und 0,92% Asche, darin 0,28% Ca, 0,123% Mg, ferner K. und Spuren von Fe u. Mn. Der Gummi ist ll. in W. bis auf 0,64% Rückstand, langsam l. in 30%ig., rasch l. in 60%ig. Essigsäure, zu 1,50% l. in Eg., zu 0,245% l. in 96%ig. A., zu 51,9% in 60%ig. A., zu 83,23% in 30%ig. A. Die wss. Lsg. 1 : 2 ist dunkel gefärbt; sie wird durch $FeCl_3$- und Boraxlsg. verdickt, mischt sich mit Bleiessig in allen Verhältnissen mit nur geringer Trübung, reagiert stark sauer, reduziert FEHLINGsche Lsg. beim Erwärmen nur minimal, enthält keine Aldehydgruppe, kein Eiweiß, aber eine Oxydase, $[\alpha]_D = -19{,}39°$ (p = 7,9992). Der von den anorganischen Bestandteilen befreite, als *Arabinsäure* bezeichnete, organische Anteil, bei 98—100° getrocknet, lieferte bei der Analyse 43,44% C, 6,24% H, 50,32% O und enthielt 1,31% N, während der getrocknete Rohgummi 2,19% N lieferte. Das durch 4-stdg. Erhitzen von 5 g Gummi mit 20 g Essigsäureanhydrid und 5 g Na-Acetat auf 110—120° gewonnene *Tetraacetylderivat* der Arabinsäure, schwach gelbliches, amorphes Pulver, unl. in W. u. Ä., ll. in Chlf., Eg. und Essigester, erwies sich als stärker N-haltig wie der Rohgummi. Der Gummi enthielt 58,61% Galaktan, lieferte bei der Dest. mit 12%ig. HCl 16,98% Pentosane u. 2,92% Methylpentosane und bei der Hydrolyse mittels verd. H_2SO_4 d-Galaktose und l-Arabinose, während Xylose, Glucose und Lävulose unter den Spaltungsprodd. fehlten.

2. *Gummi von Acacia horrida Willd.* Einheimisch im subtropischen Südafrika. Der Gummi enthielt 15,34% W., 2,59% Asche, darin 1,06% Ca und 0,345% Mg, war ll. in W. bis auf 0,98% Rückstand, l. zu 2,52% in 80%ig. Essigsäure, zu 0,42% in Eg., $[\alpha]_D = +53{,}94°$ (p = 8,156). Die 15%ig. wss. Lsg. reagierte stark sauer, wurde durch Bleiessig sofort, durch Bleiacetat nur in Ggw. von NH_3 gefällt,

durch $FeCl_3$ u. Borax verdickt, reduzierte FEHLINGsche Lsg. nur minimal, $AgNO_3$ gar nicht, enthielt kein Eiweiß, dagegen erhebliche Mengen einer Oxydase. Das in üblicher Weise dargestellte Acetylderivat, ein hellbräunliches Pulver, war unl. in Chlf., Ä., A., Essigester und CS_2, swl. in Pyridin und erwies sich als N-haltig. Die Analyse der Arabinsäure lieferte 44,67% C, 6,19% H, 49,14% O, 0,71% N, während der getrocknete Rohgummi 1,51% N enthielt. Die Hydrolyse ergab, daß der Gummi zum größten Teile aus einem Arabogalaktan besteht, in welchem die Arabinose liefernden Gruppen nur wenig überwiegen. Erhalten wurden 36% Galaktan, 36,50% Pentosane und 2,83% Methylpentosane. In allen wesentlichen Eigenschaften stimmte der Gummi mit den guten Sorten des Senegal- u. arabischen Gummis überein.

3. *Gummi von Acacia arabica Willd.* Einheimisch in Afrika, Arabien und Indien. Kantige Stücke von dunkelbrauner Farbe, matter Oberfläche und muscheligem Bruch. Der Gummi enthielt 14,39% W., 2,41% Asche, darin 0,765% Ca und 0,106% Mg, war in W. nur unvollkommen l. Die wss. Lsg. reagierte schwach sauer und war rechtsdrehend, wurde weder von Bleiacetat, noch von Bleiessig gefällt, reduzierte FEHLINGsche Lsg. in der Hitze schwach, gab schwache Rkk. auf Eiweiß, enthielt Oxydasen. Der Gummi lieferte 50,43% Pentosane, aber keine Methylpentosane, enthielt 1,39% N, ferner 21,85% Galaktan und wurde durch verd. H_2SO_4 unter B. von Galaktose und Arabinose hydrolysiert. Der Gummi von Acacia arabica besteht also in der Hauptsache aus einem Galaktoaraban, in dem die Arabinose liefernden Gruppen stark überwiegen.

4. *Gummi von Melia Azadirachta.* Einheimisch in Indien, Ceylon und im Malayischen Archipel. Kleine, glänzende, hellgelbe, durchsichtige Stücke mit 15,41% W. und 2,99% Asche, darin 0,76% Ca und 0,294% Mg, ll. in W. bis auf 0,27% Rückstand, $[\alpha]_D = -57,16^0$ (p = 7,958). Die wss., 15%ig. Lsg. reagierte sauer, wurde durch Bleiacetat nicht, wohl aber durch Bleiessig gefällt, reduzierte FEHLINGsche Lsg. nur schwach, enthielt Oxydasen, schied auf Zusatz von $FeCl_3$ gelatinöse Flocken ab, gab eine positive Biuretreaktion, sowie die Vanillin-HCl-Rk., schied beim Kochen mit einigen Tropfen HNO_3 gelbe Flocken ab, gab mit MILLONs Reagens einen weißen, im Überschuß des Reagenses l. Nd.; beim Kochen der letzteren Lsg. trat violette Färbung und Abscheidung ebensolcher Flocken ein. Der Gummi enthielt 4,49% N und 11,11% Galaktan und lieferte 26,27% Pentosane und bei der Hydrolyse l-Arabinose und d-Galaktose. In dem Galaktoaraban dieses Gummis steht Galaktan und Araban etwa im Verhältnis von 1 : 2.

Über den N-Gehalt der Gummi. Die LASSAIGNEsche Probe fällt, mit Na ausgeführt, in einigen Fällen, mit K ausgeführt, stets positiv aus (vgl. TSCHIRCH und STEVENS, Pharm. Zentralhalle **46**. 501; C. **1905**. II. 408; BACH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 226; C. **1908**. I. 1075). Es enthielten der *Gummi von Acacia Adansonii* 1,93% N, der *Gummi von Acacia Senegal* 1,81% N, der *Gummi von Feronia elephantum Corr.* 1,57% N, der *Gummi von Anacardium occidentale* 0,92% N. (Arch. der Pharm. **248**. 171—201. 9/4. Straßburg. Pharm. Inst.) DÜSTERBEHN.

L. Van Itallie, *Blausäure in Thalictrumarten.* Die Unters. von Thalictrum aquilegifolium zu verschiedenen Jahreszeiten ergibt etwas voneinander abweichende Resultate. Mikro- und makrochemische Unterss. zeigten, daß in der Regel freie Blausäure nur in den Blättern vorkommt; in gebundenem Zustand wird sie dagegen in den Blättern, Stützblättern, dem Stengel, der Blüte und den Samen angetroffen. Die unterirdischen Teile enthalten überhaupt keine Blausäure. — Die Unters. der Samen zahlreicher anderer Thalictrumarten auf Blausäure ergab negative Resultate; nur in den Samen von Thalictrum angustifolium wurde sie noch nachgewiesen. (Pharmaceutisch Weekblad **47**. 442—48. 30/4. Leiden.) HENLE.

Karl Thomas, *Über die Ausnutzung einiger Milchpräparate im menschlichen Darm.* Es wurden Selbstverss. betreffend die Ausnutzung mittlerer und sehr großer Mengen Vollmilch angestellt, und zwar wurde die Milch auf ihren Gehalt an Trockensubstanz, N, Ätherextrakt, Asche und auf ihre Verbrennungswärme, der resultierende Harn auf seinen N-Gehalt und der Kot auf Gehalt an Trockensubstanz, N, Ätherextrakt, Asche und auf seine Verbrennungswärme untersucht. Ähnliche Verss. wurden sodann ausgeführt mit Vollmilch, deren Casein man durch Zusatz von Labenzym ausgefällt und durch Schütteln fein verteilt hatte, mit einem Milchtrockenpräparat aus Magermilch, einem solchen aus Vollmilch und mit Kefir. Bei Aufnahme von 10,7 l Vollmilch an einem Tage war die Ausnutzung nicht verringert. Ausfällung und feine Verteilung des Caseins bewirkte eine bessere Resorption aller Bestandteile der Milch; der zugehörige Kot bestand zu fast 50% aus anorganischen Bestandteilen. Die Milchtrockenpräparate wurden ebensogut ausgenutzt wie frische Milch; bei Kefir war die Ausnutzung des Fettes erhöht, die der anderen Bestandteile dieselbe wie bei Naturmilch. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1909**. 417—29. Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) HENLE.

M. Gräfin von Linden, *Der Gaswechsel der Schmetterlingspuppen.* v. BRÜCKE (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1909**. 204; C. **1909**. II. 1360) hat seine Verss. zu einer Zeit angestellt, in welcher die oxydativen Vorgänge im Puppenkörper so gesteigert werden, daß sie die Assimilation verdecken. Seine Verss. sind in keiner Weise geeignet, die Unterss. der Verfasserin zu entwerten. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1909**. 402—4. Bonn.) HENLE.

Ernst Th. v. Brücke, *Der Gaswechsel der Schmetterlingspuppen.* Vf. verzichtet auf eine Erwiderung an Gräfin VON LINDEN (vorsteh. Ref.). (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1909**. 405.) HENLE.

Ernst Weber, *Die Wirkung des Alkohols und einiger Analgetica auf die Hirngefäße.* Es wurde die Wrkg. der intravenösen Injektion von *Äthylalkohol*, *Antipyrin*, *Pyramidon* und *Kaffein* bei normalen, zuvor curarisierten Hunden u. Katzen durch Messung des Gehirnvolumens mittels des ROY-SHERRINGTONschen App. untersucht. Bei allen vier Mitteln ließ sich eine aktive Erweiterung der Hirngefäße nachweisen, welcher eine sekundäre schwächere, aber länger anhaltende Kontraktion folgte. (Arch. f. Anat. u. Phys. [WALDEYER-ENGELMANN]. Physiol. Abt. **1909**. 348—58. Berlin. Physiol. Inst.) HENLE.

Medizinische Chemie.

Alberto Mario Collodi, *Die Arsenikbehandlung bei der Intoxikation durch Schimmelpilzgifte.* Beitrag zum Studium der Ätiologie der *Pellagra.* In den an Meerschweinchen und Kaninchen ausgeführten Verss. zeigte sich die *Atoxyl*behandlung ohne sichtliche Wrkg. auf die mit Schimmelpilzen (Penicillium glaucum, Aspergillus flavescens und A. fumigatus) chronisch und akut vergifteten Tiere. Die mit Atoxyl vorbehandelten Tiere zeigten nach Eingabe von Schimmelpilzen dasselbe typische Vergiftungsbild wie die normal ernährten. Die durch die Vergiftung bewirkte Abmagerung war nach Sistierung der Gifteingabe und normaler Ernährung von einer deutlichen Gewichtszunahme gefolgt, gleichgültig ob die Tiere Atoxyl erhielten oder nicht. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9**. 139—44. 1/2. 145—51. 15/2. Lab. di Bacteriol. e Micrografie della Sanità pubblica.) GUGGENHEIM

P. Casciani, *Experimentelle Untersuchungen über den Einfluß der Mineralwässer auf die Funktion des Magens.* Die an Hunden mit PAWLOWscher Fistel ausgeführten Verss. führten zu folgenden Resultaten. Die *NaCl-haltigen Mineralwässer* verhalten sich verschieden je nach der NaCl-Konzentration. Die (gegenüber dem Blute) hypotonischen Wässer vermehren, die hypertonischen hemmen die Magensekretion und sistieren die HCl-Sekretion, und zwar geht die Sekretionsvermehrung im ersteren und die Sekretionsvermindeung im letzteren Falle proportional der Hypotonie, bezw. der Hypertonie. Die $CaHCO_3$ u. CO_2 enthaltenden Wässer vermehren die Sekretion und die Menge der HCl, und zwar ist die Zunahme proportional dem CO_2-Gehalt. An diese Feststellungen knüpfen sich therapeutische Betrachtungen über die bei Digestionsstörungen zu verordnenden Trinkwasser. (Arch. d. Farmacol. sperim. 9. 211—36. 1/3. Rom. Medizin. Hydrolog. und balneotherapeut. Lab. der Univ.)
GUGGENHEIM.

G. Satta und **A. Donati**, *Über das Verhalten von verschiedenen Extrakten bei der Wassermannschen Reaktion mit Berücksichtigung ihrer antikomplementären und hämolytischen Wirkung.* Die verschiedenen Lösungsmittel extrahieren aus einem und demselben Organ Extrakte von verschiedener Wirksamkeit bei der Wassermannschen Rk.; die alkoh. Extrakte sind am aktivsten in dem Sinne, daß — bei Anwendung einer u. derselben Menge der übrigen Elemente — eine viel geringere Dosis des alkoh. Extraktes genügt, um das Verschwinden des Komplementes zu bewirken. Die Herzextrakte weisen die höchste Wirksamkeit auf, nach diesen kommen die Nierenextrakte; Leber- und Muskelextrakte zeigen dieselbe Aktivität. Inbezug auf das antikomplementäre und das hämolytische Vermögen weisen die mit demselben Lösungsmittel hergestellten Extrakte im allgemeinen keine wesentlichen Unterschiede auf. Die äth. und alkoh. Extrakte haben eine höhere hämolytische Kraft, als die Acetonextrakte. Zwischen dem antikomplementären u. dem hämolytischen Vermögen besteht kein Parallelismus. Bei den alkoh. Extrakten ist die Differenz zwischen der minimalen Extraktmenge, welche mit dem syphilitischen Serum noch reagiert, und der minimalen Extraktmenge, welche an und für sich ein antikomplementäres Vermögen besitzt, größer als bei allen übrigen Extrakten. Deshalb sind in der Praxis die alkoh. Extrakte den mit den übrigen Lösungsmitteln hergestellten vorzuziehen.

Schließlich haben Vff. über das Verhalten einiger alkoh. und äth. pflanzlichen Extrakte Verss. angestellt, denen zufolge die *Extrakte der verschiedenen Mehlsorten* ein verschiedenes antikomplementäres und hämolytisches Vermögen besitzen; bei beiden Extrakten geht das erstere mit dem letzteren parallel. (Wien. klin. Wchschr. **23**. 659—61. 5/5. [17/4.] Turin. Inst. f. allgem. Pathol. d. K. Univ.)
PROSKAUER.

Mineralogische und geologische Chemie.

Hans Leitmeier, *Zur Kenntnis der Carbonate. Die Dimorphie des kohlensauren Kalkes. I. Teil.* Vf. stellte im Anschluß an die Beobachtung CORNUS (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **55**. 596; C. **1908**. II. 405) die Bedingungen fest, unter denen sich aus $CaCO_3$-Lsg. in Ggw. von $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ u. $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ *neben Calcit Aragonit ausscheidet.* Die ersten nur mit der MEIGENschen Rk. als solche nachweisbaren Aragonitnadeln erschienen in der Lsg. von 0,1 g $CaCO_3$ in 100 ccm H_2O mit Zusatz von 0,005 g eines der Mg-Salze bei $+10^0$. Unter entsprechenden Verhältnissen setzte daneben auch Dolomitbildung ein, wenn 0,01 g von den Mg-Salzen genommen wurden. Weitere Verss. lehrten, daß die B. des rhombischen Carbonats durch höhere Temp. und reichlichere Mengen von Lösungs-

genossen begünstigt wird, doch gelang es nicht, alles Carbonat als Aragonit zu erhalten. Unter bestimmten Temperatur- und Konzentrationsgraden bleiben die Lösungsgenossen wirkungslos. Sehr allmählich setzt bei Einw. ziemlich reichlicher Mengen von dissoziierten Mg-Salzen auf Calcit die Dolomitbildung ein. Die Krystallform des Calcits wird durch Ggw. von Salzen beeinflußt, und zwar bei höheren Tempp. in stärkerem Grade, am stärksten war die Beeinflussung bei geringeren Mengen von Lösungsgenossen und dementsprechend schwacher Aragonitbildung. Im Original ist nachzulesen, wie Vf. die gewonnenen Ergebnisse zur Erklärung der Vorkommen des Aragonits in der Natur verwertet. Calcit ist die stabile Modifikation des kohlensauren Kalks, in ihn geht Aragonit ganz langsam über, wesentlich rascher aber in höheren Tempp., obwohl sich in solchen aus wss. Lsgg. zunächst Aragonit bildet. Daß die Umwandlung eine äußerst langsame ist, beweisen miocäne Schneckenschalen aus Aragonit (Turritella, Cancellaria, Niso, Dentalium [diese sogar aus dem Oligocän]). Für die Umwandlung sprechen die häufigen Pseudomorphosen von Calcit nach Aragonit, die umgekehrten sind selten und wohl meist Neubildungen durch Absatz aus wss. Lsgg. (N. Jahrb. f. Mineral. **1910**. I. 49—74. 23/4. Wien.) ETZOLD.

Giorgio Spezia, *Über das Wachstum des Quarzes.* Vf. stellte mit dem gleichen App. (Atti R. Accad. d. sc. Torino **40**. 11 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1905**. II. 246; C. **1906**. I. 76) weitere Verss. an, indem er zur Lsg. von Na_2SiO_3 in erheblicher Menge NaCl zusetzte. Es zeigte sich, daß durchschnittene Krystalle weiter gewachsen, Bruchstücke mehr oder minder ausgeheilt waren. Bei einem 5 Monate dauernden Vers., bei welchem die Lsg. 11,3% NaCl und 1,24% Na_2SiO_3 enthielt, betrug die Gewichtszunahme eines Prismas 96,98%. Durch das NaCl wurde der anwachsende Quarz viel durchsichtiger, wasserhell. Wegen der krystallographischen Details an den Neubildungen sei auf das Original und das Referat verwiesen. (Atti R. Accad. d. sc. Torino **44**. 15 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1910**. I. 170—72. 23/4. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Max Hauke, *Über Eutektstruktur bei Silicatschmelzen.* Im Anschluß an die Verss. M. VUČNIKS (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1906**. 132; C. **1906**. I. 1185) stellte Vf. eutektische Mischungen wesentlich nach den Angaben VOGTS (Silicatschmelzlösungen, Videnskabs-Selskabets Skrifter, I. math.-naturv. Kl. **1904**. Nr. 1. 128) her, deren Komponenten synthetisch aus chemisch reinen Bestandteilen gewonnen wurden. Dabei kamen $MgCl_2$, $CaCl_2$ und WO_3 als Mineralisatoren zur Verwendung. Die chemisch reinen Gemenge je zweier der folgenden Mineralien: Anorthit, Olivin, Labrador, Albit, Diopsid, Oligoklas, Enstatit u. Nephelin wurden unter stetem Rühren im Fourquignonofen zum Schmelzen gebracht und eine Zeitlang dünnfl., dann möglichst lange in viscosem Zustande erhalten und endlich langsam (7—8 Stdn.) abgekühlt. Wegen der Details ist das Original einzusehen. In einigen Fällen gelangten die ursprünglichen Komponenten zur Ausscheidung, in anderen kam es zu Neubildungen, dabei beteiligten sich die Bestandteile an der Rk., oder die Mineralisatoren griffen ein, so daß also die Silicatschmelzen dissoziierte Lsgg. sind. Besondere Sorgfalt wurde der optischen Unters. u. dem Studium der entstandenen Strukturen zugewendet. Letztere wurden teils vollständig einheitlich befunden, teils zeigten sich Strukturdifferentiationen der verschiedensten Art. (N. Jahrb. f. Mineral. **1910**. I. 91—114. 23/4.) ETZOLD.

F. Zambonini, *Beitrag zum Studium der wasserhaltigen Silicate.* Vf. setzt frühere Studien darüber fort, ob das W. bei den untersuchten Mineralien als Konstitutionswasser, als Krystallwasser, als feste Lsg. oder wie bei den Adsorptionen

aufzufassen ist. *Thaumasit* enthält auf Grund der Verss. die gesamten 15 Mol. H_2O als Krystallwasser und ist demnach als wasserhaltiges, tetragenes Doppelsalz im Sinne MEYERHOFFERS anzusehen. — Der H_2O-Gehalt des *Epidots* ist Konstitutionswasser. — *Prehnit* scheint manchmal einen etwas höheren Wassergehalt zu besitzen, als der Formel entspricht, und dieses geringe, in wechselnder Menge vorhandene W. könnte feine Einschlüsse oder auch eine feste Lsg. bilden. — *Chrysotil*, *Edelserpentin* und *Bowenit* geben die Hauptmenge des W. erst über 500°, und zwar auf einmal ab. Dieses W. ist Konstitutionswasser und stimmt der Menge nach mit der Formel $H_4Mg_3Si_2O_9$ überein. Abgesehen davon entweichen bis 500° allmählich beim Chrysotil 3,32%, beim Edelserpentin 1,12, beim Bowenit 0,84% H_2O, die als feste Lsg., beim Chrysotil wohl auch zum Teil als absorbiert gelten müssen. — *Pyrosmalith* und *Friedelit* scheinen das W. wegen der leichten Oxydierbarkeit des Fe und Mn als Hydroxyl zu einer einwertigen ($R^{II}OH$)-Gruppe gebunden zu enthalten, ferner scheint das Hydroxyl durch Cl als ($R^{II}Cl$) substituiert zu werden, so daß beide als Metasilicate der Formel $(SiO_3)_3[R^{II}(OH, Cl)]_4H_2$ aufzufassen sind. — *Ekmanit* ist nicht chlorfreier Pyrosmalith, sondern gehört wahrscheinlich zu den Chloriten und steht zwischen Stilpnomelan und Diabantit. — *Xanthophyllit* büßt erst langsam 2—2,5% H_2O ein (zum Teil Lsg., zum Teil mkr. Einschlüsse), der Rest entweicht als Konstitutionswasser auf einmal in sehr hoher Temp. Aus der Konstitutionsformel $H_2R_2^{II}Si_2O_7 \cdot 3R^{II}Al_2O_4$ ergeben sich Beziehungen zum Brandisit und Seybertit. — *Kieselzinkerz* führt zur Hälfte gelöstes, zur anderen Hälfte Konstitutionswasser, ist als basisches Biorthosilicat, $Zn_2(ZnOH)_2 \cdot Si_2O_7 + H_2O$, zu betrachten und steht dem an gel. W. freien Bertrandit nahe. — *Dioptas* enthält W. nur als feste Lsg., demnach ist die alte Metasilicatformel $CuSiO_3 + H_2O$ wieder aufzunehmen. — *Cancrinit* führt W. nur gel. und ist als feste Lsg. dreier Silicate aufzufassen: $mNa_2Al_2Si_2O_8 \cdot nNa_4(Al \cdot NaCO_3)_2 \cdot Si_2O_8 \cdot pNa_2Al_2Si_3O_{10} + aq$, worin m von 4,5—11, n von 2,75—5, p von 0—4 schwankt. — *Katapleit* hat das gesamte W. gel., Formel $Na_2ZrSi_3O_9 \cdot 2H_2O$. — *Stokesit* dürfte nicht $H_4CaSnSi_3O_{11}$, sondern $CaSnSi_3O_9 \cdot 2H_2O$ zu schreiben sein. — *Elpidit* führt W. als Lsg., demnach Formel $Na_2ZrSi_6O_{15} \cdot 3H_2O$. — *Steenstrupit* dürfte aufzufassen sein als feste Lsg. $Na_2SiO_3, R^{II}SiO_3, (R^{III}O_2)SiO_2, R_2^{III}(SiO_3)_3, R^{II}(PO_3)_2, R^{II}(NbO_3)_2$. — *Epistolith* hat kein Konstitutionswasser, $Na_7Ti(NbO)_3(SiO_4)_5 \cdot 3{,}5H_2O$ oder, wenn Ti Si substituiert, $Na_{10}Nb_4Si_9O_{33} \cdot 10H_2O$. — *Malakon* muß die Formel $ZrSiO_4 \cdot nH_2O$ erhalten. — *Meerschaum* ist eine Adsorption $Mg_2Si_3O_8 \cdot nH_2O$, der oft hervorgehobene vermeintliche Unterschied der Kieselsäuren beruht nur auf der verschiedenen Art des Aufschließens. — *Deweylit* hat die Formel $Mg_4Si_3O_{10} \cdot 5—6H_2O$. Von ihm muß als neue Spezies der *Pseudodeweylit* abgetrennt werden mit der Formel $Mg_3Si_2O_7 \cdot 3H_2O$, dessen V. in Chester County, Pa., hatte die Zus. 40,25 SiO_2, 40,50 MgO, 0,41 FeO, 18,31 H_2O. Bei beiden Mineralien verhält sich das W. ähnlich wie beim Meerschaum. — Die ausführlichen Unterss. über die Zeolithe sind bereits früher veröffentlicht worden. (Atti d. R. Accad. d. Sc. fis. e mat. di Napoli **14**. 127 Seiten; N. Jahrb. f. Mineral. **1910**. I. 177—82. 23/4. Ref. PHILIPP.) ETZOLD.

Federico Millosevich, *Eisenarme Epidote von S. Barthélemy im Val d'Aosta.* Im Aostatal finden sich neben eigentlichem Epidot farblose, grünliche oder rosafarbene Krystalle von Klinozoisit, von denen die farblosen positive, die grünen negative Doppelbrechung haben. Letztere haben die unten stehende Zus. u. demnach die Formel $H_2Ca_4Al_6Si_6O_{26}$ mit 11—12% der entsprechenden Fe-Verb. Mit zunehmender Helligkeit (Fe-Abnahme) wird der Brechungskoeffizient kleiner, ebenso nimmt die Doppelbrechung ab, die bei eisenreichen Epidoten auf das Zehnfache wächst. Gleichzeitig wächst der Winkel der optischen Achsen von 2V = 73,5° bei den eisenreichen bis $87^3/_4$° bei den hellgrünlichbraunen Schweizer Epidoten.

Beim Klinozoisit ist er stumpf, 2V = ca. 108° und das Vorzeichen der Doppelbrechung ändert sich und wird statt negativ positiv, wenn der Gehalt an Eisenoxydsilicat unter 8% sinkt. Vf. möchte den Namen *Klinozoisit* auf alle Fe_2O_3-armen Epidote mit schwacher Doppelbrechung anwenden, es wären dahin auch der Fouquéit und die oben beschriebenen farblosen Krystalle zu rechnen:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe	D.
38,92	29,57	5,25	Sp.	23,37	0,98	2,03	100,12	3,341.

(Atti Soc. Ligustica d. sc. nat. e geogr. **19**. 9 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. **1910**. I. 176—77. 23/4. Ref. BAUER.) ETZOLD.

L. Jaczewski, *Die Chrysotillagerstätte auf dem Bergrücken Bistag im Minusinskschen Kreise des Gouvernements Jenisseisk.* In einem körnigen, weißen oder schwach rötlichen Diopsidgestein tritt ein 1 m mächtiges Lager von hellgelbem Serpentin auf, dessen Individuen in strahlig-faserigen Chrysotil umgewandelt sind. Der reine Chrysotil hatte Zus. 1. und D. 2,5306. Leidlich frischer *Diopsid*, für den die Bezeichnung *Bistagit* vorgeschlagen wird, hat bei D. 3,224 die Zus. 2. entsprechend der Formel $CaSiO_3 \cdot MgSiO_3$. Für den Serpentinisierungsprozeß des Diopsids wird folgende Formel angenommen:

$$3(CaSiO_3 \cdot MgSiO_3) + 5H_2O = H_4Mg_3Si_2O_9 + 3Ca(OH)_2 + 4SiO_2 + 2H_2.$$

	SiO_2	$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	CaO	MgO	H_2O über 110°	Summe
1.	42,45	0,08	Sp.	42,58	15,305	100,415
2.	54,32	0,70	24,74	19,04	0,54	99,34.

(Explorations géol. dans les régions aurifères d. l. Sibérie. Rég. aurif. d'Jénisséi. Livr. VIII. 31—62. 73—78; N. Jahrb. f. Mineral. **1910**. I. 175—76. 23/4. Ref. DOSS.) ETZOLD.

Th. Ohnesorge, *Über Gneise des Kellerjochgebietes und der westlichen Hälfte der Kitzbüchler Alpen und Tektonik dieser Gebiete.* Aus der Arbeit sei die Analyse von JOHNS eines in Spalten auftretenden *Sericites* wiedergegeben: 50,18 SiO_2, 33,62 Al_2O_3, 0,90 FeO, 9,40 K_2O, 1,63 Na_2O, 4,96 H_2O. (Verh. geol. Reichsanst. Wien **1908**. 119—36; N. Jahrb. f. Mineral. **1910**. I. 221—22. 23/4. Ref. HLAWATSCH.) ETZOLD.

A. Künkler, *Die Bildung von Erdöl (Mineralölen, Paraffin etc.) aus Öl- und Fettsubstanz bei gewöhnlichem Druck.* Neue Verss. ergänzen die früheren Ergebnisse (vgl. KÜNKLER, SCHWEDHELM, Seifensieder-Ztg. **35**. 1285. 1341. 1365. 1393; C. **1909**. I. 871) in der Richtung, daß die Bildung von Erdöl etc. aus reiner Öl- und Fettsubstanz bei gewöhnlichem Druck vor sich geht und bei Wärmegraden, welche bis zum Zersetzungs-, bezw. Destillationspunkt liegen. Die Verss. wurden an einem Handelsolein u. Handelsstearin durchgeführt. Beim Erhitzen des ersteren entstanden schwachgelb bis reingelb teils grünlich, teils blauscheinig gefärbte Öle; sie zeigten von 253—315° D. 0,823, 315—329° D. 0,836; 329° D. 0,844. Das zweite ergab ein Öl bei gewöhnlichem Luftdruck, aus dessen unverseifbarem festen Bestandteil sich fl. Destillate bilden, welche feste KW-stoffe ausscheiden. Es bilden sich sonach aus Öl- und Fettsubstanz unter Wärmezufuhr bei gewöhnlichem Druck wesentlich dieselben Prodd., wie aus den fettsauren Erdalkalien. Koks bildete sich nicht. Die Beschaffenheit des Ausgangsmaterials beeinflußt wesentlich das sich bildende Erdöl etc. Die früher geäußerte Ansicht, daß der Druck nicht die Ursache, sondern eine Folge der chemischen Rkk. ist, u. daß der Druck bei der Umbildung nicht fördernd, sondern hindernd wirke, wird durch die Verss. bestätigt. (Seifensieder-Ztg. **37**. 291. 16/3.) BLOCH.

Analytische Chemie.

W. Autenrieth und **J. Koenigsberger**, *Über ein neues Colorimeter und dessen Verwendung zur Bestimmung von Blutfarbstoff, Eisen, Indican und Kreatinin.* Bei diesem Colorimeter sind die salzsauren Hämatinlsgg. und die anderen nicht haltbaren Vergleichslsgg. durch eine optisch gleichwertige, leicht reproduzierbare Lsg. ersetzt, und man kann die zu untersuchende, beliebig konz. Lsg. direkt durch Verschieben des Keiles vergleichen. Dadurch fällt das Verdünnen bis zum Erreichen der Farbengleichheit fort. Zur Best. des Blutfarbstoffs wird die aus letzterem mit HCl sich bildende Hämatinlsg., und zwar mit einer entsprechend gefärbten, geeichten Standardlsg., mit der der Keil des Colorimeters gefüllt ist, verglichen. Die Best. des Kreatinins im Harne gründet sich auf der von JAFFÉ gefundenen Rk. des Kreatinins, mit einer alkal. Pikrinsäurelsg., selbst bei sehr starken Verdünnungen, intensiv rotgelb gefärbte Lsgg. zu geben; als Vergleichsflüssigkeit dient eine $^1/_2$-n. Kaliumdichromatlsg., diejenige des Eisens im Blute auf der Methode von A. JOLLES (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **65**. 579; Ztschr. f. anal. Ch. **36**. 149; C. **97**. I. 1176; **98**. I. 530). Für die Indicanbest. wählen Vff. das von BOUMA empfohlene Verf. (Ztschr. f. physiol. Ch. **30**. 117; C. **1900**. II. 685; **1901**. I. 917) der Überführung in Indigorot. Das neue Colorimeter kann auch für die Best. von Chrom, Jod, N_2O_3, Carbol-, Salicylsäure u. dgl. m. Verwendung finden. (Münch. med. Wchschr. **57**. 998—1001. 10/5. Freiburg i. B. Med. Abt. d. chem. Lab. u. d. mathemat.-physikal. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

M. Dennstedt und **F. Hassler**, *Das Bleisuperoxyd in der Elementaranalyse.* Die Vff. nehmen die Anwendung von PbO_2 in der Elementaranalyse in Schutz gegenüber H. WEIL (S. 761). Der große Fehlbetrag in den Analysen von WEIL muß einen anderen Grund haben als *Zurückhaltung von Kohlensäure durch PbO_2.* Bei Tempp. von etwa 100—350° nimmt PbO_2 keine CO_2 auf, unter 100° findet man geringe Spuren, die wohl nur adsorbiert sind. Ebenso verhalten sich durch Erhitzen von PbO_2 dargestellte Mennige. Auch bildet PbO_2 mit dem Glase keine Verb., die etwa CO_2 zurückhalten könnte. Dagegen enthält fast jedes PbO_2 des Handels organische Stoffe, Staub, Fasern u. dgl. Eine große Anzahl solcher carbonatfreier Präparate gab beim Erhitzen im O-Strom auf 400—450° auf 10 g, d. i. die bei der vereinfachten Elementaranalyse bei jeder Verbrennung höchstens verwendete Menge, 5—10 mg CO_2 ab. Reichlich die Hälfte davon wird schon bei 250—300° abgegeben, kommt also für die vereinfachte Methode nicht in Betracht; der Rest wird erst bei 400—450° frei; dieses Temperaturgebiet kann man vermeiden. Man darf nicht versäumen, vor der Verbrennung im Rohr mindestens $^1/_2$ Stde. auf 250—300° zu erhitzen, was auch für eine genaue H-Best. nötig ist. — Die Vff. stellen das Cl- u. S-reine u. von organischen Stoffen freie PbO_2 elektrolytisch aus einer mit HNO_3 angesäuerten halbgesättigten $Pb(NO_3)_2$-Lsg. her (Anode Pt-Blech, Kathode Draht oder Blech). Es ist überflüssig und schädlich, das ganze Rohr mit PbO_2 auszufüllen, wie WEIL es getan hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1197—1200. 7/5. [13/4.] Chem. Staatslab. Hamburg.) BLOCH.

F. Garrigou, *Rasche und sichere Methode zur Erkennung der Anwesenheit von Metalloiden und Metallen im ganzen in einem Mineralwasser.* Man dampft 1 l des W. zur Trockne, behandelt den Rückstand mit etwas Königswasser, dampft wiederum unter zwei- bis dreimaligem Zusatz von HCl ein, gibt zu dem Chloridrückstand etwas gesättigtes H_2S-Wasser und rührt um. Eine Bräunung, Färbung oder ein schwarzer Nd. zeigt die Ggw. von Metalloiden oder Metallen der 6. u. 5. Gruppe

an. Man filtriert die Sulfide ab, wäscht sie mit H_2S-Wasser aus und benutzt sie zur weiteren Prüfung. Das Filtrat versetzt man mit etwas NH_3 u. einem Tropfen Schwefelammonium; ein schwarzer Nd. zeigt Metalle der 4. u. 3. Gruppe an. Man filtriert den Nd. ab und untersucht ihn in üblicher Weise weiter. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1002—3. [18/4.*].) DÜSTERBEHN.

Konrich, *Zur Bewertung des Bacterium coli im Wasser.* Grundsätzlich muß man nach den vorliegenden Unterss. des Vfs. für Zwecke der Wasserbegutachtung auf Grund des Colibefundes allen solchen Spielarten dieses Bakteriums die Indicatorfunktion zusprechen, welche die Dextrose bei 37° vergären, aus Milchzucker Gas u. S. bilden, bei 46° Wachstum zeigen, Milch zum Gerinnen bringen, aus Traubenzucker bei 46° Gas entwickeln, Fluorescenzfähigkeit zeigen und Indol produzieren. Alle diese Arten kommen im Darme vor u. haben darum Anrecht auf den Namen „Bacterium coli". Die Antwort auf die Frage: Was ist Bacter. coli? lautet demzufolge: Ein die Gelatine nicht verflüssigendes, sporenloses, gramnegatives, kokken- und kurzstäbchenförmig gestaltetes Bakterium, das bei 37° Traubenzucker unter B. von Gas zerlegt. Das ist die Mindestforderung für den Colibegriff, soweit er für die vorliegende Frage in Betracht kommt. Das Bact. coli ist in der Außenwelt weit verbreitet, in Erde von bewirtschafteten Flächen oder von Plätzen, die dem Verkehr dienen, auf Pflanzen oder Teilen von ihnen, soweit sie vom Kulturland stammen; um es nachzuweisen, ist die Benutzung einer Vorkultur im fl. Nährboden unerläßlich. Im Boden kann es sehr lange leben; es genügen sehr geringe Feuchtigkeitsmengen, um den Mikroben vor dem Untergange zu schützen. Vom Licht wird es in verhältnismäßig kurzer Zeit getötet.

Das Mc KONKEYsche Verf. zum Nachweis (Züchtung auf taurocholsaurem Natrium, Milchzucker oder Traubenzucker in Peptonwasser u. Bebrütung bei 42°) ist empfindlicher als das EIJKMANsche Verf. Es liefert Coli noch in Wassermengen, die nach EIJKMAN colifrei sind; selten findet sich das Verhältnis umgekehrt. Bei beiden Verff. sind nicht nur die Röhrchen, die Gas zeigen, sondern auch die, welche nur SS. ergeben haben, weiter zu untersuchen. Gasbildung der EIJKMANschen Fl. beweist noch nicht die Ggw. von Coli, in der Mc KONKEYschen Nährlsg. dagegen immer. Im W. hatten sich sämtliche Coliarten wiedergefunden, die in den Faeces und in der Erde nachgewiesen worden sind. Zwischen dem Coligehalt und der Wasserbeschaffenheit, nach allgemein hygienischen Gesichtspunkten beurteilt, haben sich die größten Unterschiede u. Unregelmäßigkeiten ergeben. Eine Voraussage hinsichtlich des wahrscheinlichen Coligehaltes eines W., dessen Herkunftsbedingungen man genau untersucht hat, ist nur innerhalb sehr großer Spielräume möglich; demgemäß ist umgekehrt der Colibefund für die Beurteilung eines W. nur mit sehr großer Zurückhaltung zu verwerten. Es besteht kein Recht, die atypischen Formen von der Indicatoraufgabe auszuschließen.

Eine Befürchtung, die Begleitbakterien könnten das Bact. coli unterdrücken, existiert nicht; letzteres überwuchert auch bei 37° die ersteren. Es liegt deshalb kein Grund vor, höhere Wärmegrade zur Bebrütung zu wählen, vielmehr ist es ratsam, nicht über das Temperaturoptimum hinauszugehen, weil der Colinachweis dadurch verlangsamt wird und Unregelmäßigkeiten herbeigeführt werden. Es ist auch nicht erforderlich, von einfachen Nährböden (Peptonwasser oder Bouillon in Verb. mit Traubenzucker) abzugehen und komplizierte oder teuere Nährböden (wie Natriumtaurocholat) anzuwenden. Gasbildung allein beweist noch nicht die Ggw. von Coli, Säurebildung kann sie mitunter auch anzeigen. Es liegen ferner Beobachtungen vor, daß mit alten Faeces infizierte WW. eher überwiegend atypisches Bact. coli enthalten, als wenn frische Fäkalien hineingelangt sind.

Grundsätzlich dürfen keine WW. verworfen werden, die auch in Mengen von

1 ccm noch Colibacillen enthalten; manche Gegenden haben eben kein anderes W. Wollte die Hygiene Coligrenzzahlen für die Wasserbegutachtung aufstellen oder gar verlangen, daß ein Trinkwasser überhaupt kein Coli enthalten soll, so würde sie in der wichtigen Frage der Beurteilung von WW. vom gesundheitlichen Standpunkte aus unfruchtbar werden. Wieviel Colikeime im gegebenen Falle als gleichgültig betrachtet werden dürfen, darüber gibt einzig und allein die örtliche Besichtigung der Wasserentnahmestelle Auskunft. Nur auf diesem Wege kann ein Urteil darüber gewonnen werden, ob ein W. infizierbar ist, niemals auf Grund des Colibefundes. Zu der grundsätzlichen Unzulänglichkeit der Coliprobe hinsichtlich der Frage, ob ein W. infizierbar sei, kommt noch ihre Unzuverlässigkeit und Unregelmäßigkeit hinzu; die einfache Keimzählung leistet unzweifelhaft dasselbe. Neu in Gebrauch zu nehmende WW. aber nach dem Coliverf. beurteilen zu wollen, erscheint dem Vf. nicht möglich. Das Ergebnis der Coliprobe macht die Ortsbesichtigung nicht entbehrlich, sondern erst recht notwendig. Die Coliprobe leistet nicht mehr als eine ganz grobe Orientierung über die Ursprungsgegend eines W., darüber hinaus versagt sie. Sie in die Methodik der Wasserunters. einführen, heißt die Methodik komplizieren, ohne sie zu verbessern. Man wird deshalb gut tun, bis auf bestimmte Fälle die Coliprobe für die Praxis abzulehnen. (Klin. Jahrb. **23.** 1—124. Mai. Jena. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

A. Fischer und **O. Scheen**, *Kritische Betrachtung über neuere Bestrebungen in der Elektroanalyse.* Man besitzt nunmehr für fast alle Metalle praktische *Schnellmethoden*, die allmählich auch in der Technik Eingang finden. Die Unzahl von neu vorgeschlagenen Elektrodenformen ist kein Vorteil. — Die Best. des Pb und des Tl hat Fortschritte gemacht; hingegen scheinen die Cl-Beststs. nicht sicher. Andere Fortschritte werden kurz mitgeteilt. Die Verss., ohne Bewegung des Elektrolyten auszukommen, werden abgelehnt. Eingehend werden die mannigfaltigen Verss., das Platin als Gefäßmaterial zu umgehen, behandelt. Namentlich werden Quecksilber- oder Amalgamelektroden bevorzugt. Doch stehen die Vff. diesen Bestrebungen etwas skeptisch gegenüber. Namentlich scheinen die Platinnetzelektroden durch nichts zu ersetzen zu sein. (Chem.-Ztg. **34.** 477—78. 7/5. Aachen. Elektrochem. Lab. d. K. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Alfredo Espinosa Tamayo, *Zum Nachweis der Nitrate in Gegenwart von Chloraten, Bromaten etc.* Das von POZZI-ESCOT angegebene Verf. (S. 380) zum Nachweis von Nitraten in Ggw. von Chloraten, Bromaten, Bromiden, Jodiden durch Behandeln des Gemisches mit Zinkstaub u. überschüssiger Natronlauge ist bequem und brauchbar. In Ggw. von Ammoniumsalzen erhitzt man das Gemisch zunächst mit Natronlauge bis zum völligen Verschwinden des NH_3, läßt erkalten, setzt den Zinkstaub zu und erhitzt von neuem. (Ann. Chim. analyt. appl. **15.** 135. 15/4. Guayaquil. Lab. des allgem. Krankenhauses.) DÜSTERBEHN.

P. Jannasch und **T. Seidel**, *Über die quantitative Verflüchtigung des Arsens aus Lösungen unter Reduktion des Arsenchlorids zu Arsenchlorür durch Hydrazinsalze.* Vorläufige Mitteilung. (Vgl. C. **1908.** I. 410.) Das Prinzip der Verflüchtigung des As aus Lsgg. in Ggw. von Hydrazinsulfat hat sich als allgemein durchführbar erwiesen. Die Rk. verläuft indessen mehr oder weniger träge; zur quantitativen Verflüchtigung sind durchschnittlich 2—3 Stdn. erforderlich. Setzt man jedoch den Metallsalzlsgg. etwas KBr, bezw. *Bromwasserstoffsäure* zu, so braucht man zur Dest. nur höchstens noch 1 Stde. Schließlich konnte festgestellt werden, daß bei der wirksamen Verflüchtigung des As der Salzsäurestrom keine Rolle spielt; bei Vorhandensein der richtigen chemischen Reaktionsbedingungen genügt die einfache Dest. Auf

Grund dieser Beobachtungen ließ sich die Methode praktisch ganz wesentlich verbessern. Der App. ist im Original abgebildet; er besteht aus Destillierkolben mit Schliff, LIEBIGschem Kühler und Vorlage. Es ist nicht nötig, daß das Kühlrohr in die Fl. der Vorlage eintaucht; um ein eventuelles Zurücksteigen zu verhindern, ist das Rohr zwischen Kühler und Vorlage pipettenartig erweitert.

Die Methode hat besonders den Vorteil, daß Destillat wie Rückstand frei von fremden, störenden Verbb. bleiben; im Destillat kann man die arsenige S. direkt titrieren; das Hydrazinsalz im Rückstande kann, falls erforderlich, durch HNO_3 leicht beseitigt werden. — Für die Wägung des *Antimons* als Sb_2S_3 benutzte man einen besonders konstruierten *Glas-Gooch-Tiegel* mit Zu- und Ableitungsrohr für dessen Erhitzung im CO_2-Strom im Ovalnickelofen. Sb in HCl-Lsg. + Hydrazinsalz ist auf dem Wasserbade leicht verdampfbar. *Zinn* fällte man mit NH_3 + H_2O_2 in Ggw. von NH_4NO_3. — *Silber* schied man aus NaOH-Lsg. durch Hydrazinsulfat ab, veraschte den feuchten Nd. samt Filter und wog als metallisches Ag. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1218—23. 7/5. [5/4.] Heidelberg. Univ.-Lab.) JOST.

E. **Pinerua Alvarez**, *In der Analyse verwendbare Reaktionen des Zinks, Nickels und Kobalts.* Das zur Charakterisierung des Zn, Ni und Co benutzte Reagens ist das *Kaliumkobaltocyanid*, K_4CoCy_6, gelöst in gesättigter, wss. SO_2-Lsg. Man bereitet eine 10%ig. Lsg. von Kobaltosulfat oder -chlorid in abgekochtem, frisch mit SO_2 gesättigtem W. u. setzt ihr so viel KCN zu, bis der entstehende rote Nd. sich gelöst hat. Gibt man zu diesem Reagens eine Lsg. von $ZnSO_4$ in frisch gesättigtem SO_2-Wasser, so bildet sich ein intensiv orangeroter Nd. von Zinkkobaltocyanid, Zn_2CoCy_6, unl. in SO_2-Wasser, l. in einem Überschuß des Reagenses zu einer dunkelroten Lsg. von Kaliumzinkkobaltocyanid, $K_2ZnCoCy_6$. Das trockne *Zinkkobaltocyanid* ist orangegelb gefärbt und wird beim Erhitzen unter Verlust von W. violett, um beim Berühren mit einem feuchten Glasstab an der Berührungsstelle seine ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen. — Ersetzt man die $ZnSO_4$-Lsg. durch eine solche von $NiSO_4$ in SO_2-Wasser, so bildet sich ein gelber Nd. von *Nickelkobaltocyanid*, Ni_2CoCy_6, der, unl. in SO_2-Wasser, beim Erhitzen grün wird. In einem Überschuß des Reagenses löst sich der Nd. zu einer gelben Lsg. von Kaliumnickelbobaltocyanid, $K_2NiCoCy_6$, die sich auf Zusatz einer konz. Weinsäurelsg. zers. und entfärbt. — Gibt man zu dem Kaliumkobaltocyanidreagens eine Lsg. von $CoCl_2$ oder $CoSO_4$ in SO_2-Wasser, so entsteht ein roter Nd. von *Kobaltokobaltocyanid*, Co_2CoCy_6, l. im Überschuß des Reagenses zu einer dunkelroten Lsg. von Kaliumkobaltokobaltocyanid, $K_2Co(CoCy_6)_6$, die durch eine konz. Weinsäurelsg. nur sehr schwer entfärbt wird. — Diese Zink-, Nickel- und Kobaltkobaltocyanidniederschläge können zum Nachweis dieser 3 Metalle, die beiden letzteren insbesondere auch zur elektrolytischen Trennung des Ni u. Co dienen.

Zum Nachweis des Ni u. Co kann man die Lsgg. ihrer Salze in SO_2-Wasser benutzen, denen man tropfenweise eine Lsg. von KCN zusetzt. Ist nur Ni vorhanden, so bildet sich ein grünlichweißer Nd., der sich in einem Überschuß von KCN zu einer gelben Lsg. von K_4NiCy_6 löst, welche durch Weinsäure rasch entfärbt wird. Ist nur Co zugegen, so bildet sich ein roter Nd., der sich in einem Überschuß von KCN zu einer roten Fl. löst, welche durch Weinsäure dauernd gelb gefärbt wird. Sind beide Metalle zugegen, und ist Ni im Überschuß, so entsteht ein gelber Nd. von Nickelkobaltocyanid oder eine rötlichgelbe Fällung von Kobaltnickelkobaltocyanid an Stelle des grünlichweißen Nd. bei Ggw. von reinem Ni; beide Ndd. sind im Überschuß von KCN l. zu einer gelben Fl., die durch Weinsäure völlig oder nahezu völlig entfärbt wird. Ist Co im Überschuß vorhanden, so entsteht unter den gleichen Bedingungen eine rote Lsg., die durch Weinsäure nicht entfärbt wird. — Das Nickelkobaltocyanid, Ni_2CoCy_6, dient zur elektrolytischen

Trennung der beiden Metalle; elektrolysiert man dieses Salz in einer Lsg. von Ammoniumsulfat durch einen Strom von 0,37—0,45 Amp. und 3,5—4 Volt, so bildet das Co ein komplexes Anion, das Ni ein einfaches Kation. (Ann. Chim. analyt. appl. **15**. 129—31. 15/4. Madrid. Fak. d. Wiss.) DÜSTERBEHN.

K. Charitschkow, *Verwendung der Naphthensäuren zum Nachweis von Kupfer und Kobalt.* Naphthensäuren in Benzol- oder Benzinlsg. verdrängen aus wss. Lsg. von Schwermetallsalzen die Mineralsäuren, die Metalle werden als naphthensaure Salze abgeschieden. Das *Kupfer* wird aus neutralen oder schwach sauren Lsgg. der Salze bei Anwendung großer Mengen Naphthensäuren in stark konz. Benzinlsg. vollkommen abgeschieden (sehr scharfer Nachweis von Cu!). — Eine Kobaltsalzlsg. färbt sich beim Schütteln mit einer Benzinlsg. der Naphthensäure eosinrot (Ni-Salz-Lsgg. geben damit schwach grüne Färbung); die Benzinschicht beim Kobalt färbt sich mit H_2O_2 grünlichbraun (B. von Co_2O_3-Salzen?), die Ni-Lsg. bleibt unverändert (Nachweis von Co allein oder in Ggw. von Ni). (Chem. Ztg. **34**. 479—80. 7/5. Tiflis.) BLOCH.

Ph. Malvezin, *Neue Methode zur Bestimmung des Trockenextraktes in den Weinen.* Man dampft ein bekanntes Volumen Wein, z. B. 300 ccm, auf ein Drittel, d. i. 100 ccm, ein, kühlt auf 20—30° ab, bestimmt mit Hilfe eines gewöhnlichen, von 1,000—1,100 reichenden Densimeters die D. der Fl. und gleichzeitig die Temp. Eine Erhöhung der Temp. um 5° entspricht einer Abnahme der D. um 0,002. Man multipliziert den densimetrischen Wert mit dem entsprechenden Koeffizienten der BLAREZschen Tabelle und dividiert das Resultat durch 2,87. (Ann. Chim. analyt. appl. **15**. 135—37. 15/4.) DÜSTERBEHN.

Ernst Mayerhofer, *Zur Charakteristik und Differentialdiagnose des Liquor cerebrospinalis.* Jede Lumbalflüssigkeit reduziert $KMnO_4$ in saurer Lsg., wobei die während des Kochens durch 10 Minuten verbrauchten ccm der $^1/_{10}$-n. Lsg. als „Reduktionsindex" für 1 ccm Punktat angenommen werden. Dieser Index n. Lumbalpunktates ist entsprechend dem Transsudatcharakter der Fl. niedrig, bei einer und derselben Punktion hält sich der Index in verschiedenen Fraktionen entweder auf derselben Höhe oder steigt sogar um einige $^1/_{10}$ an. Der Reduktionsindex meningitischen Lumbalpunktates ist entsprechend dem Exsudatcharakter der Fl. hoch (2—8), er fällt meist in den einzelnen Fraktionen einer u. derselben Punktion um Werte von 1—2 ab. Aus diesem Verhalten, sowie aus der raschen Ausführbarkeit des Verfahrens resultiert die exakte Anwendbarkeit in der Differentialdiagnose zwischen Meningismus und Meningitis. (Wien. klin. Wchschr. **23**. 651—56. 5/5. Wien. Kinderabteilung d. Kaiser FRANZ-JOSEPH-Spitals.) PROSKAUER.

Technische Chemie.

Giuseppe Oddo, *Verwendung des Schwefelerzes zur Schwefelsäurefabrikation.* (Vgl. Chem.-Ztg. **32**. 145; Gaz. chim. ital. **38**. I. 430; C. **1908**. I. 1582; II. 106.) Der Vf. berichtet kurz unter Hinweis auf seine ausführlichen Veröffentlichungen in dem Bollettino del Ministero d'Agricultura, Industrie e Commercio u. Gazz. chim. ital. (vgl. folg. Ref.) über die bisherigen Ergebnisse. I. Schwefelgehalt der Erze. In den bedeutenden Gruben von Tallarita, Gibisa Ciavolotta, Grottacalda und Orto del Signore weist fast das ganze geförderte Erz einen S-Gehalt gleich dem der Pyrite, ja nicht selten auch darüber, auf. In den wenigen Gruben, wo der S-Gehalt nicht oder nur wenig über 30% steigt, ist der „Sterro" (erdiges Mineral, Erzgrus) an S ebenso reich wie die Pyrite.

II. Struktur des Schwefelerzes und Natur der schwefelführenden Lagerstätten. Vf. gibt eine eingehendere Beschreibung der Erzproben aus Sizilien und vom italienischen Festlande. Aus der Art des Vorkommens folgert Vf., daß der Vorrat Siziliens an reichem Schwefelerz noch sehr lange vorhalten dürfte. — III. Technische Verwendung der Schwefelerze. a) Erzkonglomerat mit konstantem Gehalt an nutzbarem Schwefel. Erdiges Erz kann bis zum F. des S erhitzt werden, ohne daß dieser mit dem Kalkstein oder dem Gips der Gangart reagiert; der erstarrende S vermag das ganze Material zu einer kompakten, festen M. zusammenzukitten. Auf diese Weise lassen sich Erzkonglomerate von konstantem, garantiertem Gehalte, zweckmäßig mit einem Gehalte an nutzbarem S von 50%, gewinnen, zu deren Herst. sorgfältig gemischte Erze in gußeisernen, parallepipedischen Formen, wie sie gegenwärtig zum Auffangen von S benutzt werden, durch Stampfen komprimiert und in einem rechteckigen, mehretagigen Ofen bei 130—150° erhitzt werden. Sobald der S schm. (114—118°), werden die Formen aus dem Ofen gezogen, nochmals gestampft und erkalten gelassen; man erhält so kompakte, gegen Stoß sehr widerstandsfähige Brote. b) Mechanische Anreicherung des Erzes. Man schickt das Stückerz durch eine Steinbrechmaschine, System BLACKE, oder eine ähnliche und gibt auf ein Sieb; das durchpassierende Feine ist dann reicher an S. c) Öfen zur vollständigen Verbrennung des Schwefels in den Konglomeraten. Die in Stücke von der Größe des Straßenschotters zerschlagenen Konglomerate werden in den früher beschriebenen Öfen oder ähnlichen verbrannt. d) Bestimmung des Schwefelgehaltes. Vf. hat einen Satz von 5 Densimetern konstruiert. In das dem Instrumente beigegebene Probierglas gießt man 50 g wasserfreien CS_2, fügt 12,5 g des feingepulverten Erzes hinzu, schüttelt 15 Min. und multipliziert die bei 15° abgelesene Zahl mit 4, um den %-Gehalt des Erzes an S zu finden. e) Rentabilität. Aus den Berechnungen des Vfs. geht die Rentabilität der Verbrennung der Konglomerate behufs Darst. von H_2SO_4 hervor. Wegen dieser Berechnungen und der Durchführung des Vorschlages vom Vf. in der Praxis sei, da ja ganz spezielle italienische Verhältnisse in Betracht kommen, auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. **34**. 505—7. 14/5. u. 514—15. 17/5.) ROTH-Cöthen.

Giuseppe Oddo, *Verwendung des Schwefelerzes zur Schwefelsäurefabrikation.* II. Mitteilung. Der Inhalt dieser und der folgenden beiden Arbeiten ist bereits im vorsteh. Ref. angegeben worden. Die Hauptkapitel der vorliegenden Abhandlung sind: Reichtum des Erzes an Schwefel. — Beurteilung des gegenwärtigen Zustandes der Schwefelindustrie. — Folgerungen hinsichtlich des Reichtumes der Erze an Schwefel. (Gaz. chim. ital. **40**. I. 217 bis 261. 9/4. 1910. [15/9. 1909.] Pavia. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Giuseppe Oddo, *Verwendung des Schwefelerzes zur Schwefelsäurefabrikation.* III. Mitteilung. (Vgl. vorsteh. Ref.) Besprechung der Struktur des Schwefelerzes u. der Natur des Schwefelvorkommens in Italien. (Gazz. chim. ital. **40**. I. 262—84. 9/4. 1910. [15/9. 1909.] Pavia. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

Giuseppe Oddo, *Verwendung des Schwefelerzes zur Schwefelsäurefabrikation.* IV. Mitteilung. (Vgl. vorsteh. Ref.) Technische Verwendung der Schwefelerze. a) Technischer Teil. 1. Konglomerat mit konstantem Gehalte an nutzbarem Schwefel. 2. Mechanische Anreicherung des Schwefelerzes. 3. Öfen a) für die vollständige Verbrennung des Schwefels der Konglomerate, b) zum Schmelzen des Erzes u. zur gleichzeitigen Ausnutzung des Schwefligsäureanhydrids. 4. *Solfimeter* zur Best. des im Erz enthaltenen Schwefels. Das vom Vf. benutzte Densi-

meter (vgl. vorsteh. Ref.) ist als Solfimeter von der Firma MARTIN WALLACH NACHF., Rom, Corso Umberto 1, zu beziehen. — b) Wirtschaftlicher Teil. — c) Allgemeine Schlußfolgerungen. (Gaz. chim. ital. **40**. I. 284—312. 9/4. 1910. [15/9. 1909.] Pavia. Allgem. Chem. Univ.-Inst.) ROTH-Cöthen.

A. S. Watts, *Krystallinische Struktur in Porzellanen.* (Vgl. S. 1944.) Vf. gibt eine ausführliche Literaturzusammenstellung und beschreibt mkr. Unterss. an verschiedenen, meist von ihm selbst hergestellten Porzellanen von bekannten Eigenschaften. Porzellan besteht danach aus geschmolzenem Feldspat (möglicherweise noch anderen Flußmitteln), in welchem Ton und Quarz suspendiert und mehr oder weniger aufgelöst sind. Von allen Komponenten der Porzellanmasse tritt beim Erhitzen zuerst der Feldspat in Tätigkeit, indem er die übrigen Bestandteile verkittet; bei steigender Temp. löst der Feldspat zunächst die Tonsubstanz, dann den Quarz auf, schließlich bilden sich Ausscheidungen von Sillimannit. Natronfeldspat besitzt eine größere Auflösungsfähigkeit als Kalifeldspat. — Bezüglich der weiteren Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden. (Trans. of the Amer. Ceram. Soc. **11**. 185—199; Sprechsaal **43**. 247—48. 28/4. 1910. [1909.].) GROSCHUFF.

Al. Parma, *Über das aluminothermische Verfahren.* Zusammenfassende Darst. über das GOLDSCHMIDTsche Verf. und seine Anwendung im Bergbau- und Hüttenbetrieb. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen **53**. 237—40. 30/4. Osegg.) GROSCHUFF.

Léo Vignon, *Diffusionsvermögen gewisser künstlicher Farbstoffe.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 291—94. 5/4. — C. **1910**. I. 1656.) DÜSTERBEHN.

Léo Vignon, *Erscheinungen von elektrischer Erregung in den Lösungen gewisser Farbstoffe.* (Vgl. S. 1466.) Zu den Verss. wurden wss. 1, 0,1 und 0,01‰ige Farbstofflsgg. und Ströme von 17, bezw. 100 Volt und weniger als 1 Milliampère benutzt. Die Lsgg. wurden in 16 mm weite U-Röhren von verschiedener Höhe gebracht; in jedem Schenkel der U-Röhre tauchte ein Platindraht von 3 mm Durchmesser 1 cm tief in die Fl. ein. Jeder Vers. dauerte eine Stunde. Es ergab sich, daß die l. c. erwähnten, kolloidale Lsgg. liefernden Farbstoffe am positiven Pol eine starke Zunahme, am negativen Pol eine ebensolche Abnahme der Färbung, bisweilen sogar eine völlige Entfärbung zeigten. Häufig war die Fl. am positiven Pol undurchsichtig und schwärzlich, als ob sich ein reichlicher Nd. gebildet hätte, während am negativen Pol gleichzeitig Entfärbung eintrat. Nach Unterbrechung des Stromes nahm die Fl. nach u. nach, beim Schütteln sofort ihr ursprüngliches Aussehen wieder an. Die eine wirkliche Lsg. liefernden Farbstoffe (l. c.) zeigten unter den gleichen Bedingungen niemals undurchsichtige, an reichliche Ndd. erinnernde Schichten an einem der Pole; gewöhnlich traten hier Färbungsunterschiede an beiden Polen, bisweilen auch sehr geringe, farblose Ndd. (Leukoderivate) auf, während einige Farbstoffe, welche nicht ionisiert werden, keinerlei Erscheinungen zeigten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 923—25. [11/4.*].) DÜSTERBEHN.

C. Harries, *Die künstliche Bereitung des Kautschuks.* (Chem.-Ztg. **34**. 315—16. 26/3. — C. **1910**. I. 1466.) ALEXANDER.

S. W. Parr und **N. D. Hamilton**, *Die Verwitterung der Kohle.* Die Vff. stellen Verss. über die Verwitterung der Kohlen an. Hierbei ergab sich, daß die Kohlen unter W. sehr wenig verlieren, an der Luft aber 2—10% von ihrem Wärmewert. (Econ. Geol. **2**. 693—703; N. Jahrb. f. Mineral. **1910**. I. 228. 23/4. Ref. STUTZER.) ETZOLD.

F. Breth, *Die wichtigsten Eigenschaften des Paraffins.* Der Vf. bespricht die Eigenschaften einer guten Kerze, die Darst., besonders die Raffination des Paraffins, seine Eigenschaften und seine Prüfung, besonders die Schwitzmethode. (Seifensieder-Ztg. **37**. 292—93. 16/3. 335—36. 23/3.) BLOCH.

R. Zaloziecki, *Ein neues Verfahren zur Fabrikation von Paraffin.* (Petroleum **5**. 636—37. — C. **1910**. I. 1657.) BLOCH.

Patente.

Kl. 22b. Nr. 221853 vom 3/3. 1909. [14/5. 1910].

Fritz Ullmann, Berlin, *Verfahren zur Darstellung von als Küpenfarbstoffe verwendbaren Anthrachinonderivaten.* Es wurde die Beobachtung gemacht, daß die *Anilidoanthrachinoncarbonsäure* von der allgemeinen Formel: $C_6H_4<\begin{smallmatrix}NH\cdot R\\CO_2H\end{smallmatrix}$ (R = Anthrachinon-, bezw. substituierten Anthrachinonrest) beim Behandeln mit wasserentziehenden Mitteln in *Anthrachinonacridone* übergeführt werden, welche sich als wertvolle Küpenfarbstoffe erwiesen haben. Die Wasserabspaltung kann entweder durch Erwärmen der SS. mit konz. Schwefelsäure erfolgen oder durch Überführung der Carbonsäuren in die entsprechenden Säurechloride und Behandeln dieser mit Aluminiumchlorid. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Überführung von *α-Anilidoanthrachinoncarbonsäure* (aus *α*-Nitro- oder *α*-Chloranthrachinon und Anthranilsäure) in *Anthrachinonacridon*, rotviolette, metallisch glänzende Nadeln (aus Anilin); unl. in A. und Ä.; Lsg. in h. Anilin violett, in Schwefelsäure rot. — Die aus *1-Chlor-4-methylanthrachinon* erhältliche *α-Anilidoanthrachinoncarbonsäure* liefert ein *Methylanthrachinonacridon;* die aus *β-Aminoanthrachinon* und *o-Chlorbenzoesäure* in Ggw. von Kupfer dargestellte *β-Anilidoanthrachinoncarbonsäure* gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäure das entsprechende Acridonderivat.

Kl. 22b. Nr. 222205 vom 12/3. 1909. [19/5. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 220579 vom 20/2. 1909; C. **1910**. I. 1471.)

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Kondensationsprodukten der Anthracenreihe.* An Stelle der in dem Hauptpatent zur Verwendung gelangenden Halogenketone von der Formel: Hl·R·CO·R·Hl (worin R einen unsubstituierten oder einen substituierten aromatischen oder aliphatischen Rest, Hl ein Halogenatom bedeutet) werden die Halogendiketone von der allgemeinen Formel Hl·R·CO·CO·R·Hl verwendet. Man erhält Kondensationsprodd., in welchen das Anthrachinonmolekül durch die Imidgruppe mit dem Diketonmolekül verkettet ist, wie es durch das allgemeine Formelbild: A·NH·R·CO·CO·R·NH·A (worin A einen Anthrachinonrest bedeutet) veranschaulicht wird. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kondensation von *4,4'-Dichlorbenzil* mit *1-Aminoanthrachinon.*

Kl. 22c. Nr. 222028 vom 13/3. 1909. [17/5. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 188820 vom 9/5. 1906; C. **1907**. II. 1717.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung einer Leukoverbindung der Gallocyaninreihe.* Die Abänderung des Verf. des Hauptpatents zur Darstellung einer entcarboxylierten Leukoverb. der Gallo-

cyaninreihe besteht darin, daß man an Stelle von gewöhnlichem Gallocyanin hier das *Gallocyanin* aus Nitrosodiäthylanilin und Gallussäure (Patent 217397; C. **1910**. I. 396) gemäß dem Verf. des Hauptpatents mit alkal. Reduktionsmitteln bis zur Sodaunlöslichkeit behandelt oder die Reduktion nach erfolgter Entcarboxylierung des Farbstoffs vornimmt, oder aus der Leukoverb. des *Diäthylgallocyanins* die Carboxylgruppe abspaltet.

Kl. 22c. Nr. 222130 vom 13/8. 1908. [17/5. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 218904 vom 11/1. 1908; C. **1910**. I. 877.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von roten bis violetten basischen Farbstoffen.* Es wurde gefunden, daß man die gemäß dem Hauptpatent aus sekundären Dihydroindol- oder Phenmorpholinbasen durch Umsetung mit Cyanpyridiniumsalzen oder mit Dinitrophenylpyridiniumsalzen erhältlichen roten bis violetten basischen Farbstoffe vorteilhaft auch so darstellen kann, daß man die genannten Basen mit dem Einwirkungsprod. von *Pyridin* auf das in der Patentschrift 199318 (C. **1908**. II. 210) beschriebene, bei 142° schm. *1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin* zur Rk. bringt. Das Einwirkungsprod. ist halogenfrei, stellt blutrote, glänzende, in W. u. A. wl. Nadeln vom F. 214° dar und scheint das Analogon zu sein zu dem von ZINCKE (LIEBIGS Ann. **330**. 361) untersuchten, wahrscheinlich eine Pseudobase darstellenden, roten Alkaliprod. aus Dinitrophenylpyridiniumchlorid. Zu seiner Darst. erhitzt man 1 Mol. 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin mit 2 Mol. Pyridin am besten in wss.-alkoh. Lsg. Der neue Körper scheidet sich sehr rasch schön krystallisiert aus. Mit Mineralsäuren bildet er gelbe, aus A. in Nadeln krystallisierende Salze, die leicht hydrolysierbar sind. Mit Ätzalkalien gibt er eine tiefviolette Färbung. An Stelle der roten Pseudobase aus Pyridin und 1-Chlor-2,4-dinitronaphthalin lassen sich auch deren gelbe Salze verwenden.

Kl. 22g. Nr. 222153 vom 14/2. 1909. [19/5. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 207636 vom 20/11. 1907; früheres Zus.-Pat. Nr. 208344 C. **1909**. I. 1290.)

Mertens & Co., G. m. b. H. in Liquidation, Charlottenburg, *Verfahren, die Wurzelsubstanz von Amorphophallusarten, bezw. deren Schleimstoffe wasserunlöslich zu machen.* Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man die Wurzelsubstanz mit Ammoniak oder dessen Salzen oder mit Salzen der Alkalien mit organischen SS., wie Kohlensäure, Essigsäure etc., bei beliebiger Temp. behandelt.

Kl. 22g. Nr. 222154 vom 17/2. 1909. [20/5. 1910].
(Zus.-Pat. zu Nr. 207636 vom 20/11. 1907; frühere Zus.-Patt. Nr. 208344 u. 222153; vorstehend.)

Mertens & Co., G. m. b. H., in Liquidation, Charlottenburg, *Verfahren, die Wurzelsubstanz von Amorphophallusarten, bezw. deren Schleimstoffe wasserunlöslich zu machen.* Die Wurzelsubstanz wird mit anorganischen Salzen der Alkalien, wie z. B. mit salpetersaurem Natrium, salpetrigsaurem Natrium oder mit anderen Metallsalzen, insbesondere mit basischen, z. B. Kupferoxydammoniak, behandelt. Die Wrkg. der neutralen anorganischen Salze ist bisweilen eine unzulängliche, sie muß dann durch Zusatz von Ätzalkalien unterstützt werden.

Schluß der Redaktion: den 6. Juni 1910.