Chemisches Zentralblatt.

1910 Band I. Nr. 26. 29. Juni.

Apparate.

E. Berl, *Über Laboratoriumsapparate.* Vf. empfiehlt einige App., die sich im Gebrauch bewährt haben. (Bezugsquelle BENDER u. HOBEIN, Zürich.) 1. *Absorptionsapparat* mit sechs hintereinander geschalteten Absorptionszellen. 2. *Flüssigkeitspipette*, verwendbar zum Abwägen von Fll., die im Gegensatz zur Oleumpipette von LUNGE und REY (vgl. LUNGE und REY, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden Bd. I, S. 125) nur ca. 18 g wiegt und trotzdem 8—9 ccm Fl. faßt. 3. *Flüssigkeitspipette* zum Abwägen von Fll. mit großer Dampftension. Das Abtropfen von Fl. in das Schutzrohr während des Abwägens wird dadurch verhindert, daß die angesaugte Fl. in den Sack *S* fließt (vergl. Fig. 58). 4. Modifizierte WINKLERsche *Absorptionsschlange.* Bei diesem App. wird die durch Gaseintritt gehobene Fl. in ein Reservoir *B* und Fallrohr *F* gedrückt (vgl. Fig. 59), wodurch das Herausspritzen von Absorptionsflüssigkeit vermieden wird. 5. *Extraktionsapparat*, der leicht zu reinigen ist und intensive Extraktionswirkung bei geringen Mengen Extraktionsmittel ermöglicht. Wegen der Einzelheiten der Apparate sei auf das Original verwiesen. (Chem.-Ztg. **34**. 428—29. 23/4.) ALEFELD.

Fig. 58.

Fig. 59.

M. Netto, *Dekantierapparat, insbesondere für Laboratoriumszwecke.* Das wesentliche des Dekantierapparates besteht aus einem Schwenkrahmen, der um eine Achse langsam drehbar ist mit Hilfe einer mechanischen Vorrichtung, wodurch das Abgießen der Fll. von Ndd. erleichtert wird. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 784. 29/4.) ALEFELD.

O. Wohryzek, *Ein Bürettenzylinder für Spindelungen.* Mitteilung aus dem Zuckerfabrikslaboratorium. Dieser Bürettenzylinder ist bereits früher (S. 1570) beschrieben. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 110—11. 1/5. Zuckerfabrik Szercucs.) ALEFELD.

W. Lenhard, *Gasfüllungsapparat für Vorlesungszwecke.* Der App. dient zum kontinuierlichen, geruchlosen Füllen von Zylindern und anderen Gashaltern, bei dauernd geöffneter Gasquelle, mit giftigen Gasen. Er ist gekennzeichnet durch eine mit Gaszuführungs- und -ableitungsvorrichtung versehene Glocke mit breitem Rand und eine den Gasbehälter luftdicht abschließende Platte mit einer Öffnung für die Gaszuführung u. Entlüftung, deren Durchmesser kleiner als die Randbreite der Glocke ist. Der Zylinder kann so nach dem Füllen durch den Glockenrand

abgeschlossen werden, während das Gas in den Abzug entweicht. (Bezugsquelle C. DESAGA, Heidelberg.) (Chem.-Ztg. **34**. 471. 5/5. Freiburg i. Br.) ALEFELD.

Th. Weyl, *Einfacher Apparat zur Bestimmung des Schmelzpunktes.* Der App. besteht aus einem in der Nähe des Hg-Gefäßes mit einem Wulst versehenen Thermometer u. einer auf dem Wulst ruhenden Hülse aus Glas mit Ösen zur Befestigung der Schmelzpunktsröhrchen. (Chem.-Ztg. **34**. 488. 10/5. Berlin.) ALEFELD.

I. Cibulka, *Rechenstab für Chemiker.* Infolge FORNETS (S. 2003) Mitteilung wird auf eine ähnliche von ED. TISZA (DRGM. 309889) stammende und von WAGNER und MUNZ, München, Karlstr. 43, vertriebene Konstruktion verwiesen. (Vgl. Chem.-Ztg. **32**. 392; C. **1908**. I. 1657.) (Chem.-Ztg. **34**. 500. 12/5. [2/5.] Schwarzbach. [Böhmen] Fürstl. SCHWARZENBERGsche Graphitwerke.) RÜHLE.

A. Villiers, *Minimalregulator für verminderten Druck.* Dieser Regulator (Fig. 60) ermöglicht es, den Gasdruck in einem mit der Pumpe in Verb. stehenden App. konstant zu erhalten, vorausgesetzt, daß die Leistungsfähigkeit der Pumpe ausreicht, die durch Gasentw. oder Eintritt von Luft bewirkte Druckerhöhung im Inneren auszugleichen. Jedenfalls sichert der Regulator einen Minimaldruck, der vom vollen Vakuum der Pumpe bis zum Atmosphärendruck variiert werden kann. Der Regulator besteht aus einer mit Hg gefüllten U-Röhre; die Höhe des Hg kann je nach dem Grade des Vakuums, welchen man zu erhalten wünscht, durch Zufüllen oder Ablassen reguliert werden. Der Hahn *R'* führt zur Pumpe, das Rohr *C* zu dem App., in welchem der Druck reguliert werden soll. Durch die Waschflasche *D*, welche W., H_2SO_4 oder eine andere Fl. enthält, kann Luft oder ein anderes Gas eintreten. In dem oberen Teil von *B* befindet sich ein mit Hg gefüllter Schwimmer von etwa 20 mm Durchmesser, der oben und unten einen Kranz von gläsernen Spitzen trägt, deren Höhe durch Schleifen derart abgemessen ist, daß der Schwimmer sich ohne Reibung in dem genannten Teil der Röhre *B*, aber auch nur in der Richtung von deren Achse auf u. ab bewegen kann. Dieser Schwimmer bildet, wenn er durch Ansteigen des Hg in der U-Röhre gehoben wird, mit der zur Pumpe führenden, im oberen Teil von *B* befestigten Röhre ein Ventil. Die Anordnung dieses doppelt gegliederten Ventils ergibt sich ohne weiteres aus der Fig. 61. Zur Erzielung einer absol. Konstanz des Druckes genügt der Zutritt einer minimalen Menge Luft durch *D*.

Um die Schwankungen, welche aus der Änderung des Atmosphärendruckes resultieren, zu vermeiden, ersetzt man das offene Rohr *A* durch eine Barometerröhre (Fig. 62). Man füllt das Hg durch *B* ein, indem man bei *R* saugt, bis das Hg diesen Hahn erreicht hat, worauf man letzteren schließt. Den Hg-Überschuß entfernt man durch *R'*, einen Dreiwegehahn; reguliert wird der Druck durch Einfüllen von Hg bei *C*, bezw. Ablassen von Hg bei *R'*. Will man nur Drucke, die dem vollen Vakuum der Pumpe nahezu entsprechen, erzielen, so kann man auch die Abänderung Fig. 63 benutzen, jedoch äußert die Ggw. einer Spur Luft in *A'* bei einer Änderung des Atmosphärendruckes einen weit größeren Einfluß, als im vorhergehenden Falle. (Bull. d. Sciences Pharmacol. **17**. 123—28. März. Paris. École de Pharm.) DÜSTERBEHN.

L. Bouveault, *Laboratoriumsapparat zur Kolonnendestillation unter vermindertem Druck und feststehender Feuerung.* Die Hauptschwierigkeit bei der Kolonnendest. im Vakuum liegt im Auftreten eines Druckunterschiedes zwischen Kolben u. Aufnahmegefäß. Vf. hat diese Schwierigkeit dadurch beseitigt, daß er die beiden Gefäße durch ein Rohr miteinander verbunden hat, welches so weit ist, daß sich

in ihr eine durch den Dampf getragene Flüssigkeitssäule nicht bilden kann. Um zu verhindern, daß der Dampf den Weg zum Aufnahmegefäß direkt durch dieses Verbindungsrohr wählt, hat letzteres einen gut wirkenden Kühler erhalten. Zu

Fig. 60.

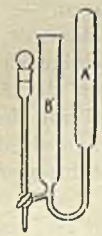


Fig. 61.

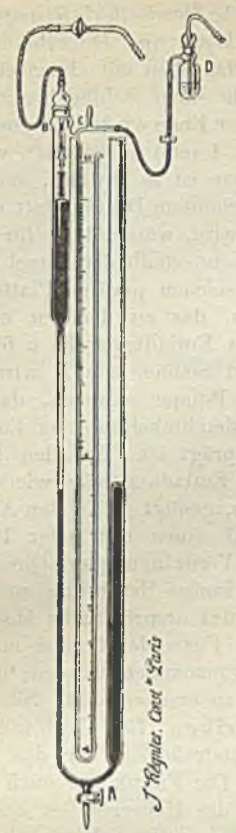


Fig. 62.

Fig. 63.

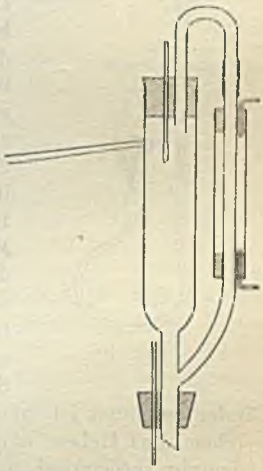


Fig. 64.

Beginn der Dest., wenn die Kolonne kalt ist, muß man ein sehr lebhaftes Sieden im Kolben herbeiführen, um die Kolonne durch die Dämpfe zu erwärmen. Hierbei kommt es häufig vor, daß sich das Verbindungsrohr verstopft u. die Kolonne sich füllt. Ist letztere gefüllt, so ist sie auch heiß geworden; entfernt man jetzt die Flamme, so entleert sich die Kolonne sofort in den Kolben und bei mäßiger Hitze vollzieht sich die Dest. jetzt ganz nach Wunsch. — Ein Modell des App. (Fig. 64) ist auch aus verzinntem Kupfer hergestellt worden. — Zum Heizen benutzt man einen Bunsenbrenner mit kreisförmigem Hut mit mehreren seitlichen Öffnungen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 273—77. 5/4.) DÜSTERBEHN.

F. Krafft, *Die Dampfstauungen v. Rechenbergs beim Vakuum des Kathodenlichts als Beweismittel für die neue Verdampfungstheorie.* Bemerkungen gegen v. RECHENBERG, S. 785. (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 425—40. 23/4. [21/2.] Lab. v. F. KRAFFT, Heidelberg.) BLOCH.

F. Krafft, *Das Sieden im Vakuum als Atmosphärenbildung.* Bemerkungen zu v. RECHENBERG, S. 785, u. SIEPERMANN, S. 894, mit bezug auf die Abhandlung von

KRAFFT u. LOHMANN (Journ. f. prakt. Ch. [2] **80**. 469; C. **1909**. II. 2119). (Journ. f. prakt. Ch. [2] **81**. 440—51. 23/4. [21/2.] Lab. von F. KRAFFT, Heidelberg.) BLOCH.

Heinz Bauer, *Über eine einfache Quecksilberluftpumpe ohne Hähne, Schliffe und Barometerröhren nach dem Steigerohrprinzip.* Dieselbe besteht aus einem ca. 1 m langem Glasrohr *A* (vgl. Fig. 65), das oben mit einem eiförmigen Kolben versehen ist; das untere Ende steht durch einen Schlauch mit einem mit Hg gefüllten Hebegefäß *B* in Verbindung; das obere Ende wird durch eine Schamotteplatte *c*, die mit einer ganz dünnen Schicht Hg (ca. 1 mm) bedeckt ist, verschlossen. Die Porosität dieser Platte ist so gewählt, daß die Luft, namentlich bei einseitig erhöhtem Druck, glatt durch die Platte hindurchgetrieben wird, während sie für Hg absolut undurchlässig ist. Dicht unterhalb der Kugel ist unter Dazwischenfügen einer ebensolchen porösen Platte ein schwächeres Rohr *d* angeblasen, das zu dem zu evakuierenden Gegenstand, hier einem Entladungsrohr *e* führt. Durch wiederholtes Heben und Senken von *B* wird evakuiert, und zwar arbeitet die Pumpe so rasch, daß nach dem dritten Hub der Kathodendunkelraum im Entladungsrohr bereits deutlich ausgeprägt ist. Um den Kolben des Pumpenrohres und dem Entladungsrohr wieder beliebige Mengen Luft zuzuführen, genügt es, in den Ansatz über *c* einen porösen Stab, z. B. einen Rot- oder Blaustift, einzuführen und ihn unter Verdrängung der Quecksilberdeckschicht mit der Platte in innige Berührung zu bringen. — Während die Figur 65 das ursprüngliche Modell darstellt, sind an der definitiven Form der Pumpe noch einige kleine Modifikationen vorgenommen worden, die aus der Abbildung des Originals zu ersehen sind. Sie wird von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin, Scharnhorststraße 22, der das Ausführungsrecht für alle Länder geschützt ist, hergestellt. Die Fabrik hat auch ein Modell geschaffen, bei welchem das Heben und Senken des Hebergefäßes beseitigt ist, und das Hg im Steigerohr automatisch mit Hilfe einer Wasserleitung in die Höhe gedrückt wird. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 91—93. März. Berlin.) BUSCH.

Fig. 65.

A. H. Borgesius, *Ein empfindliches Goldblattelektroskop.* Vf. beschreibt die leichte Herst. eines Gold- oder Aluminiumblattelektroskops, das genügend empfindlich ist, um damit Spannungen bis 1 Volt herab zu messen, und nicht so kleine Ausschläge gibt wie das von GRIMSEHL (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **16**. 5) beschriebene. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 100—1. März. Haag.) BUSCH.

H. Filippo Izn, *Das Quadrantelektrometer als Galvanometer bei radioaktiven Untersuchungen.* Die Verwendung des Quadrantelektrometers als Galvanometer empfiehlt sich besonders für Demonstrationszwecke. Der Ausschlag wird deutlicher, wenn die beiden Quadrantenpaare einen Potentialunterschied zeigen. Das erreicht man, wenn man das zu ladende Quadrantenpaar mittels eines großen Widerstandes mit der Erde verbindet. Vf. hat zu diesem Zwecke einen Flüssigkeitswiderstand konstruiert, der die erforderliche Größe hat, ohne störende Polarisation zu zeigen. (Chemisch Weekblad **7**. 216—19. 5/3. 1910. [Dez. 1909.] Leiden. Anorg. chem. Univ.-Lab.) LEIMBACH.

J. W. Giltay, *Selenzelle mit erhöhter Ausnutzung des Lichtes.* Der Vf. bezweifelt die Zweckmäßigkeit der von GRIPENBERG vorgeschlagenen Anordnung (vgl. S. 1087), weil das Licht die Selenfläche unter einem spitzen Winkel trifft und vor allem, weil der von der glänzenden Selenoberfläche reflektierte Teil des Lichtes für die Widerstandserniedrigung verloren geht. Das *Selen* zeigt nur dann eine große *Lichtempfindlichkeit*, wenn sein spezifischer *Widerstand* sehr groß ist. Die von GRIPENBERG angegebene Empfindlichkeit ist nicht sehr groß. (Physikal. Ztschr. **11**. 419—20. 1/5. [4/3.] Delft. Holland.) W. A. ROTH-Greifswald.

F. C. C. Robb, *Schwefelwasserstoffentwicklungsflasche.* Der Vf. beschreibt einen mit den einfachsten Mitteln (Flasche, zugespitztes Glasrohr für die S. und Hahnansatz) hergestellten App., der hauptsächlich für Studenten u. zum leichten Transport bestimmt ist. (Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 585. 7/5.) BLOCH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

A. H. Patterson, *Die wahrscheinliche elektrische Natur der chemischen Energie.* (Vortrag auf der 15. Generalversammlung der Amerikan. Elektrochem. Gesellschaft in Niagara Falls, Canada.) Unter mehrfacher Bezugnahme auf die von MILLS (Trans. Am. Elektrochem. Soc. **14**. 35 [1908]) entwickelten Anschauungen bespricht der Vf. die elektrischen Theorien der *chemischen Energie* und die Theorie der *elektrischen Leitfähigkeit.* Die Ausführungen entziehen sich kurzer Wiedergabe. (Chem. News **101**. 115—18. 11/3.) BUGGE.

A. Quartaroli, *Über den Energieinhalt der Elemente und die Menge davon, die ihnen in den Verbindungen verbleibt. Versuch einer energetischen Theorie der Isomerie.* Die einfachste Annahme, daß jedes Element beim Eintreten in eine Verb. stets denselben Energiebetrag abgibt und einen bestimmten Betrag in die Verb. mitbringt, verträgt sich nicht mit den Tatsachen. Die bei der Entstehung der Verb. AB entwickelte Energie ist vielmehr eine Funktion von A und von B ($\Psi[A, B]$, wo die Energie eine Funktion von einer Anzahl Konstanten ist, die A u. B eigentümlich sind). Der Vf. verweist auf seine früheren Verss., die Thermochemie mathematisch-analytisch zu behandeln (Gaz. chim. ital. **34**. I. 293; C. **1909**. II. 288). Eine Anordnung in Reihen nach aufsteigender Wärmeentwicklung ist unmöglich, weil z. B. die Reihenfolge für Cl oft die umgekehrte ist, wie für O; ebenso andere einfache Anordnungen. Der Vf. baut schließlich seine frühere Vektorendarstellung aus; eine Linie stellt den gesamten Energieinhalt des Atoms, ihre Richtung die Tendenz, mehr oder weniger Energie beim Eintritt in die Verb. abzugeben, ihre Projektion den Energiebetrag, der beim Zusammentritt abgegeben wird etc. Da jeder Vektor 3 Unbekannte hat, erhält man eine sehr große Zahl von Gleichungen, die zu lösen sind. Doch ist es theoretisch möglich, aus den bei allen möglichen Kombinationen von Elementen zu binären Verbb. auftretenden Energieänderungen die Unbekannten zu berechnen.

Das tut der Vf. durch Probieren; er stellt also den At.-Geww. *der wichtigsten Elemente Energiekonstanten* an die Seite, die die Energieumsätze bei allen chemischen Prozessen darstellen, wie die At.-Geww. die umgesetzten Massen bestimmen. Die Energiezahlen sind nur relativ, auf die Energie des Chlors = 2 bezogen. Sie werden für ca. 25 der wichtigsten Elemente zusammengestellt. Aus den Konstanten wird die Energiemenge berechnet, die bei der Verb. zweier Elemente, von jedem

Äquivalent abgegeben wird; der Vf. nennt sie die „Kombinante". Ihr Wert nimmt z. B. vom F zum Cl, Br, J ab. Der Unterschied der Bildungswärmen von Chloriden und Fluoriden (nach BERTHELOT) wird mit dem Unterschied der „Kombinanten" verglichen. Mit einer Ausnahme (Li) ist die Reihenfolge die gleiche. Das Gleiche gilt für die Differenzen zwischen Chloriden und Jodiden, Chloriden und Bromiden; für die Differenzen zwischen den Chloriden u. Oxyden ist der Parallelismus weniger gut, wohl weil bei den Oxyden, z. B. beim B_2O_3 u. SiO_2, die starke Polymerisation stört. Doch ist der starke Abfall vom K zum H auch bei den „Kombinanten" deutlich. Ziemlich befriedigende Resultate gibt der Vergleich der Chloride und Hydride.

Die Vektoren für Schwefel und seine Verwandten sind schwer zu berechnen, weil ihr thermisches Verhalten gegen die einzelnen Alkalimetalle, Sauerstoff und Wasserstoff so verschieden ist.

Wo eine Verb. nicht direkt, sondern über eine Zwischenstufe erreicht wird ($C \longrightarrow CO \longrightarrow CO_2$), versagt die Berechnung. — Es folgen kritische Bemerkungen über die Werte für die einzelnen Elemente. Z. B. folgert der Vf. aus seinen Zahlen, daß die totale Energie des Zinks erheblich größer ist, als die des Quecksilbers, doch gibt Hg, wenn es in eine Verb. eintritt, erheblich mehr Energie ab als das Zink.

Wo die Berechnung der Energiekonstanten und damit aller Wärmetönungen aus den drei charakteristischen Komponenten ungenau ist, kann ein Teil der Schuld an der Ungenauigkeit der thermochemischen Messung und an der Verschiedenheit des Aggregat- und Polymerisationszustandes liegen. Die Konstanten können auch die Energieumsätze darstellen bei der Entstehung sog. „Molekularverbb." So wird aus der Energie, die den Atomen im Molekül KJ noch geblieben ist, und der Energie des Jods die Kombinante für KJ_3 berechnet etc. In der Tat nimmt die Kombinante deutlich zu in der Reihe KCl_3, KBr_3, KJ_3. In anderen Fällen sind die Resultate weniger günstig. Bei den Oxyden und Superoxyden können die Zahlen des Vfs. die Verhältnisse gut wiedergeben. Nur treten in die Rechnungen vielfach als Unbekannte die zur Aufspaltung der Molekeln nötigen Energien ein. Zahlreiche Zwischenbemerkungen des Vfs., in denen er seine Energiezahlen z. B. mit den kinetisch wahrscheinlich gemachten Zwischenrkk. u. ähnlichem in Beziehung setzt, müssen im Original eingesehen werden.

Der Vf. behandelt die *Polymerisation* u. kann die relativ große Bildungswärme von SiO_2 u. SnO_2 gegenüber den entsprechenden Chloriden durch die B. von Polymolekeln zahlenmäßig darstellen. Auch die *Hydratation*swärmen (B. von krystallwasserhaltigen Salzen) und die B. von sauren Salzen werden erklärt und anderes mehr.

Bindet ein Atom A zwei Atome B auf einmal oder nacheinander, so kann der Energieinhalt der beiden resultierenden Verbb. verschieden sein. Das läßt sich nach dem Schema des Vfs. leicht darstellen, besser als durch Strukturformeln. Doch entziehen sich die Einzelheiten bei der eigenen Terminologie des Vfs. der Wiedergabe. Der Vf. glaubt z. B., die Anomalität des Li durch die Annahme erklären zu können, daß das Lithiumoxyd einem anderen Typus von Oxyden angehört, als die anderen Alkalioxyde. Der Vf. legt auf folgende Feststellung Wert: die w. l. Salze mehrbasischer SS. treten häufig in mehreren Modifikationen auf; bei der amorph-voluminösen Form sind die Metallatome ungleich an den Säurerest gebunden, ein Atom kann leichter unter B. eines sauren Salzes abgespalten werden; bei der krystallinen Form sind beide gleich fest gebunden u. eine stärkere S. kann nur die S. frei machen. Die Calcium- und Lithiumphosphate und ihr Verhalten werden eingehend besprochen. Auf verschiedenen physikalischen Zustand lassen sich diese und ähnliche Isomerien kaum zurückführen, eher auf feine Unterschiede

im chemischen Bau, wobei man sich aber nicht von der Valenztheorie tyrannisieren lassen darf. Der Vf. wendet seine Vektorenrechnung auf die Erscheinungen an u. spricht von „*energetischer Isomerie*“: die Energieinhalte sind verschieden, u. die Energie ist verschieden auf die einzelnen Atome des Moleküls verteilt. Die Theorie muß noch weiter ausgebaut werden, kann aber voraussichtlich zwei ganz verschiedene Dinge zusammenfassen, nämlich die thermochemischen Daten und die feineren Isomerieerscheinungen. (Gaz. chim. ital. **40**. I. 325—79. 27/4. 1910. [9/10. 1909.] Viterbo. Kgl. Techn. Inst.) W. A. Roth-Greifswald.

The Svedberg, *Einige Bemerkungen über die Brownsche Bewegung.* Veranlaßt durch eine summarische Kritik seiner Arbeiten über die Brownsche Bewegung in kolloidalen Lsgg. durch J. Perrin (S. 1) macht Vf. einige Mitteilungen über die Versuchsbedingungen bei seinen Unterss. im Verein mit einer erklärenden Analyse der studierten Erscheinung und wies dann die Kritik als unberechtigt zurück. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 571—76. 25/2. 1910. [Dez. 1909.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) Leimbach.

Bernhard Flürscheim, *Die Beziehung zwischen der Stärke von Säuren und Basen und der quantitativen Verteilung der Affinität in der Molekel.* Nachtrag zu dem Referat auf S. 1087. Die für m- u. p-Toluidin gefundenen *Affinitätskonstanten* stimmen mit den von Bredig (Ztschr. f. physik. Ch. **13**. 303) mit Hilfe der Leitfähigkeit erhaltenen überein; hiernach wird man annehmen können, daß die modifizierte Verteilungsmethode auch bei schwachen Basen, für welche die Best. der Leitfähigkeit nicht mehr zuverlässig ist, richtige Resultate gibt. An einigen Beispielen wird gezeigt, wie die Theorie die B. isomerer Ionen in Lsgg. *halochromer Verbb.*, die Abscheidung nur einer festen Form aus diesen Lsgg., sowie die Hydrolyse und Reaktionsfähigkeit dieser Verbb. zu erklären vermag. Franz.

A. Smits, *Eine neue Theorie der Allotropieerscheinung.* Weitere Ausführung und experimentelle Bestätigung an HgJ_2 der schon früher (S. 711 und 1402) mitgeteilten Theorie. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 808—18. 11/4. [26/3.*] Amsterdam. Anorg. chem. Lab. d. Univ.) Leimbach.

A. Smits, *Über photo- und elektrochemische Gleichgewichte.* Vergleich der photochemischen und elektrochemischen Energie mit der Energie eines w. Luftstroms u. allgemeine Betrachtungen über die Gleichgewichte. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 386—89. 11/11. [Okt.] 1909. Amsterdam. Anorg. chem. Lab. d. Univ.) Leimbach.

A. Smits und **A. H. W. Aten**, *Über photo- und elektrochemische Gleichgewichte.* Verss. mit *Chlor-*, *Brom-*, *Jodwasserstoffsäure*, *Wasser*, *Schwefelwasserstoff*, *Selenwasserstoff*, *Ammoniak*, *Phosphor-*, *Arsen-*, *Antimonwasserstoff* machen es sehr wahrscheinlich, daß Belichtung sowohl wie stille Entladung das Gleichgewicht in endothermer Richtung verschieben. Bei dem Element *Jod* wurde keine Druckvermehrung beobachtet, wohl aber eine Druckverminderung, welche durch eine Kondensation von Jodmolekülen durch Elektronen erklärt werden könnte. (Ztschr. f. Elektrochem. **16**. 264—67. 15/4. [20/2.] Amsterdam. Chem. Lab. der Univ.) Leimbach.

Edward W. Washburn, *Ein einfaches System thermodynamischer Chemie, gegründet auf die Carnotsche Methode.* Die thermodynamische Maschine, welche an

Stelle des CARNOTschen Kreisprozesses mit seinen 4 Stufen eine einzige Stufe setzen soll, ist in Fig. 66 abgebildet. Die beiden Reaktionsräume E und E' befinden sich in zwei Reservoirs R u. R' von unbegrenzter Wärmekapazität als Thermostaten. Jeder der beiden Räume ist mit einer Anzahl Zylinder ($A\,B\,D\,A'\,B'\,D'$ etc.) versehen, welche durch geeignete halbdurchlässige Membranen $a\,a$, $a'\,a'$ von ihnen getrennt sind. Die Zylinder sind mit reibungslosen Kolben versehen, von denen einige halb-, andere undurchlässig sind, die Kolben sind paarweis $A\,A'$, $B\,B'$, $D\,D'$ etc. durch eine starre Kolbenstange verbunden. Die Kolbenstangen haben keine Wärmekapazitäten und sind Nichtleiter für Wärme und Elektrizität. Die beiden Behälter R und R' sind so isoliert, daß kein irreversibler Wärmeaustausch zwischen ihnen stattfinden kann. Die beiden Behälter dürfen nie mehr als einen unbegrenzt kleinen Temperaturunterschied zeigen. Besteht aber ein solcher Unterschied, dann ist die Temp. in R mit T, die in R' mit $T + d\,T$ zu bezeichnen. Die Druckdifferenz für die beiden Seiten eines Doppelkolbens darf nur unbegrenzt klein sein. Damit ist bei E der Druck p, P etc. bei E' der Druck $p + d\,p$, $P + d\,P$ etc. Die Tätigkeit der Maschine besteht in einer Bewegung der Doppelkolben um endliche Strecken, begleitet von entsprechenden Vorgängen in den Reaktionsräumen. Jeder Doppelkolben muß sich immer so bewegen, daß er das Maximum der äußeren Arbeit hervorbringt, und die Bewegung aller Kolben muß so eingestellt werden, daß das Gleichgewicht innerhalb der Reaktionsräume nicht gestört wird. Mit anderen Worten, die Maschine muß umkehrbar arbeiten. Nach dem zweiten Satz der Thermodynamik folgt dann: I. Die Gesamtarbeit, welche während der isothermischen Tätigkeit der Maschine (Temperatur von R = Temperatur von R') erzeugt wird, ist gleich Null. II. Wenn die Maschine als Wärmemaschine arbeitet (Temp. von $R = T$, von $R' = T + d\,T$), so ist ihre Gesamtarbeit gleich $Q\,d\,T/T$, wenn Q die von R' absorbierte Wärme ist. Es wird eine ganze Reihe von fundamentalen Beziehungen in das neue System eingegliedert u. damit der Vorteil desselben vor dem cyclischen Prozeß gezeigt.

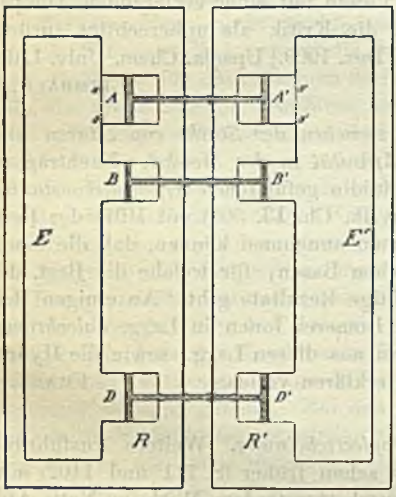


Fig. 66.

In Verbindung mit der Anwendung der Maschine auf das *chemische Gleichgewicht* werden folgende Sätze entwickelt: 1. Entgegen der Behauptung von ROBERTSON ist das *Massenwirkungsgesetz* kein Ausdruck der Gleichgewichtsbedingung in einem System mit der Zustandsgleichung: $p\,(v - d) = R\,T$. 2. Die Ableitung des Gesetzes von der Konstanz der *Löslichkeitsprodd.* für einen gel. Stoff, welcher in Lsg. dissoziiert, bedingt keine Annahme hinsichtlich der Natur des Gesetzes, welches das Gleichgewicht zwischen undissoziierten Molekülen u. ihren Dissoziationsprodd. regelt. Folglich ist die theoretische Grundlage für das Gesetz der Löslichkeitsprodd. im Fall starker Elektrolyte nicht zerstört durch die Tatsache, daß sie dem Massenwirkungsgesetz nicht gehorchen.

Schließlich wurde noch gezeigt, daß viele Gleichungen, welche das VAN'T HOFFsche i enthalten, eine unnötige Anzahl Annahmen fordert, und daß jede Gleichung in zwei einfachere Gleichungen gespalten werden kann, von denen eine nur Ionen,

die andere nur unionisierte Moleküle fordert. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 467 bis 502. April. [15/1.] Urbana, Illinois. Lab. of Physical Chem. Univ.) LEIMBACH.

A. Eucken, *Über die Berechnung von Reaktionsgeschwindigkeiten aus Stromspannungskurven.* Es wird eine einfache Gleichung abgeleitet:

$$[1 - A]\left(\frac{I}{I_0}\right)^2 = \frac{k\,a\,\delta^2}{D},$$

die bei bekannter Größe der Diffusionsschicht δ die Vereinigungsgeschwindigkeit einer an der Elektrode gebildeten Substanz A mit einer in Lsg. befindlichen Substanz B aus dem Verhältnis zweier Stromstärken I und I_0, bei Anwesenheit und Abwesenheit der Substanz B im absoluten Maße zu berechnen gestattet. D ist der Diffusionskoeffizient, a die Konzentration des Esters, hier *Methylformiat*, durch dessen Verseifung die Gleichung geprüft u. bestätigt wurde. Mit der vorliegenden Arbeit gewinnt auch ein früher gezogener Schluß, die Dissoziationsgeschwindigkeit keit von Komplexionen einiger Metalle sei praktisch unendlich groß, indirekt eine Stütze.

Nach der beschriebenen Methode kann man mühelos Geschwindigkeitskonstanten rasch verlaufender Rkk. mit einer gewissen Annäherung ermitteln. Doch stößt eine exakte Berechnung insbesondere infolge unserer ungenauen Kenntnis der Diffusionskoeffizienten und der wirksamen Oberfläche auf Schwierigkeiten. Trotzdem könnte die Methode für Reaktionsgeschwindigkeiten, die größer als die der Methylformiatverseifung sind, von Nutzen sein; denn das Bereich bequemer Anwendbarkeit der elektrochemischen Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten erstreckt sich für Werte der Geschwindigkeitskonstanten k von etwa 10^3 bis 10^{18}, während eine Messung dieser Konstanten mit Hilfe direkter Zeitmessung bei $k =$ ca. 10^5 ihre obere Grenze findet. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 550—62. 25/2. 1910. [23/12. 1909.] Berlin. Physik.-chem. Inst. der Univ.) LEIMBACH.

A. Smits und **E. C. Witsenburg**, *Über die Erscheinungen, welche auftreten, wenn in einem ternären System die Knickpunktsfläche die zweiteilige Dreiphasenoberfläche trifft. Erste Mitteilung.* Am System *Äther-Anthrachinon* wird abgeleitet, daß höchst merkwürdige Erscheinungen auftreten müssen, wenn ein dritter Stoff zugefügt wird, der anders als Ä. mit Anthrachinon keine kritischen Erscheinungen bei gesättigten Lsgg. gibt. Die kritischen Endpunkte bleiben anfangs bestehen, fallen dann aber bei größeren Mengen des dritten Stoffes vollständig zusammen. Näheres an der Hand der Figg. im Original. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 122—26. 13/7. [26/6.*] 1909. Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

J. Timmermans und **Ph. Kohnstamm**, *Über den Einfluß des Druckes auf die Mischbarkeit zweier Flüssigkeiten.* Es wird eine ganze Reihe verschiedenster Systeme untersucht und tabellarisch zusammengestellt: Die kritischen Tempp. der Komponenten, soweit sie bekannt sind, die kritischen Endpunkte (Faltungspunkt in Ggw. der dritten Phase), die Druckgrenzen, innerhalb deren beobachtet wurde, der Quotient dt/dp, der angibt, wie die Knickpunktstemp. sich mit 1 Atmosphäre Druckveränderung ändert. Es wird eine Übersicht über die möglichen Formen der Faltungspunktlinie gegeben u. nun die Systeme nach Möglichkeit dort eingeordnet. Einzelheiten im Original. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 267—78. 7/10. [25/9.*] 1909. Amsterdam. Naturkundig. Lab. der Univ.) LEIMBACH.

D. A. Goldhammer, *Studien über die Theorie der übereinstimmenden Zustände.* Es wurden die Formeln:

$$\varrho_1 - \varrho_2 = m\,\varrho_k \sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}},\ m = \text{konst.} \quad \text{und:} \quad \frac{(\varrho_1 - \varrho_2)^3}{\varrho_1 + \varrho_2 - 2\varrho_k} = 27\,\varrho_k^2$$

samt der Formel von CAILLETET und MATHIAS:

$$\varrho_1 + \varrho_2 - 2\varrho_k = n \cdot \varrho_k \left(1 - \frac{T}{T_k}\right) = \text{konst.}$$

an folgenden 30 Substanzen geprüft: Fluor-, Chlor-, Brom-, Jodbenzol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorzinn, Äther, Methylalkohol, Äthyl-, Propylalkohol, Essigsäure, Methyl-, Äthyl-, Propylformiat, Methyl-, Äthyl-, Propylacetat, Methyl-, Äthylpropionat, Methyl-, Isomethylbutyrat, Isopentan, n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, Hexamethylen, Diisopropyl, Diisobutyl, n-Octan. In den Formeln bedeuten ϱ_1, ϱ_2 u. ϱ_k die Dichten, welche den orthobarischen Volumina eines Körpers v_1 und v_2 bei der absoluten Temp. T und dem kritischen Volumen v_k entsprechen.

Im weiteren wurden mittels der zweiten Gleichung die *kritischen Dichten* für 32 Substanzen berechnet, für welche diese Größe nur ungenau oder gar nicht bekannt ist. Die erreichte Genauigkeit beträgt etwa 1%. Es beträgt ϱ_k für *Äthylen*, C_2H_4, im Mittel 0,2129, *Brom*, Br_2, 1,064, *Chlor*, Cl_2, 0,5590, *Chlorwasserstoff*, HCl, bei der Ungenauigkeit der zugrunde gelegten Zahlen nicht genau zu bestimmen, *Kohlensäure*, CO_2, 0,461, *Methan*, CH_4, 0,1519, *Sauerstoff*, O_2, 0,4187. *Schwefelkohlenstoff*, CS_2, 0,4468, *schweflige Säure*, SO_2, 0,5302. *Stickoxydul*, N_2O, 0,4519, *Stickstoff*, N_2, 0,2974, *Wasser*, H_2O, 0,3350, *Wasserstoff*, 0,02743, *Aceton*, C_3H_6O, 0,2783, *Ammoniak*, NH_3, 0,2424. *Anilin*, C_6H_7N, 0,3249, *Argon*, A, 0,5149. *Chloroform*, $CHCl_3$, 0,5292, *Germaniumtetrachlorid*, $GeCl_4$, 0,6489, *Jod*, J_2, 1,336, *Kohlenoxyd*, CO, 0,2982, *Naphthalin*, $C_{10}H_8$, 0,3568, *Propionsäure*, $C_3H_6O_2$, 0,3196, *Schwefelwasserstoff*, H_2S, 0,3103, *Selenwasserstoff*, H_2Se, 0,7605, *Siliciumtetrachlorid*, $SiCl_4$, 0,5275, *Toluol*, C_7H_8, 0,2960, *m-Xylol*, C_8H_{10}, 0,2940, *o-Xylol*, C_8H_{10}, 0,2946, *p-Xylol*, C_8H_{10}, 0,2760, *Isobuttersäure*, $C_4H_8O_2$, 0,2988, *n-Buttersäure*, $C_4H_8O_2$, 0,2944, *Isopropylisobutyrat*, $C_7H_{14}O_2$, 0,2763, *Quecksilber*, Hg, $<$4,35.

Bei genügend hohen Tempp. gilt für alle Körper mit sehr großer Genauigkeit die Formel:

$$T_k = T_2 + \frac{T_2 - T_1}{\left(\frac{\sigma_1}{\sigma_2}\right)^3 - 1},\ \sigma = \varrho_1 - \varrho_2.$$

Die Formeln:

$$\alpha = A\left(\frac{\varrho_k}{M}\right)^{2/3}\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{5/4} T_k \quad \text{und:} \quad \alpha\left(\frac{M}{\varrho_1 - \varrho_2}\right)^{2/3} = K\,T_k\left(1 - \frac{T}{T_k}\right)^{27/36},$$

worin α die Oberflächenspannung einer Fl. in Dynen pro cm, M das n. Mol.-Gew., A eine universale Konstante bedeutet, wurden an 43, bezw. 52 Substanzen geprüft und ferner gezeigt, daß die Formel:

$$T_k = T_2 + \frac{T_2 - T_1}{\left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2}\right)^{0,8} - 1}$$

einen vollkommen genauen Wert T_k für alle Körper gibt, falls nur genügend hohe Tempp. angewandt werden. Beobachtungen bei niederen T führen in den Fällen einer nahezu unveränderlichen Assoziation zu Zahlen für T_k, die nur wenig von dem wahren Wert abweichen.

Nach der mitgeteilten Formel wurde die bisher unbekannte kritische Temp. T_k folgender 36 Substanzen berechnet: *Acetessigsaures Äthyl*, $C_6H_{10}O_3$, im Mittel 390,3, *Äthylchlorid*, C_2H_5OCl, 231,2, *Äthylsenföl*, C_2H_5NCS, 356,8, *Allylsenföl*, C_3H_5NCS,

358,1, *Benzaldehyd*, C_7H_6O, 419,7, *Chinolin*, C_9H_7N, 469,3, *Chloral*, C_2HOCl_3, 232,4, *chlorameisensaures Äthyl*, C_3H_5OCl, 284,4, *Chlorschwefel*, S_2Cl_2, 391,3, *essigsaures Anhydrid*, $C_4H_6O_3$, 336,7, *Guajacol*, $C_7H_8O_2$, 425,4, *Jodäthyl*, C_2H_5J, 290,0, *Methylpropylketon*, $C_5H_{10}O$, 302,9, *Mercaptan*, C_2H_6S, 211,6, *Nickelcarbonyl*, NiC_4O_4, 179,9. *Nitrobenzol*, $C_6H_5O_2N$, 485,0, *Paraldehyd*, $C_6H_{12}O_3$, 353,1, *Phosphoroxychlorid*, $POCl_3$, 331,8, *Piperidin*, $C_5H_{11}N$, 330,6, *Stickstoffperoxyd*, N_2O_4, 226,1, *sulfocyansaures Äthyl*, C_3H_5SN, 376,3, *Sulfurylchlorid*, SO_2Cl_2, 276,6, *Thionylchlorid*, $SOCl_2$, 296,8. *Benzophenon*, $C_{13}H_{10}O$, 533,9, *Diäthylanilin*, $C_{10}H_{15}N$, 438,9, *Dibenzyl*, $C_{14}H_{14}$, 499,6, *Diphenylamin*, $C_{12}H_{11}N$, 520,9, *Durol*, $C_{10}H_{14}$, 429,2, *Methyläthylketon*, C_4H_8O, 288,2, *Pentamethylbenzol*, $C_{11}H_{16}$, 471,5, *o-Toluidin*, C_7H_9N, 448,9, *p-Toluidin*, C_7H_9N, 459,1. *Isocapronsäure*, $C_6H_{12}O_2$, 423,0, *Nitroäthan*, $C_2H_5O_2N$, 350,3, *Valeriansäure*, $C_5H_{10}O_2$, 361,2. Die drei letzten Verbb. sind assoziierende Körper. Doch ließ sich für diese wenigstens ein Orientierungswert für T_k finden, weil sich die Assoziation nur wenig mit der Temp. ändert.

Für Körper mit einer stark veränderlichen Assoziation, wie Methyl-, Äthyl-, n-Propylalkohol, Allylalkohol, n-Butylalkohol, Propionitril, Wasser, läßt sich, wie nachgewiesen wird, eine angenäherter Wert T_k nach der Formel:

$$T_k = T_2 + \frac{T_2 - T_1}{\frac{\alpha_1}{\alpha_2} - 1}$$

berechnen. Danach ist T_k für *Ameisensäure*, CH_2O_2, 367,3, *Isobutylalkohol*, $C_4H_{10}O$, 298,5, *Glykol*, $C_4H_6O_2$, 515,1, *Isopropylalkohol*, C_3H_8O, 309,1. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 577—624. 25/2. 1910. [18/10. 1909.] Kasan.) LEIMBACH.

Emil Bose, *Bemerkung zu der Arbeit des Herrn J. v. Zawidzki: „Über die Mannigfaltigkeit der Gestalten der Partial- und Totaldampfdruckkurven binärer Flüssigkeitsgemische“*. (Vgl. S. 223.) Vf. macht auf einige Fehler der zur Kritik stehenden Arbeit aufmerksam. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 637—40. 25/2. 1910. [Nov. 1909.] La Plata (Argentinien). Physikal. Inst. d. National-Univ.) LEIMBACH.

Theodore W. Richards und **Gregory Paul Baxter**, *Die Vakuumkorrektion für das scheinbare Gewicht eines Salzes.* (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 418—25. 9/5. [22/2.]. — C. **1910**. I. 1666.) BUSCH.

Zd. H. Skraup, *Über das Verhalten wässeriger Lösungen bei Capillarvorgängen.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 251—54. — C. **1910**. I. 1404.) BLOCH.

Eugene C. Bingham, *Viscosität und Fluidität.* (9. Mitteilung.) Es wird die Annahme begründet, daß die Fluidität und nicht die Viscosität additiv sind; die Ähnlichkeit der für die Fluidität aufgestellten Gleichung mit der VAN DER WAALSschen Gleichung weist auf eine Beziehung zwischen Fluidität und Volumen hin. Ersetzt man in der VAN DER WAALSschen Gleichung das Volumen durch die Fluidität, so reproduziert diese Gleichung besser als alle bisherigen Gleichungen mit Ausnahme der vom Vf. abgeleiteten die Fluiditäts- (oder Viscositäts-)daten. Die neuere Gleichung des Vf. lautet: $t = A\varphi - B/\varphi + C$, die aus der VAN DER WAALSschen abgeleitete: $T = \alpha\varphi - \beta - \gamma/\varphi + \delta/\varphi^2$. Die Gleichungen zur Berechnung der Konstanten aus den beobachteten Temperaturen: t_1, t_2, t_3, t_4 und den Fluiditäten: φ_1, φ_2, φ_3, φ_4 werden mitgeteilt und nun die Gleichungen geprüft an *Wasser*, *Octan*, *Isobuttersäure*, *aktivem Amylalkohol.* Die Gleichungen stimmen nicht ganz genau überein, weisen aber jedenfalls auf einen nahen Zusammenhang zwischen Volumen und Fluidität hin.

Eine sorgfältige Unters. der Fluiditätskurve für *Wasser* in der Nähe von 4° zeigt eine Senkung der Kurve zusammenfallend auf einem Minimum im Volumen. — Aus der Zunahme der Fluidität der Fll. mit der Temp. und der Abnahme der Fluidität der Gase mit der Temp. muß auf das Vorhandensein eines Maximums der Fluidität geschlossen werden. — Da bekannt ist, daß die Fluiditäten aller aliphatischen KW-stoffe und aller Äther bei ihrem Kp. nahezu identisch ist, so schien es wünschenswert, zu wissen, ob es sich hierbei um eine allgemeine Beziehung zwischen Fluidität und Dampfdruck handelt. Die Unters. der KW-stoffe *Pentan*, *Hexan*, *Heptan*, *Octan* und der Äther *Methylpropyl-*, *Äthylpropyl-* und *Dipropyläther* bestätigt die Vermutung. Die Fluidität ist bei hohen Temperaturen eine lineare Funktion des Dampfdruckes. Bei Temperaturen gleicher Fluidität befinden sich die Stoffe in korrespondierendem Zustand.

Es werden dann noch die Temperaturen, welche der Fluidität 300 entsprechen, mitgeteilt und daraus Konstanten berechnet: für die CH_2-Gruppe im Mittel +25,4, für die Isoverb. im Mittel —8,2, für H_2 +135,6, für H +67,8, für C —110,2, für die Doppelbindung +131,3, für O +27,1, für den Benzolring +164,2. Aus den für die Fluidität 300 und den früher (Ztschr. f. physik. Ch. **66**. 1; C. **1909**. I. 1685) für die Fluidität 200 berechneten Temperaturwerten einer Reihe Substanzen werden die Temperaturkoeffizienten der Assoziation bestimmt. Die Assoziationswerte bei den verschiedenen Fluiditäten erwiesen sich aber als völlig übereinstimmend. Außer den schon genannten dienten noch folgende Verbb. der Untersuchung: Isopentan, Isohexan, Isoheptan, Isopren, Diallyl, Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyljodid, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutylbromid, Isopropyl-, Isobutylchlorid, Methylisobutyläther, Äthylisobutyläther, Buttersäure, Buttersäuremethylester, Benzol, Toluol, Äthylbenzol, o-, m-, p-Xylol, Dimethyl-, Diäthyl-, Methyläthyl-, Methylpropylketon, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Isobuttersäure, Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Methylalkohol, Äthylalkohol, aktiv. Amylalkohol, Allylalkohol, Methylformiat, Äthylformiat, Propylformiat, Methyl-, Äthyl-, Propylacetat. (Amer. Chem. Journ. **43**. 287—309. April. [12/1.] Richmond Va. Richmond College.) LEIMBACH.

F. Charron, *„Schmierende" Wirkung der Luft bei der Reibung fester Körper. Reibung im Vakuum.* Bei der sog. reinen Reibung fester Körper (d. h. Reibung vollständig polierter Flächen, die auch bei der Reibung glatt bleiben) beobachtet man eine fortschreitende Abnahme des Reibungskoeffizienten mit zunehmender Geschwindigkeit. Bei einem bestimmten Wert der letzteren, der „kritischen Geschwindigkeit", wird der Reibungskoeffizient fast gleich Null. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß sich eine Luftschicht zwischen die beiden Körper legt, die sie bei Geschwindigkeiten = oder > der kritischen Geschwindigkeit vollständig voneinander trennt. Die Luft spielt also hier die Rolle eines Schmiermittels. Der Vf. untersuchte rotierende polierte Flächen von *Kupfer*, *Gußeisen* u. *Graphit* in dieser Hinsicht u. ermittelte die Dicke der „schmierenden" Luftschicht. Diese variiert mit den verschiedenen Versuchsbedingungen und kann einen Wert von einigen Hundertstel mm erreichen. Die kritischen Geschwindigkeiten sind abhängig von der Natur des Schmiermittels sowie von der Belastung und den geometrischen Formen des reibenden Körpers. Das Studium der Reibung zweier Körper im Vakuum bestätigt diese Anschauungen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 906—8. [11/4.*].) BUGGE.

C.-E. Guye und **H. Schapper**, *Über die innere Reibung der Metalle bei tiefen Temperaturen.* Die früheren Unterss. (vgl. GUYE, FREEDERICKSZ, S. 595) werden fortgesetzt. Folgende Tabelle gibt die Resultate wieder (betreffend Abkürzungen siehe l. c.):

		Kupfer	Zink	Gold	Nickel	Palladium	Platin
Länge des Drahtes		22,5 cm	22,3 cm	22,3 cm	22,2 cm	22,2 cm	23,0 cm
Durchmesser		0,6426 mm	0,5057 mm	0,6092 mm	0,4113 mm	0,5532 mm	0,8117 mm
100°	C₀	**24,06**	**0,000**	**27,49**	**1,336**	**1,674**	**2,976**
	T	2,381″	—	3,010″	3,831″	2,579″	1,143″
	$N \times 10^{-11}$	3,320	—	2,549	7,539	5,083	5,769
50°	C₀	**8,248**	**277,6**	**8,592**	**0,7664**	**0,9286**	**3,457**
	T	2,358″	4,430″	2,988″	3,801″	2,576″	1,135″
	$N \times 10^{-11}$	3,385	2,313	2,586	7,658	5,095	—
0°	C₀	**5,877**	**197,3**	**4,818**	**0,4172**	**1,249**	**4,596**
	T	2,336″	4,026″	2,969″	3,754″	2,571″	1,133″
	$N \times 10^{-11}$	3,449	2,313	2,620	7,851	5,115	—
—80°	C₀	**3,780**	**36,28**	**3,093**	**0,8372**	**1,175**	**4,276**
	T	2,306″	3,622″	2,940″	3,677″	2,566″	1,123
	$N \times 10^{-11}$	3,539	2,940	2,672	8,183	5,135	—
—195°	C₀	**3,643**	**10,42**	**6,358**	**0,5558**	**0,7444**	**3,024**
	T	2,274″	3,539″	2,902″	3,577″	2,552″	1,111″
	$N \times 10^{-11}$	3,640	3,084	2,742	8,647	5,191	6,098

Aus den Ergebnissen dieser und der früheren Arbeit lassen sich folgende Schlüsse ziehen: Im allgemeinen nimmt der Dämpfungskoeffizient C nicht konstant in dem Maße wie die Temp. ab. Wird die Temp. oder die mechanische Wrkg. (Spannung des Drahtes, Amplitude etc.) verändert, so stellt sich mehr oder weniger schnell ein neues Gleichgewicht ein, das nunmehr den Koeffizienten C beeinflußt, den Wert des Elastizitätsmoduls aber fast unverändert läßt. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 962—64. [18/4.*].) BUGGE.

C.-E. Guye und **A. Tscherniavski**, *Messung sehr hoher Potentiale mittels Elektrometer unter Druck.* Die Schwierigkeiten und Nachteile, welche bekanntermaßen die Messung hoher *Potentiale*, besonders von elektrostatischen Maschinen, bietet, vermeiden die Vff. dadurch, daß sie das Elektrometer in einen Widerstandskasten setzen, in den ein komprimiertes Gas eingeführt werden kann. 80 000 Volt, das Potential einer Wimshurstmaschine, konnten mit dieser Versuchsanordnung (4—9 Atmosphären Druck) ohne Schwierigkeiten gemessen werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 911—13. [11/4.*].) BUGGE.

Emil Abel, *Über die Bedeutung der Elektrochemie für die theoretische Chemie.* Habilitationsrede. Schon J. W. RITTER hat 1798 das Verhältnis zwischen Chemie und Elektrizitätslehre, wie es z. B. schon jetzt ist oder bei weiterer Entw. sein wird, vorausgesagt. Man ist auf dem besten Wege zur Elektronenchemie. Die Fruchtbarkeit der Atomistik wird deutlich hervorgehoben; in das Wesen chemischer Vorgänge führt der andere Weg, der thermodynamische, nicht. Die Entw. der physikalischen u. speziell der Elektrochemie wird kurz skizziert. Die Brauchbarkeit elektrischer Methoden zur Konstitutionsbestimmung wird besprochen. Als schlagender Beweis für die Vollendung der physikalisch-chemischen Theorien führt der Vf. an, daß aus einer einzigen richtigen Best. der EMK. der Knallgaskette die Dissoziation des Wasserdampfes für alle Tempp. und Drucke genau zu berechnen ist. Auch in der Kolloidchemie hat die Einführung elektrochemischer Gedanken und Meßmethoden in kurzer Zeit Licht geschaffen. (Österr. Chem.-Ztg. [2] **13**. 94 bis 97. 15/4. 1910. [9/7. 1909.*] Wien. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. P. Jorissen, *Flüssigkeit für elektrolytische Gleichsteller.* Für die Verwandlung von Wechselstrom in Gleichstrom kommt auch die anodische Polarisation in Be-

tracht. Die Fl. in den im Handel vorkommenden „Gleichstellern", das sind einerseits geschlossene Glasröhren mit eingetauchtem isolierten Fe- u. Al-Draht enthält pro Liter 15 g Borsäure (H_3BO_3), 2,5 g Ammoniak und Spuren Sulfat. (Chemisch Weekblad 7. 312—13. 2/4.) LEIMBACH.

Kurt Bennewitz, *Beiträge zur Frage der Zersetzungsspannung.* Den mittels der Methode der Stromspannungskurven gewonnenen Resultaten haftet eine gewisse Willkür an, weil sie zum Teil durch graphische Interpolation gewonnen sind, und so natürlich eine fehlerhafte Best. innerhalb einer größeren Reihe sehr exakter Werte eine Unstetigkeitsstelle hervorrufen kann, die sich von einem wahren Zersetzungspunkt nicht unterscheiden läßt. Diesen Fehler kann man vermeiden, wenn man nicht nur die dem Zersetzungspunkt unmittelbar benachbarten Punkte zu dessen Best. heranzieht, sondern die ganze oberhalb des Zersetzungspunktes gelegene Kurve analytisch betrachtet. Durch Benutzung rotierender Elektroden bei der Abscheidung löslicher Prodd. wird das Bild der Stromspannungskurve vereinfacht, insofern das sekundäre Element einer Rührung durch aufsteigende Bläschen umgangen wird, und so der Diffusionsraum vor und während der Blasenbildung auf gleiche Größenordnung gebracht wird. Dies ermöglicht die Aufstellung einer Gleichung für die Stromspannungskurve oberhalb des Zersetzungspunktes. Es zeigt sich, daß die Auftragung des Logarithmus des Stromes nur erlaubt ist für Spannungen beträchtlich oberhalb des Zersetzungspunktes, in dessen Nähe jedoch leicht zu Fehlern führt.

Aus der Gleichung folgt weiter, daß bei der *Elektrolyse von verd.* H_2SO_4 ein Zersetzungspunkt bei 1,50—1,63 Volt gegen H_2 liegt; bei glatter Elektrode liegt er höher, bei rauh platinierter tiefer. Der tatsächliche Anstieg der Stromspannungskurve aus der Reststromkurve liegt immer etwas tiefer, bei gut platinierten Elektroden etwa bei 1,46 Volt. Erklärung findet das Verhalten durch die Annahme, daß bei dieser Spannung die Zers. an einigen prädestinierten Stellen beginnt. Unstetigkeiten bei 1,47 und 1,95 ließen sich nicht nachweisen. Dagegen ließen sich für konz. und mit Alkalibisulfat versetzte H_2SO_4 eine Unstetigkeit bei 2,20 Volt nachweisen, die wahrscheinlich herrührt von der Rk. $2HSO_4' = H_2S_2O_8 + 2\ominus$. Der vermeintliche Zersetzungspunkt der H_2SO_4 bei 1,08 Volt charakterisiert sich als Unstetigkeit der Polarisationskapazität und als verwandt mit der *Passivität des Platins.* An platiniertem Pt existiert außerdem eine dieser Erscheinung analoge bei 0,76 Volt, die sich sowohl in der Polarisationszeitkurve als auch in der nicht stationären Stromspannungskurve zeigt. Dies Verhalten läßt sich wohl am besten durch Oxyde und Hydroxyde erklären. Die Pt-O_2-Verb. bei 0,76 Volt erzeugt keine Passivität. Die BOSEsche Methode der mit kontinuierlich veränderlicher EMK. aufgenommenen Stromspannungskurven ist sehr empfindlich u. ermöglicht die Auffindung geringerer Verunreinigungen der Elektrode und des Elektrolyten durch andere Metalle. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 202—24. 29/3. [Januar.] Magdeburg.) LEIMBACH.

L. Houllevigue, *Darstellung dünner Blättchen durch Verflüchtigung im Vakuum.* (Ann. Chim. et Phys. [8] **20**. 138—44. — C. **1910**. I. 986.) BUGGE.

L. Bloch, *Ionisation durch Zerstäubung von Flüssigkeiten.* (Vgl. S. 1916.) Der Vf. hat festgestellt, daß eine große Anzahl von Fll. beim *Zerstäuben* (App. nach GOUY) *Ionisationseffekte* zeigen. Bei diesen Verss. ist es nötig, den LENARDschen Effekt zu vermeiden, d. h. die Elektrisierung, die beim Auftreffen feiner Tröpfchen auf feste Wände erzeugt wird. Die auftretenden Ströme sind im allgemeinen für die Ionen beides Zeichens von der gleichen Größenordnung. Wird der Druck der Luft im Zerstäuber erhöht, so steigert sich der Ionisierungseffekt, aber schneller

als die Zunahme der zerstäubten Flüssigkeitsmenge. Deutliche Resultate wurden erhalten mit *Wasser*, *verd. Salzsäure*, *konz. Kalilauge*, Lsgg. von *Cuprisulfat*, mit *Äthyl-* und *Amylalkohol* und mit *Aceton*. Dagegen wurde keine Ionisierung beobachtet beim Zerstäuben von Benzol, Terpentinöl, Olivenöl u. anderen Fll. Die Fll. der ersten Klasse zeigen sich auch aktiv beim Durchstreichen von Gasblasen, die der zweiten Klasse dagegen nicht. Diese Übereinstimmung spricht zugunsten der früher ausgesprochenen (l. c.) Anschauungen über die Ursache der Ionisation, die in beiden Fällen in einem Zerreißen der Oberfläche zu sehen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 967—69. [18/4.*].) BUGGE.

de Broglie und **Brizard**, *Ionisation beim Durchstreichen von Gasblasen und chemische Reaktionen.* (Vgl. S. 499.) Wenn man *Gasblasen* durch ein engmaschiges Gewebe durch eine Fl. streichen läßt, treten dieselben *Ionisationserscheinungen* auf, die beim Durchleiten von Gasblasen aus engen Röhren durch Fll. beobachtet werden. Die erstere Methode, bei der die Bewegung der Oberfläche der Fl. weniger stark ist, ermöglicht es, über diese Fl. eine andere, leichtere und nicht mit ihr mischbare Fl. zu schichten und die hierbei eintretenden Ionisationserscheinungen zu untersuchen. Man findet, daß die Gasblasen beim Durchgang durch die obere Schicht von einer feinen Hülle der unteren Fll. umgeben sind. Im Augenblick des Zerplatzens der Gasblasen sinkt diese dünne Flüssigkeitshülle des unteren Mediums wieder unter. Bekanntlich unterscheidet man zwischen Fll., die beim Durchstreichen von Gasblasen Ionisationseffekte geben (aktiven Fll.) u. solchen, die es nicht tun (inaktiven Fll.). Ist nun die obere Schicht eine inaktive Fl., so erhält man trotzdem elektrisch geladene Zentren, wenn die untere Fl. aktiv ist; allerdings ist die Ionisation bei übergelagerter inaktiver Schicht geringer als im Falle einer nur aktiven Fl. Nach den obigen Ausführungen erklären sich diese Erscheinungen dadurch, daß die von den Gasblasen durchbrochene Oberfläche Flüssigkeit/Luft zum Teil auch der aktiven Fl. angehört. — Von diesem Gesichtspunkte aus lassen sich auch die von BLOCH (vgl. S. 1916) beobachteten Erscheinungen bei der Entw. von Wasserstoff deuten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 969—70. [18/4.*].) BUGGE.

William Sutherland, *Die Theorie der kleinen Ionen in Gasen.* WELLISCH und der Vf. stimmen darin überein, daß die kleinen Ionen in Gasen keine Molekelaggregate sind, sondern daß ihre geringe Beweglichkeit durch eine Vermehrung ihrer Reibung bedingt wird (S. 597 und Philos. Magazine [6] **18**. 341; C. **1909**. II. 1298). Für die Erklärung dieser Reibung verdient jedoch die Theorie des Vfs. den Vorzug, wie durch theoretische Betrachtungen und den Hinweis auf einige in der Literatur vorliegende Beobachtungen gezeigt wird. (Philos. Magazine [6] **19**. 817 bis 819. Mai. [Febr.] Melbourne.) SACKUR.

C. Chéneveau, *Über eine einfache Anordnung zur Messung eines Magnetfeldes.* Die Einw. eines *Magnetfeldes* auf eine Fl., die sich senkrecht zu den Kraftlinien verschieben kann, ruft im allgemeinen eine Niveauveränderung hervor, die zu klein ist, als daß man sie mittels Mikroskop u. Mikrometerokular hinreichend genau bestimmen könnte. Der Vf. macht die magnetische Wrkg. der Felder auf ein Flüssigkeitsniveau dadurch deutlicher, daß er in ein U-Rohr, das sich oben zu zwei Gefäßen erweitert, zwei Fll. bringt, von denen die eine paramagnetisch (wss. Lsg. von $MnSO_4$ z. B.), die andere (Phenol, Gemisch von C_6H_6 und CCl_4) diamagnetisch ist. Wenn die Differenz der DD. der beiden Fll. nur gering ist, erhält man z. B. in einem Feld von 2800 Gauß eine Niveauerhöhung von 9 mm. Auf dieses Prinzip gründet sich die vom Vf. beschriebene Versuchsanordnung, die äußerst exakte

BIBLIOTEKA GŁ. Katowice

Messungen von Magnetfeldern ermöglicht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1046 bis 1048. 25/4. [18/4.*].) BUGGE.

H. Ollivier, *Spontane Remagnetisierung des Eisens.* Der Vf. hat die Erscheinung der *spontanen Wiedermagnetisierung* nach einer in bestimmter Weise vorgenommenen Entmagnetisierung in besonders hohem Grade bei einem starken Elektromagneten beobachtet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1051—54. [25/4.*].) BUGGE.

Louis Dunoyer, *Über eine neue Möglichkeit der Bildung von Kathodenstrahlen.* (Vgl. S. 1578.) Der Vf. experimentiert mit einer Vakuumröhre mit Stahlelektroden, die durch ein in der Nähe der einen Elektrode angeschmolzenes feines Rohr in Verbindung mit einem kleinen Glasgefäß steht, das reines *Natrium* enthält. Wenn man das letztere unter gleichzeitigem Evakuieren des ganzen Röhrensystems erhitzt, destilliert das Na in die Hauptröhre u. kondensiert sich dort an den Wänden u. auf dem zugewandten Teil der einen Elektrode. Mit abnehmendem Druck konstatiert man, wenn die Entladung vor sich geht, das Auftauchen einer großen Anzahl kleiner, grün fluorescierender, sehr heller Flecken auf der Glaswand. Diese Flecken verschwinden auch dann nicht, wenn der Druck so weit herabgemindert wird, daß die durch die gewöhnlichen Kathodenstrahlen bewirkte allgemeine Fluorescenz ausbleibt, d. h. also, wenn die Entladung in der gewöhnlichen Form nicht mehr vor sich geht. Offenbar handelt es sich hier um eine Emission von sehr schnellen Kathodenstrahlen, die verschieden von der Emission gewöhnlicher Kathodenstrahlen ist. Kalium und Rubidium geben dasselbe Phänomen, das übrigens nur dann eintritt, wenn die kondensierten Metalltröpfchen genügend klein sind. Bei Anwendung von Al-Elektroden tritt die Erscheinung nicht auf.

Zur Erklärung kann man annehmen, daß trotz des niederen Druckes ein zur Kathode gerichteter Strom existiert, der zwar nicht mehr imstande ist, die B. gewöhnlicher Kathodenstrahlen zu bewirken, aber ausreicht, um die Temp. der sehr kleinen Tröpfchen zu erhöhen. Dies wird nur dann möglich sein, wenn die Berührungsfläche der Tröpfchen mit der Elektrode klein, der Verlust an Wärme durch thermische Leitfähigkeit also gering ist. Die Tröpfchen würden dann eine große Anzahl von Elektronen aussenden (Edisoneffekt), die, durch das Feld beschleunigt, die beobachteten Kathodenstrahlenbündel bilden. Daß das Phänomen bei Anwendung von Al-Elektroden nicht eintritt, ist wahrscheinlich auf die Bildung einer Na-Al-Verb. zurückzuführen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 970—73. [18/4.*].) BUGGE.

A. P. H. Trivelli, *Über die Art von Schaums Stoff B.* Vf. sucht seine Anschauung über die photochemische Zers. der Silberhaloide (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie **6**. 192. 237. 273; C. **1908**. II. 1083) mit der von SCHAUM entwickelten Theorie (Ztschr. f. Elektrochem. **14**. 489; C. **1908**. II. 1083) in Einklang zu bringen. Im SCHAUMschen Stoff B hat man ein Silberhaloid zu sehen, das größere Löslichkeit besitzt, als das unbelichtete Silberhaloid. Vf. ging bei seinen photochemischen Zersetzungsserien immer von dem Stoff B aus. C ist dann das α-Subhaloid, D das β-Subhaloid. (Chemisch Weekblad **7**. 381—87. 30/4.) LEIMBACH.

Edm. Van Aubel, *Über die Pulfrichsche Beziehung zwischen der Volumenkontraktion und dem Brechungsvermögen von Flüssigkeitsgemischen.* (Physikal. Ztschr. **11**. 417—19. — C. **1910**. I. 1409.) W. A. ROTH-Greifswald.

A. Cotton und **H. Mouton**, *Über die Beziehung von Havelock zwischen der Doppelbrechung und dem Refraktionsindex.* (Vgl. S. 1773.) Nach HAVELOCK (vgl.

Proc. Royal Soc. London. Serie A. **80**. 28) besteht zwischen der Änderung der *Doppelbrechung* eines Körpers mit der Wellenlänge und der Änderung des *Refraktionsindex* desselben Mediums im isotropen Zustand eine einfache Beziehung, vorausgesetzt, daß die D. in beiden Fällen gleich ist. Die Vff. zeigen, daß diese von HAVELOCK aufgestellte Gleichung im Einklang mit der von ihnen angenommenen Hypothese der Molekularorientierung steht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 857—59. [4/4.*].) BUGGE.

C. Chéneveau, *Über die spezifischen Brechungsvermögen oder die optischen Konstanten gelöster Körper in sehr verdünnten Lösungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **145**. 1332; C. **1908**. I. 703.) Man kann das *spezifische Brechungsvermögen* einer Lsg. $\left(\frac{n-1}{d}\right.$ nach GLADSTONE; $\left.\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}\right.$ nach LORENTZ$\left.\right)$ direkt mittels des Interferenzrefraktometers ermitteln, ohne daß es nötig ist, die Dichte zu bestimmen. Kennt man das Brechungsvermögen einer Lsg., so kann man mit Hilfe dieses Wertes das spezifische Brechungsvermögen oder die optische Konstante des gelösten Körpers bestimmen. Der Vf. wendet diese Methode auf sehr verd. wss. Lsgg. von *Kaliumchlorid*, *Ammoniumnitrat* und *Magnesiumnitrat* an. Die beiden Tröge eines Interferenzrefraktometers wurden zuerst mit W. gefüllt; darauf wurde zu dem W. des einen Trogs kubikzentimeterweise die Lsg. des zu untersuchenden Salzes zugefügt. Wie aus den die Resultate wiedergebenden Kurven hervorgeht, ist das Brechungsvermögen fast konstant, außer für die größten Verdünnungen, bei denen es sich rapide ändert. Auf die Ionisation läßt sich diese Erscheinung nicht zurückführen. Ihre Ursache ist vielmehr der Einfluß der Temperatur, die im allgemeinen in beiden Trögen nicht dieselbe ist. Hieraus ergeben sich wichtige Schlüsse für die Konstruktion und Handhabung der Interferenzrefraktometer. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 866—69. [4/4.*].) BUGGE.

H. Rubens und **H. Hollnagel**, *Messung im äußersten ultraroten Spektrum.* (Philos. Magazine [6] **19**. 761—82. — C. **1910**. I. 796.) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Goldstein, *Über einen besonderen Typus diskontinuierlicher Emissionsspektra fester Körper. Feste aromatische Verbb.* können unter dem Einfluß der *Kathodenstrahlen* im allgemeinen drei ganz verschiedene *Leuchtspektra* zeigen, die alle im tiefen Rot beginnen: Vorspektrum, Hauptspektrum, Lösungsspektrum. Das Hauptspektrum ist das kürzeste; es erlischt fast zugleich mit der Bestrahlung. Das Vorspektrum, das in den ersten Augenblicken der Bestrahlung erscheint, weicht bald dem Hauptspektrum. Das Lösungsspektrum tritt auf, wenn man es mit Gemischen (erstarrten Schmelzen) zu tun hat; es überdauert die Bestrahlung meist erhebliche Zeit. *Substanzen* mit mehreren *Kernen* (Naphthalin, Chinolin etc.) geben sehr charakteristische *Lösungsspektren*; als Lösungsmittel verwendet man am besten ebenfalls aromatische Substanzen.

Mitunter treten kontinuierliche Spektren auf. In den *einkernigen aromatischen Verbb.* sind die *Vorspektren* sehr häufig diskontinuierlich und besitzen 6 Bandengruppen von gleichartigem, recht kompliziertem Bau und gleichmäßiger Verteilung durch das ganze sichtbare Spektrum. Die zugehörigen Lösungsspektra sind oft kontinuierlich. Ein solches Sechsgruppenvorspektrum von mildblauer Farbe besitzen z. B. die Xylole. Zusatz einer kleinen Menge Benzaldehyd macht das Vorspektrum ausdauernder und erheblich heller, ohne seinen Charakter wesentlich zu ändern. Ähnlich verhalten sich viele andere Benzolabkömmlinge. Gleich dem Benzaldehyd wirken andere Aldehyde und Ketone. Der Vf. nennt solche Spektren, die durch gewisse Zusätze erzeugt werden, „induzierte Vorspektren". Sie sind

stets blau, obwohl die Hauptspektren alle möglichen Leuchtfarben haben, und leuchten etwas nach; sie kommen höchstwahrscheinlich den *Aldehyden* u. *Ketonen* zu. Eine Anzahl von Verbb., die ein solches Vorspektrum liefern können, wird aufgezählt. Es sind ein- und mehrkernige Aldehyde und Ketone ohne Kondensation der Kerne, auch als Lösungsmittel sind Substanzen mit kondensierten Kernen unwirksam. Es genügen sehr geringe Mengen Aldehyd: z. B. 1 Tl. Benzaldehyd zu 100000 Tln. Chlorbenzol; bei weiterem Zusatz gelangt man zu einem Optimum, das meist bei ziemlich kleinen Aldehyd- oder Ketonmengen liegt. Die induzierten Vorspektra leiten zu den Lösungsspektren hinüber, für deren Erzeugung ebenfalls nur sehr geringe Mengen Gelöstes nötig sind, und die wie jene, auch durch rein optische Strahlen zu erzeugen sind, z. B. in einer engen U-förmig gekrümmten GEISSLERschen Röhre, deren tiefste Stelle zur Aufnahme der Substanz ausgeweitet ist.

Vielleicht polymerisieren sich in den tiefen Tempp. die Aldehyde und Ketone, u. die induzierten Vorspektra sind die Lösungsspektra der polymerisierten Anteile. Die anderen aromatischen Verbb. (KW-stoffe, Chloride, SS.) polymerisieren sich bei den tiefen Tempp. schwächer; die polymerisierten Anteile bleiben in der Hauptmasse gel.; ihre Lösungsspektra wären dann die gewöhnlichen Vorspektra. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. **12**. 376—84. 30/4. [18/3.*] Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

Harry C. Jones und **W. W. Strong**, *Die Absorptionsspektren verschiedener Salze in Lösung und die Wirkung der Temperatur auf solche Spektren.* Vgl. S. 721. Photographiert und untersucht wurden die Spektren von *Kobalt-*, *Nickel-*, *Kupfer-*, *Chrom-*, *Uran-*, *Neodym-*, *Praseodym-* und *Erbiumsalzen.* Temperaturerhöhung läßt die Hauptabsorption eines Salzes in W. wachsen, macht die Banden breiter und stärker. Für konz. Lsgg. ist das Anwachsen der Hauptabsorption größer. Das gilt auch für Banden von sekundärem Typ und zu einem geringen Maße auch für Banden tertiären Typs. Die Ggw. von Ca- und Al-Chlorid veranlaßt die *Chromchlorid*banden, sich mit steigender Temp. auf Seiten der langen Wellenlängen sehr unsymmetrisch auszudehnen. Die *Uranylchlorid*banden werden mit Temperaturerhöhung gegen Rot zu verschoben. Für *Uranylnitrat* wurde keine, für *Acetat* u. *Sulfat* nur geringe Verschiebung beobachtet. Auch Lsgg. von Neodym- oder Erbiumsalzen zeigen keine Verschiebung der Absorptionsbanden. In Ggw. von $CaCl_2$ aber werden die *Neodymchlorid*banden verschoben, und bemerkenswert ist, daß die Banden umso schwächer werden, je höher die Temperatur steigt. Im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. (Amer. Chem. Journ. **43**. 97—135. Febr. 1910. [Okt. 1909.] JOHN HOPKINS Univ. Physikal. Chem. Lab.) LEIMBACH.

Harry C. Jones und **W. W. Strong**, *Die Absorptionsspektren von Lösungen; eine mögliche Methode zur Bestimmung der Gegenwart von Zwischenkörpern in chemischen Reaktionen.* Versetzt man eine Lsg. von Uranylnitrat mit H_2SO_4, so erhält man nicht neben den Absorptionsbanden des Nitrats die Banden des Sulfats, sondern man erhält ein Mittelding beider Spektren. Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei anderen Salzen und SS. gemacht und lassen auf die Ggw. eines Zwischenkörpers schließen. (Amer. Chem. Journ. **43**. 224—27. März. [Januar.] JOHNS HOPKINS Univ. Physical-Chem. Lab.) LEIMBACH.

Jean Becquerel, *Beitrag zur Kenntnis des Zeemanphänomens in Krystallen.* Gewisse Absorptionsbanden einachsiger Krystalle zerlegen sich unter der Wrkg. eines magnetischen Feldes parallel zur Achse und zum Lichtstrahl in zwei Teile, deren Komponenten durch einen passend orientierten Polarisationsapp. nicht vollständig unterdrückt werden können. Es wird dies Phänomen damit erklärt, daß

diese Banden gleichzeitig den negativen und positiven Zeemaneffekt geben, daß sie aber unter der Wrkg. des magnetischen Feldes in zwei Partien zerfallen, die zwar untereinander noch verbunden sind, aber doch verschieden sind und die Polarisationsebene in entgegengesetztem Sinne drehen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 146—50. 13/7. [26/6.*] 1909. Leiden. Natuurk. Lab.) LEIMBACH.

W. F. Magie, *Die spezifische Wärme der Lösungen.* Vf. macht darauf aufmerksam, daß er schon früher (Physical Review **25**. Nr. 3. Sept. 1907) die spezifischen Wärmen der Lsgg. von Elektrolyten unter dem gleichen Gesichtspunkte behandelt hat wie BAKOWSKI (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 727; C. **1909**. I. 1305). Es ist dort eine Formel für die spezifische Wärme als Funktion des Dissoziationsgrades entwickelt und auf viele Beispiele angewendet worden. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 636. 25/2. [2/1.] Princeton Univ.) LEIMBACH.

Theodore William Richards und **Laurie Lorne Burgess**, *Die adiabatische Bestimmung der Lösungswärme von Metallen in Säuren.* Die adiabatische calorimetrische Methode besteht darin, daß man das Calorimeter mit einem Mantelgefäß umgibt, das genau dieselbe Temp. hat wie das Calorimeter selbst. Das Mantelgefäß enthält ein Alkali, zu dem man entsprechend der Temperatursteigerung im Calorimeter Tropfen um Tropfen S. setzt. Diese Methode ist zur Best. der Lösungswärmen der Metalle in S. deswegen besonders wertvoll, weil die Metalle sich zum Teil sehr langsam lösen. Bei der Best. des Gewichts des gel. Metalles mußten Fehler, die früher von THOMSEN gemacht worden waren, vermieden werden. So mußte z. B. beachtet werden, daß nicht lediglich 2 Moleküle S. gel. wurden, sondern alle S., welche einem Grammatom Zink entspricht. Auch war es falsch, die Wärmen für die Lsg. in verd. SS. aus den Daten für konz. SS. zu berechnen. Um eine völlig gleichmäßige Temp. zu gewährleisten, mußte ein besonders geeigneter Rührer im Calorimeter benutzt werden. Es wurde gefunden, daß die Menge der beim Rühren einer Fl. erzeugten Wärme beinahe 10 mal so groß wird, wenn der Betrag des Rührens verdoppelt wird. Für die direkt geschätzte kühlende Wrkg. der Verdampfung der Säurelsg. in dem entweichenden Wasserstoff wurde eine entsprechende Korrektur angebracht. Die Menge Oxyd auf der Oberfläche der Metalle war außerordentlich gering. Auch waren die Materialien sorgfältig auf ihre Reinheit geprüft worden. Wo aber nötig, wurde auch hierfür eine Korrektur angebracht. Die Lösungswärmen, wie sie für die Metalle *Zink*, *Aluminium*, *Magnesium*, *Cadmium und Eisen in einem Überschuß von Salzsäure* bei 20° bestimmt wurden, sind in großen Calorien (20°) für 1 Grammatom Metall, bezw. in Kilojoule: $Zn + HCl \cdot 20H_2O$ 30,19, bezw. 126,8; $Al + HCl \cdot 20H_2O$ 126,0, bezw. 527; $Mg + HCl \cdot 200H_2O$ 110,15, bezw. 460,6; $Cd + HCl \cdot 8{,}8H_2O$ 19,77, bezw. 82,68; $Fe + HCl \cdot 8{,}8H_2O$ 20,55, bezw. 85,94. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 431—60. April. [21/1.] Cambridge, Mass., U. S. A. The Chem. Lab. of HARVARD College.) LEIMBACH.

P. Vaillant, *Über ein Verdampfungsgesetz von Stefan.* (Vgl. S. 1413.) STEFAN hat (Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien **83**. 2. 1881. 943) für die *Verdampfung* von Fll. in Gefäßen mit kleiner Öffnung ein Gesetz aufgestellt, nach welchem die Verdampfungsgeschwindigkeit den linearen Dimensionen der Öffnung proportional ist. Der Vf. untersuchte, um die Gültigkeit dieses Gesetzes nachzuprüfen, die Verdampfung von *Äthyläther*, *Chloroform* und *Benzol* in zylinderförmigen Gefäßen mit dünnen Metalldeckeln, die mit Öffnungen verschiedener Größe (Durchmesser 0,5 bis 3 cm) versehen waren. Die numerischen Ergebnisse müssen im Original nachgelesen werden. Aus ihnen folgt, daß die Verdampfungsgeschwindigkeit annähernd der

Quadratwurzel des Abstandes der Fl. von der Öffnung proportional ist. Im allgemeinen wächst die Verdampfungsgeschwindigkeit mit dem Durchmesser der Öffnung schneller, als es das STEFANsche Gesetz verlangt. Sie hängt ferner vom Durchmesser der freien Oberfläche ab; dieser Einfluß macht sich um so weniger geltend, je weniger flüchtig die Fl. ist, und je größer die freie Oberfläche im Verhältnis zur Größe der Öffnung ist. Das STEFANsche Gesetz gibt also für die Verdampfungsgeschwindigkeiten, wenn man von einer bestimmten freien Oberfläche und einer allmählich größer werdenden Öffnung ausgeht, zuerst zu kleine Zahlen, ist dann innerhalb gewisser, von der Flüchtigkeit der Substanz abhängiger Grenzen exakt u. liefert darüber hinaus zu hohe Werte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1048—51. [25/4.*].). BUGGE.

H. C. Greenwood, *Der Einfluß des Druckes auf die Siedepunkte der Metalle.* (Vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **82**. 396; C. **1906**. II. 1198.) 1. Drucke unter 760 mm. Der App. ist der früher benutzte; er wurde in ein Vakuumgefäß eingebaut. Die Resultate zeigt Tabelle I.

Tabelle I.

Metall	Druck in mm	Siedep.
Wismut .	102	1200°
	257	1310°
Kupfer . .	100	1980°
	257	2180°
Blei . . .	105	1320°
	105	1310°
	266	1420°
	266	1400°
Silber . .	103	1660°
	103	1660°
	263	1780°
Zinn . .	101	1970°
	262	2100°

Tabelle II.

Metall	Druck in Atm.	Siedep.
Blei . . .	1	1525°
	6,3	1870°
	12,7	2100°
Wismut .	1	1420°
	6,3	1740°
	11,7	1950°
	16,5	2060°
Zink . .	6,3	1120°
	11,7	1230°
	21,5	1280°
	53	1510°

Die entsprechenden Kurven lassen erkennen, daß die früher gefundenen Siedepunkte bei Atmosphärendruck durch Barometerschwankungen kaum beeinflußt werden, da in den in Betracht kommenden Punkten die Kurven ein sehr allmähliches Ansteigen zeigen.

2. Drucke über 760 mm. Für diese Unterss. wurde der elektrische Ofen für hohe Drucke von HUTTON und PETAVEL benutzt (Journ. Soc. Chem. Ind. **23**. 87; C. **1904**. I. 1128). Die Temperaturmessungen geschahen hier wie bei den vor-Unterss. mittels des WANNERschen optischen Pyrometers. Die Beobachtung der Metalloberfläche war bei höheren Drucken weniger exakt als bei niederen. Da sich die Einw. hoher Drucke auf die Siedepunkte von Metallen als sehr beträchtlich herausstellte, wurden nur Metalle von relativ niederem Siedepunkt untersucht (*Blei*, *Wismut*, *Zink*). Die Ergebnisse sind in Tabelle II. angegeben. (Proc. Royal Soc. London Serie A. **83**. 483—91. 14/4. [17/2.*] Manchester. Univ.) BUGGE.

F. A. H. Schreinemakers, *Über Gefrierpunktserhöhung und -erniedrigung.* Vf. führt aus, daß durch Zusatz eines dritten Stoffes zu einem binären Gemisch (z. B. der wss. Lsg. eines Salzes) der Gefrierpunkt nicht immer erniedrigt wird, sondern unter Umständen (vgl. Diagramm des Originals) zunächst erhöht werden kann, bei weiterem Zusatz ein Maximum erreicht und danach wieder sinkt. Dies ist z. B. der Fall bei wss. Aceton mit 10—23% Aceton auf Zusatz von Salicylsäure, Phenol,

p-Nitrophenol, Hydrochinon (vgl. WADDEL, Journ. of Physical Chem. **3**. 160; C. **1899**. I. 1202), ferner bei wss. Lsgg. von Triäthylamin auf Zusatz von Phenol (vgl. MEERBURG, Ztschr. f. physik. Ch. **40**. 673; C. **1902**. II. 5). (Chemisch Weekblad **7**. 333—35. 9/4. Leiden. Anorg. chem. Lab.) GROSCHUFF.

W. Bahrdt, *Gasvolumetrische Schulversuche.* Die Arbeit enthält folgende Abschnitte: Nachweis des GAY-LUSSACschen Gesetzes der rationalen Volumverhältnisse bei der Verbindung zweier Gase; quantitative Gasanalyse mittels Gasen; gasvolumetrische Best. von Äquivalent- und Verbindungsgewichten; quantitative Verlegung des W. durch Metalle; gasvolumetrischer Nachweis des stöchiometrischen Gesetzes, daß jedem Element ein bestimmtes Verbindungsgewicht zukommt, mit dem es an irgendwelchen chemischen Umsetzungen teilnimmt; quantitative Reduktionsprozesse; Luftanalyse durch glühendes Kupfer; gasvolumetrische Best. der Verbindungsgewichte chemischer Verbindungen; gasvolumetrische Wertbest. von Calciumcarbid; Messung des aus 1 g Kohle gewonnenen Leuchtgases; Volumzunahme bei der Entzündung von Schwarzpulver; Absorption von Gasen durch feste und fl. Körper. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 69—83. März. Gr.-Lichterfelde.) BUSCH.

A. H. Borgesius, *Demonstration der oszillierenden Entladung.* Vf. beschreibt die Demonstration der oszillierenden Entladung eines elektrisch geladenen Leitersystems mittels einer rasch rotierenden GEISZLERschen Röhre. (Ztschr. f. physik.-chem. Unterr. **23**. 102—3. März. Haag.) BUSCH.

Anorganische Chemie.

Harold B. Dixon, *Die Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff in der Flamme.* Zusammenfassender Vortrag über Experimentalunterss. und Hypothesen (vgl. DIXON, COWARD, Journ. Chem. Soc. London **95**. 514; C. **1909**. I. 1637; DIXON, Journ. f. Gasbeleuchtung **48**. 71; C. **1905**. I. 1296; DIXON, BRADSHAW, Proc. Royal Soc. London. Serie A. 234; C. **1907**. II. 123). Bei der Wiederholung der Verss. FALKS (Journ. Americ. Chem. Soc. **28**. 1527; **29**. 1536; C. **1906**. II. 1803; **1908**. I. 439) wurde auf photographischem Wege festgestellt, daß bei der adiabatischen Kompression die Flamme von einem Punkte ausgeht, und keine momentane Zündung der ganzen Gasmasse stattfindet. Es muß daher für solche Gasgemische, in denen die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswelle nicht hinreichend groß ist, eine zu große Kompression und damit eine zu hohe Entzündungstemp. gefunden werden. Arretiert man aber den komprimierenden Stempel im Moment der Zündung, so findet man zwar für reines Knallgas dieselbe *Explosionstemp.* wie ohne Arretierung, wohl weil dieses Gemisch eine sehr kurze flammenlose Verbrennung und sehr schnelle Flammenausbreitung hat, aber für die Gemische mit steigendem O-Gehalt eine langsame und stetige Abnahme der Entzündungstemp., so daß das Gemisch gleicher Raumteile H und O keineswegs als Gemisch der maximalen Affinität angesehen werden kann. Hiermit verlieren diese Verss. ihre Beweiskraft für die Annahme, daß Wasserstoffperoxyd das erste Prod. der Rk. zwischen H und O ist. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 661—77. April. [18/3.*] Presidential Address, gehalten in der Generalversammlung der Chemical Society.) FRANZ.

P. P. von Weimarn, *Elastischer kautschukartiger Schwefel.* Beim Eingießen von über 400° erhitztem fl. Schwefel in dünnem Strahl in fl. Luft erhält man den S in Form äußerst dünner Fäden von 0,5—1 mm Durchmesser. Aus der fl. Luft

herausgenommen, sind die Fäden anfangs vollkommen hart und brüchig, beim Ansteigen der Temp. werden sie jedoch ungewöhnlich elastisch, ähnlich wie Kautschuk. Die Oberfläche der Fäden reflektiert das Licht vorzüglich, sie sind im reflektierten Licht hellgrau, im durchscheinenden hellgelb, vollkommen durchsichtig, ohne Opalescenz. Bei einer geringeren Ausdehnung als der maximalen kehrt der Faden fast vollständig zur ursprünglichen Länge zurück. Die Elastizität dauert nach dem Abgießen der fl. Luft nur kurze Zeit, die Fäden werden dann trübe und ergeben plastischen oder viscosen Schwefel; nach 24 Stunden verliert sich die Plastizität, die Fäden werden undurchsichtig, brüchig, in CS_2 merklich unl. — Der S erscheint als typisches Beispiel dafür, daß ein Körper um so leichter in gallertartiger oder glasartiger Form zu erhalten ist, je mehr er befähigt ist, verschiedene Modifikationen zu geben (vgl. S. 1910.) Die harten u. brüchigen Fäden repräsentieren das feinste disperse System der Schwefelkryställchen verschiedener Systeme u. Schmelzpunkte. — Mit J. KAHAN erhielt der Vf. beim Abkühlen von alkoh. Lsgg. von *Schwefel* u. *Phosphor*, sowie mit *Natriumbromid* in fl. Luft feste und fl. kolloide Lsgg. dieser Körper. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 474—76; physik. Teil 159—60; Nachr. Berginstitut Kaiserin Katharina **2**. Heft 5; Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 250—51. April. [8/3.] St. Petersburg.) BLOCH.

H. Baubigny, *Über die Konstitution der Dithionate und Sulfite* (vgl. S. 244. 510 u. 603). Die Zers. des Silbersulfits in Dithionat zeigt, daß die B. der *Dithionsäure* aus einer Vereinigung der beiden SO_3H -Radikale hervorgeht, und ist ein neuer Beweis für die *Konstitution* $HO_3S \cdot SO_3H$ der letzteren nach MENDELEJEW und gegen die Konstitution SO_2OH nach KOLBE. Außerdem bildet sie ein neues Argument zugunsten der dissymmetrischen *Formel* MSO_2OM *der Sulfite*, da sich die beiden Metallatome (Ag) unter dem Einfluß der Wärme und des Lichtes verschieden verhalten. Sie steht auch im Einklang mit der B. von Thiosulfaten $MS \cdot SO_2OM$ aus Alkalisulfiten und Schwefel. — Danach würde man die *Dithionsäure* als Disulfonsäure, die *schweflige Säure* als Monosulfosäure des Wasserstoffs H_2, $H \cdot SO_3H$, $HO_3S \cdot SO_3H$, ebenso wie die Thioschwefelsäure als Sulfosäure des Schwefelwasserstoffs u. die Benzolsulfosäure als Sulfosäure des Phenylwasserstoffs ansehen können. Letztere ist einbasisch, schweflige S. u. Thioschwefelsäure dagegen zweibasisch, weil sie noch ein typisches H-Atom des Ausgangskörpers H_2, bezw. H_2S enthalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 973—76. [18/4.*].) BLOCH.

H. Baubigny, *Über die Einwirkung der Wärme und des Lichtes auf Silbersulfit und seine Alkalidoppelsulfite. Bildung von Dithionat.* (Ann. Chim. et Phys. [8] **20**. 5—57. Mai. — C. **1910**. I. 244. 510. 603 u. vorst. Ref.) BLOCH.

Victor Lenher, *Einige Beobachtungen über Telluride.* Es werden die wichtigeren natürlichen *Telluride* besprochen (Vorkommen, chemische Konstitution, Verhalten gegen chemische Agenzien etc.). Der Inhalt der vorliegenden Arbeit ist ein Auszug aus früheren Veröffentlichungen; vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 737; C. **1908**. II. 665; ferner: TIBBALS, Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 902; C. **1909**. II. 1301. (Chem. News **101**. 113—15. 11/3. 123. 18/3. 133—34. 24/3. 149—50. 1/4.) BUGGE.

F. Croze, *Verlängerung des Bandenspektrums des Stickstoffs im äußersten Rot und im Infrarot.* Der Vf. konnte im äußersten Rot des *Bandenspektrums* des *Stickstoffs* auf photographischem Wege zwei neue Serien nachweisen. Beide bestehen aus je acht Banden und zeigen die Struktur, die für die von DESLANDRES entdeckten vorhergehenden Serien charakteristisch ist. Die erste Gruppe des Stickstoffspektrums weist demnach in der Gegend zwischen λ 910 und λ 500 sechs sich

ähnliche Untergruppen auf. Die zweite neu entdeckte Serie konnte nur bei Verlängerung der Expositionsdauer auf mehrere Stunden erhalten werden. Die Messung der Wellenlängen der neuen Banden ergab eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Werten, die aus einer von anderen Autoren aufgestellten Formel folgen. Bei den im Infrarot aufgefundenen Banden stimmten die Messungen mit der Theorie etwas weniger genau überein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 860—63. [4/4.*].)
BUGGE.

H. Kamerlingh Onnes, *Isothermen von einatomigen Stoffen und ihren binären Gemischen. IV. Einiges über Neon und Helium.* Für *Neon* wurde als Druck beim Tripelpunkt 35 cm gefunden, für den kritischen Druck 29 Atmosphären. Eine genaue Best. des kritischen Druckes für *Helium* ist noch nicht möglich. Die Best. von Dampfspannung und D. weisen aber darauf hin, daß er zwischen 2—3 Atmosphären liegt. Bei der Unters. gelang es, bei einem Druck von 2,2 mm eine niederste Temp. von 2,5—2° *K.* zu erreichen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 168—72. 13/7. [26/6.*] 1909. Leiden. Natuurk. Lab.)
LEIMBACH.

A. O. Rankine, *Über die Viscositäten der Gase der Argongruppe.* (Vgl. S. 1771.) Für das Verhältnis η/η_{Luft} wurden folgende Werte gefunden: *Helium* 1,086, *Neon* 1,721, *Argon* 1,221, *Krypton* 1,361, *Xenon* 1,234. Legt man die vom Vf. früher gefundenen absoluten Werte für die *Viscosität* der Luft zugrunde, so erhält man folgende absolute Zahlen (in c. g. s.-Einheiten):

Gas:	Temp. C°	Viscosität × 10^4
Luft	10,6	1,767
Helium	9,8	1,914
Neon	10,1	3,036
Argon	12,3	2,168
Krypton	10,6	2,405
Xenon	10,9	2,180

Es findet also weder eine regelmäßige Zu-, noch Abnahme der Viscosität mit dem At.-Gew. statt. Bezüglich der Diskussion dieses Ergebnisses sei auf das Original verwiesen. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **83**. 516—25. 14/4. [17/2.*] London. Univ.-Coll.)
BUGGE.

A. von Antropow, *Die Löslichkeit von Xenon, Krypton, Argon, Neon und Helium in Wasser.* Die *Löslichkeitsbestst.* der seltenen Gase in W. wurden mittels eines App. ausgeführt, der dem von ESTREICHER beschriebenen ähnlich war (vgl. Ztschr. f. physik. Ch. **31**. 176; C. **1900**. I. 276). Außerdem wurde für eine Best. der Löslichkeit des *Xenons* das modifizierte BUNSENsche Absorptiometer benutzt. Die untersuchten Gase waren von RAMSAY u. MOORE gereinigt worden (vgl. Proc. Royal Soc. London. Serie A. **81**. 195; C. **1908**. II. 1979). Folgende Tabelle gibt die Werte für den Absorptionskoeffizienten (Formel von KUENEN) wieder:

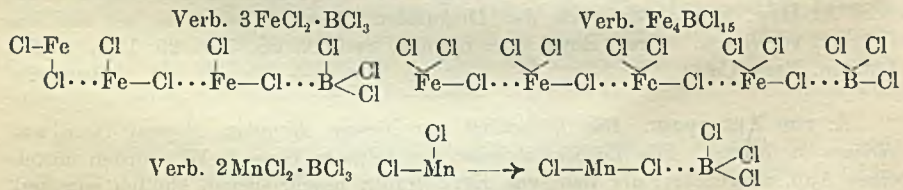
t^0	Xenon	Krypton		Argon	Neon	Helium
0	0,2189	0,1249	0,1166	0,0561	0,0114	0,0134
10	0,1500	0,0965	0,0877	0,0438	0,0118	0,0100
20	0,1109	0,0788	0,0670	0,0379	0,0147	0,0138
30	0,0900	0,0762	0,0597	0,0348	0,0158	0,0161
40	0,0812	0,0740	0,0561	0,0338	0,0203	0,0191
50	0,0878	0,0823	0,0610	0,0343	0,0317	0,0226

Mit Ausnahme von He und Ne steigt also im allgemeinen die Löslichkeit mit

zunehmendem At.-Gew. Die Löslichkeit des Xenons ist größer als die irgend eines anderen Gases, das mit dem Lösungsmittel keine Verb. bildet. Alle seltenen Gase zeigen ein deutliches Löslichkeitsminimum. Für Xenon u. Argon liegt dieses bei 40°, für Krypton zwischen 30 u. 40°, für Helium bei 10° und für Neon wahrscheinlich bei 0°. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **83**. 474—82. 14/4. [3/3.*] Riga. Polytechnikum.) BUGGE.

Ernst Cohen und **Katsuji Inouye**, *Physikalisch-chemische Studien am Phosphor.* II. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 411—24. 26/4. — C. **1910**. I. 1576.) LEIMBACH.

J. Hoffmann, *Verhalten des Goldschmidtschen Ferro- und Manganbors beim Erhitzen im Schwefelwasserstoff- und Chlorstrom und über den mutmaßlichen chemischen Charakter der Boride.* Der größte Teil dieser Abhandlung ist bereits nach Ztschr. f. angew. Ch. **19**. 1362; Ztschr. f. anorg. Ch. **59**. 127; Ztschr. f. angew. Ch. **21**. 2545; C. **1906**. II. 661; **1908**. II. 927; **1909**. I. 507 referiert worden. Nachzutragen ist folgendes: Es ist nicht das gesamte Bor der GOLDSCHMIDTschen Boride gegen H_2S reaktionsfähig. Sowohl der H_2S als auch der Glührückstand addiert *Borsulfid* nach $B_2S_3 \cdot H_2S \rightleftharpoons B_2S_3 + H_2S$. — Durch Glühen im Cl-Strom werden im Ferrobor auch Boride von der Zus. zwischen Fe_2B_3 u. FeB_2 gelegen als Chloride flüchtig. Die im Königswasser widerstandsfähige Substanz bei Manganbor enthält Verbb. mit höherem Borgehalt und wahrscheinlich elementares Bor. Bei dem Ferrobor bilden sich in den ersten Phasen außer dem verunreinigten BCl_3 u. der grünirisierenden Verb. $3FeCl_2 \cdot BCl_3$ in weiterer Entfernung von der Glühstelle eine Verb. oder ein Gemenge von roter Farbe mit der vorwiegenden Zus. Fe_4BCl_{15}. — Manganbor gibt beim Glühen eine borreichere Verb., deren *Zus.* $2\,MnCl_2 \cdot BCl_3$ sein dürfte. Auf die B. von nichtflüchtigen Manganborchloriden muß teils aus dem Verhalten des Glührückstandes, teils aus der Zus. des Manganbors geschlossen werden. — Eisen- und Manganchloride geben demnach nicht nur aus wss. Lsgg., sondern auch beim Glühen komplexe Verbb., deren Struktur der Vf. mit Hilfe der WERNERschen Anschauungen so erklärt:



Die GOLDSCHMIDTschen Boride sind keine einheitlichen Verbb., sondern Lösungsresultanten verschiedener Zus., von welchen die Verbb. Fe_2B_3, FeB_2, Fe_3B_4, sowie MnB u. MnB_x, wobei x möglicherweise sehr hoch ist, bezw. Lsgg. ähnlicher Boride, welche diese Formeln ergäben, angenommen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 361—99. 9/5. [16/2.] Lab. Staatsrealschule Wien XV.) BLOCH.

P. Walden, *Zur Geschichte der kolloiden Kieselsäure.* Vf. gibt auszugsweise Unterss. von TORBERN BERGMANN wieder, welche sich auf die kolloide Kieselsäure, besonders die Löslichkeitsverhältnisse derselben beziehen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 233—35. April. [25/2.] Riga.) GROSCHUFF.

R. Nacken, *Über die Umwandlungserscheinungen in Mischkrystallen aus Natriumsulfat und Kaliumsulfat.* Die vom Vf. früher (N. Jahrb. f. Mineral. Beilageband **24**. 55) und später von JAENECKE (Ztschr. f. physik. Ch. **64**. 343; C. **1908**. II.

1664) für das System Na_2SO_4-K_2SO_4 ermittelten Erstarrungskurven stimmen überein, dagegen zeigen sich hinsichtlich der Umwandlungsvorgänge Unstimmigkeiten, die hauptsächlich darin bestehen, daß letzterer sich über ein Intervall erstreckende Wärmetönungen, ersterer aber Haltepunkte und Knicke beobachtete. Vf. zeigt an einigen Umwandlungskurven, daß sich die Umwandlungen tatsächlich scharf ausprägen, er vermutet, daß bei JAENECKEs Verss. nicht durch Rühren der erstarrenden Schmelze hinreichend für Gleichgewicht zwischen Bodenkörper und Schmelze gesorgt worden ist, und fand diese Vermutung bei einschlägigen Verss. bestätigt. Wenn sich JAENECKE gegen die Möglichkeit der Entstehung der Verb. $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$ bei 75 Mol.-% K_2SO_4 ausspricht, so weist Vf. darauf hin, daß VAN'T HOFF nicht richtig zitiert worden ist, indem derselbe von Molekular- und nicht von Gewichtsprozenten spricht. In Dünnschliffen der erstarrten Schmelzen wurden schließlich Entmischungsvorgänge beobachtet. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 262—71. 1/5. Berlin.) ETZOLD.

R. Th. Glauser, *Über Thalloselenat, Tl_2SeO_4.* Thalloselenat läßt sich durch *Erhitzen von überschüssigem Thallonitrat mit Selen* herstellen. Die Rk. tritt beim Schmelzen des Thallonitrats ein. Zur Reinigung wird aus h. W. umkrystallisiert. Wird mehr Se, als dem Verhältnis $TlNO_3$: Se = 10 : 1 entspricht, genommen, entsteht auch Selenit. Bessere Ausbeute (90%) erhält man beim Schmelzen von SeO_2 mit $TlNO_3$. — Weiße Nadeln; bei 20° lösen sich in 100 Teilen W. 2,8, bei 80° 8,5; unl. in A.; schm. oberhalb 400° zu einer schwefelgelben, klaren Fl.; geht bei längerem Erhitzen ganz in Selenit über, welches sich bei Rotglut unzers. verflüchtigt. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 437—38. 9/5. [21/3.] Wien. Privat-Lab. des Vfs.) GROSCHUFF.

A. M. Clover und **Harry C. Jones**, *Die Leitfähigkeiten, Dissoziationen und Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit zwischen 35 und 80° der Lösungen einer Anzahl Salze und organischer Säuren.* Untersucht wurden: *Lithiumchlorid, Natriumchlorid, Natriumbromid, Natriumnitrat, Natriumsulfat, Kaliumchlorid, Kaliumbromid, Kaliumnitrat, Kaliumsulfat, Kaliumchromat, Kaliumacetat, Kaliumbenzoat, Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Bariumchlorid, Bariumnitrat, Magnesiumnitrat, Magnesiumsulfat, Silbernitrat, Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Benzoesäure, o-Phthalsäure, Salicylsäure.* Die Leitfähigkeitswerte sind in Tabellen und Kurven wiedergegeben. Die Kurven sind fast immer gerade Linien. Es zeigt sich, daß die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit wss. Lsgg. von Elektrolyten zwischen 35 und 65° um so größer sind, je komplexer die bei der Elektrolyse gebildeten Hydrate sind. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit wss. Lsgg. von Elektrolyten zwischen 35 und 65° sind von derselben Größenordnung für die Substanzen mit nahezu derselben hydratbildenden Kraft. Die Temperaturkoeffizienten für jede gegebene Substanz wachsen mit der Verdünnung der Lsg. und wachsen am stärksten bei Substanzen mit der größten hydratbildenden Kraft. Alle drei Schlüsse folgen mit Notwendigkeit aus der Annahme, daß die Änderung in der Leitfähigkeit mit der Änderung der Temp. besonders herrührt von der Abnahme der Komplexität der Hydrate, welche sich um die Ionen mit steigender Temp. bilden. (Amer. Chem. Journ. **43**. 187—223. März 1910. [Juni 1909.] JOHNS HOPKINS Univ. Physical-Chem. Lab.) LEIMBACH.

P. Lenard, H. Kamerlingh Onnes und **W. E. Pauli**, *Das Verhalten der Erdalkaliphosphoren bei verschiedenen, insbesondere sehr niedrigen Temperaturen.* Bei sehr niedrigen Tempp. ist die Entw. von Emissionsbanden stärker oder tritt sogar bei einigen Phosphoren erst auf. Vor allem aber war erst bei niedrigen Tempp. ein Einfluß des Magnetfeldes auf die Phosphorescenzbanden zu erwarten.

Es wurde deshalb eine Reihe von gutdefinierten Erdalkaliphosphoren, nämlich CaCuLi, CaMnNa (gelbe Schattierung), CaNiF, CaBiNa, SrZnF, SrMnNa, SrBiNa, BaCuLi, BaBiNa, in fl. und festem Wasserstoff untersucht. Wie zu erwarten, wurden die Banden schmäler und schärfer, so daß die Wellenlängen ihrer Maxima bei diesen niedrigen Tempp. unter sehr günstigen Umständen beobachtet werden konnten. Die Verss. im Magnetfelde wurden einstweilen nicht fortgesetzt, weil Banden blieben, die eine starke Dispersion nicht ertrugen. Es wurden vielmehr die besonderen Temperatureigenschaften einer Anzahl bestimmter Banden ermittelt und allgemeine Folgerungen über den Phosphorescenzprozeß daraus gezogen. Dabei wurden die früher entwickelten Vorstellungen (vgl. Ann. der Physik [4] **28**. 476; C. **1909**. I. 1222 und ältere Arbeiten) vollständig bestätigt, in einigen Punkten erweitert. Einzelheiten im Original. (Koninkl. Akad. von Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 151—68. 13/7. [26/6.*] 1909. Leiden. Natuurk. Lab.) LEIMBACH.

O. Hönigschmidt, *Bemerkungen zu Kolbs Untersuchung über Calciumsilicide.* (Vgl. Vf., Monatshefte f. Chemie **30**. 497 u. 509; C. **1909**. II. 1307 u. 1308.) Vf. beanstandet die von KOLB (S. 238) für die beiden Calciumsilicide aufgestellten Formeln wegen ihrer Kompliziertheit und wegen der mangelnden Reinheit und Homogenität der untersuchten Prodd. Auch die aus den Siliciden hergestellten Silicone und Stickstoffadditionsprodd. sind unrein oder Gemische. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 414—17. 9/5. [12/2.] Cambridge. U. S. A. HARVARD-Univ. Lab. T. W. RICHARDS.) GROSCHUFF.

John Lothian, *Über die Löslichkeit von Magnesiumammoniumsulfat.* (Vgl. Pharmaceutical Journ. [4] **28**. 292; C. **1909**. I. 1922). Die Löslichkeit des Magnesiumammoniumsulfats, $Mg(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, ist ähnlich derjenigen der meisten Doppelsalze beträchtlich geringer als die seiner Komponenten. In 100 ccm W. lösen sich bei 59° F. (15° C.) 24,08 g, bei 60° F. 24,81 g, bei 34° F. 18,22 g, bei 41° F. 20,72 g, bei 50° F. 22,48 g, bei 70° F. 28,26 g, bei 81° F. 33,33 g. Die Löslichkeit ist also beträchtlich größer als die von SEIDELL durch Interpolation berechnete. (Pharmaceutical Journ. [4] **30**. 546. 30/4.) BLOCH.

H. Ambronn, *Über das optische Verhalten und die Struktur der Tonerdefasern.* (Vgl. WISLICENUS u. JOST, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **2**. Supplementheft 2. 11; C. **1908**. I. 1580.) Die mkr. Struktur der sog. *gewachsenen Tonerde* (*Fasertonerde*) gleicht am meisten der der Diatomeenschalen; die periodische Struktur der Faser ist noch feiner als die der Diatomeenschalen. Vf. berichtet über das optische Verhalten der Fasertonerde, besonders nach Einlagerung von anisotropen (z. B. Wachs) oder pleochroitischen Körpern (Jod, organische Farbstoffe) in die Spalten des submikroskopischen Gitters. Weiteres cf. Original. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 222—25. März. [21/2.] Jena. Institut für Mikroskopie der Univ.) GROSCHUFF.

Hillringhaus und **Heilmann**, *Über Zirkonoxyd als Trübungsmittel bei der Emailledarstellung.* Bemerkung zu der Arbeit von LUDWIG WEISZ und RICHARD LEHMANN: *Untersuchungen über natürliches Zirkonoxyd* (vergl. S. 1109). Um nicht die Ansicht aufkommen zu lassen, daß die Benutzung von Zirkonoxyd als Trübungsmittel und Ersatz von Zinnoxyd ein freies Verf. darstellt, weisen Vff. auf die der Chem. Fabr. Güstrow in verschiedenen Kulturländern erteilten Patente hin; vgl. z. B. D. R. P. 189364; C. **1907**. II. 1819. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 436. 9/5. [30/3.] Lab. der Chem. Fabr. Güstrow.) BUSCH.

Tsuneo Suzuki, *Die Umwandlung von Kobalto- in Kobaltinitrit.* Bei der Umsetzung von Calciumnitrit mit Kobaltosulfat entsteht ein *Oxykobaltooxykobaltinitrit*,

das beim Eindunsten der filtrierten Lsg. unter vermindertem Druck in dunkelroten, sll., wenig beständigen Krystallen erhalten wird, die alkal. Rk. zeigen. Es hat die Zus. $Co_{14}''Co_6'''(NO_2)_{30}(OH)_{16}, 34H_2O$; diese Formel kann in $2Co_4''Co_2'''(NO_2)_{10}(OH)_4 + Co_6''Co_2'''(NO_2)_{10}(OH)_8 + 34H_2O$ aufgel. werden, deren Komponenten wahrscheinlich die Konstitutionen $(NO_2Co''NO_2NO_2)_3 : Co_2'''(OH)(OHOHCo''NO_2)$ und $(NO_2Co''NO_2NO_2)_3 : Co_2'''(OHOHCo''OH)_2(OHOHCo''NO_2)$ haben. Die Hälfte der dem Co'' äquivalenten Menge Alkalicarbonat fällt wesentlich mehr als die berechnete Menge Co''-Kobalt. Fügt man zur Lsg. des Salzes so lange K_2CO_3, wie noch eine Fällung eintritt, so fällt A. aus dem roten Filtrat *Hexakaliumoxykobaltooxykobaltinitrit*, $K_6(NO_2)_6Co''Co_2'''(OH)_8, 5H_2O = (KNO_2NO_2)_3 : Co_2'''(OHOHK)_2(OHOHCo''OH \cdot OHK), 5H_2O$, als rosa, sll. und unbeständiger Nd. Silbernitrat fällt aus der Lsg. des umgewandelten Kobaltonitrits einen gelben Nd. von *Silberoxykobaltinitrit*, $Ag_3Co_2'''(NO_2)_6(OH)_3 = (AgNO_2NO_2)_3Co'''_2(OH)_3$, wl. in W. Diese Salze sind sehr nahe verwandt mit den von Rosenheim u. Koppel (Ztschr. f. anorg. Ch. **17**. 35; C. **98**. II. 263) beschriebenen; letztere müssen aber, wie die Best. des Verhältnisses Co'' : Co''' ergibt, anders formuliert werden. So hat das Kobaltosalz tatsächlich die Zus. $Co_4''Co_2'''(NO_2)_8(NO_3)_2(OH)_4, 15H_2O = (NO_3Co''NO_2NO_2)_2(NO_2Co'' \cdot NO_2NO_2)Co_2'''(OH)_2(OHOHCo''NO_2), 15H_2O$, unterscheidet sich also von der einen der oben erwähnten Komponenten nur durch den Ersatz von $2NO_2$ durch $2NO_3$; es ist weniger basisch als das obige Salz, liefert aber dasselbe K- und Ag-Salz. Auch die übrigen Oxykobaltinitrite von Rosenheim u. Koppel dürften wohl nach einer Best. des Verhältnisses Co'' : Co''' und nach Aufklärung des Ursprungs des Nitratstickstoffs Formeln erhalten, die sich dem oben gewählten Typus einordnen lassen. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 726—32. April. Tokyo. Imperial Univ. College of Science.) Franz.

Harry C. Jones und **W. W. Strong**, *Die Absorptionsspektren gewisser Urano- und Uranylverbindungen.* (29. Mitteilung.) Es wurden die Absorptionsspektren von *Urano-* und *Uranylsalzen*, *Acetaten*, *Bromiden*, *Chloriden und Sulfaten* in verschiedenen reinen Lösungsmitteln, *Aceton*, *Methyl- und Äthylalkohol*, *Glycerin und Wasser* gelöst, photographiert und nun Beziehungen zwischen den Urano- und Uranylbanden desselben Salzes in verschiedenen Lösungsmitteln, sowie Beziehungen zwischen den Urano- und Uranylbanden verschiedener Salze bei Änderung des Säureradikals des Salzes aufgestellt. Außerdem wurde der Einfluß der Ggw. von SS. und fremden Salzen auf die Absorptionsbanden bestimmt. Näheres im Original. (Philos. Magazine [6] **19**. 566—72. April. [Januar.] Johns Hopkins Univ. Physical-Chem. Lab.) Leimbach.

Louis Wertenstein, *Über die Reichweite radioaktiver Ausstoßungen.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **149**. 268; C. **1909**. II. 1530.) Bei allen radioaktiven Umwandlungen, die unter Emission von α-Teilchen vor sich gehen, wird das entstehende radioaktive Atom aus der Muttersubstanz durch Rückstoß in gerader Linie fortgeschleudert. Der Vf. untersuchte, ob diesen Ausstoßungen radioaktiver Materie eine bestimmte Reichweite zukommt, in ähnlicher Weise, wie sie als charakteristisch für die α-Teilchen erkannt worden ist. Die Verss. beziehen sich auf die B. von *Radium B* aus *Radium A*. Die Versuchsanordnung kann hier nur angedeutet werden. Eine kleine Messingplatte trägt das Ra A. Ihr gegenüber ist eine andere Platte angebracht, die bei der Umwandlung des Ra A eine bestimmte Menge Ra B empfängt. Der Abstand der beiden Platten kann variiert werden. Die Glocke, in der sich die Platten befinden, läßt sich rasch auf gewünschte Drucke evakuieren. Die Aktivierung der zweiten Platte kann nun teils auf direkte Ausschleuderung von Ra B, teils auf Diffusion und elektrische Anziehung der

emittierten und vom Gas aufgehaltenen Teilchen zurückzuführen sein. Die beiden letzten Effekte ließen sich durch geeignete Elektrisierung der empfangenden Platte eliminieren. Die Aktivitätsmessungen bei verschiedenen Drucken und für verschiedene Abstände ließen erkennen, daß die ausgestoßenen Ra B-Teilchen tatsächlich eine definierte Reichweite besitzen, die für 45 mm Druck 2 mm beträgt. Diese Reichweite ist dem herrschenden Druck umgekehrt proportional. Für gewöhnlichen Druck ergibt sich die Reichweite zu 0,1 mm; dies entspricht einem Durchdringungsvermögen, das 400 mal schwächer ist als das der α-Strahlen des Ra A. Das Verhältnis der tatsächlich fortgeschleuderten Aktivität zu der Aktivität, die theoretisch ausgestoßen werden müßte, wenn jedes Ra A-Atom unter Ausstoßung eines Ra B-Atoms zerfiele, variierte zwischen 75—80%. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 869—72. [4/4.*].) BUGGE.

Theodore W. Richards und **J. Hunt Wilson**, *Elektrochemische Untersuchung flüssiger Amalgame von Thallium, Indium und Zinn I.* Unter Benutzung des nebenstehend abgebildeten Meßapp. (Fig. 67), der gleichzeitig vier verschiedene Amalgame aufnehmen kann, sind die Potentiale zwischen verschiedenen flüssigen *Amalgamen von Thallium, Indium und Zinn* bei 30 und 0° gemessen worden. Von *A* aus kann der App. mit H_2 gefüllt und dann mittels der Hähne S_1 und S_2 abgeschlossen werden, bei *B*, *C*, *D* und *E* sind Pt-Drähte in Glasstäben luftdicht eingeführt. Die Potentiale der Thalliumketten werden als innerhalb 0,00001 Volt, diejenigen der Indium- und Zinnketten als innerhalb 0,000005 Volt zuverlässig betrachtet. Die Werte selbst müssen im Original aufgesucht werden. Thallium und Indiumamalgam zeigten höhere Potentiale, Zinnamalgam zeigten niedrigere Potentiale, als sie sich nach dem einfachen Konzentrationsgesetz berechnen. Die Temperaturkoeffizienten der verschiedenen Ketten nähern sich dem idealen Werte 0,00366 für eine Potentialeinheit, wenn man sich der unendlichen Verdünnung nähert. Die Gleichung von CADY (Journ. of Physical. Chem. **2**. 551):

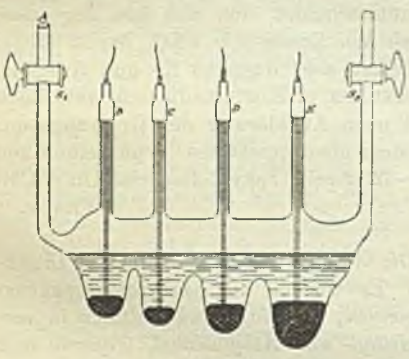


Fig. 67.

$$\pi = \frac{U}{\nu F} + \frac{R\,T}{\nu F} \ln \frac{c_m}{c_n}$$

gab in allen drei Fällen eine ziemlich genaue Erklärung der Abweichungen vom Konzentrationsgesetz. Zur Berechnung der Verdünnungswärmen ist die HELMHOLTZsche Gleichung: $\pi = \frac{U}{\nu F} + T\frac{d\pi}{dT}$ benutzt worden und gab von den Änderungen der Temperaturkoeffizienten Rechenschaft. Mit einem das Sn in vierwertiger Form, entweder als Stannichlorid oder als Natriumstannat, enthaltenden Elektrolyten wurden keine befriedigenden Resultate erhalten.

Die *D. von reinem Indium* wurde zu 7,28 gefunden u. auch D.D. verschiedener fl. Amalgame von Thallium, Indium und Zinn gemessen und mit den berechneten Werten verglichen. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 129—64. 29/3. 1910. [Sep. 1907 bis Jan. 1909.] Abgekürzte Wiedergabe eines Teiles einer Monographie, Nr. 118 der Veröffentlichungen der CARNEGIE Inst. of Washington.) LEIMBACH.

Theodore W. Richards und **R. N. Garrod-Thomas**, *Elektrochemische Untersuchung flüssiger Amalgame von Zink, Cadmium, Blei, Kupfer und Lithium. II.* Vorliegende Arbeit wurde gleichzeitig mit der voranstehenden ausgeführt. Auch hier wurde mit besonderer Vorsicht die EMK. verschiedener Ketten mit *Zink-, Cadmium-, Blei-, Kupfer- und Lithiumamalgamen* bei 0 u. 30° gemessen. Auch die Temperaturkoeffizienten von Zinkamalgame enthaltenden Ketten sind erhalten worden, indem Ketten bei 0° gegen solche bei 30° geschaltet wurden. In jedem Falle wichen die konzentrierteren Amalgame beträchtlich von den nach dem einfachen Konzentrationsgesetz berechneten Werten ab. Dabei liefern Thallium, Indium und Cadmium höhere, Blei, Zinn u. Zink niedrigere Potentiale, als das Konzentrationsgesetz verlangt. Thallium zeigt die größte positive, Zinn u. Blei die größte negative Abweichung. Im Mittel können ca. $^3/_4$ von jeder dieser Abweichungen durch die Verdünnungswärme des Amalgams erklärt werden; das letzte Viertel der Abweichung muß wahrscheinlich der Ungenauigkeit des Konzentrationsgesetzes zugeschrieben werden. Die Schlußfolgerung aus der CADYschen Gleichung (siehe voranstehendes Referat), daß der Temperaturkoeffizient des Potentials einer Kette gleich dem gesamten Konzentrationseffekt dividiert durch die absol. Temp. und unabhängig von der Temp. sein sollte, ist überall annähernd bestätigt worden. Zur Berechnung von Verdünnungswärmen ist die CADYsche Gleichung nicht geeignet; die HELMHOLTZsche Gleichung aber zeigte, daß die Verdünnungswärme mit fortschreitender Verdünnung sehr rasch abnimmt. Kupfer löst sich in Quecksilber nur zu 0,0024, Eisen zu 0,00134 Gewichts-%, so daß keine befriedigenden elektrochemischen Ergebnisse erwartet werden können. Auch Lithium ist nur bis zu 0,036 Gewichts-% in Hg löslich. Verdünntere Lsgg. von Li verhalten sich aber im allgemeinen, wie es die CADYsche Gleichung fordert. Bei einer Konzentration von 0,01 Grammatom pro l verhielten sich alle untersuchten Amalgame praktisch wie ideale Lsgg. Es wurde die D. verschiedener fl. Bleiamalgame bestimmt. (Ztschr. f. physik. Ch. **72.** 165 bis 201. 29/3. [4/1.] Abgekürzte Wiedergabe eines Teiles einer Monographie, Nr. 118 der Veröffentlichungen der CARNEGIE Inst. of Washington.) LEIMBACH.

George Mc Phail Smith, *Heterogene Gleichgewichte zwischen wässerigen und metallischen Lösungen: die Wechselwirkung zwischen gemischten Salzlösungen und flüssigen Amalgamen.* (I. Mitteilung.) *Eine Untersuchung der Reaktion* $KHg_m + Na^{\cdot} \rightleftharpoons K^{\cdot} + NaHg_n + (m-n)\,Hg$. Früher schon (Ztschr. f. anorg. Ch. **58.** 381) wurde gezeigt, daß die Lsg. eines Gemisches von *Natrium-* u. *Kaliumchlorid* leicht sowohl mit *Natrium-* sowohl als auch mit *Kaliumamalgam* reagiert und rasch ein Gleichgewicht einstellt. Dasselbe war für Na- und Rb-Amalgam und für Na- und Cs-Amalgam nachgewiesen worden. In vorliegender Arbeit wurde der erste Fall näher untersucht. Es ergibt sich, daß in gemischten NaCl- u. KCl-Lsgg. die Verhältnisse, welche zwischen den relativen Ionenkonzentrationen von Na u. K in den verschiedenen Lsgg. bestehen, identisch sind mit denen, welche zwischen den relativen molaren Konzentrationen der zwei Salze in ihren Lsgg. bestehen. Für die Hauptrk. $NaHg_n + (m-n)\,Hg + Me^{\cdot} \rightleftharpoons MeHg_n + Na^{\cdot}$ ist die Gleichgewichtskonstante gleich 0,31, 0,37, 0,48, wenn man für Me setzt entsprechend K, Rb, Cs. Der Ionisationsgrad jedes Salzes in einer Mischung wie KCl + NaCl, in der ein gemeinsames Ion zugegen ist, ist derselbe, wie wenn ein solches Salz allein da wäre mit einer Ionenkonzentration gleich der Summe der Ionenkonzentrationen der beiden getrennten Salze. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32.** 502—7. April. [Febr.] Urbana, Ill. Chem. Lab. of the Univ. of Illinois.) LEIMBACH.

J. B. P. Harrison, *Wismutsubnitrat des Handels: Die Bestimmung des Säureradikals und seine Beziehungen zur Konstitution dieser Verbindungen.* (Vgl. Vf.,

Pharmaceutical Journ. [4] **29.** 156; C. **1909.** II. 1592.) Vf. bespricht zuerst die Bestimmungsmethoden des Säureradikals u. teilt dann die Untersuchungsresultate verschiedener Handelsproben mit. Danach ist das Verhältnis $Bi_2O_3 : N_2O_5 = 6 : 5$. Dieses Ergebnis befindet sich in Übereinstimmung mit der Formel eines *Wismutoxychlorids* $Bi_{12}O_{13}Cl_{10}$, welches sich beim Kochen von Wismutsubnitrat und wss. NaCl bildet. Berechnet man aus 10 Analysen das mittlere Verhältnis von $Bi_2O_3 : N_2O_5 : H_2O$, so ergeben sich folgende Werte: 1,19 : 1 : 1,69 oder $6Bi_2O_3, 5N_2O_5, 8^1/_2H_2O$, das entspricht also folgender Zus.: 80,1% Bi_2O_3, 15,5% N_2O_5, 4,4% H_2O. (Pharmaceutical Journ. [4] **30.** 481—82. 16/4.) HEIDUSCHKA.

Fritz Ephraim und **Hermann Feidel**, *Über Arsenigmolybdate.* Bei einer Wiederholung der Verss. von GIBBS zur Darst. der Arsenosomolybdate $3(NH_4)O, 5As_2O_3, 12MoO_3, 24H_2O$ und $3BaO, 2As_2O_3, 8MoO_3, 13H_2O$ konnten diese Körper auf keine Weise wieder erhalten werden. Dagegen ließen sich auf andere Weise Arsenigmolybdate darstellen, denen aber andere Formeln als die von GIBBS ermittelten zukommen. — $3K_2O, As_2O_3, 5MoO_3 + 3H_2O$, B. durch Kochen einer Lsg. von 3 Mol. K_2CO_3 und 6 Mol. MoO_3 mit 1 Mol. As_2O_3 und Eindampfen der Mutterlauge des zuerst auskrystallisierenden Kaliummolybdats, bis sich ein gummiartiger Überzug bildet; weiße Krystalle; ll. in W.; die wss. Lsg. gibt mit $BaCl_2$ und Bleiacetat weiße Ndd.; nach dem Oxydieren mit HNO_3 erscheint eine weiße Fällung. — $3K_2O, As_2O_3, 8MoO_3 + 18H_2O$, B. aus 1 Mol. As_2O_3 und 2 Mol. K_2CO_3 durch Absättigen in der Wärme mit 4 Mol. MoO_3 und Eindunstenlassen; weiße Krystalle, D.^{16} 3,15, l. in W.; in wss. Lsg. gibt $AgNO_3$ einen weißgelben, Bleiacetat einen voluminösen weißen, $BaCl_2$ einen flockigen weißen Nd. und $CaCl_2$ eine Trübung. — $Na_2O, As_2O_3, 2MoO_3 + 6H_2O$, B. aus je 1 Mol. As_2O_3 und Na_2CO_3 und 2 Mol. MoO_3; treppenförmig angeordnete, fast rechtwinklige Krystalltafeln; D.^{16} 3,43; ll. in W.; die Rkk. in wss. Lsg. sind denen von $3K_2O, As_2O_3, 8MoO_3$ ähnlich, nur gibt A. mit $HgCl_2$ weiße Ndd. — $2Na_2O, As_2O_3, 4MoO_3 + 13H_2O$, B. beim Eindampfen der Lsg. der für diese Formel berechneten Komponenten als zweiter Anschuß; der erste Anschuß, gelbweiße Krystalle, zeigte in einem Falle das Verhältnis $Na_2O : As_2O_3 : MoO_3 = 0,130 : 0,120 : 0,298$. — Ammoniumarsenigmolybdate konnten nicht krystallisiert erhalten werden. — *Ammoniumbariumarsenigmolybdat*, B. durch Kochen der wss. Lsg. von 1 Mol. $(NH_4)_2O$, 1 Mol. As_2O_3 und 2 Mol. MoO_3 mit überschüssigem $BaCl_2$; und Mk. Krystallkörner, D.^{16} 3,14; die Zus. liegt zwischen den Formeln $(NH_4)_2O, BaO, 3As_2O_3, 7MoO_3, 30H_2O$ und $3(NH_4)_2O, 2BaO, 5As_2O_3, 10MoO_3, 50H_2O$; die letztere Formel läßt sich schreiben: $M_2O, As_2O_3, 2MoO_3, 10H_2O$ und besitzt gewisse Wahrscheinlichkeit. — *Kupferammoniumarsenigmolybdat* $(NH_4)_2O, CuO, 2As_2O_3, 4MoO_3 + 2H_2O$, B. aus einer konz. Lsg. von 1 Mol. $(NH_4)_2O$, 1 Mol. As_2O_3 und 2 Mol. MoO_3 mit $CuCl_2$-Lsg.; oktaedrische Krystalle mit abgestumpften Ecken; D.^{16} 2,50; die salzsaure Lsg. gibt mit Bleiacetat einen voluminösen, weißen Nd. — $2(NH_4)_2O, CuO, 3As_2O_3, 6MoO_3 + 13H_2O$, B. aus 2 Mol. $(NH_4)_2O$, 1 Mol. As_2O_3, 4 Mol. Molybdänsäure und $CuCl_2$; und Mk. Drillinge von Prismen, die sich unter 60° kreuzen; D.^{16} 3,170; Fällungsrkk. wie bei dem vorhergehenden Salz. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66.** 53—59. 3/3. [22/1.]. Bern. Anorg. Lab. der Univ.) BUSCH.

H. Copaux, *Über die Ungleichheit der Eigenschaften des rechts- und des linksdrehenden Kaliumsilicowolframats und der mit Drehungsvermögen ausgestatteten krystallinen Körper im allgemeinen.* Ausführliche Beschreibung der bereits (S. 1418) kurz veröffentlichten Unterss. (Bull. Soc. franç. Minéral. **33.** 162—73. März/April.) ETZOLD.

The Svedberg, *Bildung amikroskopischer Goldkeime durch Bestrahlung von Goldsalzlösungen mit ultraviolettem Licht.* (Vgl. S. 3 und S. 1480.) Vf. teilt Vers.

mit ultraviolettem Licht an Lsg. von *Goldchlorwasserstoff*, $HAuCl_4$, mit, welche zeigen, daß durch ultraviolettes Licht proportional der Belichtungszeit Au reduziert wird, welches zunächst amikroskopisch bleibt. Bei Zusatz eines Reduktionsmittels (Hydrazin) wirken die durch Belichtung ausgeschiedenen Au-Teilchen als Keime, auf welche das neureduzierte Au sich hauptsächlich absetzt. Infolgedessen ist der Dispersionsgrad der mit Hydrazin reduzierten Goldlsg. um so größer, je länger die Belichtung vor der Reduktion dauerte (Belichtung während der Reduktion ist ohne merklichen Einfluß). Die Belichtung wirkt ähnlich wie ein Zusatz von fertiger amikroskopischer nach ZSIGMONDY (Ztschr. f. physik. Ch. **56**. 65; C. **1906**. II. 854) hergestellter Au-Lsg. Die durch Belichtung hervorgerufene Veränderung verschwindet von selbst nur sehr langsam. Bei längerer Belichtung wird das Au schließlich sichtbar reduziert. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 238 bis 240. April. [31/3.] Upsala. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

F. Alex. Mc Dermott, *Die Darstellung von Platinschwarz.* (Berichtigung zu S. 1334.) Unter „käuflicher Aluminiumbronze" ist käufliches Al-Pulver zum Bronzieren zu verstehen. PINNER.

Werner Haken, *Beitrag zur Kenntnis der thermoelektrischen Eigenschaften der Metallegierungen.* Ausführlicher als die S. 1694 abgehandelte Arbeit. Die bisher benutzten physikalisch-chemischen Methoden, die Konstitution von Legierungen zu untersuchen, werden eingehend und kritisch besprochen. Die vorliegende Literatur gibt keine Anhaltspunkte über den *Zusammenhang von Thermokraft und Konstitution.* Als Thermokraft definiert der Vf. die EMK. in Mikrovolt, die das Metall zwischen 10 und 19° gegen Elektrolytkupfer hervorruft, wenn die andere Lötstelle auf 0° gehalten ist. Die Kraft ist positiv, wenn der Strom vom Cu durch die warme Lötstelle zur Legierung gerichtet ist. Zur Unters. genügen sehr kleine Mengen: 3 cm lange Drähte werde aus 0,5 g fl. Legierung (unter H_2 im elektrischen Ofen geschmolzen) in Capillarröhren durch langsames Erstarren hergestellt, mit Cu-Drähten verschmolzen u. in eine zweiteilige Schale mit Eis u. warmem Paraffinöl gesetzt.

Die *β-Modifikation des Tellurs* (oberhalb 354° stabil) hat gegen Cu eine *Thermokraft* von über 500 Mikrovolt pro Grad. Die *Leitfähigkeit* der β-Modifikation ist fast 100mal niedriger als die entsprechende, sofort nach der Herst. gemessene von α-Tellur, doch sind bestimmte Zahlen kaum anzugeben.

In dem Diagramm für *Silber-Antimon-Legierungen* existiert ein scharfes Minimum der Thermokraft an der der Verb. $SbAg_3$ entsprechenden Stelle. (—7,8 Mikrovolt), um mit steigendem Sb-Gehalt ungefähr linear auf den Wert von +30 Mikrovolt anzusteigen. Dem Punkt entspricht ein scharfes, relatives Maximum der Leitfähigkeit. Wismut-Antimon-Legierungen bieten wenig Besonderes. In dem *Kupfer-Phosphor*-Diagramm prägt sich die Verb. Cu_3P durch ein scharfes Maximum in der Thermokraft aus. Weiter werden untersucht einige Gold-Antimon- u. Selen-Tellur-Legierungen, und werden einige Schmelzdiagramme u. Beststs. von Thermokräften aus der Literatur zusammengestellt u. diskutiert.

Stets zeichnen sich die Verbb. in der Thermokraftkurve als singuläre Punkte aus, beim Auftreten von Mischkrystallen sind die Kurven stark gekrümmt; bei Nichtmischbarkeit im festen Zustand weniger. Auch zur Ermittlung von Umwandlungspunkten kann die thermoelektrische Methode dienen. Die Thermokraft ist im allgemeinen um so höher, je niedriger das elektrische Leitvermögen ist. (Ann. der Physik [4] **32**. 291—336. 12/5. 1910. [Nov. 1909.] Berlin.) W. A. ROTH-Greifswald.

Organische Chemie.

V. Grignard, *Über die Verwendung des Magnesiums in der organischen Chemie.* (Vgl. BÖDTKER, S. 905, u. BARBIER, S. 1872.) Vf. ist der Ansicht, daß die BARBIERsche Methode darin besteht, daß man zwei Körper gleichzeitig in Ggw. des Mg aufeinander einwirken läßt, daß die Entdeckung der gemischten Organomagnesiumverbb. und ihre Anwendung das Verdienst GRIGNARDs ist. (Chem.-Ztg. **34**. 529. 21/5. Nancy.) ALEFELD.

Gustav Bognár, *Der Mechanismus der Einwirkung von Brom auf Ameisensäure in wässeriger Lösung.* Bei der Einw. von Brom auf Ameisensäure in wss. Lsg. entstehen keine Bromsubstitutionsprodd., und die Rk. verläuft monomolekular nach folgender Gleichung: $Br_2 + HCOOH \longrightarrow 2H^{\cdot} + 2Br' + CO_2$. Um für die Geschwindigkeitsmessungen die Rk. zu verlangsamen, wurde HBr zugesetzt, aber so, daß sein störender Einfluß während des Reaktionsverlaufes gleichblieb. Im übrigen spielten noch zwei störende Einwirkungen mit, einmal die B. von *Wasserstofftribromid* und dann, wie die Messungen bestätigten, wohl folgende Nebenrk.: die Ameisensäure zers. sich: $HCOOH \rightleftharpoons H^{\cdot} + HCOO'$, das Br_2 wirkt auf das Formiation: $HCOO' + Br_2 \longrightarrow Br' + BrCOOH$, die so entstandene Monobromameisensäure zerfällt: $BrCOOH \rightleftharpoons CO_2 + H^{\cdot} + Br'$. Die zwei letzten Phasen vereinigend, kann man schreiben: $HCOO' + Br_2' \longrightarrow 2Br' + H^{\cdot} + CO_2$. Danach müßte sich die Konzentration des Wasserstoffions mit fortschreitender Rk. vergrößern. Das trifft aber nur zum Teil zu, weil durch die neue Menge $H^{\cdot}$-Ion das Gleichgewicht: $H^{\cdot} + HCOO' \rightleftharpoons HCOOH$ verschoben wird, es entsteht nichtdissoziierte Ameisensäure, auf welche das Br_2 nicht einwirkt, die Konzentration der aktiven Ameisensäure vermindert sich, u. die Rk. wird langsamer. Als Wert der Geschwindigkeitskonstanten für das Verschwinden des Formiations infolge der Einw. von Br_2 in wss. Lsg. bei 25° ergibt sich, in Mol/Liter-Einheiten ausgedrückt, im Mittel $k = 3280$. (Ztschr. f. physik. Ch. **71**. 529—49. 25/2. 1910. [30/10. 1909.] Budapest. Chem. Inst. d. tierärztl. Hochschule.) LEIMBACH.

Julius Meyer, *Die Schmelzwärme der Essigsäure, des Benzols und des Nitrobenzols.* Im wesentlichen die Wiederholung einer früheren Arbeit (WALLACH-Festschrift 540; C. **1909**. II. 1842) mit einigen Erweiterungen u. geringfügigen Änderungen. Als *Volumenänderung beim Schmelzen* wird angegeben für *Benzol* 0,1333, *Nitrobenzol* 0,0808, *Essigsäure* 0,1578 $\frac{ccm}{g}$, als *molekulare Schmelzpunktserniedrigung* für Bzl. 506,4, Nitrobenzol 703,1, Essigsäure 363,2. Die Differenz der *spezifischen Wärme* der Fl. und der festen Phase $c_2 - c_1 = \frac{Q}{T}$ berechnet sich für Benzol 0,109, Nitrobenzol 0,0808, Essigsäure 0,158. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 225—54. 29/3. [Jan.] Berlin.) LEIMBACH.

Albert Cherbury David Rivett und **Nevil Vincent Sidgwick**, *Die Geschwindigkeit der Hydratation des Essigsäureanhydrids.* Die durch Leitfähigkeitsmessungen bestimmte Geschwindigkeit der *Hydrolyse des Essigsäureanhydrids* in W. bei 25° gibt nach der monomolekularen Formel eine Konstante, deren Abhängigkeit von der Konzentration bei sehr kleinen Konzentrationen ein Minimum aufweist, dessen Ursache nicht gefunden werden konnte; erst oberhalb 0,2 n. nimmt die Konstante mit steigender Konzentration stetig ab. Verss. in Ggw. von

Essigsäure ergaben, daß die Rk. durch Wasserstoffionen katalytisch nicht beeinflußt wird, wodurch sich diese Rk. deutlich von der Esterhydrolyse unterscheidet. Einige Werte für k seien hier wiedergegeben, wobei die Konzentrationen in Normalitäten der entstehenden Essigsäure ausgedrückt sind: 0,02015 $n : k$ = 0,001186; 0,05433 $n : k$ = 0,001130; 0,2348 $n : k$ = 0,001192; 1,0705 $n : k$ = 0,000961. Für diese Messungen mußten *spez. Leitfähigkeit* (*L*), *D. und Viscosität* (*V*) *verd. Essigsäuren* bei 25° neu bestimmt werden; von den erhaltenen Resultaten seien einige angeführt:

Konzentration (n)	L	D.	V
2,9771	1,854	1,0235	1,347
1,4886	1,671	1,0121	1,169
0,7443	1,321	1,0061	1,082
0,3722	0,9722	1,0032	1,042
0,1861	0,7079	1,0018	1,021
0,0930	0,4980	1,0016	1,010.

Da nach Verss. bei 0° gefunden wurde, daß die Viscosität der Anhydridlsg. während der Rk. nicht wesentlich geändert wird, so wird man auch für 25° eine Übereinstimmung der Viscositäten annehmen können. Aus dem Prod. von Leitfähigkeit in Viscosität u. Konzentration wurde die Interpolationskurve für die Geschwindigkeitsmessungen hergeleitet. Die Einführung des Prod. $\mu\eta$ für μ in das OSTWALDsche *Verdünnungsgesetz* ergibt eine Konstante von ca. 0,95 n. ab (ohne Korrektur von ca. 0,05 n. ab) (vgl. RUDORF, Ztschr. f. physik. Ch. **43**. 257; C. **1903**. I. 1113). (Journ. Chem. Soc. London **97**. 732—41. April. Oxford. Magdalen College. DAUBENY Lab.) FRANZ.

Rezsö Balló, *Über Erstarrungserscheinungen binärer Gemenge der gesättigten, einwertigen Fettsäuren und des Wassers.* Um zu ermitteln, ob die abnormalen Gefrierpunktserniedrigungen wss. Lsgg. einwertiger Fettsäuren durch B. von Mischkrystallen veranlaßt werden, untersuchte Vf. die Erstarrungserscheinungen der betreffenden binären Systeme. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Analyse der Bodenkörper gewidmet. Vf. schied aus etwa 50—60 g Lsg. durch Abkühlen ca. 6—8 g feste Substanz ab, ließ die Lsg. durch eine am Boden des Gefäßes angebrachte Filtriervorrichtung ablaufen, zentrifugierte die Krystalle, ließ von letzteren etwa 1—1½ g schmelzen, zentrifugierte wieder u. wiederholte dies noch 2—3-mal. Außerdem wurden Analysen unter Anwendung des BILJERTschen Kunstgriffes (Zufügung eines dritten Stoffes als Indicator, der mit keinem der beiden anderen Mischkrystalle bildet) zur Best. der anhaftenden Lsg. ausgeführt. Vf. findet, daß sich weder Eis, noch S. in reinem Zustand, sondern stets als Mischkrystalle ausscheiden.

Essigsäure und Wasser. Es treten 4 Arten von Mischkrystallen auf: α-Mischkrystalle von 0 bis —12° aus Lsgg. von 0—40% CH_3CO_2H, β- von —12 bis —26,5° aus Lsgg. von 40—59%, γ- von —26,5 bis —9° aus Lsgg. von 59—77%, δ- von —9 bis +16° aus Lsgg. von 77—100%. Die vier Mischkrystallarten zeigten Unterschiede im Habitus u. in der D. (verglichen mit der D. der Lsg.). — *Ameisensäure* verhält sich ähnlich wie $CH_3 \cdot CO_2H$. — *Propionsäure und Wasser.* Eutektikum —29° bei 87%. Von 0—87% werden zweierlei Mischkrystalle ausgeschieden, α- von 0 bis —8,7° aus Lsgg. von 0—47% und β- aus Lsgg. von 47—87%. Zwischen 87 und 100% bildet sich ein mit W. Mischkrystalle lieferndes Hydrat, dessen Zus. wahrscheinlich $H_2O + 11\,C_2H_5 \cdot CO_2H$ ist. — *Normale Buttersäure und Wasser.* Zwischen etwa 26 u. 58% bei —1,7° findet Entmischung statt. Eutektikum —10,4° bei 88,91%. α-Mischkrystalle scheiden sich aus Lsgg. von 0—26% in

Nadeln (D. bedeutend kleiner als die der Lsg.) aus, β- aus Lsgg. von 58,68 bis 88,91% in scheibenartigen flaumigen Krystallen (D. kaum kleiner als die der Lsg.), γ- aus Lsgg. von 88,91—100%. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 439—50. 26/4. 1910. [31/12. 1909.] Budapest. Chem. Inst. Nr. 2 der Univ.) GROSCHUFF.

C. S. Hudson, *Eine Beziehung zwischen chemischer Konstitution und optischem Drehungsvermögen der Zuckerlactone.* (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. **1910**. 517—26. — C. **1910**. I. 1348.) PINNER.

G. Malfitano und **A. Moschkoff**, *Über die Koagulation der Stärkesubstanz durch Gefrieren.* Eine Lsg. von *Kartoffelstärke* koaguliert beim Gefrieren. SS. u. Basen erzeugen wieder kolloidale Lsgg. Schwächere Elektrolyte und Neutralsalze wirken im gleichen Sinne, aber schwächer. Vff. betrachten die Stärke als unl. Körper, der durch Vereinigung mit Elektrolyten kolloidale Lsgg. bildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 710—11. [14/3.*].) LÖB.

E. Berl und **Rob. Bütler**, *Zur Kenntnis der Stärkenitrate.* Nach A. HOUGH (DRP. 172549; C. **1906**. II. 938) sollte eine höhere Nitrierungsstufe von Kohlenhydraten durch Nitrierung mit einem Gemisch von HNO_3 und Oleum bei fortwährender Ggw. von überschüssigem SO_3 zu erreichen sein. In *Stärke* sollten so 16 OH-Gruppen (auf C_{24} ber.) substituiert werden, und diese hochnitrierten Prodd. mit über 16% N sollten im Gegensatz zu den bisher erhaltenen Stärkenitraten stabil sein und eine dem Dynamit nahekommende Explosionskraft besitzen. — Die von den Vff. bei Nachprüfung des Verf. aus Stärke erhaltenen Nitrierungsprodd. enthielten 13,23% N (Weizenstärke), bezw. 13,44% N (Kartoffel), 12,86% (Reis), 13,35% (l. Stärke); sie sind rein weiß, äußerlich kaum vom Ausgangsmaterial unterscheidbar, langsam l. in k., ll. in w. konz. H_2SO_4, unl. in A., l. bis wl. in Ä.-A. Die Stabilität ist ungenügend, der Abeltest nicht zu erreichen. Entflammungspunkt 120—135°. Einen wesentlichen Unterschied von den hohen Cellulosenitraten bildet die große Hygroskopizität. Einige Prodd. enthielten gebundene H_2SO_4; wie bei der Nitrierung der Cellulose tritt ein Gleichgewichtszustand ein, der zur B. von gemischten Sulfonitraten der Stärke führt. Die Stärkenitrate sind l. in Nitroglycerin, gelatinieren aber nicht damit.

Aus den in Acetonlsg. bestimmten Viscositäten ergibt sich, daß von den verwendeten Proben Kartoffelstärke das höchst zusammengesetzte, l. Stärke das am stärksten abgebaute Molekül besitzt. Die Unterschiede in den Viscositäten des Kartoffelstärkenitrats und eines nach demselben Verf. dargestellten und denselben N-Gehalt aufweisenden *Cellulosenitrats* sind enorm; die Ausflußzeit für die 5%ige Cellulosenitratlsg. ist über 9000 mal so groß als die der gleich konz. Stärkenitratlsg. Der *Cellulose* kommt demnach ein wesentlich höheres Mol.-Gew. als der *Stärke* zu. — Wie bei den Cellulosenitraten wächst bei den Stärkenitraten bei gleichem N-Gehalt die Löslichkeit in Ä.-A. mit der Abnahme des Mol.-Gew., bezw. mit dem Absinken der inneren Reibung. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**. 82—84. 1/3. Zürich. Techn.-Chem. Lab. d. Polytechn.) HÖHN.

H. Ost und **L. Wilkening**, *Die Verzuckerung des Zellstoffs.* Für die Lösung des Problems, *Spiritus* aus *Holz* herzustellen, ist noch zu untersuchen, wie weit sich Cellulose in vergärbaren Zucker verwandeln läßt, und ob auch die Lignin-substanzen des Holzes Zucker zu bilden vermögen. — Die Vff. haben zunächst einige Verss. SIMONSENS (Ztschr. f. angew. Ch. **11**. 219; C. **98**. II. 144) zur Hydrolyse von Cellulose mit verd. H_2SO_4 im Autoklaven wiederholt; diese Arbeitsweise kann jedoch nicht zum Ziele führen, weil die Hydrolyse der Cellulose mit verd. S.

Tempp. erfordert, bei denen die Dextrose bereits stark zerstört wird. Schon im sd. Wasserbade verändert sich reine Dextrose mit 1%ig. H_2SO_4, namentlich in dextrosereichen Lsgg. allmählich; es entstehen Reversionsprodd. (Isomaltose), welche schwächer reduzieren, aber stärker drehen als Cellulose. Bei 120—145° zers. sich die Dextrose in anderer Richtung unter B. von SS. (Lävulinsäure und Ameisensäure) und Huminsubstanzen. Reduktion und Polarisation zeigen gleiche Abnahme an Dextrose, wenn die erhitzte Lsg. vor der Best. mit $BaCO_3$ neutralisiert und mit etwas Blutkohle entfärbt wird. Die in der nicht mit Blutkohle behandelten rohen Lsg. enthaltenen Huminstoffe reduzieren stark.

Die Resultate FLECHSIGS (Ztschr. f. physiol. Ch. **7**. 913) sind im wesentlichen richtig. Konz. k. H_2SO_4 quellt Cellulose zur Gallerte und löst diese bald klar und wasserhell; die Lsg. scheidet anfangs mit W. schleimiges Amyloid oder Cellulosedextrin aus, nach längerem Stehen bleibt sie mit W. klar. H_2SO_4 mit mehr als 90%, namentlich w., wirkt verkohlend, S. mit weniger als 60% wirkt bei Zimmertemp. nicht mehr ein. Die Lsgg. enthalten zunächst dextrinartige Zwischenprodd. oder deren Schwefelsäureester, die aber beim Erhitzen mit W. in starker Verdünnung in *Dextrose* übergehen. — Für das Lösen der Cellulose sind Stärke und Menge der H_2SO_4, Temp. und Dauer der Einw. so zu wählen, daß beim nachherigen Verdünnen mit W. kein Amyloid mehr ausfällt, andererseits die Einw. nicht zu weit geht. Bei 0° ist die Rk. zu träge, über 30° erfolgt Schwärzung. 72%ig. H_2SO_4 braucht bei Zimmertemp. ca. 3 Stdn. (1 g Cellulose auf 8—13 g S.), 65%ige 24 Stdn. — Die wasserhelle Lsg. wird mit W. so weit verd., daß sie 2—3% H_2SO_4 und 0,2—0,5% Cellulose enthält; je verdünnter die Celluloselsg. ist, um so glatter läßt sie sich verzuckern. Das 5—8-stdg. Kochen FLECHSIGS mit verd. H_2SO_4 wird besser durch 2-stdg. Erhitzen im Autoklaven ersetzt. Zur Auffindung der Bedingungen, bei denen man möglichst viel Zucker und wenig organische SS. erhält, wurden zahlreiche, zum Teil in Tabellen mitgeteilte Verss. ausgeführt. Die günstigsten Verss. lieferten nahezu theoretische Ausbeute. Durch Eindampfen der baryt- und schwefelsäurefreien Lsg. und eventuell Zusatz von A. zum Sirup bis zur Trübung läßt sich *Dextrose* leicht in reinen Krystallen erhalten. — Bei einigen Verss. wurde die im Autoklaven erhitzte Fl. mit reinem Kalk neutralisiert, vom Gips abfiltriert, schwach angesäuert und mit Bierhefe vergoren; durch Dest. wurden 80—83% der theoretischen Ausbeute an *Alkohol* erzielt. (Chem.-Ztg. **34**. 461—62. 3/5.) HÖHN.

J. F. Briggs, *Adsorption von Natriumhydroxyd durch Cellulosehydrate.* (Vgl. VIEWEG, Chem.-Ztg. **32**. 329; C. **1908**. I. 1617.) Die Verbb. der *Cellulose* mit Alkalihydroxyden stellen, soweit sie „Adsorptionsverbindungen" sind, Gleichgewichtszustände komplexer Art dar. Die *Hydrate der Cellulose* absorbieren Alkali in einem Verhältnis, das in demselben Maße wie der Hydratationsgrad der Cellulose zunimmt. — Die Cellulosearten verschiedenen Ursprungs haben unter sonst gleichen Bedingungen sehr verschiedene Adsorptionseigenschaften; dies ist zurückzuführen auf von der Herkunft abhängige Konstitutionsunterschiede und auf Unterschiede, die durch verschiedene chemische Behandlung bei der Trennung und Reinigung bedingt sind. — In alkoh. Lsg. wird viel mehr NaOH adsorbiert als in wss. Lsg., und die Adsorption nimmt mit Konzentration des A. zu; kleine, durch den Hydratisierungsgrad der Cellulose bedingte Differenzen lassen sich so durch Arbeiten in alkoh. Lsg. wesentlich vergrößern. (Chem.-Ztg. **34**. 455. 30/4.) HÖHN.

Ludwig Mond †, **Heinrich Hirtz** und **Matthewman Dalton Cowap**, *Einige neue Metallcarbonyle.* (Mit Einleitung von **Robert Ludwig Mond**.) Nach einem Bericht über den jetzigen Stand der Kenntnisse von den Metallcarbonylen wird

über neue Verss. berichtet. *Kobalttetracarbonyl*, $Co(CO)_4$ (Chem. News **98**. 165; C. **1908**. II. 1491), $D.^{18}$ 1,73, Mol.-Gew. $Co_2(CO)_8$ (kryoskopisch bestimmt), Dampfdruck 0,072 mm bei 15° (durch Fortführung im CO-Strom bestimmt), zerfällt dicht oberhalb F. 51° in CO und *Kobalttricarbonyl*, $Co(CO)_3$, schwarze Krystalle aus Bzl., swl., wenig beständig. Eine ähnliche Zers. des *Nickelcarbonyls* gelang nicht; beim Erhitzen von Nickelcarbonyl mit CO u. O auf 200° wurde ein *kolloidales Nickeloxyd* beobachtet, das swl. in SS. ist. — *Ferropentacarbonyl* entsteht bei 180—220° und 150—250 Atm. ohne Mitwrkg. des Lichts; eine Zers. gelang nicht. — *Molybdäncarbonyl*, $Mo(CO)_6$, aus metallischem Molybdän (durch Reduktion von Oxychlorid mit H bei möglichst niedriger Temp. gewonnen) und CO bei ca. 200° u. mehr als 150 Atm., weiße, leicht sublimierende Krystalle, D. 1,96, zers. sich bei 150°. — *Ruthenium* scheint sich bei 300° und 350—450 Atm. mit CO zu verbinden. Bei Mangan, Chrom, Wolfram, Palladium u. Rhodium konnten keine Anzeichen einer Rk. mit CO beobachtet werden. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 798—810. April.)

FRANZ.

Marcel Delépine, *Über einige organische Verbindungen, die sich spontan unter Phosphorescenz oxydieren.* Beim Studium der *Thiocarbaminsäureester*, $(R_1R_2)N\cdot CS\cdot OR_3$ (vgl. Ann. Chim. et Phys. [7] **28**. 90; C. **1903**. I. 1306) zeigte sich, daß die aus Dimethylamin und den Dithiokohlensäureestern $CH_3S\cdot CS\cdot OCH_3$ und $C_2H_5S\cdot CS\cdot OCH_3$ dargestellte einfachste Verb. dieser Reihe, die *Verb.* $(CH_3)_2N\cdot CS\cdot OCH_3$, im Dunkeln stark leuchtende Dämpfe ausstrahlte unter Auftreten eines Ozongeruchs. Die Luminescenz trat ein, auf welche Weise dieser Körper auch dargestellt wurde, bei Anwendung von reinen, P-freien oder ungereinigten Materialien. Von den *Dithiokohlensäureestern* phosphorescieren die Dämpfe spontan an der Luft. Die Verbb.:

$$CS<^{OCH_3}_{SCH_3},\quad CS<^{OC_2H_5}_{SCH_3},\quad CS<^{OCH_3}_{SC_2H_5},\quad CS<^{OC_3H_7}_{SCH_3},\quad CS<^{OC_2H_5}_{SC_2H_5},\quad CS<^{OCH_3}_{SC_3H_7}$$

leuchteten sämtlich, in verschiedener Stärke, vom ersten bis zum letzten in abnehmendem Grade. Die Dauer des Leuchtens folgt der umgekehrten Reihe, sie hängt mit der Verdampfung zusammen, u. die Kpp. sind 167°, 184°, 184°, 201—203°, 200°, 201—203°. Die Phosphorescenz dauert so lange, als noch Substanz da ist, beim Erhitzen der letzten Anteile wird sie besonders deutlich sichtbar. Von zwei Isomeren leuchtet das mit dem kleineren SR am deutlichsten, so $CH_3S\cdot CS\cdot OC_3H_7$ viel besser als $C_3H_7S\cdot CS\cdot OCH_3$, die erste Verb., $CH_3S\cdot CS\cdot OCH_3$, bildet beim Blasen leuchtende Wolken von $^1/_2$ m Ausdehnung. Die *Thiocarbaminsäureester*, $(CH_3)_2N\cdot CS\cdot OCH_3$, $(CH_3)_2N\cdot CS\cdot OC_2H_5$, $(C_2H_5)_2N\cdot CS\cdot OCH_3$, $(C_2H_5)_2N\cdot CS\cdot OC_2H_5$ von den Kpp. 193°, 206°, 210° u. 224—225° stoßen Dämpfe aus, die an der Luft undurchsichtig werden u. ebenfalls im Dunkeln leuchten mit nach obiger Reihe abnehmender Intensität, gleichgültig wieder, auf welche Weise sie dargestellt worden waren.

Die Formeln aller dieser Verbb. $RS\cdot CS\cdot OR_1$ und $(R_2R_3)N\cdot CS\cdot OR_1$ haben nur die Gruppe $\cdot CS\cdot OR_1$ gemeinsam. Danach müßten auch die *Ester der Thionkohlensäure*, $CS(OR)_2$, phosphorescieren. In der Tat liefert der aus Thiophosgen und Na-Methylat dargestellte Ester $CS(OCH_3)_2$ stark leuchtende Dämpfe; beim homologen Ester $CS(OC_2H_5)_2$ ist die Phosphorescenz zweifelhaft.

Die Phosphorescenz ist auf eine Oxydation zurückzuführen. Die weiße, undurchsichtige Wolke, die von den Dithiokohlensäureestern gebildet wird, enthält H_2SO_4; sie bildet sich nicht in H u. CO_2 u. im Vakuum, aber sofort an der Luft.

Es sind hier also 11 Fälle von Phosphorescenz beschrieben, welche sich an die Gruppierung $\cdot CS\cdot O\cdot$ in einem organischen Molekül knüpft. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 876—78. [4/4.*].)

BLOCH.

F. E. C. Scheffer, *Dynamische Sublimationsversuche* (vgl. S. 885 u. 1402). Vf. ergänzt die Erörterungen von SMITS und SCHEFFER (Ztschr. f. physik. Ch. **65**. 70;

C. **1909**. I. 727) durch theoretische Betrachtungen über die durch die Beobachtungen von BAKER u. JOHNSON verursachten Modifikationen der Raumfigur von BAKHUIS ROOZEBOOM und teilt dynamische Sublimationsversuche an carbaminsaurem Ammonium und Aldehydammoniak mit. — Aus den Verss. von JOHNSON folgert Vf., daß das *System* NH_3-HCl-NH_4Cl sich bei Abwesenheit von Feuchtigkeit wie ein metastabiles, ternäres System verhält. Das thermodynamische Potential des feuchten, festen NH_4Cl muß niedriger als das des trockenen sein. Die Gleichheit der Dampfdrucke des feuchten und des trockenen, festen NH_4Cl bleibt ein Zufall.

Carbaminsaures Ammonium (Beschreibung der Darst. und der Apparatur siehe im Original). Bei den dynamischen Verss. zeigt sich ein sehr großer Einfluß der äußeren Umstände auf die Sublimationstemp. Eine bestimmte Sublimationstemp. ist nicht vorhanden. Die Unregelmäßigkeiten lassen sich durch die Annahme VAN ROSSEMS, daß die Sublimationserscheinungen bei dissoziierenden Stoffen eine Superposition zweier Geschwindigkeiten (Geschwindigkeit der Dissoziation im Dampfe in der Nähe des festen Stoffes und Geschwindigkeit der Verdampfung des Stoffes unter B. nicht dissoziierter Mole) ist, plausibel erklären.

Aldehydammoniak. Bei ca. 80° erreicht der Dampfdruck eine Atmosphäre. Bei diesem Druck ist kein F., sondern ein Sublimationspunkt vorhanden; gleichzeitig tritt aber eine nicht umkehrbare Dissoziation ein. F. (im zugeschmolzenen Rohr) 93—94°. (Ztschr. f. physik. Ch. **72**. 451—67. 26/4. [13/1.] Amsterdam. Anorgan.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

John Joseph Sudborough und **Stanley Hoskings Beard**, *Additionsverbindungen des symm. Trinitrobenzols mit Arylaminen. Einfluß der Konstitution des Arylamins auf die Bildung der Verbindungen.* In Fortsetzung früherer Unterss. (Journ. Chem. Soc. London **83**. 1334; **89**. 583; C. **1904**. I. 99; **1906**. II. 31) wurde der Einfluß der Konstitution eines Arylamins auf seine Fähigkeit zur B. von Additionsverbb. mit Trinitrobenzol und auf die Farbe des Additionsprod. (vgl. NOELTING, SOMMERHOFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 76; C. **1906**. I. 664) bestimmt. Primäre Arylamine bilden Additionsverbb., deren Beständigkeit durch Einführung von Alkylen in den Kern, besonders in p-Stellung, unter Farbvertiefung erhöht wird, negative Substituenten vermindern die Beständigkeit unter Aufhellung der Farbe. Naphthalinderivate bilden beständigere Prodd. als Benzolabkömmlinge. Weitere NH_2-Gruppen vertiefen die Farbe. Alkylierung der NH_2-Gruppe bewirkt meistens Farbvertiefung. Sekundäre Amine mit zwei Arylen können 2 Mol. Trinitrobenzol addieren, während tertiäre Amine gewöhnlich nur dann addieren, wenn nicht mehr als ein Aryl am N steht. Über die Verbb. mit N in einem Ring lassen sich noch keine Regeln aufstellen. Amine mit dem NH_2 in Seitenketten bilden im allgemeinen keine Additionsverbb. Mol.-Gew.-Beststt. haben ergeben, daß die Additionsverbb. in Bzl. fast vollkommen dissoziiert sind; ihre Farbe folgt fast genau den Regeln, die KAUFMANN über den Einfluß von Substituenten auf die auxochrome Natur der NH_2-Gruppe aufgestellt hat. Die B. der Verbb. dürfte auf die Restaffinität der Aminogruppe zurückzuführen sein; über ihre Konstitution kann Positives nicht gesagt werden.

I. Additionsverbindungen des Trinitrobenzols mit primären Aminen des Benzols und Naphthalins. *Verb. des Trinitrobenzols mit: o-Chloranilin*, $C_{12}H_9O_6N_4Cl = H_2N \cdot C_6H_4Cl, C_6H_3(NO_2)_3$, orange Prismen aus Chlf., F. 134,5° (korr.). — *m-Chloranilin*, $C_{12}H_9O_6N_4Cl$, orange Nadeln aus A., F. 114,5° (korr.). — *p-Chloranilin*, $C_{12}H_9O_6N_4Cl$, rote Nadeln, F. 110—111° (korr.). — *2,4-Dichloranilin*, $C_{12}H_8O_6N_4Cl_2$, hellrote Nadeln aus A., F. 91° (korr.). — *Symm. Trichloranilin*, $C_{12}H_7O_6N_4Cl_3$, gelbbraune Nadeln, F. 93—94° (korr.). — *o-Bromanilin*, $C_{12}H_9O_6N_4Br$, orangerote Nadeln aus A., F. 128° (korr.). — *m-Bromanilin*, $C_{12}H_9O_6N_4Br$, hell-

orangerote Nadeln aus A., F. 115,5—116,5° (korr.). — *p-Bromanilin*, $C_{12}H_9O_6N_4Br$, hellscharlachrote Nadeln, F. 113—113,5° (korr.). — *2,4-Dibromanilin*, $C_{12}H_8O_6N_4Br_2$, dunkelorange Nadeln, F. 86—86,5° (korr.). — *2,6-Dibromanilin*, $C_{12}H_8O_6N_4Br_2$, kanariengelbe Nadeln, F. 104° (korr.). — *2,4,6-Tribromanilin*, $C_{12}H_7O_6N_4Br_3$, blaßorangegelbe Nadeln, F. 111° (korr.). — *2,3,4,6-Tetrabromanilin*, $C_{12}H_6O_6N_4Br_4$, gelbe Nadeln, F. 107,5—108° (korr.). — *α-Brom-β-naphthylamin*, $C_{16}H_{11}O_6N_4Br$, rote Nadeln aus A., F. 192—192,5° (korr.), liefert beim Erhitzen mit Acetanhydrid *Acetylderivat*, $C_{18}H_{13}O_7N_4Br = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6Br, C_6H_3(NO_2)_3$, hellgelbe Nadeln, F. 125° (korr.), das auch aus α-Bromacet-β-naphthalid und Trinitrobenzol entsteht. — *4-Brom-1-naphthylamin*, $C_{16}H_{11}O_6N_4Br$, ziegelrote Nadeln, F. 195,5—196° (korr.). — *1,6-Dibrom-2-naphthylamin*, $C_{16}H_{10}O_6N_4Br_2$, rote Nadeln aus A., F. 165° (korr.). — *o-Nitroanilin*, $C_{12}H_9O_8N_5$, bräunlichgelbe Nadeln, F. 91° (korr.). — *m-Nitroanilin*, $C_{12}H_9O_8N_5$, gelbe Nadeln, F. 98° (korr.); Existenz auch durch Schmelzpunktskurve nachgewiesen. — p-Nitroanilin bildet kein Additionsprod. — *α-Nitro-β-naphthylamin*, $C_{16}H_{11}O_8N_5$, goldgelbe Nadeln aus A., F. 115,5—116° (korr.).

Verb. des Trinitrobenzols mit: o-Anisidin, $C_{13}H_{12}O_7N_4$, braunrote Tafeln aus A., F. 98° (korr.). — *p-Anisidin*, $C_{13}H_{12}O_7N_4$, schwarze Prismen, F. 81—82° (korr.). — *o-Aminobenzoesäuremethylester*, $C_{14}H_{12}O_8N_4$, orangegelbe Nadeln aus A., F. 106° (korr.). — *o-Aminobenzoesäureäthylester*, $C_{15}H_{14}O_8N_4$, rote Nadeln, F. 71—71,5° (korr.). — *o-Aminobenzoesäure*, $C_{13}H_{10}O_8N_4$, orangegelbe Nadeln, F. 192—193° (korr.); K-Salz, $K \cdot C_{13}H_9O_8N_4$, tiefrote Nadeln, F. 114° (korr.). — *m-Aminobenzoesaurem Kalium*, dunkelrotbraune Nadeln, F. ca. 118—119°; die freie S. existiert nicht. — *m-Aminobenzoesäureäthylester*, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5, C_6H_3(NO_2)_3$, F. 84—85° (korr.). — *p-Aminobenzoesäuremethylester*, $C_{14}H_{12}O_8N_4$, tieforange Nadeln, F. 114—114,5° (korr.). — *Äthylester*, hellrote Nadeln aus Bzl., F. 85° (korr.). — *p-Aminobenzoesäure*, $C_{13}H_{10}O_8N_4$, rote Krystalle, F. 151° (korr.); K-Salz, dunkelrote Nadeln, zers. bei 111°. — *p-Aminoacetophenon*, $C_{14}H_{12}O_7N_4$, rote Prismen aus A., F. 137,3° (korr.). — *ar-Tetrahydro-α-naphthylamin*, $C_{16}H_{16}O_6N_4$, ziegelrote Nadeln aus A., F. 113° (korr.). — *Triaminotoluol*, $C_{13}H_{14}O_6N_6$, grünschwarze Nadeln aus A., zers. sich bei 159,5° (korr.). — *2,4-Diaminoazobenzol*, $C_{18}H_{15}O_6N_7$, schwarze Prismen aus A., F. 144° (korr.). — *3,3-Diaminoazobenzol*, dunkelrotbraune Nadeln, F. 188° (nach dem Sintern bei 184°). — *p-Aminobenzolazodimethylanilin*, $C_{20}H_{22}O_{12}N_{10} = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2, 2\,C_6H_3(NO_2)_3$, tiefbraune Tafeln aus A., F. 157—158° (korr.). — *α-Amino-β-naphthyläthyläther*, $C_{18}H_{16}O_7N_4$, tief purpurschwarze Nadeln aus A., F. 148° (korr.). — *1-Benzolazo-2-naphthylamin*, $C_{22}H_{16}O_6N_6$, dunkelrote Nadeln, F. 153° (korr.). — *1,2-Naphthylendiamin*, $C_{16}H_{13}O_6N_5$, tief purpurne Nadeln aus A., F. 203—204° (korr.). — *1,4-Naphthylendiamin*, $C_{16}H_{13}O_6N_5$, schwarze Nadeln aus Bzl., F. 218° (Zers.). — *1,5-Naphthylendiamin*, $C_{16}H_{13}O_6N_5$, tiefbraune Nadeln aus A., F. 245° (korr.). — *1,8-Naphthylendiamin*, $C_{16}H_{13}O_6N_5$, dunkelbraune Nadeln aus A., F. 225° (korr.). — *2-Aminoinden-3-carbonsäureäthylester*, $C_{18}H_{16}O_8N_4$, orangerote Tafeln aus A., F. 132,5° (korr.).

II. Additionsverbindungen des Trinitrobenzols mit sekundären Aminen des Benzols und Naphthalins. *Verb. des Trinitrobenzols mit: Benzylanilin*, $C_{19}H_{16}O_6N_4$, tiefrote, sechseckige Tafeln aus A., F. 92° (korr.) — *Benzyl-α-naphthylamin*, $C_{23}H_{18}O_6N_4$, braunrote Nadeln aus Bzl., F. 174—174,5° (korr.). — *Benzyl-β-naphthylamin*, $C_{23}H_{18}O_6N_4$, rotbraune Nadeln aus A., F. 141° (korr.). — *Verb. von Benzyl-β-naphthylamin mit Trinitrotoluol*, $C_{24}H_{20}O_6N_4$, rote Nadeln aus A., F. 106,5° (korr.). — *Verb. von Trinitrobenzol mit: Phenyl-α-naphthylamin*, $C_{28}H_{19}O_{12}N_7 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7, 2\,C_6H_3(NO_2)_3$, tiefbraune Prismen aus Chlf., F. 130° (korr.). — *Phenyl-β-naphthylamin*, $C_{28}H_{19}O_{12}N_7 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7, 2\,C_6H_3(NO_2)_3$, tief rotbraune Tafeln aus A., F. 115,5° (korr.). — *Phenyl-β-naphthylamin*, $C_{22}H_{16}O_6N_4$, ziegelrote Nadeln aus A., F. 109° (korr.), liefert *Acetylverb.*, $C_{24}H_{18}O_7N_4$, olivengrüne

Nadeln aus A., F. 96—97° (korr.). — *Verb. von Trinitrotoluol mit Phenyl-α-naphthylamin*, $C_{30}H_{23}O_{12}N_7 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7, 2\,C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$, dunkelrote Nadeln aus A., F. 73—74° (korr.). — *Verb. von Trinitrobenzol mit: α,α-Dinaphthylamin*, $C_{32}H_{21}O_{12}N_7 = NH(C_{10}H_7)_2, 2\,C_6H_3(NO_2)_3$, braune Tafeln aus Chlf., F. 156—157° (korr.). — *β,β-Dinaphthylamin*, $C_{32}H_{21}O_{12}N_7 = NH(C_{10}H_7)_2, 2\,C_6H_3(NO_2)_3$, tiefbraune Prismen aus Toluol, F. 174° (korr.). — *o-Tolyl-β-naphthylamin*, $C_{29}H_{21}O_{12}N_7 = C_7H_7 \cdot NH \cdot C_{10}H_7, 2\,C_6H_3(NO_2)_3$, tiefrote Tafeln aus A., F. 120,5—121° (korr.). — *p-Tolyl-α-naphthylamin*, $C_{29}H_{21}O_{12}N_7$, dunkelbraune Tafeln aus A., F. 124° (korr.). — *p-Tolyl-β-naphthylamin*, $C_{29}H_{21}O_{12}N_7$, ziegelrote Tafeln aus A., F. 111—111,5° (korr.). — *β-Anilinocrotonsäureäthylester*, $C_{18}H_{18}O_8N_4$, hellrote Prismen, F. 126° (korr.). — *β-Imino-α-cyanhydrinden*, $C_{16}H_{11}O_6N_5$, schwarze Tafeln aus A., F. 168—169° (korr.). — *Formo-α-naphthalid*, $C_{17}H_{12}O_7N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 160° (korr.). — *Formo-β-naphthalid*, $C_{17}H_{12}O_7N_4$, gelbe Nadeln, F. 123° (korr.).

III. Additionsverbindungen des Trinitrobenzols mit tertiären Aminen des Benzols und Naphthalins. *Verb. von Dibenzyl-β-naphthylamin mit Trinitrobenzol*, $C_{30}H_{24}O_6N_4 = C_{10}H_7N(C_7H_7)_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, purpurschwarze Nadeln aus A., F. 126—126,5° (korr.); *mit Trinitrotoluol*, $C_{31}H_{26}O_6N_4$, tiefrote Nadeln aus A., F. 108° (korr.). — *Verb. von Trinitrobenzol mit: Dimethyl-p-aminobenzaldehyd*, $C_{15}H_{14}O_7N_4$, purpurbraune Nadeln aus A., F. 91° (korr.). — *Diäthylaminobenzal-p-aminomethylanilin*, $C_{24}H_{25}O_6N_6 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot NHCH_3, C_6H_3(NO_2)_3$, schwarze Tafeln aus A., F. 162,5° (korr.).

IV. Additionsverbindungen des Trinitrobenzols mit Aminen des Di- und Triphenylmethans, Dibenzyls etc. *Verb. des Trinitrobenzols mit: o,o-Diaminostilben*, $C_{20}H_{17}O_6N_5 = C_{14}H_{14}N_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, tief purpurbraune Nadeln aus A., F. 190—191° (korr.). — *Tetramethyl-p-diaminodiphenylmethan*, $C_{23}H_{25}O_6N_5$, schwarze Nadeln aus A., F. 114—114,5° (korr.). — *Tetramethyldiaminobenzhydrol*, $C_{23}H_{25}O_7N_5$, schwarze Nadeln, F. 75,5° (korr.). — *Tetramethyldiaminobenzophenon*, $C_{23}H_{23}O_7N_5$, dunkelrote Tafeln aus A., F. 123° (korr.). — *Tetramethyldiaminobenzophenon*, $C_{29}H_{26}O_{13}N_8 = CO[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2, 2\,C_6H_3(NO_2)_3$, hellrote Nadeln, F. 105° (nach dem Dunkeln bei 100—101°). — *Tetramethyldiaminothiobenzophenon*, $C_{23}H_{23}O_6N_5S$, schwarze Nadeln aus A., F. 184—185° (korr.). — *Tetramethyldiaminotriphenylmethan*, $C_{29}H_{29}O_6N_5$, schwarze Tafeln aus A., F. 88,5—89° (korr.). — *Tetramethyl-p-phenylendiamin*, $C_{16}H_{19}O_6N_5$, schwarze Nadeln aus A., F. 142° (korr.).

V. Additionsverbindungen des Trinitrobenzols mit SCHIFFschen Basen. *Verb. des Trinitrobenzols mit: Benzalanilin*, $C_{25}H_{17}O_{12}N_7 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_5, 2\,C_6H_3(NO_2)_3$, gelbe, sechsseitige Tafeln aus A., F. 112° (korr.). — *Benzal-α-naphthylamin*, $C_{23}H_{16}O_6N_4$, braungelbe Nadeln, F. 104° (korr.). — *Benzal-β-naphthylamin*, $C_{29}H_{19}O_{12}N_7 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7, 2\,C_6H_3(NO_2)_3$, tiefgelbe Nadeln, F. 150,5 bis 151° (korr.).

VI. Additionsverbindungen des Trinitrobenzols mit Phenylhydrazonen. (Vgl. CIUSA, AGOSTINELLI, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. I. 409; C. **1907**. I. 1537.) *Verb. des Trinitrobenzols mit: Benzaldehydphenylhydrazon*, $C_{25}H_{18}O_{12}N_8 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5, 2\,C_6H_3(NO_2)_3$, dunkelrote Nadeln aus A., F. 134° (korr.). — *m-Nitrobenzalphenylhydrazon*, $C_{19}H_{14}O_8N_6$, tiefrote Nadeln aus A., F. 134,5° (korr.). — *Zimtaldehydphenylhydrazon*, $C_{27}H_{20}O_{12}N_8 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5, 2\,C_6H_3(NO_2)_3$, braunrote Tafeln aus A., F. 164,5° (korr.). — *Acetonphenylhydrazon*, $C_{15}H_{15}O_6N_5 = (CH_3)_2C : N \cdot NH \cdot C_6H_5, C_6H_3(NO_2)_3$, rotbraune Nadeln, F. 86,5—87° (korr.). — *Acetophenonphenylhydrazon*, $C_{26}H_{20}O_{12}N_8 = C_6H_5 \cdot C(CH_3) : N \cdot NH \cdot C_6H_5, 2\,C_6H_3(NO_2)_3$, dunkelrote Nadeln, F. 113,5° (korr.).

VII. Additionsverbindungen des Trinitrobenzols mit cyclischen Aminen, die N im Ring enthalten. *Verb. des Trinitrobenzols mit α,α-Diphenylpyridin*, $C_{23}H_{16}O_6N_4 = C_5H_3N(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3$, citronengelbe Nadeln aus A.,

F. 113° (korr.). — *γ,γ-Dipyridyl*, $(C_5H_4N)_2 \cdot C_6H_3(NO_2)_3$, Existenz wurde durch Schmelzpunktskurve nachgewiesen. — *Chinolin*, C_9H_7N, $C_6H_3(NO_2)_3$, farblose M., F. ca. 75°. — *Isochinolin*, C_9H_7N, $C_6H_3(NO_2)_3$, farblos, F. 87—88° (korr.), wenig beständig. — *α-Naphthachinolin*, $C_{19}H_{12}O_6N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 133,5° (korr.). — *β-Naphthachinolin*, $C_{19}H_{12}O_6N_4$, blaßbraune Nadeln, F. 112° (korr.). — *Tetrahydrochinolin*, $C_{15}H_{14}O_6N_4$, schwarze Tafeln aus A., F. 100° (korr.). — *o-Amino-p-toluchinolin*, $C_{16}H_{13}O_6N_5$, tiefrote Nadeln aus A., F. 139° (korr.). — *Carbazol*, $C_{18}H_{12}O_6N_4$, orangerote Nadeln aus A., F. 199,5° (korr.). — *α-Methylindol*, $C_{15}H_{12}O_6N_4$, hellrote Nadeln aus A., F. 151,5° (korr.). — *Acridin*, $C_{19}H_{12}O_6N_4$, gelbe Nadeln aus A., F. 115° (korr.). — *3-Phenylpyrazolon*, $C_{15}H_{11}O_7N_5$, gelbe Prismen aus A. + Bzl., F. 198° (Zers.). — *1-Phenyl-3-methylpyrazolon*, $C_{16}H_{13}O_7N_5$, rubinrote Prismen aus A., F. 92° (korr.). — Wegen der Verbb., von denen keine Additionsprodd. erhalten wurden, sei auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 773—98. April. Aberystwyth. Univ. College of Wales. The EDWARD DAVIES Chem. Lab.)

FRANZ.

A. F. Holleman, T. Van der Linden und **J. J. P. Valeton**, *Über eine Methode zur quantitativen Analyse ternärer Mischungen.* Die von VAN DEN AREND (Rec. trav. chim. Pays-Bas **28**. 415) gegebene Annäherungsmethode ist nur dann anwendbar, wenn einer der drei Stoffe in geringer Menge vorhanden ist. Da VAN DER LINDEN bei der Halogenierung von Monohalogenbenzolen und VALETON (s. folgendes Ref.) bei der Nitrierung von Anilin stets 3 der möglichen Disubstitutionsprodd. erhielten, arbeiteten Vff. zur Unters. derselben eine *Methode zur quantitativen Analyse ternärer Mischungen von Ortho-, Meta- und Paraverbindungen* aus, welche aber auch für andere ternäre Mischungen gilt, die eine homogene Schmelze geben und weder Mischkrystalle, noch Verbb. bilden.

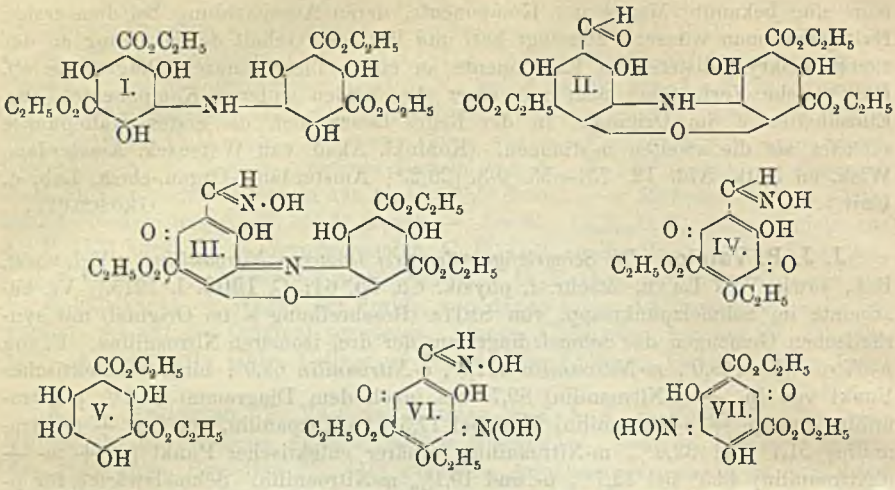
1. Methode VAN DER LINDEN. Aus dem Zustandsdiagramm müssen zwei eutektische Linien, z. B. für [Para + Ortho] und [Para + Meta], bekannt sein (man zeichnet ein Temperatur-Konzentrationsdiagramm, bei welchem die Konzentration in % Ortho und Meta, bezogen auf ihre Summe, angegeben ist). Man fügt zu einem Teil der Schmelze so viel von der einen Komponente, z. B. Para, zu, daß diese bei der Abkühlung sich zuerst ausscheidet, bestimmt durch Aufnahme einer Abkühlungskurve die Temp. des zweiten Haltepunktes, bei welchem sich neben der ersten die zweite Komponente auszuscheiden beginnt, und erfährt aus dem Diagramm das Verhältnis Ortho : Meta in der Mischung. Ähnlich erfährt man bei einer zweiten Probe, der man in entsprechender Weise eine andere Komponente, z. B. Ortho, zugefügt hat, das Verhältnis Para : Meta. — Macht bei Anwendung dieser Methode die Best. des zweiten Haltepunktes Schwierigkeiten (z. B. wegen zu niedriger Temp. oder zu großer Menge der zuerst sich ausscheidenden Komponente), so läßt sich die Best. oft dadurch erleichtern, daß man eine bekannte Menge von einer der Komponenten zufügt. — In vielen Fällen läßt sich die Methode vereinfachen, indem man von dem Gemisch den ersten Haltepunkt bestimmt und die Menge der sich hier ausscheidenden Komponente angenähert aus dem binären Diagramm dieser Komponente mit einer der beiden anderen abliest und dann aus dem zweiten Haltepunkt das Verhältnis der zweiten und dritten Komponente ermittelt. Diese Vereinfachung ist um so leichter anwendbar, je mehr die Schmelzfläche der ersten Komponente der idealen sich nähert, oder je mehr der Winkel derselben mit der Fläche des binären Diagramms ein Rechter ist, und je geringer die Menge der dritten Komponente ist. Weitere Einzelheiten s. im Original.

2. Methode VALETON. (Vgl. folgendes Ref.) Bei idealen Schmelzdiagrammen läßt sich die Analyse sehr vereinfachen, da bei diesen der erste Haltepunkt durch gleiche (molekulare) Mengen verschiedener Stoffe dieselbe Erniedrigung erfährt; man bestimmt zunächst den ersten Haltepunkt des Gemenges (eventuell nachdem

man eine bekannte Menge der Komponente, deren Ausscheidung bei dem ersten Haltepunkt man wünscht, zugefügt hat) und liest den Gehalt der Mischung an der zuerst auskrystallisierenden Komponente an einem ihrer binären Diagramme ab. Das gleiche Verf. führt man mit einer der beiden anderen Komponenten aus. Einzelheiten s. im Original. In der Regel lassen sich die ersten Haltepunkte schärfer als die zweiten bestimmen. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 751—55. 9/3. [26/2.*] Amsterdam. Organ.-chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

J. J. P. Valeton, *Die Schmelzfigur der drei isomeren Nitroaniline.* (Vgl. vorst. Ref., sowie VAN LAAR, Ztschr. f. physik. Ch. **55**. 64; C. **1906**. I. 1215.) Vf. bestimmte im Schmelzpunktsapp. von SMITS (Beschreibung s. im Original) mit synthetischen Gemengen das Schmelzdiagramm der drei isomeren Nitroaniline. F. von *p-Nitroanilin* 148,0°, *m-Nitroanilin* 111,8°, *o-Nitroanilin* 68,9°; binärer eutektischer Punkt von [p- + m-Nitroanilin] 89,7° bei (nach dem Diagramm) 37,3% p-Nitroanilin, von [p- + o-Nitroanilin] 55,6° bei 17,3% p-Nitroanilin, von [m- + o-Nitroanilin] 51,1° bei 33,6% m-Nitroanilin; ternärer eutektischer Punkt [p- + m- + o-Nitroanilin] 43,5° bei 12,7% p- und 19,1% m-Nitroanilin. Schmelzwärme für p- 5300 cal., m- 5500 cal. und o-Nitroanilin 3300 cal. Weitere Einzelheiten s. die Tabellen und die Diagramme des Originals. Die Schmelzfigur kommt der idealen sehr nahe. Infolgedessen läßt sich bei der quantitativen Analyse der Gemenge die Methode von VALETON (s. vorst. Ref.) anwenden. Vf. gibt zuletzt zwei Beispiele für diese Anwendung. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. **18**. 755—68. 9/3. [26/2.*] Amsterdam. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

Hermann Leuchs und **George Theodorescu**, *Über die Bildung eines ketenartigen Chinons und anderer völlig substituierter Derivate des Diphenylamins. Über den Austausch von Alkylen in Estern mit Hilfe von alkoholischem Ammoniak.* (Vgl. LEUCHS und GESERICK, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4171; C. **1909**. I. 283.) Vff. haben die Einw. von konz., k. HNO_3 auf den Phloroglucindicarbonsäureester in folgender Weise aufgeklärt: Als Zwischenstufe ist der Ester I. anzunehmen, der auf andere Weise (vgl. den experimentellen Teil) dargestellt werden konnte. Durch k. HNO_3 (D. 1,4) wird er unter Abspaltung von A. in ein Gemenge gleicher Teile des gelben, lactonartigen *Esters* $C_{22}H_{21}O_{13}N$ (l. c. Formel III) und des *Esters* $C_{22}H_{21}O_{12}N$, (II.) übergeführt, der nach früheren Beobachtungen als nächstes Reduktionsprod. des isomeren, dunkelroten, chinonartigen Esters, $C_{22}H_{21}O_{13}N$ (l. c. Formel V.) anzusehen ist. Dieser gibt nämlich bei der Reduktion unter Addition von zwei H-Atomen, Abspaltung von 1 Mol. W. und Schließung eines p-Oxazinringes ebenfalls den Oxyaldehyd II., u. dieser liefert bei weiterer Reduktion den zugehörigen Alkohol. Bei dem Nachweis der Aldehydgruppe von II. mit Hydroxylamin erfolgte gleichzeitig eine Loslösung des die beiden Kerne verbindenden N als NH_3 u. eine Sprengung des Brückensauerstoffs. Die erste Phase des Prozesses besteht in der B. des Aldoxims, das durch den Luftsauerstoff halbseitig zum p-chinoiden Derivat (III.) oxydiert wird; dieses erleidet im Oxazinring hydro- u. alkoholytische Spaltung unter B. der Brückstücke IV. u. V.; IV. wird halbseitig oximiert unter B. von VI. u. ebenso V., nachdem es durch den Luftsauerstoff zum p-Chinon oxydiert worden ist, unter B. von VII. — Das Endergebnis der verschiedenen Prozesse ist demnach die Überführung eines Esters in einen Aldehyd, und es ist bemerkenswert, daß sie erfolgt durch HNO_3 und abgespaltenen Alkohol, und auch durch Alkohol und Ammoniak (vgl. im experimentellen Teil). Im ersten Falle ist das Ketenchinon (l c. Formel III.) als Zwischenprod. nachgewiesen, u. auch im zweiten muß der Weg über diese leicht reduzierbare Substanz gehen.



Experimenteller Teil. *Tetraoxybenzoldicarbonsäureester*, $C_{12}H_{14}O_8$ (V.). B. aus salzsaurem Aminophloroglucindicarbonsäureester beim Kochen in einer CO_2-Atmosphäre mit 100 Tln. W. oder beim Schütteln in viel W. mit etwas Chlf. und Stehenlassen neben dem unten beschriebenen Derivat des Diphenylamins, $C_{24}H_{27}O_{14}N$; Nadeln, aus verd. Essigsäure, F. 116—117°; kaum l. in PAe., wl., in Bzl., Essigsäure, h. W., zll. in A., Ä., Eg., ll. in Essigester, Aceton, Chlf., unl. in verd. SS., ll. in Alkalien; gibt mit Soda eine rote, mit Ammoniak eine rotgelbe Lsg.; konz. NaOH fällt dunkelgrüne Flocken. — *Hexaoxydiphenylamintetracarbonsäureester*, $C_{24}H_{27}O_{14}N$ (I.), B. durch Kondensation des freien Aminophloroglucindicarbonsäureesters in Methylalkohol neben dem früher (l. c) beschriebenen braunen, bronzeglänzenden Ester, $C_{22}H_{21}O_{12}N$, u. einem Ester, der aus 300—400 Tln. h. Eg. gelbe Nadeln bildet vom F. 259° (korr. 265°) unter Zers. und wohl eine polymere Modifikation des lactonartigen Esters, $C_{22}H_{21}O_{13}N$, darstellt; er ist kaum l. in Bzl., A.; mit KOH gibt er eine gelbe Lsg., die beim Kochen NH_3 entweichen läßt; bei der Kondensation in A. entsteht der gelbe Ester nicht. Der Ester $C_{24}H_{27}O_{14}N$ bildet aus 20 Tln. h. Eg. farblose, schief abgeschnittene Prismen oder vierseitige Blättchen, F. 186—187° (korr. 189—190°); zll. in Chlf., swl. in Essigester, Bzl., A., unl. in W. und h. verd. HCl; l. in KOH mit tiefblauer Farbe, die besonders in verd. Lsg. rasch in Grün, schließlich in Rot übergeht; in Soda l. mit rotvioletter, in Ammoniak mit gelber Farbe. — *Acetylderivat*, $C_{38}H_{41}O_{21}N$, vierseitige Tafeln, aus A., F. 207—208° (korr. 211—212°); kaum l. in W., swl. in Ä., ll. in Eg., sll. in Chlf. Mit 2 Äquivalenten, alkoh. Ammoniak gibt der Ester C_{24} . . . den braunvioletten Ester $C_{22}H_{21}O_{12}N$, dessen Entstehung bei der Kondensation demnach aufgeklärt ist.

Bei der Reduktion des Esters $C_{22}H_{21}O_{12}N$ (II.) in Eg. mit Zn-Staub entsteht der *Alkohol* $C_{22}H_{23}O_{12}N$; derselbe entsteht auch ebenso aus dem chinonartigen Körper $C_{22}H_{21}O_{13}N$ und in geringer Menge auch bei der Reduktion des Nitrophloroglucindicarbonsäureesters; goldgelbe Nadeln, aus 30 Tln. h. Eg., F. 185—187° (korr. 188—190°); färbt sich vorher violett; unl. in W., das sich aber violett färbt, wenn es nicht schwach sauer ist; wl. in Bzl., A., ll. in Chlf.; l. in weniger als 10 Tln. h. Eg.; langsam l. in verd. Sodalsg., schnell in verd. Lauge mit rotvioletter Farbe, konz. scheidet violette Flocken ab, und die Lsg. wird dunkelblau. — *Oxim*, $C_{12}H_{14}O_7N_2$ (VI.), B. aus dem Ester II. beim Erhitzen mit Hydroxylamin in wss. A.; zugespitzte, dunkelrote Prismen, aus 15 Volumteilen absol. A., F. 137—138°; swl. in h. W., wl. in Ä., zll. in h. Eg., Bzl., Essigester, ll. in Chlf., Aceton, l. in

Soda mit gelbroter Farbe. Aus dem Filtrat dieses Oxims fällt auf Zusatz von verd. H_2SO_4 das *Oxim* $C_{12}H_{13}O_8N$ (VII.) aus; gelbe Nadeln, aus A. oder Aceton, F. 140 bis 141°; sll. in Chlf., wl. in Ä., zll. in Aceton, h. Eg., swl. in h. W.; HNO_3 (D. 1,4) löst es mit rotgelber Farbe und verwandelt es in farblose Nadeln. Bei Verwendung größerer Mengen von Hydroxylamin tritt in keinem Fall mehr N ein. — Dasselbe Oxim $C_{12}H_{13}O_8N$ entsteht auch beim Kochen des Tetraoxybenzoldicarbonsäureesters mit Hydroxylamin in absol. A. Pyrogallol und gallussaures Äthyl werden bei derselben Behandlung nicht angegriffen.

Aminophloroglucin, $C_6H_2(OH)_3 \cdot NH_2$, B. aus Nitrophloroglucin in sd. W. bei der Reduktion mit Zn u. konz. HCl; $C_6H_7O_3N$, HCl + H_2O: farblose, sechs- oder achtseitige Tafeln, aus k. W. + HCl; verliert bei 105° das Krystallwasser; ll. in W., A., swl. in Aceton, wl. in verd. HCl; verkohlt über 230°, ohne zu schm. Bei dem Vers., das freie Amin in alkoh. Lsg. in ähnlicher Weise zu kondensieren, wie den Dicarbonsäureester, entstand nur ein dunkelvioletter Nd., fast unl. in allen Mitteln, der annähernd die Zus. einer *Verb.* $C_{12}H_9O_5N$ zeigte, die sich aus 2 Mol. Amin durch Abspaltung von einem Mol. Ammoniak u. W. gebildet hatte.

Phloroglucindicarbonsäurediäthylester wird durch schwaches, methylalkoholisches Ammoniak in der Kälte völlig in den Dimethylester umgewandelt, der, in gleicher Weise mit äthylalkoh. Ammoniak behandelt, in den Diäthylester übergeht. Ähnlich verhält sich auch der Malonsäureäthylester. — *Phloroglucindicarbonsäuredimethylester*, $C_{10}H_{10}O_7$; farblose Nadeln oder Zwillingsprismen, aus 25 Tln. h. Methylalkohol, F. 145—146°; unl. in W., wl. in Ä., A., zll. in Aceton, Chlf., Eg., ll. in Bzl.; gibt mit konz. HNO_3 eine tiefviolette, mit $FeCl_3$ in A. eine rotbraune Lsg.; mit Methylalkohol allein konnte der Äthylester 15 Stdn. lang gekocht werden, ohne daß er sich veränderte. Derselbe Ester entsteht auch aus *Malonsäuredimethylester* u. einer Lsg. von Na in Methylalkohol bei 130—135°. — *Phloroglucindicarbonsäuremethylesteramid*, $C_9H_{19}O_6N$, B. aus dem Methylester mit 6 Äquivalenten Ammoniak in Methylalkohol, wobei sich als Zwischenprod. der Dimethylester bildet, da der Äthylester bei der Einw. von äthylalkoh. Ammoniak unverändert bleibt; meist lanzettförmige Krystalle, aus 30 Teilen h. Eg., F. 240° (Zers.); swl. in A. und W.; ll. in Ammoniak und Soda. — *Malonsäurediäthylester* gibt mit methylalkoh. Ammoniak bei 10° den reinen *Dimethylester*, Kp. 177—180°. Dieser geht unter ähnlichen Bedingungen nur teilweise in den Äthylester über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1239—51. 7/5. [15/4.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Frederick Challenger und **Frederic Stanley Kipping**, *Organische Derivate des Siliciums.* Teil XIII. *Optisch-aktive Verbindungen mit einer asymmetrischen Siliciumgruppe. d,l-Dibenzyläthylpropylsilicanmonosulfosäure* (S. 1133) kann mittels des Brucinsalzes in die opt. akt. Komponenten zerlegt werden (über den Beweis der eingetretenen Spaltung vergleiche das Original). — *Brucinsalz der l-Säure*, $C_{42}H_{52}O_7N_2SSi$, Krystalle aus Essigester, F. 207°, swl in Essigester, $[\alpha]_D = -11,8°$ (3,22 g in 25 ccm Chlf.). — *Brucinsalz der d-Säure*, glasig, F. 120—130°, $[\alpha]_D = -10,6°$ (3,22 g in 25 ccm Chlf.). — *l-Menthylaminsalz der l-Säure*, wasserhaltige Prismen aus PAe., schm. 1,5° höher als das Salz der d,l-Säure, ist weniger l. in PAe. als das Salz der unreinen d- u. der d,l-Säure, $[\alpha]_D = -12,9°$ (3,40 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.). — Na-Salz der l-Säure, $[\alpha]_D = -0,63°$ (3 g in 15 ccm der methylalkoh. Lsg.). — *β-Naphthylaminsalz der l-Säure*, farblose Nadeln aus Essigester, F. 123—124°, unl. in Ä., PAe., ll. in Bzl., Chlf., A., Aceton; Salz der d,l-Säure, F. 124—125°. — *Strychninsalz der l-Säure*, wasserhaltige Nadeln aus Essigester + Aceton, schm. wasserfrei bei 197—198°, ll. in A., Chlf., Bzl., $[\alpha]_D = -11,1°$ (0,8744 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.). — *Cinchonidinsalz der d,l-Säure*, $C_{38}H_{48}O_4N_2SSi$, Nadeln aus Essigester, F. 157—159°, ll. in A., Methylalkohol, Chlf., Bzl, Aceton,

unl. in Ä., PAe., $[\alpha]_D = -60,9^0$ (0,6667 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.); saures Salz, F. 210—211° (Zers.), ll. in Chlf., A., l. in h. Bzl., unl. in Ä., PAe., $[\alpha]_D = -42,1^0$ (0,7062 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.); *Salz der l-Säure*, Krystalle aus Essigester, F. 158—159°, ll. in A., Methylalkohol, Chlf., Aceton, wl. in Essigester, unl. in Ä., PAe., $[\alpha]_D = -66,3^0$ (0,5280 g in 25 ccm der Lsg. in Methylalkohol). — *Chininsalz der d,l-Säure*, Nadeln aus Essigester + PAe., F. 132—133°, ll. in A., Bzl., Chlf., Essigester, unl. in Ä., PAe., $[\alpha]_D = -111,3^0$ (0,4031 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.); *Salz der l-Säure*, Nadeln aus Essigester + PAe., F. 133—135°, $[\alpha]_D = -109,5^0$ (0,5318 g in 25 ccm der Lsg. in Methylalkohol). — *Morphinsalz der d,l-Säure*, Krystalle aus Essigester + Aceton, zers. sich bei 155—160°, unl. in PAe., Chlf., Essigester, ll. in A., Aceton, $[\alpha]_D = -52,2^0$ (0,4238 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.); *Salz der l-Säure*, Krystalle aus Aceton + Essigester, F. 160—165° (Zers.), $[\alpha]_D = -56^0$ (0,4154 g in 25 ccm der methylalkoh. Lsg.) — Die *Disulfosäure* (l. c.) spaltet beim Erhitzen mit konz. KOH p-Toluolsulfosäure ab, womit die Stellung der Sulfogruppe bewiesen ist. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 755—73. April. Nottingham. Univ. College.) FRANZ.

W. Scharwin, *Über die Farbe der Lösungen der Nitrophenole.* Ergänzung zu dem Ref. auf S. 1706. Alle Messungen wurden mit den reinen Phenolen (nicht den Salzen) ausgeführt. Die Färbungen der Lsgg. des o- und p-Nitrophenols in absol. A. und reinem W. ändern sich mit steigender Verdünnung nach demselben Gesetz wie die elektrische Leitfähigkeit. Redaktion.

H. Rupe und **H. Proske**, *Über Kohlenwasserstoffe aus ω-Bromstyrol und die Darstellung von γ-Phenylbuttersäure.* Bei der Einw. von *ω-Styrolbromid* auf Mg in Ä. entsteht in größerer Menge eine normale Mg-Halogenverb., die bei der Zers. Styrol liefert; nur ein kleiner Teil der GRIGNARDschen Verb. setzt sich mit einem zweiten Molekül Bromstyrol um unter B. von *Diphenylbutadien:*

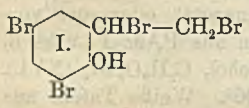
$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot MgBr + Br \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 =$$
$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 + MgBr_2.$$

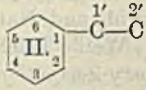
Darst. von γ-Phenylbuttersäure. Diese bisher ziemlich schwer zugängliche S. gewinnt man mit 58% Ausbeute, wenn man 1-Phenyl-3-brompropan (vgl. RUPE und BÜRGIN, S. 738) mit Mg kombiniert und mit CO_2 behandelt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1231—34. 7/5. [20/4.] Basel. Univ.-Lab.) ALEFELD.

K. Fries und **P. Moskopp**, *Über o-Pseudobromide aus o-Oxystyrol, ihre Umwandlungsprodukte und deren Überführung in Cumaranderivate.* (Erste Abhandlung.) Wie ZINCKE gezeigt hat, geben Phenole mit ungesättigter Seitenkette in p-Stellung Pseudohalogenide. Von dem jetzt leicht zugänglichen *o-Oxystyrol* (FRIES, FICKEWIRTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 368; C. **1908**. I. 1053) aus, versuchen die Vff., jetzt durch die gleiche Rk. zu Phenol-o-pseudohalogeniden zu gelangen. Vorliegende Abhandlung beschreibt die durch Einw. von Brom auf das o-Oxystyrol entstehenden *Pseudobromide des o-Äthylphenols* u. ihre Umwandlungsproddd. Neues in bezug auf Eigenschaften und Verhalten der o-Pseudohalogenide haben die Verss. nicht ergeben. Sie bestätigten die schon früher beobachtete Tatsache, daß die o-Verbb. viel weniger reaktionsfähig sind, als die entsprechenden p-Verbb. Methylenchinone ließen sich nicht fassen, was bei der Beständigkeit der bisher bekannten o-Methylenchinone (vgl. das folgende Ref.) auffällig erscheint. Bemerkenswert ist die leichte B. von *Cumaranderivaten* aus einzelnen Umwandlungsprodd. der Pseudobromide.

Experimenteller Teil. *3,5-Dibrom-2-oxystyrolbromid* (*Tetrabrom-o-äthyl-*

phenolspeudobromid), $C_8H_6OBr_4$ (I.). Aus 20 g o-Vinylphenol (l. c.) in 150 ccm Eg. mit 30 ccm Brom unter Kühlung. Schiefwinklige Tafeln aus Bzn., F. 108°, ll. in A., Ä., Bzl., zwl. in Eg. u Bzn., wl. in PAe. Liefert mit Alkalien ein amorphes, alkaliunl. Prod., mit W. unter vorübergehender Gelbfärbung ein alkaliunl. Öl. — *Acetylverb.*, $C_{10}H_8O_2Br_4$. Weiße Nadeln aus PAe., F. 74°, ll. in Ä. u. Bzl., zwl. in Eg. u. Bzn. — *3,5,2'-Tribrom-2,1'-diacetoxyäthylbenzol*, $C_{12}H_{11}O_4Br_3$ (III. Bezifferung: s. Formel II.) Aus dem Pseudobromid mit Essigsäureanhydrid u. Natriumacetat. Beim Kochen (4 Min.) Tafeln aus PAe., F. 90°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln außer PAe. — *3,5,2'-Tribrom-1'-methoxy-2-oxyäthylbenzol*, $C_8H_9O_2Br_3$ (IV.). Aus dem Pseudobromid mit Methylalkohol im Rohr bei 100°. Weiße, rhombische Krystalle aus PAe., F. 58°, ll. in Ä., Bzl., zwl. in A., wl. in PAe., ll. in Alkali. — *3,5-Dibrom-2-oxystyrol*, C_8H_6OBr (V.). Aus dem Pseudobromid in Ä. mit Zink u. konz. Salzsäure. Nadeln aus verd. Methylalkohol, F. 58°, ll. in den organischen Lösungsmitteln außer Bzn. u. PAe., ll. in Alkalien. Liefert mit Brom das Tetrabrompseudobromid zurück. *Acetylverb.*, $C_{10}H_8O_2Br_2$. Nadeln aus PAe., F. 51°. — *4,6-Dibrom-2-methoxycumaran*, $C_9H_8O_2Br_2$ (VI.). Aus dem vorher beschriebenen Tribrommethoxyäthylbenzol beim Kochen mit Eg. u. Natriumacetat. Weiße Nadeln aus PAe., F. 95°, ll. in den organischen Lösungsmitteln außer PAe. u. Bzl., unl. in wss. Alkalien. — *4,6-Dibrom-2-acetyloxycumaran*, $C_{10}H_8O_3Br_2$ (VII.). Aus dem Pseudo-





III. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OC_2H_3O)\\OC_2H_3O\end{matrix}—CH_2Br$

IV. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OCH_3)\\OH\end{matrix}—CH_2Br$

V. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CH=CH_2\\OH\end{matrix}$ VI. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OCH_3)\\—O—\end{matrix}>CH_2$ VII. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OC_2H_3O)\\—O—\end{matrix}>CH_2$

VIII. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CHOH\\—O—\end{matrix}>CH_2$ IX. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>CH_2$ X. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>C=C<\begin{matrix}OC\\NH\end{matrix}>C_6H_4$

XI. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>C:NOH$ XII. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CO\cdot COOH\\OH\end{matrix}$ XIII. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CHBr—CHBr_2\\OH\end{matrix}$

XIV. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OC_2H_3O)\cdot CHBr_2\\OH\end{matrix}$ XV. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OC_2H_3O)\cdot CHBr_2\\OC_2H_3O\end{matrix}$

XVI. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CH(OCH_3)\cdot CHBr_2\\OH\end{matrix}$ XVII. $Br_2C_6H_2<\begin{matrix}CH=CHBr\\OH\end{matrix}$

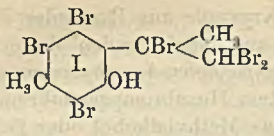
bromid beim Kochen mit Eg. u. Natriumacetat (5 Min.). Rhombische Tafeln aus Methylalkohol, F. 98—99°, ll. in Ä. u. Bzl., zwl. in A. u. Bzn. — *4,6-Dibrom-2-oxycumaran*, $C_8H_6O_2Br_2$ (VIII.). Aus vorstehender Acetoxyverb. beim Kochen mit A. u. Natronlauge (5 Min.). Nadeln aus Bzn., F. 120°, ll. in Ä., Bzl., zwl. in A. u. Eg., unl. in Soda und NaOH. Liefert mit P_2O_5 das schon bekannte *4,6-Dibromcumaron*. Mit Kaliumbichromat u. H_2SO_4 liefert die Lsg. in Eg. *4,6-Dibrom-2-cumaranon*, $C_8H_4O_2Br_2$ (IX.). Gelbliche Nadeln aus Eg., F. 145°, ll. in Bzl. u. Ä., zwl. in Eg., A., Bzn. Langsam l. in Alkali. Die Lsg. färbt sich bald rot. Mit roter Farbe l. in H_2SO_4 — *1-[4,6-Dibromcumaran]-2-indolindigo*, $C_{16}H_7O_3NBr_2$ (X.). Aus gleichen Teilen Isatin u. Dibromcumaranon in Eg. mit H_2SO_4. Braunrote Nadeln aus viel Eg., F. über 280°, wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Braunrot l. in konz. H_2SO_4, gelbbraun in alkoh. KOH. — *4,6-Dibrom-1-isonitrosocumaranon*, $C_8H_3O_3NBr_2$ (XI.). Aus

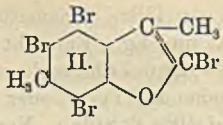
Dibromcumaranon in Eg. mit Natriumnitrit. Gelbe Prismen aus Eg., F. 186° unter Zers. l. in Alkali, kaum l. in Soda, ll. in Ä. u. A., zwl. in Bzl., swl. in Bzn. Liefert beim Kochen mit Eg. und starker Salzsäure *3,5-Dibrom-2-oxybenzoylameisensäure*, $C_8H_4O_4Br_2$ (XII.). Gelbe Nadeln aus Bzl.; sintert über 131°. F. 142° unter Zers., sll. in A., Eg. u. Ä., zwl. in W. u. Bzl. Die Lsgg. in Eg., Bzl., Bzn. u. in Alkali sind intensiv gelb gefärbt. Mit H_2SO_4 u. thiophenhaltigem Bzl. tritt Blaufärbung ein. Scheint im Gegensatz zur einfachen o-Oxybenzoylameisensäure kein Hydrat zu bilden. Mit o-Phenylendiamin entsteht *α-Oxy-β-dibromoxyphenylchinoxalin*. Nadeln aus Eg., F. über 280°, l. in Alkali und Soda.

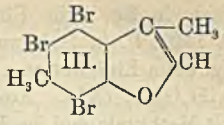
3,5,1',2',2'-Pentabrom-2-oxyäthylbenzol (*Pentabrom-o-äthylphenolpseudobromid*), $C_8H_5OBr_5$ (XIII.). Aus dem Tetrabrompseudobromid beim Erhitzen mit Brom im Rohr auf 100°. Weiße Krystallwarzen aus Bzn., F. 141°, ll. in A. u. Ä., zwl. in Eg. und Bzl. Liefert mit wss. Alkali einen alkaliunl., amorphen Körper. Beim Schütteln der Lsg. in Ä. mit Soda oder Natriumacetat tritt vorübergehende Gelbrotfärbung auf, dann entsteht anscheinend dasselbe Prod. wie mit Alkali. *Acetylverb.*, $C_{10}H_7O_2Br_5$. Warzenförmige Krystalle aus PAe., F. 128°. — *3,5,2',2'-Tetrabrom-2-oxy-1'-acetoxyäthylbenzol*, $C_{10}H_8O_3Br_4$ (XIV.). Aus dem Pentabromid in Eg. beim Kochen mit Natriumacetat (5 Min.) Tafeln aus PAe., F. 126°, ll. in Ä. u. A., zwl. in Bzl. u. Bzn. Ringschluß tritt bei längerem Kochen mit Natriumacetat nicht ein. — *3,5,2',2'-Tetrabrom-2,1'-diacetoxyäthylbenzol*, $C_{12}H_{10}O_4Br_4$ (XV.). Aus dem Pentabromid beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat oder aus vorstehender Verb. mit Anhydrid und H_2SO_4. Weiße Täfelchen aus PAe., F. 115°, ll. in A., Eg., Bzl. — *3,5,2',2'-Tetrabrom-1-methoxy-2-oxyäthylalkohol*, $C_9H_8O_2Br_4$ (XVI.). Aus dem Pentabromid mit Methylalkohol im Rohr bei 100°. Weiße Tafeln aus PAe., F. 110°, ll. in A., Eg., Bzl., ll. in Alkali, kaum l. in Soda. — *3,5,2'-Tribrom-2-oxystyrol*, $C_8H_5OBr_3$ (XVII.) Aus dem Pentabromid in Ä. mit Zink u. konz. Salzsäure. Krystallwarzen aus PAe., F. 95°, ll. in A., Eg., Bzl. u. Alkali, swl. in Soda. *Acetylverb.*, $C_{10}H_7OBr_3$. Säulen aus PAe., F. 132°. — *Methyläther*. Durch Einw. von Dimethylsulfat. Blättchen aus PAe., F. 64°. Liefert bei der Oxydation mit $KMnO_4$ den schon bekannten *Methyläther der 3,5-Dibromsalicylsäure*. (LIEBIGS Ann. **372**. 187—204. 13/4. [10/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

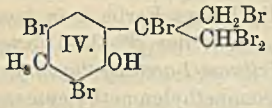
K. Fries, *Über o-Pseudobromide des Thymols und des Oxy-m-cymols, ihre Umwandlungsprodukte und deren Überführung in Cumaran- und Cumaronderivate.* (Zweite Abhandlung.) Das von FRIES und FICKEWIRTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 368; C. **1908**. I. 1053) erhaltene *Hexabrompseudobromid des Thymols*, $C_{10}H_8OBr_6$, ist mit dem von v. BAEYER und SEUFFERT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 40; C. **1901**. I. 459) aus Menthon dargestellten und am bequemsten aus Thymol selbst erhältlichen *Hexabromthymol* identisch. Die von v. BAEYER u. SEUFFERT für dasselbe angenommene Konstitution I. u. die für Tetra- u. Tribromverb. vorgeschlagenen Formeln II. und III. hält Vf. für unrichtig und nimmt für das Hexabrompseudobromid die Formel IV. an. Es weicht von dem Verhalten der gewöhnlichen Pseudohalogenide wesentlich ab. Die aus dem Pseudobromid mit W., A. oder Eg. entstehende *Verb.* $C_{10}H_7OBr_5$ ist, wie schon v. BAEYER und SEUFFERT annehmen, ein *Pentabrom-p-isopropylenphenol* (V.), das durch Umlagerung aus dem entsprechenden o-Isopropylidenchinon entstanden ist. Letzteres läßt sich nicht isolieren. Die Tetrabromverb. besitzt die Konstitution VI.

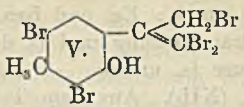
Eine entsprechende Reihe von Verbb. erhält man aus dem dem Thymol isomeren *Oxy-m-cymol* (*4-Oxy-1-methyl-3-isopropylbenzol*) (VII.). Durch Bromierung entsteht eine Pentabromverb. (VIII.), die in ihrem Verhalten dem Hexabrompseudobromid des Thymols vollkommen entspricht. Die Bezifferung der Derivate des Thymols und des Oxy-m-cymols folgt dem Schema IX.

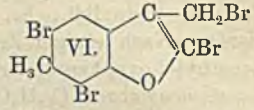


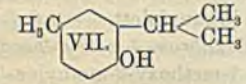


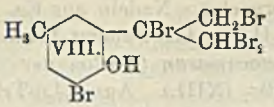


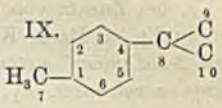


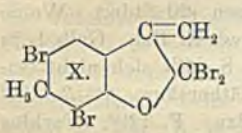


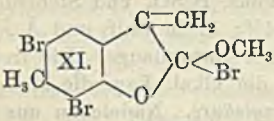


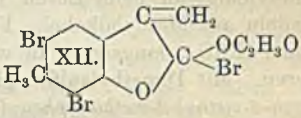


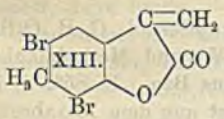


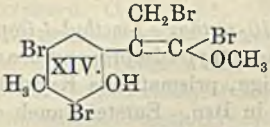


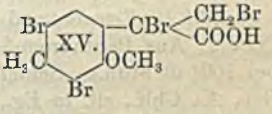


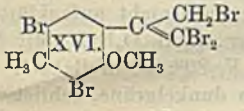


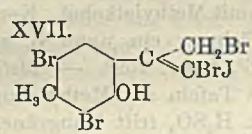


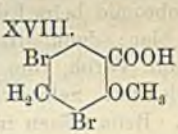


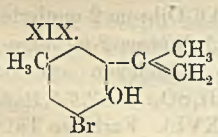


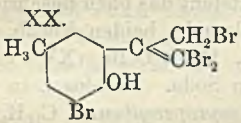


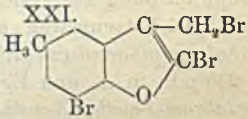


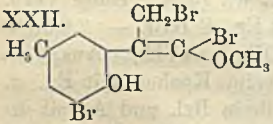


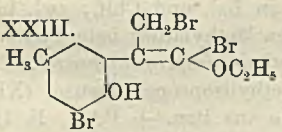


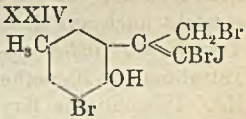












Experimenteller Teil. I. Derivate des Thymols. (Mitbearbeitet von **W. Volk.**) *2,6,8,9,10,10-Hexabrom-5-oxy-1-methyl-4-isopropylbenzol*, $C_{10}H_8OBr_6$ (IV.). (Identisch mit dem *Pseudobromid*, $C_{10}H_8OBr_6$, aus Menthon und dem *Hexabromthymol* aus Dimethyloxystyrol, l. c.) Darst. aus 40 g Thymol in 150 ccm Chlf. mit 90 ccm Brom. Krystalle aus Bzl. F. 152°. Liefert in äth. Lsg. beim Schütteln mit Bicarbonat oder in Acetonlsg. bei Zusatz von W. *2,6,9,10,10-Pentabrom-5-oxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol*, $C_{10}H_7OBr_5$ (V.). (Identisch mit dem *Pentabromdehydrothymol* von v. Baeyer und Seuffert, l. c.) Prismatische Krystalle aus Bzn. F. 106°. Diese Verb. liefert in alkoh. Lsg. mit wss. Alkali *1,4,6-Tribrom-2-brommethyl-5-methylcumaron*, $C_{10}H_6OBr_4$ (VI.). (Identisch mit dem *Tetrabromdimethylcumaron* von v. Baeyer und Seuffert, l. c.) Verliert beim Kochen in Bzl. HBr unter B. komplizierter Gemische.

1,1,4,6-Tetrabrom-2-methylen-5-methylcumaran, $C_{10}H_6OBr_4$ (X.). Aus vorstehender

Verb. in Eg. beim Einleiten von HBr. Prismatische Krystalle aus Bzn. oder Eg. F. 140°; ll. in Bzl., zwl. in A. und Eg. Entsteht auch aus der folgenden Verb. in Eg. beim Einleiten von HBr. — *1,4,6-Tribrom-1-methoxy-2-methylen-5-methylcumaran*, $C_{11}H_9O_2Br_3$ (XI.). Aus vorstehender Verb. oder aus dem Hexabrompseudobromid mit Methylalkohol im Rohr bei 100° (2 Stdn.). Nadeln aus Methylalkohol oder Bzn. F. 148°; ll. in Bzl., Ä., zwl. in A., Eg. und Bzn. Mit blauer Farbe l. in konz. H_2SO_4. Nach einiger Zeit Braunfärbung und B. des Lactons der β*)-[3,5-Dibrom-4-methyl-2-oxyphenyl]-acrylsäure (s. unten). — *1,4,6-Tribrom-1-acetoxy-2-methylen-5-methylcumaran*, $C_{12}H_9O_3Br_3$ (XII.). Aus dem Tetrabrommethylenmethylcumaran in Eg. bei Zusatz von Silberacetat. Nadeln aus Eg. oder Bzn. F. 138°; ll. in Bzl., zwl. in Eg. u. Bzn. Konz. H_2SO_4 färbt zuerst blau, dann braunviolett. — *4,6-Dibrom-2-methylen-5-methyl-1-ketocumaran* (*Lacton der β*)-[3,5-Dibrom-4-methyl-2-oxyphenyl]-acrylsäure*), $C_{10}H_6O_2Br_2$ (XIII.). Aus 1,4,6-Tribrom-1-methoxy-2-methylen-5-methylcumaran beim Lösen in konz. H_2SO_4 und Stehenlassen (20 Stdn.). Weiße Nadeln aus Methylalkohol. F. 145°; ll. in Chlf. und Ä., zwl. in Bzl. Gelb l. in konz. H_2SO_4, langsam l. in warmer Natronlauge. Die freie S. läßt sich nicht isolieren. Mit Dimethylsulfat gibt die alkal. Lsg. die Methyläthersäure *β*)-[3,5-Dibrom-4-methyl-2-methoxyphenyl]-acrylsäure.* Nädelchen aus Bzn. F. 119°. Farblos l. in konz. H_2SO_4.

2,6,9,10-Tetrabrom-5-oxy-10-methoxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol, $C_{11}H_{10}O_2Br_4$ (XIV.). Aus Pentabrom-5-oxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol (V.) und Methylalkohol bei 100° (6 Stdn.). Schiefwinklige, prismatische Krystalle aus Bzn. F. 85°; ll. in Bzl., A., Chlf., zll. in Eg., zwl. in Bzn. Entsteht auch direkt aus dem Hexabrompseudobromid beim Erhitzen mit Methylalkohol. Konz. H_2SO_4 färbt zuerst violettrot, dann blau; dann tritt Entfärbung ein unter B. zweier noch nicht aufgeklärter, alkaliunl. Verbb. vom F. 146°, bezw. 259°. — *Methyläther*, $C_{12}H_{12}O_2Br_4$. Mit Dimethylsulfat. Schiefwinklige Tafeln aus Methylalkohol. F. 89°; ll. in Bzl., h. A. u. Eg. Beim Lösen in konz. H_2SO_4 tritt blaugrüne, dann dunkelgrüne, schließlich braune Färbung auf. Hierbei entsteht das oben beschriebene 4,6-Dibrom-2-methylen-5-methyl-1-ketocumaran und folgende beiden Verbb. *β*)-[3,5-Dibrom-2-methoxy-4-methylphenyl]-acrylsäuredibromid*, $C_{11}H_{10}O_3Br_4$ (XV.). Weiße Nädelchen aus Bzl. F. 235°; ll. in A. und Eg., ll. in Soda. Farblos l. in konz. H_2SO_4. — *2,6,9,10,10-Pentabrom-1-methyl-5-methoxy-4-isopropenylbenzol*, $C_{11}H_9OBr_5$ (XVI.). Farblose Täfelchen aus Eg. F. 123°; ll. in Bzl. und Chlf., zwl. in Eg., wl. in A. Diese Verb. entsteht auch aus demselben Methyläther beim Stehen mit Eg. + HBr. — *2,6,9,10-Tetrabrom-10-jod-5-oxy-1-methyl-4-isopropenylbenzol*, $C_{10}H_7OBr_4J$ (XVII.). Aus dem Tetrabromoxy-10-methoxymethylisopropenylbenzol (XIV.) beim Kochen mit Eg. u. HJ. Prismatische Krystalle aus Bzn. + PAe. F. 119°; ll. in Bzl. und A., zll. in Eg. u. Bzn. Liefert mit wss. Alkali das oben beschriebene 1,4,6-Tribrom-2-brommethyl-5-methylcumaron (VI.). — *3,5-Dibrom-4-methylsalicylsäuremethyläther*, $C_9H_8O_3Br_2$ (XVIII.). Aus dem Methyläther des Tetrabromoxymethoxymethylisopropenylbenzols (XIV.) durch Oxydation mit verd. HNO_3. Nadeln aus Bzl. F. 196°; ll. in A. und Eg., zll. in Bzl., wl. in W. Entsteht auch aus 4-Methylsalicylsäure durch Bromierung und Methylierung. — *Methylester*, $C_{10}H_{10}O_3Br_2$. Mit Dimethylsulfat. Flache Prismen aus PAe. F. 55°.

II. Derivate des 1-Methyl-3-isopropyl-4-oxybenzols (Oxy-m-cymols). (Mitbearbeitet von **P. Moskopp.**) Das *Oxy-m-cymol* (*1-Methyl-3-isopropyl-4-oxybenzol*), $C_{10}H_{14}O$ (VII.), wird durch Reduktion von 1′,5-Dimethyl-2-oxystyrol mit Natrium und A. dargestellt. Farbloses Öl. $Kp._{750}$ 227°. Feine Nadeln. F. 35°; wl. in W. — *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{18}O_2$. Prismatische Krystalle. F. 60°; ll. in Bzl.

*) Die mit * bezeichneten β müssen wohl α heißen? D. Ref.

u. Bzn., zwl. in A. Aus dem Oxy-m-cymol oder bequemer aus dem 1',5-Dimethyl-2-oxystyrol mit Brom entsteht *5,8,9,10,10-Pentabrom-1-methyl-3-isopropyl-4-oxybenzol*, $C_{10}H_9OBr_5$ (VIII.). Sternförmig gruppierte Nadeln aus Bzn. F. 131°; ll. in Bzl. und Ä., zwl. in Eg. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{11}O_2Br_5$. Weiße Kryställchen aus PAe. F. 136°. — *3-Brom-5,1'-dimethyl-2-oxystyrol*, $C_{10}H_{11}OBr$ (XIX.). Aus dem Pentabromid in Ä. mit Zink und HCl. Öl. Kp.$_{15}$ 129—134°. Polymerisiert sich beim Stehen. — *5,9,10,10-Tetrabrom-1-methyl-3-isopropylen-4-oxybenzol*, $C_{10}H_8OBr_4$ (XX.). Aus dem Pentabromid in Aceton bei Zusatz von W. oder in Eg. beim Schütteln mit Natriumacetat unter Tiefrotfärbung, die bald wieder verschwindet. Weiße Täfelchen aus Bzn. F. 101°; ll. in A., Eg., Bzl. Langsam l. in Soda, schnell in Lauge. Aus der Lsg. scheidet sich 6-Dibrom-2-methylen-4-methylcumaran**) (s. unten) ab. — *Acetylverb.*, $C_{12}H_{10}O_2Br_4$. Tafeln aus Bzn. F. 95°; ll. in A. u. Bzl., zwl. in Eg. — *1,6-Dibrom-2-brommethyl-4-methylcumaron*, $C_{10}H_7OBr_3$ (XXI.). Aus der Tetrabromoxyisopropylenverb. in A. mit wss. Alkali. Weiße Nadeln aus Bzl. F. 128°; ll. in Aceton, zll. in A., Eg. u. Bzl. — *5,9,10-Tribrom-1-methyl-10-methoxy-4-oxy-3-isopropenylbenzol*, $C_{11}H_{11}O_2Br_3$ (XXII.). Aus der Pentabromverb. oder der Tetrabromverb. beim Erhitzen mit Methylalkohol auf 100°. Weiße Nadeln aus PAe. F. 135°; ll. in A., Ä., Bzl. Langsam l. in Alkali. Konz. H_2SO_4 löst blauviolett, dann braun. — *Acetylverb.*, $C_{13}H_{13}O_3Br_3$. Weiße Würfel aus PAe. F. 66°. — *5,9,10-Tribrom-1-methyl-10-äthoxy-4-oxy-3-isopropenylbenzol*, $C_{12}H_{13}O_2Br_3$ (XXIII.). Entsteht analog mit Äthylalkohol. Täfelchen aus PAe. F. 68°. Gleicht sonst der Methoxyverb. — *5,9,10-Tribrom-10-jod-1-methyl-4-oxy-3-isopropenylbenzol*, $C_{10}H_8OBr_3J$ (XXIV.). Aus dem Tribrommethyl-10-methoxyoxyisopropenylbenzol beim Kochen mit Eg. und HJ. Prismatische Krystalle aus PAe. F. 115°; ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln außer Bzn. und PAe. Liefert mit Alkali das oben beschriebene 1,6-Dibrom-2-brommethyl-4-methylcumaron. (Liebigs Ann. **372**. 205—36. 13/4. [10/3.] Marburg. Chem. Inst. d. Univ.) Posner.

John Joseph Sudborough und **John Thomas**, *Die Addition von Brom an ungesättigte Verbindungen.* (Journ. Chem. Soc. London **97**. 715—20. April. Aberystwyth. Univ. College of Wales. The Edward Davies Chem. Lab. — C. **1907**. II. 1068.) Franz.

I. Kondakow, *Über Halogenderivate des Pinens und ihre Umwandlungen in Kohlenwasserstoffe der Santen- und Cyclenreihe.* (Vorläufige Mitteilung.) Zur Unters. wurden Terpentinöle verschiedener Herkunft benutzt. Ein französisches Terpentinöl vom Kp. 150—160° zeigte α_D = —31° 35' bis —32° 1'; die Fraktion, Kp. 157,5 bis 158,5°, $[\alpha]_D$ = —39,202°; das Chlorhydrat dieser Fraktion: $[\alpha]_D$ = —27,288°. Ein russisches Terpentinöl unbekannter Herkunft vom Kp. 154—177° zeigte α_D = +24° 8' bis +15° 33'; die Fraktion, Kp. 154—157°, $[\alpha]_D$ = +28,160°; das Chlorhydrat dieser Fraktion: $[\alpha]_D$ = +18,45°. Ein russisches Öl aus Kasan vom Kp. 100—170° zeigte α_D = +27° 40' bis +18° 46'; die Fraktion, Kp. 156—157°, α_D = +28° 17'; das Chlorhydrat dieser Fraktion: $[\alpha]_D$ = +24,135°; umkrystallisiert: $[\alpha]_D$ = +27,386°. Ein schwedisches Terpentinöl vom Kp. 160—179° zeigte α_D = +23° 41' bis +14° 45'; die Fraktion, Kp. 160—162°, gab das Chlorhydrat $[\alpha]_D$ = +25,392°. Ein griechisches Prod. vom Kp. 152,5—158° zeigte $[\alpha]_D$ = +40° 11' bis +37° 40'; die Fraktion, Kp. 152,5—154,5°, $[\alpha]_D$ = +46,888°; das Chlorhydrat dieser Fraktion: $[\alpha]_D$ = +34,341°.

Durch Abspaltung von HCl aus dem Chlorhydrat des d-Pinens mittels alkoh. KOH unter besonderen Umständen (vgl. C. **1909**. II. 1907) erhielt Vf. fast reines

**) Soll wohl heißen: 1,6-Dibrom-2-brommethyl-4-methylcumaron? D. Ref.

Bornylen (Kp. 149—150°; F. 103°; $[\alpha]_D = +15°$) mit etwas *Cyclen* (?), *Methencamphen* und *Isocamphen* verunreinigt; aus dem entsprechenden l-Pinen entsteht *Methencamphen* mit *Bornylen*, *Cyclen* und *Isocyclen* vermengt. In beiden Fällen muß jedoch die Möglichkeit einer Isomerisation in andere Verbb. vorbehalten werden. — In dem fl. Chlorhydrat, das als Nebenprod. bei der Darst. des festen Pinenchlorhydrats entsteht, vermutet Vf. *Fenchylchlorid* (?), welches dieselben KW-stoffe — *Fenchobornylen* und *Cyclen* — gibt, wie das bekannte feste Fenchylchlorid. Fenchobornylen (zum Santentypus gehörend) wandelt sich leicht in *Isocyclen* und andere Prodd. um. — Die festen Chlorhydrate vom d- u. l-Pinen sind Mischungen zweier Antipoden in verschiedenen Verhältnissen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. **42**. 338—55. 12/3. 1910. [Dezember 1909.] Dorpat. Lab. des Pharmazeutischen Inst.)
FRÖHLICH.

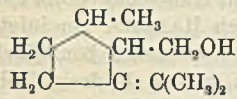
H. Rupe, *Untersuchungen über den Einfluß der Konstitution auf das Drehungsvermögen optisch aktiver Substanzen. (Dritte Abhandlung.) Die Menthylester der Terephthal- und β-Naphthoesäure und einiger ihrer Reduktionsprodukte.* (Vgl. LIEBIGS Ann. **327**. 157 u. **369**. 311; C. **1903**. I. 1393 u. **1909**. II. 2152.) I. Menthylester der Terephthalsäure und einiger ihrer Reduktionsprodukte. (Bearbeitet von **F. Münter**.) Einige Hydroterephthalsäuren erwiesen sich als so labil, daß an Stelle ihrer eigenen Ester die der stabilsten Form entstanden. $\Delta^{2,5}$- und $\Delta^{1,5}$-*Dihydroterephthalsäure* lieferten beide den Ester der $\Delta^{1,4}$-Säure. — *Dimenthylester der Terephthalsäure*, $C_{28}H_{42}O_4$. Weiße Nadeln aus A., F. 75°, ll. in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. $[\alpha]_D^{20} = -102,64°$ (Chlf. $p = 9,96$). — *Dimenthylester der* $\Delta^{1,4}$-*Dihydroterephthalsäure*, $C_{28}H_{44}O_4$. Weiße Nadeln aus A., F. 68°. $[\alpha]_D^{20} = -104,55°$ (Chlf. $p = 9,99$). — *Dimenthylester der* Δ^1-*Tetrahydroterephthalsäure*, $C_{28}H_{46}O_4$. Weiße Nadeln aus A., F. 125°. $[\alpha]_D = -69,42°$ (Chlf. $p = 9,77$). — *Dimenthylester der* Δ^2-*trans-Tetrahydroterephthalsäure*, $C_{28}H_{46}O_4$. Weiße Nadeln aus A., F. 64°. $[\alpha]_D^{20} = -76,09°$ (Chlf. $p = 10,03$). — *Dimenthylester der trans-Hexahydroterephthalsäure*, $C_{28}H_{48}O_4$. Weiße Nadeln aus Essigester, F. 132—133°, zwl. in A. $[\alpha]_D^{20} = -74,72°$ (Chlf. $p = 10,16$).

II. Menthylesteter der β-Naphthoesäure und einiger ihrer Reduktionsprodukte. (Bearbeitet von **F. Münter**.) *Dimenthylester der β-Naphthoesäure*, $C_{21}H_{26}O_2$. Farblose Prismen aus A., F. 75—76°, ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, außer A. $[\alpha]_D^{20} = -91,30°$ (Bzl. $p = 9,97$). — *Dimenthylester der* Δ^2-*Dihydro-β-naphthoesäure*, $C_{21}H_{28}O_2$. Farbloses, dickes Öl, $Kp._{10,5}$ 218°. $[\alpha]_D^{20} = -41,40°$ (Bzl. $p = 9,98$). — *Dimenthylester der* Δ^3-*Dihydro-β-naphthoesäure*, $C_{21}H_{28}O_2$. Nicht unzers. destillierbar. $[\alpha]_D^{20} = -53,14°$ (Bzl. $p = 9,96$). — *Dimenthylester der Tetrahydro-β-naphthoesäure*, $C_{21}H_{30}O_2$. Farbloses, dickes Öl, $Kp._{11}$ 218°. $[\alpha]_D = -53,04°$ (Bzl. $p = 9,89$).

III. Theoretische Ergebnisse. Die unhydrierten Benzolderivate drehen immer weitaus am stärksten. Ihnen schließt sich die ungesättigte S. der Adipinsäurereihe, die Muconsäure, an. Bemerkenswert ist, daß die $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephthalsäure etwas stärker dreht als die Terephthalsäure. Die starke Rotation wird in beiden Fällen lediglich durch die beiden an den Carboxylgruppen befindlichen Doppelbindungen bedingt; die Δ^2-Doppelbindung ist ohne wesentlichen Einfluß. Die hier gefundenen Resultate bestätigen den Satz: Eine doppelte Bindung in der β,γ-Stellung zur Carboxylgruppe ist ohne Einfluß auf das Drehungsvermögen einer mit einem optisch aktiven Radikal verbundenen Säure. In der Reihe der Muconsäure, der Benzoesäure und der α-Naphthoesäure drehen, wie bei den ungesättigten Fettsäuren, die SS. mit einer α,β-Doppelbindung stärker als die β,γ-ungesättigten SS. Umgekehrt drehen die β,γ-ungesättigten SS. Δ^2-Tetrahydroterephthalsäure und Δ^3-Dihydro-β-naphthoesäure stärker, als die entsprechenden α,β-ungesättigten SS. Bei beiden ist das anschei-

nend anormale Verhalten offenbar darauf zurückzuführen, daß in p-Stellung zu dem an der Doppelbindung stehenden Carboxyl ein stark negativer Rest vorhanden ist. (LIEBIGS Ann. **373**. 121—28. 28/4. [1/4.] Basel. Lab. d. Univ.) POSNER.

H. Rupe und **J. Bürgin**, *Die Reduktion des Pulegensäurecesters.* Eine Lsg. von 15,4 g Pulegensäuremethylester (Darst. vgl. WALLACH und MEYER, LIEBIGS Ann. **327**. 126; C. **1903**. I. 1412) in 55 g absol. A. wurde ziemlich rasch zu 15 g Na-Stückchen zufließen gelassen. Nach mehrstündigem Kochen wurde durch Wasserdampfdest. und durch Fraktionieren *Pulegen-* oder *primärer Polegylalkohol*, $C_{10}H_{18}O$ (Formel nebenstehend), erhalten; ziemlich dickfl. Öl, $Kp._{10,5}$ 105 bis 105,5°; $D.^{20}$ 0,9296; $n_D^{20} = 1,48074$; $[\alpha]_D^{20} = -1,70°$. *Acetylverb.*, $C_{12}H_{20}O_2$, $Kp._{0,5}$ 110,5—111,5°; ziemlich dünnfl., farbloses Öl von fruchtartigem Geruch. — *Benzoylverb.*, $C_{17}H_{22}O_2$, farbloses, zähfl., geruchloses Öl; $Kp._{0,5}$ 186,5—187,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1228—30. 7/5. [31/3.] Basel. Univ.-Lab.) ALEFELD.



Wolfgang Ostwald, *Beiträge zur Kolloidchemie des Kautschuks. I. Zur Theorie der Vulkanisation.* Der Vf. versucht eine Darst. der Vulkanisationsvorgänge in qualitativer u. möglichst quantitativer Form vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkt der Adsorptionslehre. Als Argumente für diese Theorie und gegen die konstitutionschemische Theorie führt er an, daß nach C. O. WEBER die Schwefelaufnahme ein rein additiver Vorgang ist, daß der Kautschuk mit Schwefel eine kontinuierliche Reihe von Additionsprodd. bilden soll (C. O. WEBER), daß die Endglieder dieser Verbindungsreihen in der Zus. unbestimmt sind, daß nach J. B. HÖHN bei Verwendung geeigneter Lösungsmittel der S in grobdisperser Form auch aus vulkanisiertem Kautschuk entfernt werden kann, daß dieselbe Kautschuksorte bei völlig gleicher Vulkanisation keineswegs immer dieselben Resultate ergibt, weiter daß bei der Heißvulkanisation der Temperaturkoeffizient nicht unwesentlich kleiner ist als der bei normalen chemischen Rkk. zu erwartende (und nicht einmal den Wert 2 erreicht), und daß die S-Aufnahme in gewissen Reaktionsstadien eine plötzliche, knickartige Zunahme erfährt. Weiter bespricht der Vf. die Gültigkeit der Exponentialformel $\frac{x}{a} = k \cdot c^m$, deren geringe Beachtung wohl auf die großen Schwierigkeiten der Best. des freien und gebundenen Schwefels in vulkanisiertem Kautschuk zurückzuführen ist, dann die Vulkanisationsverss. von HINRICHSEN u. STERN (Chem.-Ztg. **33**. 735. 756; C. **1909**. II. 940), sowie von HÜBENER (Gummi-Ztg. **24**. 214; Chem.-Ztg. **33**. 144. 155; C. **1909**. I. 952). Danach handelt es sich bei der Schwefelaufnahme des Kautschuks offenbar um die gegenseitige Adsorption zweier disperser Phasen, des emulsoiden Kautschuks und des in ihm in irgendeiner dispersen Form verteilten Kautschuks. Bei bestimmten mittleren Mengenverhältnissen zweier disperser, sich gegenseitig adsorbierender Phasen ist es notwendig, daß die Phase, welche zuerst Adsorbens war, zum Adsorbendum wird und umgekehrt. In diesem Sinne kann man auch das Verhalten der HINRICHSEN-STERNschen und HÜBENERschen Verss. deuten. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 136—55. 25/2.; Gummi-Ztg. **24**. 1172—78. 20/5. 1211—15. 27/5.) BLOCH.

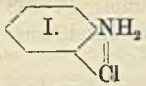
F. Willy Hinrichsen und **Erich Kindscher**, *Zur Theorie der Kaltvulkanisation des Kautschuks.* (Vorläufige Mitteilung; vgl. HINRICHSEN, MEISENBURG, Chem.-Ztg. **33**. 735. 756; C. **1909**. II. 940.) Nach C. O. WEBER kommt der höchsten Stufe der Vulkanisation des Kautschuks mit Chlorschwefel die Formel $(C_{10}H_{16} \cdot S_2Cl_2)_{10} = (C_{50}H_{80})_2(S_2Cl_2)_{10}$, der niedrigsten Vulkanisationsstufe die Formel $(C_{50}H_{80})_2S_2Cl_2$ zu;

zwischen beiden sollen noch weitere Verbb. bestehen, die sich voneinander um je ein Molekül S_2Cl_2 unterscheiden. Bei einer Nachprüfung der WEBERschen Verss. gelang es den Vff. in keinem Fall, den von WEBER gefundenen Wert 23,62% S. zu erhalten, und die Einzelwerte weichen erheblich voneinander ab (15,58—28,37%). Falls überhaupt eine chemische Verb. vorliegt, müssen die niedrigsten Zahlen als die wahrscheinlichsten gelten. Die höheren Werte wären durch Adsorption von S_2Cl_2 oder wahrscheinlicher von daraus entstandenem S zu erklären. — Zur Entscheidung der Frage, ob überhaupt eine chemische Verb. vorliegt, versetzten die Vff. in einem App., der möglichst nur Glasschliffe und nicht Kautschukverbb. hatte, je 25 ccm einer benzolischen Kautschukquellung aus nach HARRIES gereinigtem Parakautschuk, entsprechend etwa 0,5 g Kautschuk, mit überschüssiger benzolischer Schwefelchlorürlsg. in mit Paraffin abgedichteten Flaschen, ließen sie drei Wochen geschützt vor direktem Tageslicht stehen; dann pipettierten sie 10 ccm der über dem Nd. stehenden klaren Lsg. in einen mit A. beschickten Kolben, destillierten die aus S_2Cl_2 und A. entstehende HCl in zwei Vorlagen mit alkoh. KOH, denen ein Kölbchen mit $AgNO_3$-Lsg. angeschaltet war, fügten, nachdem der Inhalt des Destillationskolbens fast vollständig abdest. war, alkoh. NaOH zu, trieben weiter bis zur Hälfte der zugefügten Raummenge über, vereinigten nach Beendigung der Dest. den im Kolben verbliebenen Rest mit dem Inhalt der beiden Vorlagen, dampften zur Entfernung des Bzl. und A. ziemlich weit ein, filtrierten nach dem Ansäuern mit HNO_3 abgeschiedenen S ab und fällten das Filtrat mit $AgNO_3$. Es zeigte sich so, daß der Schwefelchlorürverbrauch für eine und dieselbe Menge Kautschuk unabhängig von der Größe des angewandten Schwefelchlorürüberschusses annähernd konstant ist (auf 0,5 g Kautschuk 0,2526—0,2795 g S_2Cl_2). Danach liegt im abgeschiedenen Nd. eine bestimmte chemische Verb. der Zus. $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ vor, welche genau analog ist der Zus. der von GUTHRIE untersuchten Verbb. von S_2Cl_2 mit Äthylen und anderen ungesättigten Körpern. Diese Formel erfordert 15,7% gebundenen S, während oben 15,6% als gefunden angegeben sind. Die Vff. bringen Beweise dafür, daß der darüber gefundene S adsorbiert ist. (Durch Ausziehen mit CS_2 oder Schütteln mit farblosem Schwefelammonium läßt sich der Überschuß zum großen Teil entfernen.) Bei mehrtägigem Kochen der Verb. $(C_{10}H_{16})_2S_2Cl_2$ mit NaOH entsteht ein dunkelbrauner, harter Körper von einem auf die Formel $C_{20}H_{32}S_2$ annähernd stimmenden S-Gehalt.

Im Falle der Kaltvulkanisation ist also mit einer bestimmten Verb. von Kautschuk und von Chlorschwefel zu rechnen. Für das Vorhandensein anderer als der beschriebenen Verbindungsstufen haben sich keinerlei Anhaltspunkte ergeben. Der Nachweis einer chemischen Verb. schließt jedoch nicht aus, daß auch hier Adsorptionserscheinungen eine wesentliche Rolle spielen (vgl. WO. OSTWALD, vorsteh. Referat). Die technischen vulkanisierten Kautschukwaren wären als Adsorptionen von Schwefel in festen oder halbfesten Lsgg. des obigen Schwefelchlorür-Additionsprod. in überschüssigem Kautschuk aufzufassen. Entsprechend der Annahme von OSTWALD zeigte sich, daß bei warmer und trockener Lagerung schon bei etwa 70° nach genügender Zeit deutliche Nachvulkanisation zu beobachten ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 202—9. März [6/3.]; Gummi-Ztg. **24**. 1258. 3/6.; Material-Prüfungsamt Groß-Lichterfelde W.) BLOCH.

John Cannell Cain und **Percy May**, *Studien in der Diphenylreihe.* Teil I. *Acetylierung von Benzidinderivaten.* Die Einführung von Substituenten in das Benzidin vermindert die Reaktionsfähigkeit der Aminogruppen gegen die Acetylierung durch Essigsäureanhydrid in wss.-alkoh. Lsg. (vgl. Journ. Chem. Soc. London **95**. 714; C. **1909**. II. 18), was sich hauptsächlich im Rückgang der Ausbeute an Diacetylprod. äußert. Nun wird man die Wirkung o-ständiger Methyle wohl auf

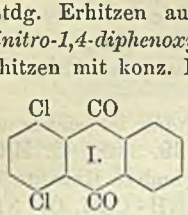
sterische Hinderung zurückführen müssen; diese ist aber im Vergleich mit den Hemmungen negativer Substituenten so gering, daß für letztere noch eine weitere Ursache angenommen werden muß. Diese könnte darin gefunden werden, daß durch innere Absättigung der Restaffinitäten im Sinne der Formel I. eine Schwächung der Aktivität eintritt.

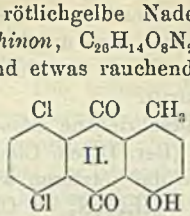


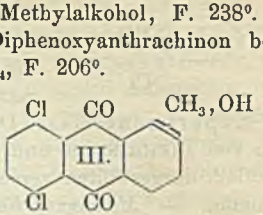
Experimentelles. Das l. c. beschriebene *Monoacetyltolidin* ist sicher von dem von BIEHRINGER und BORSUM (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3348; C. **1906**. II. 1642) dargestellten verschieden, so daß letzteren wohl eine andere Konstitution zukommt. — *Monoacetyldianisidin*, $C_{16}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{14}H_{12}O_2 \cdot NH_2$, alleiniges Prod. der Einw. von Acetanhydrid auf 3,3'-Dimethoxybenzidin in verd. A.; weiße Warzen mit $1H_2O$, F. 67°, schm. wasserfrei bei 116°, ll. in Wasser. — *3,3'-Dichloracetylbenzidin*, $C_{14}H_{12}ON_2Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{12}H_6Cl_2 \cdot NH_2$, weiße Nadeln, F. 104—105°, ll. in A., wl. in W. — 2,2'-Dichlorbenzidin liefert 75% *2,2'-Dichloracetylbenzidin*, $C_{14}H_{12}ON_2Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{12}H_6Cl_2 \cdot NH_2$, weiße Krystalle aus W., F. 195°, ll. in Eg., A., wl. in Ä., Chlf., Essigester, unl. in Bzl. und 25% *2,2'-Dichlordiacetylbenzidin*, $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_{12}H_6Cl_2$, Nadeln aus Eg., F. oberhalb 310°, zl. in A., unl. in W., Ä., Aceton, Essigester, Chlf. — Als Nebenprod. des 2,2'-Dinitrobenzidins, das in wss. A. von Essigsäureanhydrid kaum verändert wird, entsteht bei der Nitrierung des Benzidins (TÄUBER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 795) ein *isomeres Dinitrobenzidin*, $C_{12}H_{10}O_4N_4$, gelbe Nadeln, F. 198°, das mit dem Dinitrobenzidin von BAUDROWSKI (Monatshefte f. Chemie **8**. 472) identisch zu sein scheint. — *2,2'-Dinitrodiacetylbenzidin*, $C_{16}H_{14}O_6N_4$, aus 2,2'-Dinitrobenzidin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, fast farblose Nadeln aus Eg., F. oberhalb 290° (Zers.), unl. in Ä., wl. in h. A., Chlf., zl. in Eg. — *2-Nitro-4'-acetylbenzidin*, $C_{14}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$, gelbe Tafeln aus A., F. 186—187°, l. in A., h. W., Eg., Essigester, swl. in Ä., Chlf., Bzl., unl. in k. W., liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid *2-Nitrodiacetylbenzidin*, $C_{16}H_{15}O_4N_3$, weiße Krystalle aus Eg., F. oberhalb 310°, unl. in W., A., Essigester, Chlf., Ä., Bzl., wl. in Eg. — 3-Äthoxybenzidin liefert ein Gemisch von 75% *4'-Acetyl-3-äthoxybenzidin*, $C_{16}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{12}H_7(OC_2H_5) \cdot NH_2$, weiße Blättchen aus W., F. 137—138°, l. in A., h. W., unl. in Ä., Bzl., PAe. und 25% *Diacetyl-3-äthoxybenzidin*, $C_{18}H_{20}O_3N_2$, weiße Nadeln aus A., F. 240°, ll. in Eg., A., wl. in Essigester, Chlf., unl. in Bzl., W. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 720—26. April. London. Univ. College.) FRANZ.

Gertrude Maud Walsh und **Charles Weizmann**, *1,4-Dichloranthrachinon und seine Derivate.* (Fortsetzung von Journ. Chem. Soc. London **95**. 1312; C. **1909**. II. 986.) *1,4-Dichloranthrachinon*, $C_{14}H_6O_2Cl_2$ (I.), aus 3,6-Dichlorbenzoylbenzoesäure beim Erhitzen mit Borsäure und rauchender H_2SO_4 (10% SO_3) auf 100°, gelbe Nadeln aus Eg., F. 186°, l. in Bzl., A., Eg. — *1,4-Dichlor-5-nitroanthrachinon*, $C_{14}H_5O_4NCl_2 = C_6H_2Cl_2 < (CO)_2 > C_6H_3 \cdot NO_2$, aus 1,4-Dichloranthrachinon bei kurzem Erhitzen der Lsg. in konz. HNO_3 und etwas rauchender H_2SO_4, gelbe Nadeln aus Eg., F. 238°, ll. in Bzl., unl. in Methylalkohol. — *1,4-Dichlor-5-aminoanthrachinon*, $C_{14}H_7O_2NCl_2 = C_6H_2Cl_2 < (CO)_2 > C_6H_3 \cdot NH_2$, aus 1,4-Dichlor-5-nitroanthrachinon beim Erhitzen mit Zinn und Essigsäure, rote Nadeln, aus essigsaurer Lsg. durch NaOH abgeschieden, F. 199°; Acetat, $C_{14}H_7O_2NCl_2 \cdot C_2H_4O_2$, F. 185°. — *Acetylderivat*, $C_{16}H_9O_3NCl_2$, aus der Base und Essigsäureanhydrid in Ggw. von $ZnCl_2$, gelbe Nadeln aus Xylol, F. 178°, gibt mit H_2SO_4 Rotfärbung. — *1,4-Dichloranthrachinon-6-sulfosaures Natrium*, $Na \cdot C_{14}H_5O_5Cl_2S = C_6H_2Cl_2 < (CO)_2 > C_6H_3 \cdot SO_3Na$, aus 1,4-Dichloranthrachinon beim Erhitzen mit 2 Tln. rauchender H_2SO_4 (10% SO_3) auf 150—180° und Neutralisieren der wss. Lsg. des Prod. mit Na_2CO_3, gelbbraune

Krystalle. — *1,4-Diphenoxyanthrachinon*, $C_{26}H_{10}O_4 = C_6H_2(OC_6H_5)_2<(CO)_2>C_6H_4$, aus 10 g 1,4-Dichloranthrachinon, 15 g NaOH und überschüssigem Phenol bei 2-stdg. Erhitzen auf 180°, rötlichgelbe Nadeln aus Methylalkohol, F. 238°. — *Dinitro-1,4-diphenoxyanthrachinon*, $C_{26}H_{14}O_8N_2$, aus Diphenoxyanthrachinon beim Erhitzen mit konz. HNO_3 und etwas rauchender H_2SO_4, F. 206°.

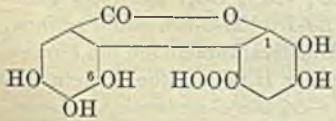




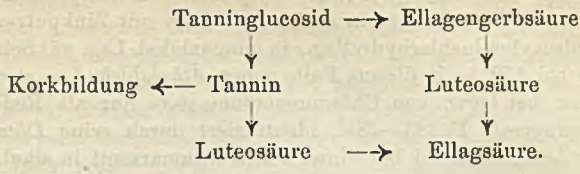


3,6-Dichlor-5′(6′)-oxy-2-o(m)-toluylbenzoesäure, $C_{15}H_{10}O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$, aus 180 g 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid, 100 g p-Tolylmethyläther in CS_2 und 300 g $AlCl_3$ bei 8-stdg. Erhitzen und Zers. des Prod. mit Eis und HCl, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 173°; Brom in Eg. erzeugt ein Monobromderivat, gelbliche Nadeln aus Methylalkohol, F. 188°. — *1,4-Dichlor-8-oxy-5-methylanthrachinon*, $C_{15}H_8O_5Cl_2$ (II.), aus 3,6-Dichlor-5′(6′)-oxy-2-o(m)-toluylbenzoesäure bei kurzem Erhitzen mit rauchender H_2SO_4 und etwas Borsäure auf 130°, gelbe Nadeln aus Eg., F. 259°, wl. in Bzl., die rote Lsg. in H_2SO_4 fluoresciert purpurn. — *Acetylderivat*, $C_{17}H_{10}O_4Cl_2$, gelbe Nadeln aus Eg., F. 181°. — *1(4)-Chlor-8-oxy-4(1)-phenoxy-5-methylanthrachinon*, $C_{21}H_{13}O_4Cl$, aus 1,4-Dichlor-8-oxy-5-methylanthrachinon bei 3-stdg. Erhitzen mit NaOH, Phenol und Kupferpulver auf 180°, rotbraunes Pulver aus Methylalkohol, F. 268°, ll. in w. Bzl., Eg; ohne Kupferpulver findet kein Ersatz von Cl statt. — *3,6-Dichlor-3′(2′)-oxy-2-o(m)-toluylbenzoesäure*, $C_{15}H_{10}O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OH$, aus 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid und o-Tolylmethyläther in Ggw. von $AlCl_3$, weiße Nadeln aus Eg., F. 183°. — *1,4-Dichlor-6(5)-oxy-5(6)-methylanthrachinon*, $C_{15}H_8O_2Cl_2$ (III.), gelbes Pulver aus Eg., zersetzt sich bei 249°. — *3,6-Dichlor-4′(2′)-methoxy-2-o(p)-toluylbenzoesäure*, $C_{16}H_{12}O_4Cl_2 = HO_2C\cdot C_6H_2Cl_2\cdot CO\cdot C_6H_3(CH_3)\cdot OCH_3$, aus 3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid und m-Tolylmethyläther in Ggw. von $AlCl_3$, farblose Nadeln aus Ä., F. 212°, ll. in A., Eg., liefert bei der Kondensation durch H_2SO_4 und Borsäure eine geringe Ausbeute an *1,4-Dichlor-7′(5′)-methoxy-5′(7′)-methylanthrachinon*, $C_6H_2Cl_2<(CO)_2>C_6H_2(CH_3)\cdot OCH_3$, gelbe Krystalle aus Eg., zers. sich bei 236°. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 685—92. April. Manchester. Univ.) FRANZ.

M. Nierenstein, *Beitrag zur Kenntnis der Gerbstoffe. III. Über Ellagengerbsäure.* (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 353; C. **1909**. I. 757.) Vf. ist es gelungen, die Ellagengerbsäure durch öfteres Carboäthoxylieren mit chlorameisensaurem Äthyl u. Verseifen mittels Pyridin nach FISCHER (vgl. auch NIERENSTEIN, S. 1604) rein zu erhalten. Sie erwies sich als das *Diglucosid der Luteosäure* (vgl. nebenstehend), des intermediären Prod. der Oxydation von Digallussäure (Tannin) zu Ellagsäure. Der eine Zuckerrest ist wahrscheinlich in der Hydroxylgruppe 6 der Luteosäure (vgl. HERZIG und POLLAK, Monatshefte f. Chemie **29**. 263; C. **1908**. II. 311) verankert; beim Erwärmen mit 10%ig. Na_2CO_3-Lsg. und Ansäuern mit verd. H_2SO_4 wird nämlich die Ellagengerbsäure unverändert zurückerhalten, während die Luteosäure, in der die OH-Gruppe frei ist, dabei in Ellagsäure übergeht; zweifelhaft ist die Stellung des zweiten Zuckerrestes, da die Ellagengerbsäure mit $FeCl_3$ Grünfärbung gibt, was auf zwei o-ständige Hydroxyle schließen läßt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4575; C. **1908**. I. 259). — Sieht man die Gerbstoffe als Vehikel des Zuckers in der Ökonomie der Pflanze an, so kann man sich die Blume-, resp. Ellagsäurebildung u.



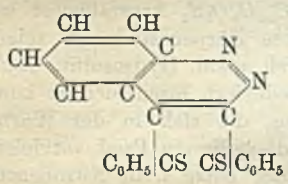
Verwendung der Gerbstoffe im Verkorkungsprozeß schematisch folgendermaßen denken:



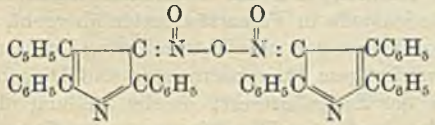
Es handelt sich also um die B. von in W. unl. Prodd. (Entgiftungsmechanismus im pflanzlichen Organismus) nach erfolgter Ablagerung des Zuckers.

Experimentelles. *Ellagengerbsäure*, $C_{26}H_{28}H_{19} + 3H_2O$; schwach gelbliche Nadeln, aus Pyridin und Essigsäure (1 : 1), F. 329—336°, beginnt bei 300—306° zu sintern; die Gerbsäure wird von Gelatinelsg. gefällt u. von Hautpulver quantitativ gebunden; gibt mit HNO_3 die für Ellagsäure charakteristische GRIESZMEYERsche Rk.; $[\alpha]_D^{17} = +18{,}02°$ (1,0898 g in 200 ccm W.); verliert bei 110° 3 Mol. Krystallwasser; gibt beim Kochen mit verd. H_2SO_4 Ellagsäure; gibt bei der Einw. von Emulsin in W. bei Laboratoriumstemp. Luteosäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1267—70. 7/5. [20/4.] Bristol. Chem. Lab. der Univ.) BUSCH.

F. Angelico und **C. Labisi**, *Über Diazopyrrole.* Die angenommene Furanformel der *Verb.* $C_{22}H_{14}ON_2$ (vgl. ANGELICO, Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **17**. II. 655; C. **1909**. I. 445) wurde dadurch bewiesen, daß 1 g der Verb. bei 3-stünd. Erhitzen mit 20 ccm k., gesättigtem, alkoh. NH_3 im Einschmelzrohr bei 180° die entsprechende pyrrolartige *Verb.* $C_{22}H_{15}N_3$ liefert. Dieselbe Umwandlung trat auch beim Erhitzen von 0,4 g der Furanverb. in Essigsäure mit wenig Ammoniumacetat ein, wobei die erhaltene Pyrrolverb. durch ihren Äthylester, F. 181°, charakterisiert wurde. Das *Diketon* selbst, F. 163°, gibt in alkoh. Lsg. mit 20 ccm alkoh., k., gesättigter Lsg. von Ammoniumsulfhydrat, am Rückflußkühler 2 Stdn. erhitzt, eine *Verb.* $C_{22}H_{24}N_2S_2$, wohl von beistehender Formel, gelbe Schuppen (aus A.), F. 206—207° unter geringer Zers. In den eingeengten Mutterlaugen fanden sich noch geringe Mengen einer *Verbindung*, F. 196—197°. — Salze des Diazotriphenylpyrrols. Sulfat, $C_{22}H_{15}N_3H_2SO_4$, beim Erwärmen des Pyrrols mit 25%ig. H_2SO_4. Hellgrüne Nadeln, F. 190° unter Zers. — Nitrat, $C_{22}H_{15}N_3,HNO_3$. B. beim Erhitzen von 2 g Pyrrol in etwa 2 ccm Eg. mit ½ ccm HNO_3, D. 1,4, in den Mutterlaugen. M., F. 175° unter Zers., veränderlich am Lichte. Daneben wurde eine in ihrer Natur noch nicht aufgeklärte *Verbindung*, F. 183°, unl. in Alkalien, erhalten. — *Pikrat*, $C_{22}H_{15}N_3C_6H_3O_7N_3$, braune Nadeln, F. 206° unter Zers. Mit dem GRIGNARDschen Reagens liefert das Diazotriphenylpyrrol die *Verb.* $C_{24}H_{21}N_3$, gelbe Krystalle (aus Bzl.), F. 120°, über die weitere Mitteilungen folgen sollen. (Gaz. chim. ital. **40**. I. 411—17. 27/4. 1910. [Oktober 1909.] Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.



F. Angelico und **C. Labisi**, *Über eine Umwandlung des Isonitrosotriphenylpyrrols.* Dieser Körper gibt mit Amylnitrit in alkoh. u. äth. Lsg. wie mit $KMnO_4$ in Acetonlsg. dieselbe *Verb.*, $C_{44}H_{32}O_3N_4$ wohl beistehender Formel. Zu diesem Zwecke wurden 3 g der Isonitrosoverb. in 30 ccm absol. A. mit 1,4 g Amylnitrit im Wasserbade etwa 2 Stdn. erhitzt. Glatter geht die Rk.



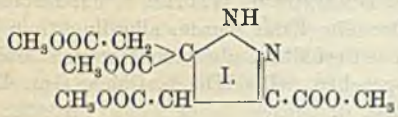
bei Zusatz von 0,7 g $KMnO_4$ zur gekühlten Lsg. von 2 g der Pyrrolverb. zu 20 g Aceton vor sich. — Die Verb. $C_{44}H_{32}O_3N_4$, rote Krystalle (aus Amylalkohol), F. 190° unter Zers., unl. in Alkalien, lieferte in essigsaurer Lsg. mit Zinkpulver, in alkoh. Lsg. mit alkal. Hydroxylaminchlorhydratlsg., in ammoniakal. Lsg. mit Schwefelammonium, mit absol. A. bei 170° — in diesem Falle neben *Äthylaldehyd* — sowie in alkoh. Lsg. mit Zinkpulver bei Ggw. von Chlorammonium stets nur als Reduktionsprod. das *Aminotriphenylpyrrol*, F. 183—184°, identifiziert durch seine *Diazoverb.*, $C_{22}H_{15}N_3$, F. 158° unter Zers., während bei Einw. von Natriumarsenit in alkal. Lsg., sowie von Schwefelnatrium in alkal. Lsg. neben der Aminoverb. ganz geringe Mengen des *Nitrosotriphenylpyrrols*, F. 198° unter Zers., identifiziert durch sein *Benzoylderivat*, F. 180°, erhalten wurden. (Gazz. chim ital. **40**. I. 417—23. 27/4. 1910. [Okt. 1909.] Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

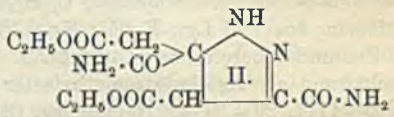
Eug. Grandmougin, *Bemerkung zur Einwirkung primärer Amine auf Indigo.* (Vgl. GRANDMOUGIN, DESSOULAVY, S. 282 und Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 3642; C. **1909**. II. 1876.) E. KNECHT (Journ. Soc. Dyers **1898**. 163) hat durch Kochen von *Indigo* mit *Anilin* und Extraktion des Rückstandes mit konz. HCl eine Substanz von basischem Charakter erhalten; hellgelbe Krystalle (aus A.), F. gegen 300°, unl. in W., l. in A., Ä. und Bzl. Die Identität dieser Verb. mit dem vom Vf. aus Indigodianilid mit SS. erhaltenen Chindolinderivat ist nicht erwiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1317—18. 7/5. [12/4.] Malmerspach.) HÖHN.

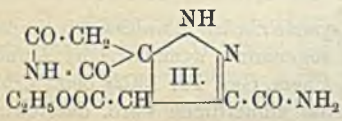
N. Danaila, *Über die Oxydationsprodukte von Thioindigo.* (Vgl. Farbwerke vorm. MEISTER LUCIUS & BRÜNING, DRP. 202707. 202708. 207574; C. **1908**. II. 1707; **1909**. I. 1205.) Der Vf. erhielt durch Oxydation von Thioindigo mit 94%ig. HNO_3, besonders rasch u. gut in Eg.-Lsg., drei Oxydationsprodd. von den Formeln $C_{16}H_8O_3S_2$, $C_{16}H_8O_4S_2$ u. $C_{16}H_8O_5S_2$. Die *Verb.* $C_{16}H_8O_3S_2$ krystallisiert aus Xylol und schm. unter Zers. gegen 325°. Die *Verb.* $C_{16}H_8O_4S_2$ krystallisiert aus Nitrobenzol und schm. unter Zers. bei 245°. Die *Verb.* $C_{16}H_8O_5S_2$ krystallisiert aus Nitrobenzol und schm. unter Zers. bei 237°. Alle diese Körper sind rot, zeigen ähnliche Eigenschaften wie Thioindigo, werden durch alkal. Hydrosulfit, sowie durch Zn in saurer Lsg. zu ungefärbten Substanzen reduziert, lösen sich in konz. H_2SO_4 in der Kälte unter Blau- oder Blaugrünfärbung, die sich in der Wärme ändert und nach dem Verdünnen bei dem mono- und dioxydierten Prod. rotviolett, beim trioxydierten orange wird. Die Verbb. sind in der Hitze l. in Nitrobenzol, wl. in Xylol, Phenol, Eg., Chlf., Bzl. u. A., unl. oder kaum l. in Alkalien. Der Vf. gibt auch die Absorptionsspektren dieser Verbb. in Xylollsg. an. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 359—61. 20/4. Lab. chim. org. Sorbonne u. Inst. PASTEUR.) BLOCH.

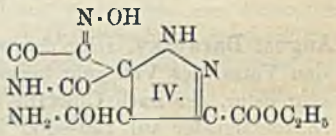
August Darapsky, *Über den sogenannten unsymmetrischen Azinbernsteinsäureester.* Vf. hat in vorliegender Arbeit festgestellt, daß der früher von CURTIUS u. KOCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 1299; vgl. auch CURTIUS u. JAY, Journ. f. prakt. Ch. [2] **39**. 53) aus Diazobernsteinsäuremethylester erhaltene u. als α- oder unsymm. Azinbernsteinsäureester bezeichnete Körper identisch ist mit dem von BUCHNER u. WITTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**. 873; C. **94**. I. 893) aus Aconitsäuremethylester u. Diazoessigsäuremethylester dargestellten Pyrazolin-3,4,5-tricarbonessigsäuremethylester (I.). Seine B. läßt sich so erklären, daß der Diazobernsteinsäureester zum Teil unter Verlust seines Gesamtstickstoffs in Fumarsäureester übergeht, und dieser sich sodann mit unverändertem Diazoester zum Pyrazolinring zusammenschließt. Aus der Synthese von I. aus fertigem Fumarsäureester und Diazobernsteinsäureester folgt weiter, daß sich der Essigsäurerest, dessen Stellung bisher unbekannt war, in 5-Stellung befinden muß. — Die Erkennung der Natur des

sogen. unsymm. Azinbernsteinsäureesters lieferte auch den Schlüssel zur Konstitution einer auf verschiedene Weise (vgl. den experimentellen Teil) aus Diazosuccinaminsäureester erhaltenen Verb., die POIZAT schon vor 2 Jahren bei der von CURTIUS veranlaßten Unters. der Einw. von Alkalien auf Diazosuccinaminsäureester in geringer Menge erhalten hatte, und in der zuerst ein Derivat der 5-Oxy-1,2,3-triazol-4-essigsäure vorzuliegen schien. Diese Verb. stellt auch ein Derivat der Pyrazolin-3,4,5-tricarbon-5-essigsäure dar: Unter Abgabe seines Diazostickstoffs geht der Diazosuccinaminsäureester in Fumaraminsäureester über; dieser kondensiert sich mit unverändertem Diazoester unter B. des Aminsäureesters II. und liefert unter Abspaltung von A. ein Aminsäureesterimid III. von der Zus. der erwähnten Verb., aus der mit salpetriger S. IV. entsteht; die Entscheidung zwischen der Formel III. für das Aminosäureesterimid und der durch Vertauschung der beiden Gruppen ($C_2H_5OOC\cdot$) und ($\cdot CO\cdot NH_2$) gebildeten (vgl. Formel IV.) läßt sich nicht treffen, dagegen sind andere a priori mögliche Formeln wenig wahrscheinlich.







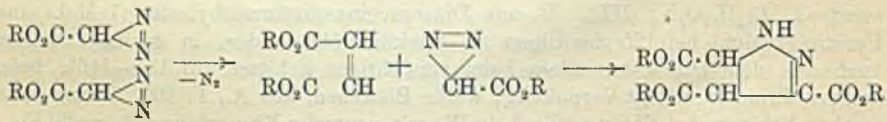


Experimentelles. *Diazosuccinaminsäureäthylester*, $CO(OC_2H_5)\cdot CH_2\cdot CN_2\cdot CO\cdot NH_2$. B. aus Diazobernsteinsäurediäthylester mit konz., wss. Ammoniak bei 0° (vgl. CURTIUS und KOCH, l. c.); der Vers., ihn mit fl., wasserfreiem Ammoniak darzustellen, führte zu einer gewaltigen Explosion. — 10 M. M. (Abkürzung für Milligramm-Molekulargew. oder Millimol nach MOHR) Diazosuccinaminsäureester geben mit 40 M.M. $^1/_{10}$-n. NaOH unter Entw. von N eine hellgelbe, nach NH_3 riechende Fl., die auf Zusatz von 1-n. HCl unter geringer Gasentw. entfärbt wird; mit $NaNO_2$ und wenig verd. HCl gibt eine Probe der Fl. nach dem Übersättigen mit Ammoniak eine deutliche Gelbfärbung (B. von IV.); die Hauptmenge der Fl. gibt beim Eindunsten Fumarsäure. — *Pyrazolin-3,4,5-tricarbon-5-essigsäureamidäthylesterimid*, $C_{10}H_{12}O_5N_4$ (III.). B. aus Diazosuccinaminsäureäthylester (1 Mol.) und Pyridin (2 Mol.) bei 125° im Ölbad am Rückflußkühler oder, in geringer Menge, auch aus dem Diazoester allein beim vorsichtigen Erhitzen auf 114—116°; beim raschen Erhitzen erfolgt Verpuffung; weiße Blättchen, aus A., F. 209° (Zers.), beim raschen Erhitzen bei 215°; mäßig l. in W. mit neutraler Rk.; wl. in Ä.; aus 20 Vol.-Tln. 96%ig. A. scheiden sich beim Erkalten $^2/_3$ der angewandten Menge wieder ab; beim Kochen mit NaOH entweicht NH_3; gibt mit wss. $AgNO_3$ bei Zusatz von Ammoniak einen in überschüssigem Ammoniak oder HNO_3 ll., weißen Nd. Gibt mit Diazotoluolsulfat in wss. Lsg. + NaOH einen gelben Nd., l. in überschüssigem Alkali mit braunroter Farbe, wird daraus mit Essigsäure wieder abgeschieden. Beim Kochen mit verd. NaOH spaltet es 1 Mol., mit stärkerer 2 Mol. Ammoniak ab. — *Isonitrosopyrazolin-3,4,5-tricarbon-5-essigsäureamidäthylesterimid*, $C_{10}H_{11}O_6N_5$ (IV.), B. aus dem Amidesterimid (4 M.M.) u. $NaNO_2$ (ca. 9 M.M.) in W. und verd. H_2SO_4 unter Eiskühlung; hellgelbe Blättchen, F. 198° (Zers.); swl. in k. W., leichter beim Erwärmen mit gelber Farbe; ll. in NaOH oder Ammoniak mit gelbroter Farbe, wird beim Ansäuern wieder ausgeschieden; zeigt nicht die LIEBERMANNsche Rk.

Pyrazolin-3,4,5-tricarbon-5-essigsäuremethylester, $C_{12}H_{16}O_8N_2$ (I.), B. 1. aus dem

beschriebenen Amidäthylesterimid durch anhaltendes Kochen mit starker NaOH, Zerlegung des Pb-Salzes mit H_2S, Veresterung der so erhaltenen sll., hygroskopischen S. mit Diazomethan und Behandlung mit Eg.-HBr, oder 2. nach BUCHNER und WITTER (l. c.) aus *Diazoessigsäuremethylester* und *Aconitsäuretrimethylester* ($Kp._{15}$ 158°), oder 3. aus *Diazobernsteinsäuredimethylester* u. *Fumarsäuredimethylester* bei 60°, oder 4. aus Diazobernsteinsäuredimethylester allein (vgl. CURTIUS u. KOCH, l. c.) durch Erhitzen am Rückflußkühler auf dem Wasserbade (96 Stdn.). Während bei der Darst. nach 2. als erstes Prod. eine Verb. vom F. 104° entsteht, die einen stereoisomeren Ester darstellt und bei der Behandlung mit Eg.-HBr in den Ester vom F. 154° (s. u.) übergeht, entsteht nach 3. und 4. der niedrig schm. Ester nur in geringen Mengen und der hoch schm. primär als Hauptprod.; dieses bildet aus 14 Vol.-Tln. h. Methylalkohol zu Büscheln vereinigte, weiße Nadeln, F. 154°; entfärbt in Sodalsg. sofort $KMnO_4$. Der Ester reagiert nicht mit salpetriger S.; beim Erhitzen gibt er unter Abspaltung von N den *Trimethylen-cis-3-trans-1,2-tricarbonsäure-cis-1-essigsäuremethylester*, $C_{12}H_{16}O_8$ (vgl. BUCHNER u. WITTER, l. c.); farblose Prismen, aus viel Lg., F. 65°; $Kp._9$ 188°. Derselbe Ester wurde, allerdings nur in fl. Zustande, bereits von CURTIUS u. JAY (l. c.) erhalten, aber nicht weiter untersucht, und als Maleinsäuremethylester angesprochen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1095—1111. 23/4. [7/4.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

August Darapsky, *Über den sogenannten symmetrischen Azinbernsteinsäureester.* Aus den Verss. des Vfs. geht hervor, daß der sogenannte symmetrische Azinbernsteinsäureester, der nach CURTIUS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **18**. 1302) beim Erhitzen von Diazoessigester auf 120—130° entsteht, keine einheitliche Verb. darstellt. Er enthält mindestens zu 9%, wahrscheinlich aber noch bedeutend mehr Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäureester (vgl. BUCHNER u. VON DER HEIDE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 345; C. **1901**. I. 632); das gleiche gilt auch von dem nach CURTIUS durch Verseifung des Azinesters mit Barytwasser gewonnenen wl. Bariumsalz. Während nach CURTIUS und JAY (Journ. f. prakt. Ch. [2] **39**. 56) der symm. Azinbernsteinsäureester bei 150° in N und *Fumarsäureester* zerfällt, erhielt Vf. bei nachheriger Dest. im Vakuum nur geringe Mengen dieses Esters; derselbe entsteht aus dem Diazoessigester nicht auf dem Umweg über den Azinester, sondern bildet umgekehrt das Zwischenprod. bei der B. des Pyrazolintricarbonsäureesters im Sinne folgenden Schemas:



Experimentelles. *Diazoessigsäuremethylester*, über Baryt mit Wasserdampf destilliert, $Kp._{11}$ 42°. Beim Erhitzen im Ölbad auf 120—130° muß man sich vor zu raschem Erhitzen hüten, da sonst die Zers. explosionsartigen Charakter annehmen kann. — Die Dest. unter vermindertem Druck des zuerst 12 Stunden auf 110°, dann 24 Stdn. bis auf 130° und 14 Stdn. auf 150—160° erhitzten Diazoesters lieferte neben dem *Fumarsäuredimethylester* eine Reihe von fl. und festen Fraktionen von höherem Kp. und eine große Menge eines pechartigen, schwarzen Rückstandes. Die Bestandteile des Destillates konnten nicht getrennt werden, nur gelang die Isolierung des *trans-Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäuremethylesters*, $C_9H_{12}O_6$, daraus, der sich mit dem nach BUCHNER und WITTER (LIEBIGS Ann. **284**. 221; C. **95**. I. 915) erhaltenen als identisch erwies ($Kp._{10}$ 147°; F. 56—57°), und dessen B. wohl nur durch Abspaltung von N aus Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuremethylester zu erklären ist.

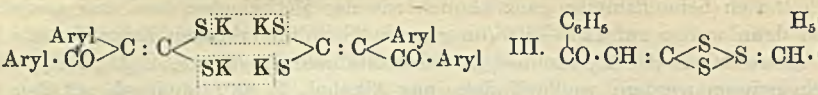
Diazoessigsäureäthylester, mit Wasserdampf über Baryt destilliert, Kp.$_{10}$ 44°; verhält sich beim Erhitzen ganz ähnlich wie der Methylester; aus dem zuerst auf 110°, dann weiter auf 125—130° (im ganzen 28 Stdn.) erhitzten Ester, konnte hier die Anwesenheit des *Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuretriäthylesters*, $C_{12}H_{18}O_6N_2$, direkt nachgewiesen werden; weiße Nadeln, aus Alkohol, F. 98°; identisch mit dem von BUCHNER u. VON DER HEIDE (l. c.) erhaltenen Prod. Bei der Dest. des sogenannten symm. Azinbernsteinsäureäthylesters im Vakuum nach vorherigem Erhitzen unter gewöhnlichem Druck auf 160—180° wurde in der Fraktion 53—57° bei 10 mm *Glykolsäureäthylester* gefunden (ein Vergleichpräparat zeigte den Kp.$_{20}$ 66°); vermutlich war dieser schon in dem zur Darst. des Azinesters benutzten Diazoessigester enthalten; seine Anwesenheit wurde durch Überführung mittels Ammoniak in *Glykolsäureamid*, $C_2H_5O_2N$, festgestellt: weiße Blättchen, aus A., F. 116—117°. — Die Fraktion 158—162° bei 10 mm entspricht nach dem Folgenden ungefähr dem reinen *trans-Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäuretriäthylester*, $C_{12}H_{18}O_6$, den man leicht aus Pyrazolin-3,4,5-tricarbonsäuretriäthylester durch Erhitzen im Ölbad, zuerst auf 120—130°, dann auf 180—185° erhält; farbloses Öl; Kp.$_9$ 159—160°. Der aus dem Azinester erhaltene unreine Ester, der noch geringe Mengen N enthielt, wurde durch Kochen mit NaOH verseift; die so erhaltene *trans-Trimethylen-1,2,3-tricarbonsäure* war auch nicht ganz rein und zeigte den F. 213 anstatt 220°. — Aus der höchst sd. Fraktion vom Kp. 200—220° bei 10 mm wurde mit wss. Ammoniak ein in W. wl. *Amid* von der annähernden Zus. $C_{18}H_{19}O_7N_{11}$ isoliert; schwach rosa gefärbte Nadeln, aus h. W., fängt bei 235° an, sich zu zers., ist bei 247° völlig geschm.; ist, in Sodalsg. suspendiert, gegen $KMnO_4$ beständig. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1112—26. 23/4. [7/4.] Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

C. Kelber, *Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Acetophenon.* Nach V. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **21**. 353; C. **88**. 372) entstehen beim Kochen von Ketonen Aryl·CO·CH_2·Aryl mit CS_2 und KOH alkaliunl. Desaurine, nach APITZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 1599; C. **1904**. I. 1443) aus Ketonen R·CH_2·CO·CH_2·R alkalilösliche Dithiole von substituierten Thio-γ-pyronen. Aus Acetophenon entstand so eine *Verb.* $C_9H_8OS_2$ von schwach sauren Eigenschaften, welche zwei durch Metall, Alkyl- oder Acylreste ersetzbare H-Atome enthält; konz. wss. Alkali spaltet in der Kälte unter B. von H_2S und Benzoesäure; mit sd. Anilin entsteht neben viel H_2S Benzanilid, bei längerem Stehen oder bei 3—5-stdg. Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbade dagegen eine gelbe, alkalilösliche *Verb.* $C_{15}H_{13}ONS$, die sich in ein Phenacylderivat $C_{15}H_{12}ONS(CH_2COC_6H_5)$ überführen läßt. Die alkal. Lsg. des Einwirkungsprod. von Anilin liefert bei der Oxydation Phenylcarbylamin, Benzoesäure und H_2SO_4. Mit alkoh. NH_3 entsteht bei 150—160° aus der Verb. $C_9H_8OS_2$ neben Rhodanammonium Acetophenon. Den Eigenschaften und diesem Verhalten nach dürfte der Verb. $C_9H_8OS_2$ am besten die Konstitutionsformel $C_6H_5COCH : C(SH)_2$, die tautomere Form einer Benzoylcarbithioessigsäure, $C_6H_5CO·CH_2CS·SH$, entsprechen. Die Ketongruppe läßt sich durch Hydroxylamin und Phenylhydrazin wie bei den Desaurinen nicht nachweisen, da diese Reagenzien unter Spaltung des Moleküls reduzierend wirken. Die Verb. würde nach obiger Formulierung das Zwischenprod. bei der Thiopyronsynthese nach APITZSCH vorstellen (vgl. I.).

$$\text{I.}\quad C_6H_5·CO·CH_3 + CS_2 + 2KOH = C_6H_5·CO·CH : CS + K_2S = C_6H_5·CO·CH : C(SK)_2.$$

Ein wl., intensiv gelber, hochschmelzender Körper, der sich in konz. H_2SO_4 orangerot mit grüner Fluorescenz löst, dürfte vielleicht das einfachste *Desaurin* vorstellen. Die B. der Desaurine läßt sich auch bei Annahme eines labilen Zwischen-

prod. ähnlicher Konstitution erklären (vgl. II.). Bei Annahme der obigen Formel

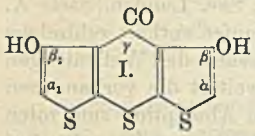


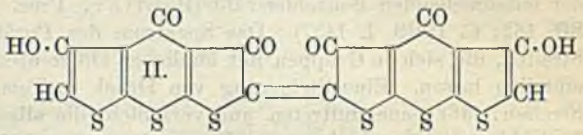
für die Verb. $C_9H_8OS_2$ würde dem Prod. der Einw. von Anilin Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(SH)(NHC_6H_5)$ zukommen. Brom gibt mit der in den Sulfhydrylen methylierten Verb. zuerst ein labiles rotes Additionsprod. $C_6H_5COCHBrCBr(SCH_3)_2$, das spontan unter HBr-Abspaltung in eine beständige Monobromverb. $C_6H_5COCBr : C(SCH_3)_2$ übergeht. Die Einw. von Jod führte bisher zu keinem einheitlichen Prod. Bei Oxydation in alkal. Lsg. entsteht aus 2 Mol. der Verb. durch Wegoxydation von 2 H und Abspaltung von H_2S eine Verb., der vielleicht Formel III. zukommt.

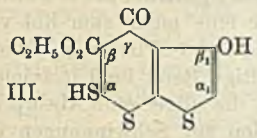
Experimenteller Teil. *Verb.* $C_9H_8OS_2$; goldgelbe, glänzende Blättchen (aus Ä.-PAe.); F. 63—64°; ll. außer in Lg. und k. PAe.; ll. in Alkali und NH_3, wl. in wss. Alkalicarbonat und -acetat; wird aus den Alkalisalzen durch CO_2 gefällt; die Alkalisalze sind ll. in W. und A., die Schwermetallsalze gefärbt und unl.; gibt mit Na-Methylat und Jodmethyl den *Dimethyläther*, $C_{11}H_{12}OS_2$; hellgelbe Nadeln (aus Essigester-PAe.); F. 93—94°; ll. in Bzl., A., Essigester, Chlf., wl. in k. Lg. und PAe. — *Dibenzyläther*, $C_{23}H_{20}OS_2$; gelbe, glitzernde Nadeln; F. 113°; ll. in Eg., Chlf., Essigester, Bzl., wl. in PAe. — *Monobenzyläther*, $C_{16}H_{14}OS_2$; gelbe Krystalle (aus sd. PAe.); F. 49—50°; sll. in Alkalien, Essigester, Ä. und Bzl., wl. in k. PAe. — *Dibenzoylverb.* $C_{23}H_{16}O_3S_2$; hellgelbe, derbe, lichtbrechende Krystalle (aus Bzl.-Lg.); F. 113—114°; ll. in Chlf., Bzl., Essigester, wl. in PAe. — *Verb.* $C_{15}H_{13}ONS$; hellgelbe Nadeln (aus Bzl.-PAe.); F. 78,5°; ll. in Bzl. und Essigester, wl. in PAe.; gibt mit Na-Alkoholat und Bromacetophenon die *Phenacylverb.* $C_{23}H_{19}O_2NS$; grüne Nadeln; F. 160—161°; l. in h. Bzl., Toluol, Xylol und Tetrachloräthan, wl. in A., Essigester, Ä. und PAe. — *Verb.* $C_9H_{11}OBrS_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CBr : C(SCH_3)_2$; glänzende, hellgelbe Krystalle (aus sd. PAe.); F. 52,5—53,5°; sll.; bleibt nur bei Licht- und Luftabschluß unverändert. — *Verb.* $C_{18}H_{12}O_2S_3$ (III.?); aus Verb. $C_9H_8OS_2$ in NaOH mit 8%ig. Ammoniumpersulfat; hellgoldgelbe Nadeln (aus Xylol oder Tetrachloräthan); F. 206—207°; wl. in Bzl., Eg. und Essigester, swl. in Ä., Chlf., Aceton und A., unl. in PAe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1252—59. 7/5. Pharm.-chem. Inst. Univ. Erlangen.) BLOCH.

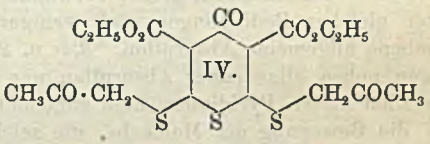
H. Apitzsch und **C. Kelber**, *Über Thio-γ-pyronderivate.* VII. Mitteilung. (VI. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2940; C. **1909**. II. 1253.) Die Vff. haben an Stelle der Chloressigester (vgl. APITZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 4048; C. **1909**. I. 84) *Alkalisalze der Chloressigsäure auf α,α₁-Disulfhydrylthio-γ-pyron-β,β₁-dicarbonsäureester* wirken gelassen und gelangten so zu Salzen der *O-Dicarboxyäthylthio-γ-pyronylenbisthioglykolsäure.* Diese werden bei vorsichtigem Erwärmen mit Alkalien in Dioxythio-γ-pyrondithiophendicarbonsäure übergeführt, welche beim Kochen mit Eg. 2 Mol. CO_2 abgibt. Die so entstehende Dioxyverb. des Thio-γ-pyrondithiophens (I.) wird in alkal. Lsg. zu Farbstoffen von äußerst geringer Löslichkeit oxydiert. Mit Bromlauge entstehen violette bis reinblaue Lsgg., aus denen Mineralsäuren braunrote, flockige Ndd. ausfällen, die in Alkalien wieder mit der ursprünglichen Farbe l. sind. Die Analyse einer mit HCl behandelten, nicht ganz aschefreien Probe gab Zahlen, die auf einen Bis-β-oxythio-γ-pyrondithiophenindigo (II.) stimmen. Bei der Oxydation mit Ferricyankalium entsteht ein saures, mit Ammoniumpersulfat ein neutrales K-Salz (?). Verwendet man die Chloracetate nicht im Überschuß, so entsteht als Nebenprod. orangerotes, in Essigsäure u. Alkalicarbonat l. α-Sulfhydryl-β-carboxäthylthio-γ-pyron-β₁-oxythiophen (III.). Dessen Oxydation in alkal. Lsg. ergibt rote bis violette Lsgg., aus denen Mineralsäuren braunrote

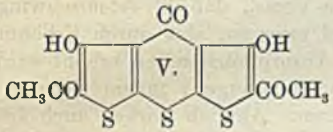
Ndd. abscheiden. — Die einzelnen Phasen der Rkk. bei der B. der Dioxyverb. des Thio-γ-pyrondithiophens lassen sich bei den analogen Kondensationsprodd. des Disulfhydrylthio-γ-pyrondicarbonsäureesters mit Chloraceton und Bromacetophenon verfolgen. Es entstehen hier gut krystallisierende Verbb. (IV., V. u. VI.). Die der Formel V. entsprechenden Endprodd. sind im Gegensatz zum Dioxythio-γ-pyrondithiophen swl. in Alkalien. Bei der Oxydation geben sie keine charakteristischen Farbenrkk. Mit Phenylhydrazin bilden sie statt des erwarteten Dihydrazons auffallenderweise ein Trihydrazon. Die durch einseitige Kondensation erhaltenen Verbb. (entsprechend VI.) sind wie ihr Analoges (III.) orangerot. — Von den Chloracetonderivaten ist das erste farblos (IV.), die entsprechende Bromacetophenonverb. blaßgelb; entsprechend ist die Diacetylverb. des gelben Dioxythio-γ-pyrondithiophens, das Isomere des gelben Chloracetonendprod., farblos.

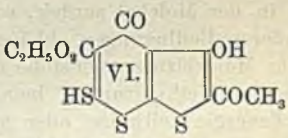












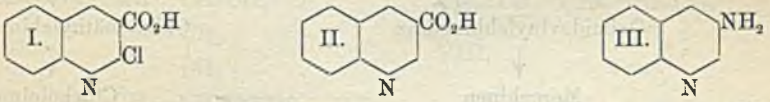
Experimentelles. *β,β_1-Dioxythio-γ-pyrondithiophen*, $C_9H_4O_3S_3$ (I.); goldgelbe, glänzende Prismen (aus sd. Xylol oder Tetrachloräthan); F. 255° unter Zers.; swl. in den üblichen Solvenzien, ll. in überschüssiger KOH, wl. in NaOH und $Ba(OH)_2$. — *Diacetylverb.*, $C_{13}H_8O_5S_3$; farblose, seidenglänzende Nadeln; F. 174°; l. in Bzl., Chlf., Essigester und h. Lg., unl. in k. PAe. — *α-Sulfhydryl-β-carboxäthylthio-γ-pyron-β_1-oxythiophen*, $C_{10}H_8O_4S_3$ (III.); orangerote Prismen, zuweilen gelbe Nadeln; beide Formen gehen beim Umkrystallisieren ineinander über; färbt sich bei 160° dunkler, schm. bei 174,5° unter Zers.; ll. in Chlf., Eg., Essigester u. Bzl. — *Bis-β-oxythio-γ-pyrondithiophenindigo*, $C_{18}H_4O_6S_6$ (II.); entsteht am besten mit überschüssigem KOH und 14%ig. Ammoniumpersulfatlsg.; schwarzes, amorphes, unl. Pulver; ist in feiner Verteilung braunrot; hat keinen F.; zers. sich bei höherer Temp., ohne zu sublimieren; wird durch Hydrosulfitlsg. in einen rötlichbraunen Körper verwandelt; ist gegen die Faser indifferent. — *β-β_1-Carboxäthyl-α,α_1-diacetonyldithiolthio-γ-pyron*, $C_{17}H_{20}O_7S_3$ (IV.); farblose Nadeln (aus Essigester-PAe.); F. 77°; ll. außer in k. PAe. und Lg.; gibt mit freiem Alkali und Essigsäure *β,β_1-Dioxy-α,α_1-diacetylthio-γ-pyrondithiophen*, $C_{13}H_8O_5S_3$ (V.); hellgelbe Nadeln (aus hochsd. Lösungsmitteln); zers. sich bei etwa 300°; färbt sich mit Alkalien dunkelgelb. — *Trihydrazon*, $C_{31}H_{26}O_2N_6S_3$; glänzendrote Tafeln; dünne, gelbe Nadeln (aus h. Nitrobenzol und Äthylenbromid); zers. sich bei 261°; wl. in Ä., A., Bzl. und Chlf. — *α-Sulfhydryl-β-carboxäthylthio-γ-pyron-α_1-acetyl-β_1-oxythiophen*, $C_{12}H_{10}O_5S_3$ (VI.); orangegelbe Nadeln (aus h. Chlf.); F. 143—144°; ll. in Essigester und Bzl., l. in A., Ä., Lg. und PAe.; ll. in Alkalien u. NH_3 mit blaßgelber Farbe. — *β,β_1-Dicarboxäthyl-α,α_1-diphenacyldithiolthio-γ-pyron*, $C_{27}H_{24}O_7S_3$ (vgl. IV.); ent-

steht in gleicher Weise mit Bromacetophenon; hellgelbe Blättchen; F. 142—143°; sll. in Chlf. und Bzl., wl. in Eg. und A., unl. in Ä., PAe. u. Lg.; gibt mit Pyridin und $^1/_1$-n. KOH das K-Salz (gelb, unl.) des *β,β_1-Dioxy-α,α_1-dibenzoylthio-γ-pyrondithiophens*, $C_{23}H_{12}O_5S_3$ (vgl. V.); tiefgelbe, flache, gezackte, wl. Blättchen (aus Xylol); F. 245°. — *α-Sulfhydryl-β-carbäthoxylthio-γ-pyron-α_1-benzoyl-β_1-oxythiophen*, $C_{17}H_{12}O_5S_3$ (vgl. VI.); orangerote, seidenglänzende Nadeln; F. 157°; l. außer in k. PAe. und Lg.; l. in Alkalien. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 1259—66. 7/5. [12/4.] Pharm.-chem. Inst. Univ. Erlangen.) BLOCH.

John Edward Purvis, *Die Absorptionsspektren der Dämpfe des Pyridins und einiger seiner Derivate bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.* Die Absorption der Dämpfe des Pyridins und seiner Homologen zeigt große Ähnlichkeit mit der der entsprechenden Benzolderivate (HARTLEY, Proc. Royal Soc. London. Serie A. **80**. 162; C. **1908**. I. 1457). Das Spektrum des *Pyridin*dampfes enthält zahlreiche Streifen, die sich in Gruppen mit ähnlichen Differenzen zwischen den Wellenlängen einteilen lassen. Eine Steigerung von Druck u. Temp. erweitert die vorhandenen Streifen, läßt neue auftreten und verschiebt die allgemeine Absorption zum roten Ende hin. Bei sonst sehr großer Verwandtschaft enthält das Spektrum des *α-Picolins* unter gleichen Bedingungen viel weniger Streifen und eine mehr zum Rot verschobene allgemeine Absorption. *2,4-* u. *2,6-Lutidin* und *2,4,6-Trimethylpyrimidin* zeigen neben allgemeiner Absorption nur noch das kräftige Band im Ultraviolett, das allen diesen Pyridinderivaten zukommt. Führt man die allgemeine Absorption auf die Bewegung der Molekeln, die selektive Absorption auf Schwingungen der Atome in der Molekel zurück, so lehren diese Verss., daß die Atomschwingungen von äußeren Bedingungen abhängig sind, und zwar so, daß durch Erhöhung der Zahl der Molekelzusammenstöße die Zahl der Absorptionsstreifen erhöht wird. Die eintretenden Methylgruppen hemmen diese Schwingungen, indem sie wie Puffer die Stoßenergie teilweise oder ganz absorbieren. Ähnlich wirken auch Lösungsmittel, womit erklärt wird, daß die alkoh. Lsgg. dieser Pyridine (Journ. Chem. Soc. London **95**. 294; C. **1909**. I. 1576) nur das breite Absorptionsband liefern, das dem ultravioletten Band der Dämpfe entspricht u. durch die Kernschwingungen hervorgerufen wird. Diese Anschauungen werden durch das Spektrum des *Piperidindampfes* bestätigt, das trotz des gesättigten Zustandes und der symm. Form der Molekel zahlreiche Streifen enthält; ein Vergleich mit dem Pyridin ergibt, daß die Zahl der Streifen vermindert u. ihre Lage verändert ist. Die addierten H wirken also ähnlich, aber viel schwächer als die Methyle. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 692—714. April. Cambridge. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

William Hobson Mills und **Walter Henry Watson**, *3-Aminochinolin und die Farbe seiner Salze.* 3-Aminochinolin, das einzige bisher noch unbekannte Aminochinolin erhält man durch Abbau des Chinolin-3-carbonsäureamids mittels Hypobromit. In seinen Eigenschaften gleicht es trotz der Stellung des NH_2 im Pyridinkern den Bz-Aminochinolinen, denn es bildet wie diese gefärbte Salze u. ist diazotierbar. — *Chinolin-3-carbonsäure* (II.), aus *2-Chlorchinolin-3-carbonsäure* (I.) (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **17**. 460), F. 204—240° (unter CO_2-Entw.) bei 2-stdg. Kochen mit HJ (D. 1,7), rotem P u. KJ, Zersetzen des krystallisierenden Hydrojodids durch Erwärmen mit NaOH und Ansäuern der alkal. Lsg. mit Essigsäure, Krystalle aus A., F. 275°. — *Chinolin-3-carbonsäureamid*, $C_{10}H_8ON_2$, aus 10 Tln. Chinolin-3-carbonsäure beim Erhitzen mit 12 Tln. PCl_5 und Eintragen des Prod. in k., konz., wss. NH_3, Nadeln aus W., F. 198—199°, zll. in A. — *3-Aminochinolin*, $C_9H_8N_2$ (III.), aus 11 g Chinolin-3-carbonsäureamid u. Natriumhypobromit (10 g Br, 50 g KOH, 950 g W.), ist dimorph; die stabile Form bildet rhombisch-

sphenoidische (a : b : c = 1,6350 : 1 : 0,9870) Tafeln (G. F. H. SMITH) aus Toluol, F. 94°; die metastabile bildet monokline (a : b : c = 2,2130 : 1 : 1,2889; β = 90°) Krystalle aus Toluol, F. 84°, und kann nur bei völligem Ausschluß der anderen erhalten werden; ll. in Ä., Chlf., A., wl. in k. W.; die farblosen Lsgg. der Base fluorescieren blau und werden durch SS. gelb. Monohydrochlorid, $C_9H_8N_2 \cdot HCl$, gelbe Krystalle. Dihydrochlorid, $C_9H_8N_2 \cdot 2HCl$, entsteht in Ggw. von viel alkoh. HCl, gelbliche Krystalle. Die Lsg. der Base in HCl zeigt ein Maximum der Farbe, das der Zus. des Semichlorhydrats, $(C_9H_8N_2)_2 \cdot HCl$, entspricht, dessen Existenz auch durch Mol.-Gew.-Best. sehr wahrscheinlich gemacht wird. $(C_9H_8N_2)_2 \cdot H_2PtCl_6$, gelber Nd. Chromat, $(C_9H_8N_2)_2 \cdot H_2CrO_4$, gelber Nd. Pikrat, $C_9H_8N_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$, gelbes, dissoziierendes Salz.

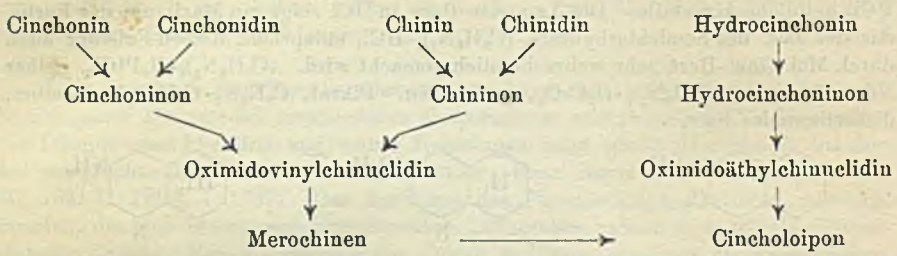


3-Acetylaminochinolin, $C_{11}H_{10}ON_2$, Krystalle aus W., F. 166—167°; die Lsgg. in verd. SS. sind farblos. — *Chinolin-3-azo-β-naphthol*, $C_{19}H_{13}ON_3$, aus diazotiertem 3-Aminochinolin u. alkal. β-Naphthol, rotes Krystallpulver aus Eg., F. 185—186°. — *3-Oxychinolin*, C_9H_7ON, aus diazotiertem 3-Aminochinolin beim Erwärmen seiner schwefelsauren Lsg. auf 50° und Zers. des krystallisierenden Sulfats mit $NaHCO_3$, farblose Krystalle aus verd. A., F. 198°, fast unl. in k. W., l. in Chlf., Ä., ll. in h. Bzl., Toluol, A.; löslich in wss. SS. und Alkalien; $FeCl_3$ färbt braunrot. Sulfat, $(C_9H_7ON)_2H_2SO_4$, gelbliche Krystalle mit $2H_2O$, F. 190—192° (Zers.). — *2-Chlorchinolin-3-carbonsäureamid*, $C_{10}H_7ON_2Cl$, aus Carbostyril-3-carbonsäure bei Einw. von $POCl_3$ und Eintragen des Prod. in k., konz., wss. NH_3, weiße Krystalle aus W., F. 200—201°, liefert bei Einw. von Hypobromit *2-Chlor-3-aminochinolin*, $C_9H_7N_2Cl$, farblose Krystalle aus Toluol, F. 168°, ll. in A., Chlf., l. in Ä., Bzl.; schwache Base, läßt sich diazotieren. (Journ. Chem. Soc. London **97**. 741—55. April. London. The Northern Polytechnic Inst.) FRANZ.

Georg Cohn, *Die Veredlung der natürlichen Alkaloide.* Vf. gibt eine Zusammenstellung der Verss. der Veredlung der Alkaloide, Überführung wertloser Nebenalkaloide in therapeutisch brauchbare, Umformung des Alkaloids, um Nebenwirkungen oder unangenehme Begleiterscheinungen auszuschalten oder neue physiologische Wrkgg. zu erzielen etc. Die Zusammenstellung umfaßt die großen Gruppen der China-, Opium-, Cocablätteralkaloide, des Atropins und seiner Verwandten, schließlich das Hydrastin und die übrigen weniger bearbeiteten Alkaloide, wobei die Patentliteratur in umfassendster Weise berücksichtigt worden ist. (Pharm. Zentralhalle **51**. 265—74. 7/4. 289—95. 14/4. 316—23. 21/4. 335—43. 28/4. 364—73. 5/5. 398—400. 12/5.) BUSCH.

Paul Rabe, *Zur Kenntnis der Chinaalkaloide XII. Stereochemische Forschungen.* (In Gemeinschaft mit **Erich Kuliga**, **Oswald Marschall**, **Wilhelm Naumann** und **William F. Russell**.) (Vgl. LIEBIGS Ann. **365**. 353 u. 366; C. **1909**. I. 1241 und 1818.) I. Konfiguration der Chinaalkaloide. Nach unseren heutigen Kenntnissen besitzen *Cinchonin* u. *Cinchonidin* die Formel I., *Chinin* u. *Chinidin* die Formel II. und *Hydrocinchonin* die Formel III., besitzen also je 4 asymmetrische C-Atome, die mit den Zahlen 1—4 bezeichnet sind. Bei vorsichtiger Oxydation liefern die Alkaloide Ketone, und zwar entsteht aus Cinchonin und Cinchonidin das *Cinchoninon*, aus Chinin und Chinidin das *Chininon*, aus Hydrocinchonin das *Hydrocinchoninon*. Diese drei Ketone werden durch Amylnitrit gespaltet, u. zwar

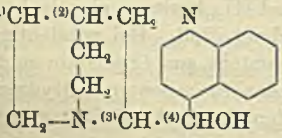
liefern (neben Chinolincarbonsäuren) Cinchoninon und Chininon das *Oximidovinylchinuclidin* (IV.), während Hydrocinchoninon *Oximidoäthylchinuclidin* (V.) liefert. Durch Hydrolyse von Oximidovinylchinuclidin entsteht *Merochinen* (VI.), durch Hydrolyse von Oximidoäthylchinuclidin entsteht *Cincholoipon* (VII.), das sich auch durch Reduktion von Merochinen erhalten läßt. Es besteht also zwischen den genannten Verbb. folgender Zusammenhang:

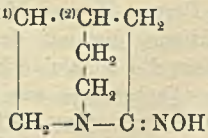


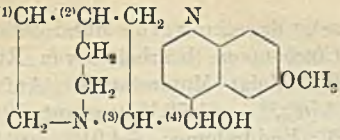
Da nun die vier Präparate von Oximidovinylchinuclidin sich als optisch identisch erwiesen haben, müssen Cinchonin, Cinchonidin, Chinin u. Chinidin in bezug auf die beiden Kohlenstoffatome (1) u. (2) dieselbe räumliche Anordnung haben. Die gleiche Anordnung findet sich höchst wahrscheinlich auch im Hydrocinchonin. Die Isomerie der beiden Paare Cinchonin-Cinchonidin und Chinin-Chinidin bleibt in den entsprechenden Desoxybasen (VIII.) erhalten, und die paarweise zueinander gehörenden Verbb. unterscheiden sich auch im Drehungsvermögen. Da nun an den C-Atomen (1) u. (2), deren räumliche Anordnung nach den vorstehenden Ausführungen die gleiche ist, keine Änderung stattgefunden hat, beruht die Isomerie der strukturidentischen Basen *Desoxycinchonin* und *Desoxycinchonidin*, bezw. *Desoxychinin* u. *Desoxychinidin* auf der räumlichen Anordnung der Substituenten am C-Atom (3). Die Stereoisomerie des Paares Cinchonin-Cinchonidin, sowie des Paares Chinin-Chinidin wird durch spiegelbildliche Anordnung am C-Atom (3) verursacht. Über das asymmetrische C-Atom (4) läßt sich noch nichts Bestimmtes sagen.

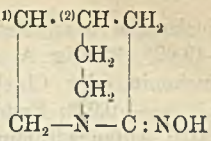
II. Die PASTEURschen Umlagerungen. Die B. des gleichen *Cinchonicins* (*Cinchotoxins*) (IX.) durch Umlagerung von Cinchonin oder Cinchonidin, sowie des gleichen *Chinicins* aus Chinin u. aus Chinidin, erklärt sich daraus, daß die Asymmetrie der C-Atome (3) u. (4) aufgehoben wird. Wegen der Identität der Anordnung an (1) u. (2) muß daher die Stereoisomerie der Mutteralkaloide verschwinden, so daß sich die PASTEURsche Annahme bestätigt.

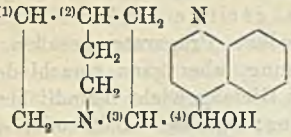
III. Über Änderungen im optischen Drehungsvermögen und intramolekulare Umlagerungen. Da die Verschiedenheit der stereoisomeren Desoxybasen nur auf der Anordnung an (3) beruht, sollte man erwarten, daß auch die entsprechenden Ketone paarweise stereoisomer sind, während in Wirklichkeit das gleiche Cinchoninon, bezw. das gleiche Chininon aus je zwei stereoisomeren Alkaloiden entsteht. Dies erklärt Vf. dadurch, daß die Ggw. eines beweglichen H-Atoms infolge der Keto-Enoltautomerie ein dynamisches Gleichgewicht der vier möglichen Formen bewirkt. Bestätigt wird dies durch das Vorhandensein von Mutarotation.

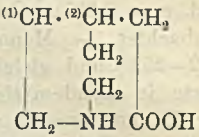
I. 

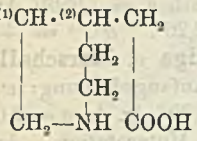
IV. 

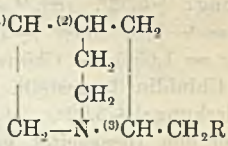
II. 

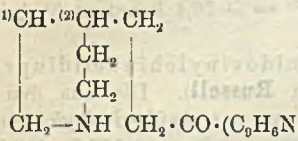
V. 

III. 

VI. 

VII. 

VIII. 

IX. 

Experimenteller Teil. I. Optisches Drehungsvermögen von Chinaalkaloiden. Das Drehungsvermögen der Chinaalkaloide ändert sich nicht mit der Zeit. *Cinchonin.* $[\alpha]_D^{23} = +224{,}4^0$ (99 %ig. A. c = 0,6060). — Monochlorhydrat. $[\alpha]_D^{25} = +133{,}6^0$ (99 %ig. A. c = 1,407). — *Cinchonidin.* $[\alpha]_D^{14} = -86{,}2^0$ (Chlf. c = 1,0955). $[\alpha]_D^{11} = -111{,}0^0$ (99 %ig. A. c = 0,878). — *Chinin.* $[\alpha]_D^{15} = -158{,}2^0$ (99 %ig. A. c = 2,136). — *Chinidin.* $[\alpha]_D^{15} = +243{,}5^0$ (99 %ig. A. c = 0,7735). — *Hydrocinchonin.* $[\alpha]_D^{14} = +189{,}8^0$ (99 %ig. A. c. = 0,406).

II. Bereitung und polarimetrische Prüfung der Chloride. Die Chloride wurden aus den Chlorhydraten der Alkaloide in Chlf. mit PCl_5 unter Kühlung dargestellt u. aus den Chlorhydraten mit NH_3 in Freiheit gesetzt. *Cinchoninchlorid,* $C_{19}H_{21}N_2Cl + 2H_2O$. Die lufttrockene Base enthält 2 Mol. H_2O; F. 72°. Die über H_2SO_4 getrocknete Base ist wasserfrei; F. ca. 110°. $[\alpha]_D^{13} = +49{,}77^0$ (wasserhaltige Base in 99 %ig. A. c = 2,009); $+55{,}7^0$ (wasserfreie Base in 99 %ig. A. c = 1,975); $+62{,}2^0$ (wasserfreie Base in Chlf. c = 2,007). — Chlorhydrat. $[\alpha]_D^{24} = +49{,}50^0$ (W. c = 1,5555). — *Cinchonidinchlorid.* $[\alpha]_D^{13} = +78{,}2^0$ (99 %ig. A. c = 2,020); $+90{,}9^0$ (Chlf. c = 2,009). — Chlorhydrat. $[\alpha]_D^{24} = +24{,}16^0$ (W. c = 1,573). — *Chininchlorid.* (Die Angaben im „Beilstein" III. 817, daß das Chlorid mit 2 Mol. H_2O kryst., beruht wohl auf einem Irrtum.) $[\alpha]_D^{15} = +60{,}36^0$ (99 %ig. A. c = 1,9465). — *Chinidinchlorid.* $[\alpha]_D^{15} = +35{,}25$ (99 %ig. A. c = 1,943).

III. Optisches Drehungsvermögen der Desoxybasen. *Desoxycinchonin.* Aus Cinchoninchlorid mit Eisenfeile und verd. H_2SO_4 bei Zimmertemp.; F. 91°. (In einem Falle wurde bei dieser Reduktion Cinchonin als Nebenprod. erhalten.) $[\alpha]_D^{13} = +179{,}3^0$ (99 %ig. A. c = 2,025) $+194{,}3^0$ (Chlf. c = 2,030). — *Desoxycinchonidin.* $[\alpha]_D^{15} = -29{,}9$ (99 %ig. A. c = 2,006); $-19{,}7$ (Chlf. c = 2,006). — *Desoxychinin,* $C_{20}H_{24}ON_2 + 2H_2O$ (nicht $2^1/_2 H_2O$). Farblose Stäbchen; F. 48°. $[\alpha]_D^{15} = -93{,}0^0$ (wasserhaltige Base in 99 %ig. A. c = 2,252); $[\alpha]_D^{20} = -97{,}7^0$ (wasserfreie Base in 99 %ig. A. c = 2,021). — *Desoxychinidin,* $C_{20}H_{24}ON_2 + 2H_2O$. Rhombische Krystalle aus verd. A.; F. 80—82°. $[\alpha]_D^{15} = +191{,}9^0$ (wasserhaltige Base in 99 %ig. A. c = 2,254); $[\alpha]_D^{20} = +211{,}1^0$ (wasserfrei, in 99 %ig. Alkohol c = 2,023).

IV. Mutarotation bei den Ketonen. Die hier angeführten Ketone sind die einzigen Verbb. im Gebiete der Chinaalkaloide, welche Mutarotation zeigen.

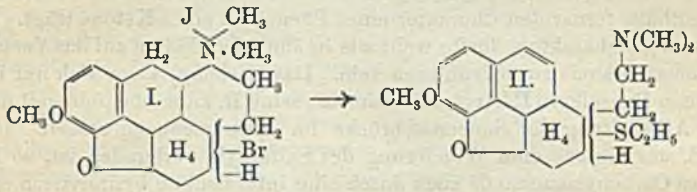
Cinchonicin (bearbeitet von **Naumann**) zeigt dagegen keine Mutarotation. $[\alpha]_D^{18} = +49{,}62^0$ (99 %ig. A. c = 2,684). — *Cinchoninon* (bearbeitet von **Russell**). Aus Cinchonin oder Cinchonidin dargestellt. Zeigt Mutarotation. Anfangsdrehung: $\alpha_D^{20} = +0{,}92^0$; Enddrehung: $+5{,}03^0$. $[\alpha]_D^{20} = +76{,}1^0$ konstant (99 %ig. A. c = 3,302); Anfangsdrehung: $\alpha_D^{14} = -4{,}63^0$; Enddrehung: $+4{,}94^0$. $[\alpha]_D^{14} = +74{,}7^0$ (Bzl. c = 3,305). Gegen Ende wurde eine geringe Umkehr der Mutarotation beobachtet. — Monochlorhydrat. Verschiedene Präparate besaßen gleiche FF. (252—253°) und gleiche Endwerte der Drehung, aber ganz verschiedene Anfangswerte, je nachdem sie aus frischen, oder im Gleichgewicht befindlichen alkoh. Lsg. der Ketone bereitet waren. Anfangsdrehung: $\alpha_D^{14} = -3{,}08^0$ oder $+2{,}96^0$; Enddrehung: $+5{,}52^0$. $[\alpha]_D^{14} = +166{,}6^0$ konstant (Chlf. c = 1,656); Anfangsdrehung: $\alpha_D^{14} = -1{,}98^0$ oder $+1{,}13^0$; Enddrehung: $+2{,}20^0$. $[\alpha]_D^{14} = +66{,}4^0$ konstant (W. c = 1,656). — *Chininon* (bearbeitet von **Kuliga** u. **Marschall**). Aus Chinin oder Chinidin dargestellt. Zeigt Mutarotation. Anfangsdrehung: $\alpha_D^{20} = +5{,}02^0$; Enddrehung: $+3{,}02^0$. $[\alpha]_D^{20} = +75{,}5^0$ konstant (99 %ig. A. c = 2,000). — *Hydrocinchoninon* (bearbeitet von **Naumann**). Zeigt Mutarotation. Anfangsdrehung: $\alpha_D^{20} = +0{,}92^0$; Enddrehnng: $+3{,}52^0$. $[\alpha]_D^{20} = +76{,}4$ konstant (99 %ig. Alkohol c = 2,296).

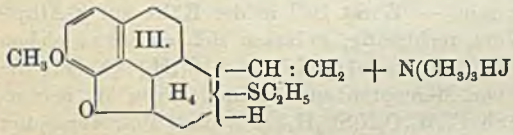
V. Optische Untersuchung von Oximidovinylchinuclidinpräparaten verschiedener Herkunft (bearbeitet von **Russell**). Die aus den vier verschiedenen Alkaloiden dargestellten Präparate von *α-Oximido-β-vinylchinuclidin* (IV.) waren identisch (s. Einleitung); F. 148—149°. $[\alpha]_D^{16} = +112{,}5—113{,}9^0$ (99 %ig. A. c = 2,005). (Liebigs Ann. **373**. 85—120. 28/4. [1/4.] Jena. Chem. Lab. d. Univ.)

Posner.

R. Pschorr und **A. Rollett**, *Studien in der Morphinreihe. I. Über Äthylthiokodide.* Bei der Substitution des Halogens durch Sulfäthyl im *Bromokodid* (vgl. Pschorr, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 3130; C. **1906**. II. 1333) konnten *vier isomere Äthylthiokodide* isoliert werden. Die α-Verb. entsteht, wenn man α-Bromokodid mit wss. NaOH bei Ggw. von Mercaptan unter Erhitzen auf 100° schüttelt; β-Äthylthiokodid bildet sich aus der α-Verb. durch Erhitzen mit Natriumalkoholat oder direkt aus Bromokodid, wenn dessen Umsetzung mit Mercaptan in alkoh. Lsg. bei einem Überschuß von Na-Alkoholat erfolgt; γ-Äthylthiokodid findet sich in geringer Ausbeute in der alkoh. Mutterlauge von der direkten Darst. der β-Verb. aus Bromokodid; die δ-Verb. bildet sich bei der Umsetzung des α-Chlorokodids mit Mercaptan und Na-Alkoholat; das β-Chlorokodid von Knorr jedoch, welches die Vff. auch durch Erhitzen von α-Chlorokodid über den F. erhalten konnten, gibt die gleichen Prodd. wie Bromokodid. Diese Erscheinung steht im Einklang damit, daß nach Knorr und Hörlein bei der Hydrolyse Bromokodid und β-Chlorokodid das gleiche Hauptprod., Isokodein, α-Chlorokodid dagegen Pseudokodein ergibt. — Das β-Äthylthiokodid ist außergewöhnlich reaktionsfähig gegen SS. und Methyljodid (vgl. das nachstehende Referat); α-, γ- und δ-Äthylthiokodid verhalten sich gegen Methyljodid normal und können durch Kochen der wss. Lsg. ihrer Jodmethylate mit Alkalien in die entsprechenden *Äthylthiomethylmorphimethine* umgewandelt werden. Wie sich die aus Kodein und Isokodein stammenden α- und γ-Methylmorphimethine durch alkoh. Alkali zur β-, bezw. δ-Verb. isomerisieren, die aus Pseudokodein erhaltenen ε- und ξ-Methylmorphimethine dagegen nicht verändert werden, so ist auch das aus α-Äthylthiokodidjodmethylat entstehende α-Äthylthiomethylmorphimethin durch Na-Alkoholat zur β-Verb. isomerisierbar, nicht aber sind es die γ- und δ-Verbb. Diese Übereinstimmung im Zusammenhang mit der oben angegebenen Bildungsweise aus Bromokodid, bezw. aus α-Chlorokodid legt den Gedanken nahe, daß γ- und δ-Äthylthiokodid der Pseudokodeinreihe angehören, α-Äthylthiokodid dem Kodein, bezw. Isokodein an die Seite zu stellen ist. α- oder

β-Äthylthiomethylmorphimethin lassen sich direkt aus Bromokodidjodmethylat (I.) erhalten, die α-Verb. mit Mercaptan und NaOH in wss. Lsg.; bei Umsetzung in alkoh. Lsg. erfolgt gleichzeitig Isomerisierung zur β-Verb. (II.) (Ähnlich entsteht aus *Kodeinjodmethylat* mit alkoh. NaOH direkt *β-Methylmorphimethin*). α-Chloromethylmorphimethin ergibt auch in alkoh. Lsg. mit Mercaptan β-Äthylthiomethylmorphimethin. Beim Abbau des δ-Äthylthiomethylmorphimethins gelang es den Vff., zum ersten Male an einem noch hydrierten Derivat des Morphins den n. Verlauf des HOFMANNschen Abbaus festzustellen, es zerfällt in Trimethylamin und in eine Vinylverb. (*Tetrahydrovinylsulfäthylmorphenolmethyläther*) (III.). Da in letzterem die Kohlenstoffseitenkette erhalten bleibt, ist die bisher fehlende Möglichkeit zur Ermittlung ihrer Haftstelle gegeben.





Experimentelles. (Vgl. auch den theoretischen Teil.) *α-Chlorokodid;* Darst. etwas abgeändert nach VONGERICHTEN (LIEBIGS Ann. **210**. 107); man trägt wasserfreies Kodein in die gut gekühlte Lsg. von PCl_5 in Chlf. ein, gießt diese nach 24 Stdn. in mit Eis vermischtes NH_3 u. krystallisiert aus 70 Tln. Lg.; gibt beim Erhitzen auf 155 bis 157° nach 20 Min. *β-Chlorokodid,* $C_{18}H_{20}O_2NCl$; $[\alpha]_D^{20} = -7{,}2°$ (*c* der alkoh. Lsg. = 0,8295). — *Bromokodid;* Darst. abgeändert nach SCHRYVER u. LEES (Journ. Chem. Soc. London **79**. 576; C. **1901**. I. 1230); wandelt sich beim Erhitzen nicht um. — *α-Äthylthiokodid,* $C_{20}H_{25}O_2NS$; glänzende Säulen (aus 6 Tln. h. Lg.); F. 88—89°; $[\alpha]_D^{20} = -340°$ (*c* der alkoh. Lsg. = 0,8940); ist beständig gegen HCl; addiert nicht Mercaptan. — $C_{20}H_{25}O_2NS \cdot HJ$; glänzende Blättchen (aus 35 Tln. A. oder 50 Tln. W.); F. 217° (korr.). — *Jodmethylat,* $C_{21}H_{28}O_2NJS$; zers. sich bei 236—237° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = -232{,}6°$ (*c* der wss. Lsg. = 0,7200); spaltet mit A. oder Essigsäureanhydrid bei 160° CH_3J ab. — *β-Äthylthiokodid;* Prismen (aus 3—4 Tln. A.); F. 148°. — *γ-Äthylthiokodid; Jodmethylat;* glänzende Stäbchen; Zersetzungspunkt 265—266°; l. in 70 Tln. h. W., 120 Tln. h. Methylalkohol und 250 Tln. h. A. — *δ-Äthylthiokodid;* $C_{20}H_{25}O_2NS \cdot HJ$; Krystalle (aus 20 Tln. W. oder 70 Tln. A.); zers. sich bei 255° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = +51{,}4°$ (*c* der wss. Lsg. = 0,2235). — *Jodmethylat;* Prismen (aus 5 Tln. W.); Zersetzungspunkt 230—234°; krystallisiert aus 4 Tln. A. mit 1 Mol. Krystallalkohol; diese Krystalle schm. bei 143—145° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = +55°$ (*c* der wss. Lsg. = 0,6185); spaltet beim Erhitzen der alkoh. Lsg. auf 160° CH_3J ab.

α-Äthylthiomethylmorphimethin; das HJ-Salz, $C_{21}H_{27}O_2NS \cdot HJ$, bildet glänzende Blättchen (aus 50 Tln. W.) vom Zersetzungspunkt 204—206° (korr.); $[\alpha]_D^{20} = -218{,}5°$ (*c* der wss. Lsg. = 0,1625). — *Jodmethylat,* $C_{22}H_{30}O_2NJS$; feine Nadeln (aus 10 Tln. A.); zers. sich bei 235—236° (korr.); spaltet beim Erhitzen mit NaOH Trimethylamin ab, beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 160° u. a. Oxäthyldimethylamin. — *β-Äthylthiomethylmorphimethin;* gelbe Blättchen (aus A.); F. 173—174° (korr.); entsteht auch aus Chloromethylmorphimethinchlorhydrat beim Kochen mit Mercaptan und Na-Alkoholat. — *Jodmethylat;* hellgelbe Nadeln (aus A.); zers. sich bei 124—125° (korr.). — *γ-Äthylthiomethylmorphimethin;* HJ-Salz; Blättchen (aus

10 Tln. A.); F. 179—180° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$ = —161° (*c* der wss. Lsg. = 0,1955). — *δ-Äthylthiomethylmorphimethin;* HJ-Salz; Prismen; F. 196—197° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$ = +49° (*c* der wss. Lsg. = 0,2035); gibt mit Essigsäureanhydrid bei 160° neben Oxäthyldimethylamin einen N-freien, S-haltigen Sirup. — *Jodmethylat;* Stäbchen (aus 5 Tln. A.); F. 193—195° (korr.); $[\alpha]_D^{20}$ = +39° (*c* der wss. Lsg. = 0,1925). — *Tetrahydrovinylsulfäthylmorphenolmethyläther*, $C_{19}H_{20}O_2S$ (III.); Prismen (aus 15 Tln. Methylalkohol); F. 97—100°. (LIEBIGS Ann. **373**. 1—14. 28/4. [23/3.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

R. Pschorr, *II. Über β-Äthylthiokodid.* β-Äthylthiokodid, $C_{18}H_{20}O_2N(SC_2H_5)$ (vgl. vorst. Ref.), nimmt in salzs. Lsg. auf dem Wasserbad 1 Mol. W. auf zu einer tertiären Base $C_{18}H_{22}O_3NSC_2H_5$ (vgl. Formel C. u. D.), die noch das Methoxyl des Kodeins enthält, ferner den Charakter eines Phenols u. eines Ketons trägt. Das Auftreten des Phenolcharakters dürfte wohl wie in ähnlichen Fällen auf das Verschwinden des Brückensauerstoffs zurückzuführen sein. Das Carbonyl kann sich nur im hydroaromatischen Benzolkern III. (vgl. B.) befinden; seine B. kann ebenfalls mit der hydrolytischen Aufspaltung der Sauerstoffbrücke im Zusammenhang stehen. Da jedoch mit der B. des Ketons eine Wanderung des Sulfäthyls verbunden ist, so kann der Eintritt des Carbonylsauerstoffs auch durch eine intermediäre hydrolytisch erfolgende Ablösung des Sulfäthyls verursacht sein. — Wirkt HCl in der Kälte auf β-Äthylthiokodid, u. unterbricht man den Vers. rechtzeitig, so lassen sich zu etwa gleichen Teilen zwei neue Verbb. isolieren, eine schwefelfreie Base $C_{18}H_{21}O_3N$ (E.), die aus dem Kodid durch Abspaltung von Mercaptan und Aufnahme von W. hervorgeht, u. eine schwefelhaltige Verb. $C_{18}H_{21}O_2N(SC_2H_5)_2$ (F.), die 1 Mol. Mercaptan mehr enthält als das Ausgangsmaterial und nur durch Addition des bei der B. des schwefelfreien Prod. freiwerdenden Mercaptans entstanden sein kann. Bei Zugabe von Mercaptan erfolgt denn auch die Rk. ausschließlich im zweiten Sinne. Während die Dimercaptylverb. lediglich ein Mercaptanadditionsprod. des β-Äthylthiokodids darstellt, zeigt die S-freie Substanz die Eigenschaften eines Phenols u. eines Ketons (sie ist isomer dem Thebainon, vergl. PSCHORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 1360; C. **1905**. II. 1440).

Läßt man äquimolekulare Mengen der S-freien Base $C_{18}H_{21}O_3N$ und der S-haltigen Verb. $C_{18}H_{21}O_2N(SC_2H_5)_2$ längere Zeit in salzsaurer Lsg. aufeinander wirken oder erhitzt mäßig, so nimmt die Dimercaptylverb. 1 Mol. H_2O auf u. gibt 1 Mol. Mercaptan an die S-freie Verb. ab, so daß als Endprod. der Rk. das S-haltige Keton $C_{18}H_{22}O_3N(SC_2H_5)$ (D.) resultiert. Das S-haltige und S-freie Keton gehen leicht ineinander über; der alkal. Lsg. des S-haltigen Ketons wird durch Chlf. das S-freie Keton, welches Aminophenolcharakter zeigt, fast quantitativ entzogen; fällt man dagegen eine alkal. wss. Lsg. von Mercaptan und S-freiem Keton mit Ammoniumcarbonat, so scheidet sich das S-haltige Keton ab. S-haltiges Keton wird beim Sd. mit verd. HCl rasch in Mercaptan und S-freies Keton gespalten. Beide Ketone addieren Mercaptan und bilden die Dimercaptylverb. zurück; die Aufnahme des zweiten Mol. Mercaptan ist von einer Abspaltung von W. begleitet; gleichzeitig wird der Phenolcharakter aufgehoben. Es liegt hier zum ersten Male Rückbildung der Sauerstoffbrücke in der Kodeinreihe vor (vgl. E. u. F.). Es gelingt, die Dimercaptylverb., ausgehend vom β-Äthylthiokodid sowohl, als auch vom S-haltigen Keton darzustellen, u. so die Wanderung des Sulfäthyls bei der B. des S-haltigen Ketons aus β-Äthylthiokodid nachzuweisen. Es lassen sich nämlich Dimercaptylverbb. mit zwei verschiedenen Sulfalkylen erhalten; so entstehen isomere Prodd., je nachdem man an β-Äthylthiokodid Methylsulfhydrat oder an β-Methylthiokodid Äthylsulfhydrat anlagert: $C_{18}H_{21}O_2N(SC_2H_5)(SCH_3)$ und $C_{18}H_{21}O_2N(SCH_3)(SC_2H_5)$.

β-Methylthiokodid liefert beim Erwärmen mit HCl ein Keton, das den Sulf-

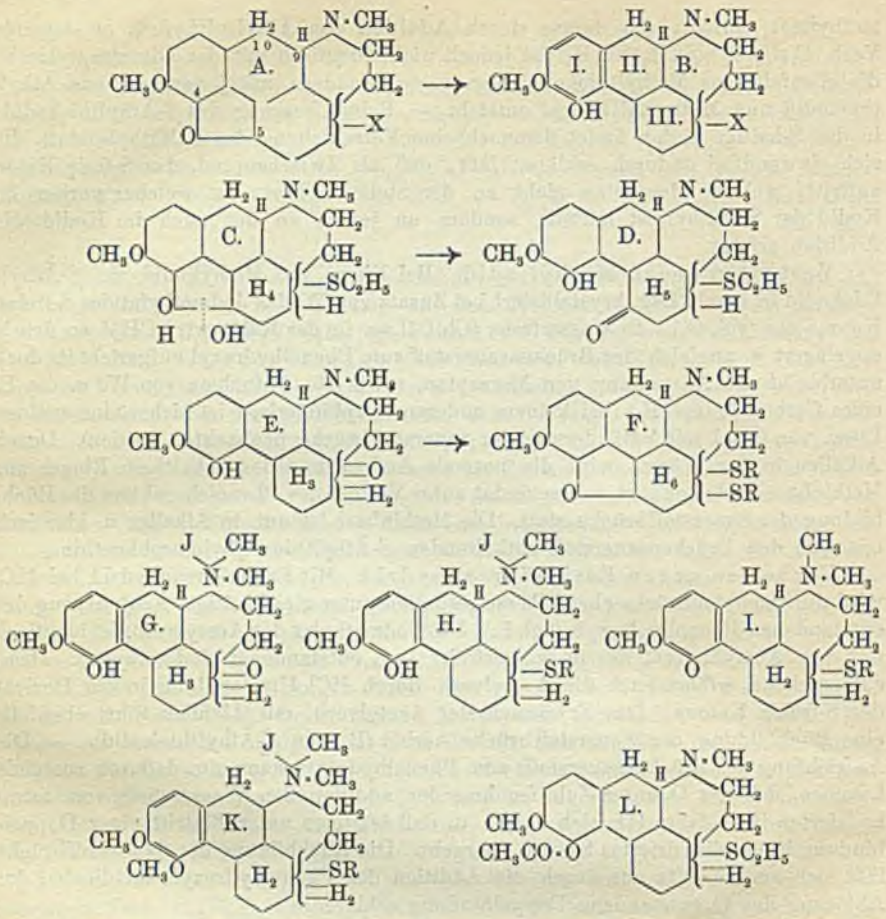
methylrest enthält; die daraus durch Addition von Äthylsulfhydrat entstehende Verb. $C_{18}H_{21}O_2N(SCH_3)(SC_2H_5)$ ist jedoch nicht identisch mit der Dimercaptylverb., die ebenfalls aus Methylthiokodid hervorging, sondern mit jener, die aus Äthylthiokodid und Methylsulfhydrat entsteht. — Beim Übergang des β-Äthylthiokodids in das S-haltige Keton findet demnach eine Verschiebung des Sulfäthyls statt, die sich einwandfrei dadurch erklären läßt, daß als Zwischenprod. das S-freie Keton auftritt, welches Mercaptan nicht an der Stelle addiert, an welcher vorher im Kodid der Sulfäthylrest haftete, sondern an jener, an der auch im Kodid die Addition erfolgt.

Verhalten gegen Methyljodid. Bei Einw. von Methyljodid auf β-Äthylthiokodid in alkoh. Lsg. krystallisiert bei Zusatz von W. das Jodmethylat des S-freien Ketons aus (vgl. G.). In wasserfreier (Chlf.-)Lsg. in der Kälte wird CH_3J an den N angelagert u. zugleich der Brückensauerstoff zum Phenolhydroxyl aufgerichtet, doch unterbleibt die Abspaltung von Mercaptan, sowie die Aufnahme von W. u. die B. eines Carbonyls (vgl. H.) (bei keinem anderen Morphinderivat ist bisher eine analoge Einw. von CH_3J mit Veränderung der Sauerstoffbrücke beobachtet worden). Durch Alkalien in der Wärme wird die normale Aufspaltung des N-haltigen Ringes zur Methinbase herbeigeführt, weiter findet unter Verlust des Phenolcharakters die Rückbildung der Sauerstoffbrücke statt. Die Methinbase ist unl. in Alkalien u. identisch mit dem den Brückensauerstoff enthaltenden β-Äthylthiomethylmorphimethin.

Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Mit Essigsäureanhydrid bei 100° wird die Sauerstoffbrücke ebenfalls aufgespalten unter gleichzeitiger Acetylierung des entstandenen Phenolhydroxyls (vgl. L.). Das Jodmethylat der Acetylverb. ist identisch mit dem Acetylderivat des in wasserfreier Lsg. entstandenen Jodmethylats. Dementsprechend erfährt auch die Acetylverb. durch HCl Umwandlung in ein Derivat des S-freien Ketons. Das Erwärmen der Acetylverb. mit Alkalien führt ebenfalls eine Rückbildung der Sauerstoffbrücke herbei (B. von β-Äthylthiokodid). — Die Aufrichtung des Brückensauerstoffs zum Phenolhydroxyl kann nur dadurch zustande kommen, daß der O unter Zuhilfenahme der additionellen Wasserstoffe vom tetrahydrierten Benzolkern III. sich ablöst, u. daß letzterer unter Eintritt einer Doppelbindung in ein dihydriertes System übergeht. Die Rückbildung der Sauerstoffbrücke läßt sich andererseits nur durch die Addition des Phenolhydroxyls an die bei der Ablösung des O entstandene Doppelbindung erklären.

Auch das *Pseudokodeinon* liefert mit Mercaptan ein additionelles Prod., dessen Jodmethylat sich als l. in Alkalien erweist. Die Neigung des Morphinsystems zu anormalen Rkk. zeigt sich auch an der Ablösung des Komplexes $\cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot$ vom Phenanthrenkern beim Abbau des Morphins unter B. von Phenanthrolen, bei der Verschiebung von O beim Übergang von Morphin in Thebenin (vgl. S. 2112) und bei der Wanderung der N-haltigen Seitenkette bei der B. von Apomorphin oder von Thebenin.

Experimentelles. Zum Teil gemeinsam mit **Krech**. (Vgl. auch den theoret. Teil.) *β-Äthylthiokodidchlorhydrat*, $C_{20}H_{26}O_2NClS$ (Formel C.); prismat. Stäbchen. — *Diäthyldithiokodid* (Formel F.); ist in Alkali unl. Das *Jodmethylat* desselben, $C_{23}H_{34}O_2NJS_2$, bildet glänzende Blättchen (aus 15 Tln. A.), schm. zwischen 140 und 150°, oder Nadeln (aus 60 Tln. W.); zers. sich bei 212—213° (korr.); ist l. in NaOH. — Im Filtrat von Diäthyldithiokodid befindet sich das in Alkali l. *schwefelfreie Keton* $C_{18}H_{21}O_3N$ (E.), das durch Ammoniumcarbonat gefällt wird; entsteht hauptsächlich aus β-Äthylthiokodid mit HCl in der Siedehitze; prismatische Platten (aus 13 Tln. Essigester); F. 145—147°; l. in 3 Tln. h. A.; krystallisiert aus A. mit $^1/_2$ Mol. H_2O; l. in 200 Tln. h. Ä.; $[\alpha]_D^{20}$ (0,1931 g in 10 ccm alkoh. Lsg.) = —42,5°. — $C_{18}H_{21}O_3N \cdot HJ$; zu Büscheln vereinigte Stäbchen (aus W.) vom doppelten F. 165° und etwa 265°; l. in Alkalien. — *Jodmethylat*, $C_{19}H_{24}O_3NJ$; Blättchen (aus W.); Zersetzungs-



punkt 251°; l. in 15 Tln. h. W., 20 Tln. Methylalkohol oder 150 Tln. A. — *Acetylverb. des Jodmethylats*, $C_{21}H_{26}O_4NJ$; entsteht auch aus der Acetylverb. $C_{23}H_{30}O_3NJS$ und HCl auf dem Wasserbad; Nadeln (aus W.); Zersetzungspunkt 269°. — *Oxim des Ketons*, $C_{18}H_{22}O_3N_2$; Blättchen (aus 80 Tln. Essigester); zers. sich bei 175—177°. — Chlorhydrat des Oxims, $C_{18}H_{23}O_3N_2Cl$; Nadeln (aus 20 Tln. W.); Zersetzungspunkt 282—283°. — *Semicarbazon des Ketons*, $C_{19}H_{24}O_3N_4$; dünne Stäbchen (aus 40 Tln. A.); Zersetzungspunkt 247—248°; l. in Alkalien; wird durch CO_2 unverändert aus dieser Lsg. gefällt. — *Schwefelhaltiges Keton* $C_{20}H_{27}O_3NS$ (D.); lanzettförmige Blättchen und Stäbchen mit 1 Mol. H_2O (aus 5 Tln. Aceton); schm. bei 121—127°; wird bei weiterem Umkrystallisieren aus Aceton wasserfrei u. schm. dann bei 182°; l. in NaOH; wird aus dieser Lsg. durch Ammoniumcarbonat gefällt; gibt beim Erhitzen mit verd. HCl zum Sd. das S-freie Keton $C_{18}H_{20}O_3N$. — $C_{20}H_{27}O_3NS \cdot HJ$; dünne, verfilzte Nadeln (aus 25 Tln. A.); zers. sich bei 222—223° (korr.). — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{30}O_3NJS$; glänzende Nädelchen (aus Aceton); Zersetzungspunkt 241° (korr.). — *Oxim des Ketons*, $C_{20}H_{28}O_3N_2S$; büschelförmig vereinte Stäbchen (aus A.); F. 258° (korr.).

Diäthyldithiokodid; entsteht aus β-Äthylthiokodid u. Äthylmercaptan; das Jodmethylat, $C_{23}H_{34}O_2NJS_2$, bildet schimmernde Blättchen (aus 15 Tln. A.), F. 146 bis

150°, oder glänzende Nadeln (aus W.) vom Zersetzungspunkt 208—209°. — *Äthylmethyldithiokodid*, $C_{21}H_{29}O_2NS_2$; aus β-Äthylthiokodid in A. und Methylmercaptan nach 18 Stdn.; Täfelchen mit 1 Mol. CH_3OH (aus 3 Tln. Methylalkohol); F. 71 bis 73°. — *Jodmethylat*, $C_{22}H_{32}O_2NJS$; schimmernde Blättchen (aus 18 Tln. A.); Zersetzungspunkt 146—147°; $[\alpha]_D^{20}$ (0,0386 g in 20 ccm wss. Lsg.) = +24°. — *β-Methylthiokodid*, $C_{19}H_{23}O_2NS$; aus Bromokodid mit Na-Alkoholat u. Methylmercaptan im H-Strom; Prismen (aus 2 Tln. A.); F. 124—125°; gibt beim Kochen mit verd. HCl das S-freie Keton, auf dem Wasserbade mit HCl ein *Keton* $C_{19}H_{25}O_3NS$; entsteht auch aus dem S-freien Keton $C_{18}H_{21}O_3N$ und Methylmercaptan; Prismen (aus 5 Tln. A.); F. 143—144°; l. in Alkali. — *Methyläthyldithiokodid* aus β-Methylthiokodid und Äthylmercaptan; Prismen (aus 2 Tln. Methylalkohol); F. 112—115°. — *Jodmethylat;* Blättchen (aus 3 Tln. A.); zers. sich bei 184°; $[\alpha]_D^{20}$ (0,0402 g in 20 ccm wss. Lsg.) = +33,6°. — Das Keton $C_{19}H_{25}O_3NS$ gibt mit Äthylmercaptan eine Base, deren *Jodmethylat*, $C_{22}H_{32}O_2NJS_2$, Krystalle aus A. bildet vom Zersetzungspunkt 145—147°; $[\alpha]_D^{20}$ (0,0486 g in 20 ccm wss. Lsg.) = +24,7°.

Jodmethylat; $C_{21}H_{28}O_2NJS$; aus β-Äthylthiokodid und CH_3J in Chlf.; flache, quadratische Nädelchen (aus 5 Tln. Methylalkohol + 10 Tln. Ä.), zers. sich gegen 232°; l. in Alkalien; gibt beim Erhitzen mit verd. HCl das Jodmethylat des S-freien Ketons. — *Acetylverb. des Jodmethylats*, $C_{23}H_{30}O_3NJS$; entsteht auch aus β-Äthylthiokodid, Essigsäureanhydrid u. Methyljodid; Nadeln (aus 10 Tln. Methylalkohol); F. 161°; unl. in Alkalien. — Das Jodmethylat gibt mit NaOH das *Betain* $C_{21}H_{27}O_2NS$ (vgl. I.); feine Nadeln (aus A. + Essigester + PAe.); F. 170—172°; ll. in W.; wird hieraus durch konz. NaOH gefällt; gibt mit KJ das Jodmethylat zurück; gibt bei kurzem Erhitzen der alkoh. Lsg. mit Methyljodid auf dem Wasserbad das *Jodmethylat des Methyläthers*, $C_{22}H_{30}O_2NJS$ (K.); Blättchen (aus A.) mit 1 Mol. C_2H_5OH; F. 209—211° (korr.); beim Erhitzen mit Jodmethyl auf 100° entsteht ein S-freies *Jodmethylat* $C_{20}H_{26}O_3NJ$ mit 2 Methoxylen; tafelartige Prismen; F. 260°.

Jodmethylat $C_{21}H_{28}O_3NJS$; aus Pseudokodeinon, verd. HCl u. Äthylmercaptan nach Zusatz von Methyljodid in alkoh. Lsg.; viereckige Blättchen mit 1 Mol. CH_3OH (aus 17 Tln. Methylalkohol); F. 204° (korr.) unter Gelbfärbung; l. in Alkali im Gegensatz zur Base. (LIEBIGS Ann. **373**. 15—44. [23/8.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

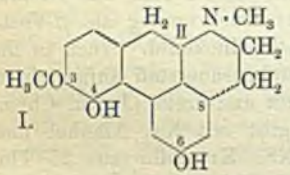
R. Pschorr und **Gerh. Hoppe**, *III. Über Äthylthiomorphide.* Ebenso wie aus Bromokodid Äthylthiokodide (vgl. vorstehendes Referat) lassen sich aus Bromomorphid Äthylthiomorphide gewinnen, von denen das eine, analog als β-Verb. bezeichnet, die gleiche Veränderlichkeit zeigt wie β-Äthylthiokodid. Auch in ihr wird durch verd. HCl oder Essigsäureanhydrid der Brückensauerstoff aufgerichtet.

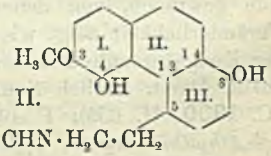
Bromomorphidbromhydrat, Darst. ähnlich SCHRYVER und LEES (Journ. Chem. Soc. London **77**. 1029; C. **1900**. II. 635); F. 192°; gibt mit Na, Alkohol und Mercaptan im H-Strom *β-Äthylthiomorphid*, $C_{19}H_{23}O_2NS$; Krystalle (aus 25 Tln. Methylalkohol); zers. sich bei 200—202°; ll. in A., Chlf., Bzl., wl. in Ä.; gibt mit HCl in der Kälte *Diäthyldithiomorphid*, $C_{21}H_{29}O_2N_2S_2$ (kleine, wl. Prismen, Zersetzungspunkt 252°; HCl-Salz; Krystalle) und das *S-freie Keton* $C_{17}H_{19}O_3N$ (viereckige Blättchen; Zersetzungspunkt 215—217°; l. in 400 Tln. h. A.). Mit HCl in gelinder Wärme entsteht das *S-haltige Keton* $C_{19}H_{25}O_3NS$ der Morphinreihe; entsteht auch aus Diäthyldithiomorphid unter Abspaltung von Mercaptan; feine, wl. Nadeln; zers. sich bei 205—208°. — HCl-Salz; Krystalle. — HCl-Salz des Oxims, $C_{19}H_{26}O_3N_2S \cdot HCl + H_2O$; Krystalle. — In der Siedehitze entsteht mit 10%ig. HCl das *S-freie Keton* (Oximchlorhydrat desselben, $C_{17}H_{20}O_3N_2 \cdot HCl + H_2O$; das freie Oxim zers. sich bei 260°). Das S-freie Keton liefert mit Essigsäureanhydrid eine krystallinische *Diacetylverb.*, deren *Jodmethylat*, $C_{22}H_{26}O_5NJ$, den Zersetzungspunkt 255—258° zeigt. — Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf β-Äthylthiomorphid

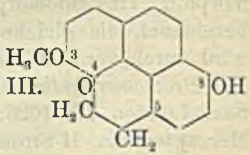
wird das Phenolhydroxyl acetyliert, eine zweite Acetylierung findet unter Aufspaltung des Brückensauerstoffs statt. Das *Jodmethylat* der (amorphen) *Diacetylverb.*, $C_{24}H_{30}O_4NJS + C_2H_6O$, bildet Nadeln (aus A.), die sich nach dem Trocknen bei etwa 153° zers. — Aus der Mutterlauge von der Darst. des β-Äthylthiomorphids, welche die Isomeren enthält, läßt sich ein gegen HCl beständiges *Isomeres* $C_{10}H_{23}O_2NS$ isolieren; Blättchen (aus A.); Zersetzungspunkt 180°. (LIEBIGS Ann. **373**. 45—50. 28/4. [23/3.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

R. **Pschorr**, *IV. Zur Konstitution von Morphothebain und Thebenin.* Während von den drei, durch Einw. von HCl auf die Morphinalkaloide erhaltenen Abbauprodd., Apomorphin, Thebenin und Morphothebain, bisher nur die Konstitution des Apomorphins aufgeklärt werden konnte (vgl. PSCHORR, EINBECK u. SPANGENBERG, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1998; C. **1907**. II. 157. etc.), ist es Vf. in vorliegender Arbeit gelungen, die letzten Zweifel über die Konstitution des Thebenins zu beseitigen und der Aufklärung der Konstitution des Morphothebains durch dessen Abbau zu einem Tetramethoxyphenanthren, um einen wesentlichen Schritt näher zu kommen.

I. Morphothebain (Gemeinsam mit **Hans Rettberg** bearbeitet). Da die aus Morphothebain erhaltene Trimethoxyphenanthrencarbonsäure (vgl. KNORR und PSCHORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 3153; C. **1905**. II. 1439), deren eines Methoxyl u. das Carboxyl der Haftstelle eines Hydroxyls u. des Komplexes —C—C—N im Morphothebain entspricht, bei der trocknen Dest. im Vakuum nicht das erwartete Trimethoxyphenanthren gab, sondern zufolge einer anormalen Rk., die auch schon an anderen Polymethoxyphenanthrencarbonsäuren beobachtet wurde, unter teilweiser Zers. den Methylester der S., wurde zur Aufklärung ihrer Konstitution der Weg eingeschlagen, der auch beim Abbau des Apomorphins zum Ziele geführt hatte, nämlich die Umwandlung in ein Tetramethoxyphenanthren über das Azid, Amin und Phenol. Wenn dem Morphothebain (I?) das für das Apomorphin erwiesene Ringsystem zukommt, und man ferner voraussetzt, daß bei der B. des Morphothebains aus Thebain keine Verschiebung der im Thebain in 3,4,6 befindlichen Sauerstoffe stattgefunden hat, so hat unter den vielen Möglichkeiten für die Konstitution des Abbauprod. die eines 3,4,6,8-Tetramethoxyphenanthrens die größte Wahrscheinlichkeit, was noch auf synthetischem Wege erwiesen werden soll.







II. Thebenin (Gemeinsam mit **Heinrich Loewen** bearbeitet). Auch hier bestand noch Unsicherheit darüber, an welchen Stellen des Benzolkerns III. (vgl. Formel II.) das Hydroxyl und die stickstoffhaltige Seitenkette angelagert sind. Da die von PSCHORR u. MASSACIU (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2780; C. **1904**. II. 714) aus Thebenin erhaltene Trimethoxyphenanthrencarbonsäure, deren Darstellungsweise jetzt verbessert werden konnte, leicht CO_2 abgibt unter B. des 3,4,8-Trimethoxyphenanthrens, befinden sich im Thebenin die drei Sauerstoffe am Phenanthrenkern in den Stellungen 3,4,8; die Verteilung derselben auf das Methoxyl und die beiden Hydroxyle (vgl. Formel II.) ergibt sich aus der von KNORR u. HÖRLEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2032 u. 3349; C. **1907**. II. 159 u. 919) durchgeführten Umwandlung des Kodeinons in Thebenin. Der Aufschluß über die Stellung der Seitenkette —C·C·N im Thebenin in 5, für die bisher nur die B. von Pyren bei der Zink-

staubdest. des Thebenols (vgl. FREUND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **30**. 1383; C. **97**. II. 314) einen Anhalt bot, wurde dadurch gegeben, daß die Beteiligung des Hydroxyls in 4 am Ringschluß bei der B. von Thebenol (III.) aus Thebenin bewiesen wurde, u. zwar dadurch, daß das Äthebenin, das ebenfalls zum Thebenolringschluß befähigt ist, wobei das Äthoxyl intakt bleibt, zu einem 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren (vgl. auch die folgende Abhandlung) abgebaut wurde. Die leichte B. der Thebenole läßt erkennen, daß die beiden ringschließenden Komponenten, Phenolhydroxyl in 4 und stickstoffhaltige Seitenkette, einander nahe gelagert sein müssen, und da für die Haftstelle der letzteren, wie aus verschiedenen Unterss. in der Morphinreihe hervorgeht, nur der Benzolkern III. (vgl. Formel II.) in Betracht kommt, darf unter Berücksichtigung des aromatischen Charakters der Verb. die Konstitution II. für das Thebenin als erwiesen gelten.

Da sich das Thebenin demnach vom 3,4,8-Trioxyphenanthren ableitet, die Stammalkaloide Morphin, Kodein u. Thebain dagegen vom 3,4,6-Trioxyphenanthren, muß bei der B. des Thebenins eine Verschiebung des O von 6 nach 8 erfolgt sein. — Während bei der Übertragung des Apomorphinsystems auf das *Morphin* dieses als Pyridin-, bezw. Isochinolinderivat in nahe Beziehung zu anderen Opiumalkaloiden, wie Papaverin, Laudanosin zu stehen kommt (vgl. PSCHORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 1986; C. **1907**. II. 155), bildet die Feststellung der Konstitution des Thebenins eine neue Stütze für die von FREUND und besonders von KNORR begründete Anschauung, nach der in den Stammalkaloiden der Komplex —C·C·N vom Kohlenstoff 5 abzweigt. Bei der leichten Veränderlichkeit des Morphinsystems ist auch eine dritte Formulierung nicht ausgeschlossen, da sowohl bei der B. von Apomorphin, wie auch von Thebenin eine Verschiebung der Seitenkette stattgefunden haben kann. Bei einer Abzweigung der Seitenkette von einem quaternären C-Atom (13 oder 14, vgl. Formel II.) würde die Wanderung derselben, sowie besonders ihre leichte Ablösung vom Phenanthrenkern darin ihre Erklärung finden, daß der Übergang des Benzolkerns III. vom partiell hydrierten in den rein aromatischen Zustand nur unter Wanderung, bezw. Ablösung der Seitenkette erfolgen kann.

Experimentelles. I. *Abbau des Morphothebains zum Tetramethoxyphenanthren.* Die Darst. der *Trimethoxyphenanthrencarbonsäure* aus Morphothebain (vgl. l. c.) wurde folgendermaßen abgeändert: *Trimethoxyvinylphenanthren* wurde aus dem Dimethylmorphothebainmethinjodmethylat durch Kochen in Methylalkohol mit gepulvertem NaOH und daraus die S. durch Oxydation in wasserfreiem Aceton bei —10° mit $KMnO_4$ erhalten. — Beim Erhitzen des Ag-Salzes der S. bei 12 mm und 250—280° ging ein gelbes Öl über, das in ein Pikrat verwandelt wurde; sein F. schwankte zwischen 104—120°, seine Zus. war die des Pikrats eines Trimethoxyphenanthrens. — *Methylester der Trimethoxyphenanthrencarbonsäure*, $C_{19}H_{18}O_5$, gelbliche Nadeln, aus 15—20 Tln. Methylalkohol, F. 101—102°. — *Äthylester*, $C_{20}H_{20}O_5$, Blättchen, aus 6 Tln. Methylalkohol, F. 83—84°. — *Hydrazid*, $C_{18}H_{18}O_4N_2$, B. aus dem Ester mit A. und 100%ig. Hydrazinhydrat im Rohr bei 105°; farblose Nadeln, aus 20 Tln. A., F. 176—177°. — *Urethan*, $C_{20}H_{21}O_5N$, B. aus dem Hydrazid in A. mit alkoh. 3-n. HCl u. Amylnitrit bei 0° u. Erwärmen des so gebildeten gelben Azids mit A. bis zur Beendigung der N-Entw.; leicht rosa gefärbte Nadeln, F. 137 bis 138°; l. in 10 Tln. A. Gibt beim Erhitzen mit 10%ig. alkoh. Ammoniak auf 150° *Trimethoxyphenanthrenamin;* $C_{17}H_{17}O_3N \cdot HCl$: Nadeln, aus 40 Tln. sehr verd. HCl, zers. sich von 250° ab. Das Chlorhydrat gab in 50%ig. Essigsäure und 5-n. H_2SO_4 unter gutem Kühlen diazotiert, nach dem Erwärmen mit Eg. und 20%ig., wss., schwefliger S. auf dem Wasserbade und der Methylierung mit Dimethylsulfat das *Tetramethoxyphenanthren*, $C_{18}H_{18}O_4$; flache Nadeln, aus Methylalkohol, F. 108 bis 109°. Pikrat, $C_{18}H_{18}O_4 \cdot C_6H_3O_7N_3$, dunkelrote Nädelchen, F. 147—148°.

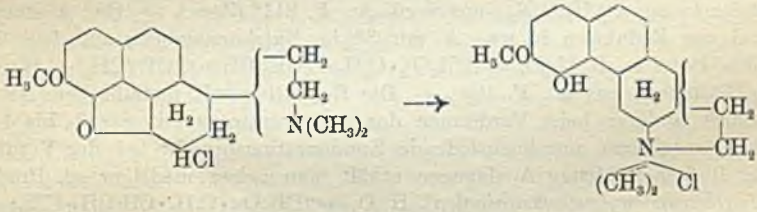
II. *Abbau des Thebenins.* A. *Abbau des Methebenins zum 3,4,8-Trimethoxyphenanthren. Methebenin*, B. aus Thebain in Methylalkohol mit methylalkoh. HCl (D. 1,0) durch Erhitzen am Rückflußkühler. Das Chlorhydrat gibt in W. + 30%ig. NaOH mit Dimethylsulfat das *Dimethebeninmethylsulfatmethylat*, $C_{23}H_{31}O_7NS$ (vgl. PSCHORR u. MASSACIU, l. c.). Gibt beim Kochen mit 5%ig. alkoh. KOH am Rückflußkühler neben Trimethylamin des *3,4,8-Trimethoxy-5-vinylphenanthren*, aus dem man durch Oxydation in Aceton mit $KMnO_4$ unter Kühlung mit W. die *3,4,8-Trimethoxyphenanthren-5-carbonsäure*, Nadeln, aus Methylalkohol, F. 224—226°, erhält neben einer in Alkalien unl. Verb., die nach der Analyse ein *Oxymethebenol*, $C_{18}H_{16}O_4$, darstellt. Die S. wird beim Erhitzen im Vakuum, wenig über ihren F., in CO_2 und *3,4,8-Trimethoxyphenanthren*, $C_{17}H_{16}O_3$, gespalten, das bei 270° (Th. g. i. D.) und 10 mm dest., F. 137—138°, u. sich mit dem von PSCHORR und BUSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2001; C. **1907**. II. 158) dargestellten als identisch erwies.

B. *Abbau des Äthebenins zum 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren. Äthebenin*, B. aus Thebain in A. durch Erhitzen mit alkoh. HCl am Rückflußkühler; gibt bei der Methylierung (wie beim Methebenin) *Methäthebeninmethylsulfatmethylat*, $C_{24}H_{33}O_7NS$, Nadeln, aus W., F. 241° (korr.). Das daraus gewonnene *Jodmethylat*, $C_{22}H_{30}O_3NJ$, schm. bei 252° (korr.). — *3,4-Dimethoxy-8-äthoxy-5-vinylphenanthren*, $C_{20}H_{20}O_3$, B. durch Zers. des quaternären Salzes durch Erhitzen mit der $1^1/_2$-fachen Menge 14%ig. alkoh. KOH am Rückflußkühler; gelbliche Tafeln, aus PAe. (1 : 40), F. 78°; geht beim Umkrystallisieren aus Eg. in *Äthebenol* über. — Bei der Oxydation der Vinylverb., wie in der Methebeninreihe resultierte die *3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren-5-carbonsäure*, $C_{19}H_{18}O_5$, gelbliche Nädelchen, aus 300 Tln. A., F. 191° (korr.), neben einem in Alkalien unl. *Oxyäthebenol*, F. 129°. — Entsprechend den fast durchweg in der Äthylreihe auffallenderweise niedriger als in der Methylreihe liegenden FF. zers. sich die S. bereits bei ca. 195—205° und 15 mm unter B. von *3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren*, $C_{18}H_{18}O_3$; geht bei 270—280° u. 10 mm über; Blättchen, aus 20 Tln. Methylalkohol, F. 100°; ist identisch mit der in folgender Abhandlung beschriebenen Verb. Pikrat, $C_{24}H_{21}O_{10}N_3$, dunkelrote Nadeln oder Stäbchen, F. 119°. (LIEBIGS Ann. **373**. 51—74. 28/4. [23/3.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.) BUSCH.

R. Pschorr und **F. Zeidler**, *V. Synthese des beim Abbau des Thebenins erhaltenen 3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthrens.* Die Synthese gelang nach der bereits wiederholt beschriebenen Methode von PSCHORR und schließt gleichzeitig den Konstitutionsbeweis in sich. — *o-Äthoxybenzylalkohol*, B. aus Saligenin in alkoh. 2-n. KOH und Jodäthyl, Kp. 254°, Kp.$_{17}$ 140°. — *o-Äthoxybenzylchlorid*, $C_6H_{11}OCl$, B. aus o-Äthoxybenzylalkohol in Bzl. und trockenem HCl-Gas unter Kühlung; stechend riechendes Öl, Kp.$_{15}$ 125°. — *o-Äthoxybenzylcyanid*, $C_{10}H_{11}ON$, B. aus dem Chlorid in Aceton mit KCN in W. durch Kochen am Rückflußkühler; erstickend riechendes Öl, Kp.$_{16}$ 135—140°. — Das Nitril wird durch Kochen mit 15%ig. alkoh. KOH verseift zur *o-Äthoxyphenylessigsäure*, $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_4(OC_2H_5)(CH_2 \cdot CO_2H)$, F. 103°. — *α-1-Äthoxyphenyl-1-nitro-2,3-dimethoxyzimtsäure*, $C_{19}H_{19}O_7N = (C_2H_5O)C_6H_4 \cdot C(COOH) : CH \cdot C_6H_2(OCH_3)_2(NO_2)$, B. aus o-äthoxyphenylessigsaurem Na und vic. o-Nitrovanillinmethyläther mit Essigsäureanhydrid im Rohr bei 100° (90 Stdn.); gelb, aus Methylalkohol, F. 196°. Gibt bei der Reduktion mit einer auf 93° erhitzten Fällung aus Eisensulfat und Ammoniak die *α-1-Äthoxyphenyl-1-amino-2,3-dimethoxyzimtsäure*, $C_{19}H_{21}O_5N$; gelbe Prismen, aus verd. Methylalkohol, F. 153°. — Beim Verkochen der aus der Aminosäure erhaltenen Diazoniumverb. entsteht die *3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthren-9-carbonsäure*, $C_{19}H_{18}O_5$; Nadeln, aus 100 Tln. A., F. 265°. — Während die trockene Dest. der Carbonsäure zu einem schwer trennbaren Gemisch führt, das vermutlich aus Dimethoxyäthoxyphenanthren und dem

Ester der angewandten S. besteht, gelingt die Abspaltung der CO_2 durch Erhitzen der S. mit 20 Tln. Eg. auf 220° unter B. des in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen *3,4-Dimethoxy-8-äthoxyphenanthrens.* (LIEBIGS Ann. **373.** 75—79. 28/4. [23/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

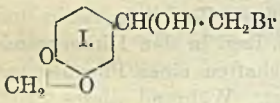
R. Pschorr und **F. Dickhäuser**, *VI. Umwandlung von Chloromethylmorphimethin in das quaternäre Salz einer vom Phenanthren sich ableitenden cyclischen Base.* (Vorläufige Mitteilung.) *Chloromethylmorphimethin*, B. des Chlorhydrats besser als mit PCl_3 (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39.** 3134; C. **1906.** II. 1333) durch Einw. von PCl_5 in trockenem Chlf.; läßt sich aus A. umkrystallisieren, wird durch W. in der Wärme unter Abgabe von HCl rasch verändert. Die aus dem Chlorhydrat durch NaOH erhaltene, in Ä. ll. Base wird bei mehrstdg. Erhitzen ihrer konz. äth. Lsg. mit A. auf 100° in *Methylmorphol*, $C_{15}H_{12}O_2$ (F. 62—63°; Pikrat: dunkelrote, blauschillernde Nadeln, F. 150°) und vermutlich *Chloräthyldimethylamin* gespalten. Als stickstoffhaltiger Spaltungsteil wird das Polymere des letzteren, das *Dichlormethylat des N-Dimethylpiperazins*, $C_8H_{20}N_2Cl_2$ (vgl. KNORR, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37.** 3515; C. **1904.** II. 1322), erhalten. — Dieser Zerfall in Amin und Phenanthrenderivat tritt beim Erhitzen der Base in Bzl.-Lsg. in den Hintergrund. Dabei entsteht vielmehr eine Verb., welche die Eigenschaften eines Phenols und das Verhalten des Salzes einer quaternären Base zeigt. Während dieses Prod. selbst nicht krystallisiert erhalten wurde, läßt sich aus seinem Jodmethylat, das auch ölig ist, durch Behandlung mit NaOH, Dimethylsulfat und KJ ein neues *Jodmethylat* $C_{20}H_{24}O_3NJ + 1^1/_2H_2O$ erhalten; glänzende Nadeln, aus W. oder 95%ig. A. + Essigäther, F. 158°, die durch teilweise Verwitterung bald matt werden; unl. in Alkalien; enthält zum Unterschied vom Ausgangsprod. zwei Methoxyle. — Aus dem Verhalten der Verbb. geht hervor, daß durch das Erhitzen in Bzl.-Lsg. der Ringschluß zu einer neuen quaternären Base und gleichzeitig die Öffnung der Sauerstoffbrücke in nachstehender Weise erfolgt ist:

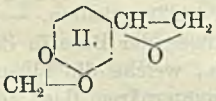


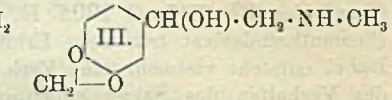
Ein Aufschluß über die Haftstelle des Komplexes —C·C·N ist vielleicht möglich, wenn es gelingt, nach Aufsprengung des neuen stickstoffhaltigen Ringes krystallisierte Verbb. zu gewinnen. (LIEBIGS Ann. **371.** 80—84. 28/4. [23/3.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

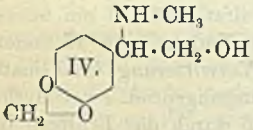
C. Mannich, *Studien in der Reihe des Adrenalins.* (Vgl. die vorläufige Mitteilung: Apoth.-Ztg. **24.** 60; C. **1909.** I. 923.) Die im folgenden mitgeteilten Verss. bezweckten in letzter Linie eine Synthese des Andrenalins; wenn auch dieses Ziel nicht erreicht wurde, konnte doch eine Reihe von Adrenalinderivaten hergestellt werden. — Während BARGER u. JOWETT, PAULY u. NEUKAM u. BÖTTCHER (Journ. Chem. Soc. London **87.** 967; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41.** 4159; **42.** 259; C. **1905.** II. 685; **1909.** I. 371. 767) annehmen, daß in den Halogenhydrinen, z. B. I., das Halogenatom direkt durch den Methylaminrest ersetzt wird, bilden sich vielmehr aus den Bromhydrinen und Methylamin zunächst Oxyde vom Typus II., die aber nicht isoliert werden konnten; in einer zweiten Phase reagieren dann diese Oxyde mit einem weiteren Molekühl Methylamin, indem die Addition in zwei Richtungen

vor sich geht unter B. von Basen der Adrenalinreihe III., oder von einer dem Adrenalin isomeren Base IV., die Vf. *Isoadrenalin* nennt. — Es scheint, als ob die Konstitution der Seitenkette der Bromhydrine von Einfluß darauf ist, in welchem Mengenverhältnis Basen vom Typus III. oder IV. sich bilden (vgl. den experimentellen Teil). Aus dem Verhalten der zwei isomeren Basen, die aus Methylamin und dem Bromhydrin, $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$, und der Base, die aus dem homologen Bromhydrin, $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH_3$, erhalten wurden, gegen konz. HJ kann auf ihre Konstitution geschlossen werden: während die letzte und eine von den ersteren leicht entalkyliert werden ohne Zers., wird die dritte unter Abspaltung von Methylamin zersetzt und dadurch als ein Derivat des Adrenalins charakterisiert; die beiden anderen gehören demnach der Isoreihe an, wofür auch die geringe physiologische Wirksamkeit der bei der Entalkylierung entstehenden Phenolbasen spricht. — Die Darst. von Basen, in denen alle drei OH-Gruppen des Adrenalins durch Alkylreste verschlossen sind, bot keine Schwierigkeiten, doch war es wieder nicht möglich, von diesen Äthern aus zum Adrenalin zu gelangen.









Experimenteller Teil. I. *Derivate des 3,4-Dimethoxystyrols.* (Mitbearbeitet von **P. Neumann.**) Zur Gewinnung genügender Mengen dieses Styrols hat Vf. den aus folgendem ersichtlichen Weg eingeschlagen. — *Acetoveratron (3,4-Dimethoxyacetophenon)*, $C_{10}H_{12}O_3$ = $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$, Kp. 286—288°, Kp.$_9$ 158°; l. in Eiswasser im Verhältnis 1 : 6, scheidet sich beim Erwärmen daraus wieder aus. Verbindet sich nicht mit Natriumbisulfit. — *Oxim*, $C_{10}H_{13}O_3N$, aus verd. A., F. 140°. — *Semicarbazon*, $C_{11}H_{15}O_3N_3$, aus verd. A., F. 211° (Zers.). — Das Acetoveratron gibt bei der Reduktion in wss. A. mit 3%ig. Natriumamalgam auf dem Wasserbade das *Pinakon*, $C_{20}H_{26}O_6$ = $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C(OH)(CH_3) \cdot C_6H_3(OCH_3)_2$; weiße Blättchen, aus A., F. 169°. — Die Reduktion mit metallischem Na in sd. A. verläuft anders; beim Verdünnen des Acetoveratrons mit der 3- bis 4-fachen Menge A. resultieren nur hochsiedende Kondensationsprodd.; bei der Verdünnung mit der 10-fachen Menge A. dagegen erhält man neben niedriger sd. Prodd. das *3-4-Dimethoxyphenylmethylcarbinol*, $C_{10}H_{14}O_3$ = $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_3$; dickes, fast farb- u. geruchloses Öl, Kp.$_9$ 156—160°. Sein *Essigsäureester*, $C_{12}H_{16}O_4$, bildet eine farblose, ölige Fl., Kp.$_8$ 156—158°; bei der Behandlung mit KOH in alkoh. Lsg. erfolgt normale Rückbildung des Carbinols; auch mehrstündiges Erhitzen mit Pyridin führte zu keiner Veränderung. — *Chlorid des 3,4-Dimethoxyphenylmethylcarbinols*, $C_{10}H_{13}O_2Cl$ = $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHCl \cdot CH_3$, B. aus dem Carbinol durch Einleiten von trockenem HCl-Gas in sein Gemisch mit Ä. u. $CaCl_2$ unter Eiskühlung; farblose Krystalle, aus Ä., F. 65—67°; ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit unter B. von Styrol und HCl; durch Alkalien wird das Carbinol zurückgebildet. Mit metallischem Na in A. unter schwachem Erhitzen gibt es den *Äthyläther des Carbinols*, $C_{12}H_{18}O_3$; farblose Fl., Kp.$_8$ 132°. — *3,4-Dimethoxystyrol*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH : CH_2$, B. aus dem beschriebenen Chlorid durch 3-stünd. Kochen mit Pyridin am Rückflußkühler; Kp.$_9$ 122—125°. Erhitzt man nur kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich eine *Verbindung* $C_{15}H_{18}O_2NCl$ ab, die durch Vereinigung gleicher Moleküle Pyridin und Chlorid entstanden ist, und die KLAGES in analogen Fällen wiederholt beobachtet hat. — *3,4-Dimethoxystyroldibromid*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, B. aus dem Styrol und Br in CS_2; weiße Krystalle, aus Lg. oder

CS_2, F. 102°. Gibt in Aceton mit W. das *α-Oxy-ω-bromäthyl-3,4-dimethoxybenzol*, $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2Br$.

Bei der Einw. von 33%ig. Methylaminlsg. auf das vorstehende Bromhydrin in absol. A. bei 2—3-tägigem Stehen im Eisschrank entstehen 2 Basen (vgl. den theoretischen Teil), deren Chlorhydrate sich mit Aceton trennen lassen; es ist wichtig, daß die Basen aus möglichst konz. wss. Lsg. durch starke KOH abgeschieden werden, da sie unrein sll. in W. und schlecht extrahierbar sind. Welche Formel den einzelnen Basen zuzuschreiben ist, konnte mit Sicherheit nicht entschieden werden. — *3,4-Dimethyläther des Isoadrenalins*, $C_{11}H_{17}O_3N = (CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot OH$, gibt das salzsaure Salz $C_{11}H_{17}O_3N \cdot HCl$: Krystalle, aus 5 Tln. absol. A., F. 178°, sll. in W., unl. in Aceton; die freie Base bildet aus wasserfreiem Ä. Krystalle, F. 63—64°. Beim Kochen der Base mit farbloser HJ (D. 1,68) resultierte ein Prod., dessen wss. Lsg. mit $FeCl_3$ Grünfärbung lieferte, die auf Zusatz von Ammoniak in Rot überging (Brenzcatechinrk.); vermutlich besteht das Prod. aus dem jodwasserstoffsauren Salz des Isoadrenalins, $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_2OH$. — *3,4-Dimethyläther des Adrenalins*, $C_{11}H_{17}O_3N = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot NHCH_3$, Blättchen, aus Essigester, F. 104°; l. in W. mit stark alkal. Rk.; ll. in A. und Essigester, wl. in Lg.; $Kp._{13}$ 196°; wird beim Kochen mit HJ (D. 1,68) zers. unter Abspaltung von Methylamin.

α-Methoxy-ω-bromäthyl-3,4-dimethoxybenzol, $C_{11}H_{15}O_3Br = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OCH_3)CH_2Br$, B. aus dem Dibromid des 3,4-Dimethoxystyrols durch Kochen mit Methylalkohol; gibt bei der Dest. im Vakuum *ω-Brom-3,4-dimethoxystyrol*, $C_{10}H_{11}O_2Br = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : CHBr$, das aus verd. A. fast weiße Nadeln bildet, F. 65°; das Br konnte in dieser Verb. nicht durch den Methylaminrest ersetzt werden; beim Erhitzen auf 160° mit Methylamin blieb es unverändert, bei 200° trat tiefgehende Zersetzung ein. — *α-Brom-ω-dibromäthyl-3,4-dimethoxybenzol*, $C_{10}H_{11}O_2Br_3 = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr_2$, B. aus vorstehendem Bromstyrol mit Br in Chlf.; aus Lg., F. 91°. — *Trimethyläther des Adrenalins*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2NH \cdot CH_3$, B. aus α-Methoxy-ω-bromäthyl-3,4-dimethoxybenzol und einer 33%ig. Lsg. von Methylamin in absol. A. im Rohr bei 110° (10 Stdn.); farbloses Öl, $Kp._{12}$ 164—166°; $C_{12}H_{19}O_3N \cdot HCl$, aus 100 Tln. Essigester, F. 182°; sll. in A.; das HJ-Salz schm. bei 163—164°. Beim Kochen des HJ-Salzes mit farbloser HJ (D. 1,68) erfolgte Abspaltung von Methylamin. — *Trimethyläther des N-Methyladrenalins*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$, B. wie die vorstehend beschriebene Base mit Dimethylamin; farbloses Öl, $Kp._9$ 155—156°; mischbar mit organischen Lösungsmitteln mit W.; $C_{13}H_{21}O_3N \cdot HCl$: Krystalle, aus Aceton, F. 175°, sll. in A. und W. — *Trimethyläther des Arterenols*, $(CH_3O)_2C_6H_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot NH_2$, B. aus α-Methoxy-ω-bromäthyl-3,4-dimethoxybenzol u. einer gesättigten Lsg. von Ammoniak in A. im Rohr bei 110° (10 Stdn.); farbloses Öl, $Kp._{12}$ 164—167°; HCl-Salz: aus Aceton, beginnt sich bei 150° zu zers., schm. gegen 167°; Platindoppelsalz, $C_{22}H_{36}O_6N_2PtCl_6$: gelbe Krystalle, beginnt sich bei 160° zu zers.

II. Derivate des Isoeugenolmethyläthers. (Mitbearbeitet von **W. Jacobsohn.**) *Isoeugenolmethyläther*, $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CH_3$. B. aus Isoeugenol in wss. KOH mit Dimethylsulfat; Kp. 263°. — Isoeugenolmethylätherdibromid, F. 101°, gibt in Aceton mit W. den *α-Oxy-β-bromdihydroisoeugenolmethyläther* (*Isoeugenolmethyläthertbromhydrin*), $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH_3$; weiße Krystalle, aus Lg., F. 78°; sll. in fast allen Lösungsmitteln, wl. in Lg. — Das Bromhydrin gibt mit 13%ig. Methylaminlsg. in A. eine Base, die wahrscheinlich den *3,4-Dimethyläther des β-Methylisoadrenalins*, $C_{12}H_{19}O_3N = (CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, darstellt, und neben der vielleicht noch kleine Mengen einer zweiten Base gebildet sind; dickes Öl, $Kp._{18}$ 199—200°, aus Ä. krystallisiert, F. 63°; ll. in A., zwl. in W.; $C_{12}H_{19}O_3N \cdot HCl$: F. 205°; ll. in A. und W., unl. in Aceton. Beim Kochen mit

entfärbter HJ (D. 1,69) gibt die Base wahrscheinlich das HJ-Salz des *β-Methylisoadrenalins*, $(OH)_2C_6H_3 \cdot CH(NHCH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$; $C_{10}H_{15}O_3N \cdot HJ$: fast weiße Prismen, aus W., F. 160°; ll. in A. und W., unl. in Essigäther und Ä.; gibt mit $FeCl_3$ Brenzcatechinrk. In seiner vorläufigen Mitteilung (l. c.) hat Vf. diese Base für das *β-Methyladrenalin* gehalten; von dieser Ansicht ist er abgegangen, weil die Base gegen sd. Mineralsäure beständig ist und nach KOBERT in ihrer physiologischen Wrkg. weit vom Adrenalin abweicht, besonders den Blutdruck nicht steigert. Allerdings zeigte auch das von BÖTTCHER (l. c.) erhaltene *β-Methylsuprarenin* nicht die pharmakologische Wrkg. des Suprarenins; es ist aber sehr zweifelhaft, ob sein Präparat β-Methyladrenalin war; jedenfalls war es sehr unrein. — Die Einw. von Dimethylamin auf obiges Bromhydrin in A. führt zu einer Base, der die Formel $(CH_3O)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH(OH) \cdot CH_3$ zuzuschreiben sein dürfte; $Kp._{14}$ 182°; $C_{13}H_{21}O_3N \cdot HCl$: aus A., F. 199—200°.

III. Derivate des 3,4-Methylendioxystyrols. (Mitbearbeitet von **W. Jacobsohn.**) Bei der Einw. von Methylaminlsg. auf das α-Oxy-β-bromäthyl-3,4-methylendioxybenzol (I., vgl. BARGER und JOWETT, l. c.) in A. resultierten die Basen III. u. IV., deren Chlorhydrate mittels Aceton getrennt wurden. *Methylenäther des Isoadrenalins*, $C_{10}H_{13}O_3N$ (III.), Prismen, aus Essigester oder Lg., F. 81°; HCl-Salz: Krystalle, aus Aceton oder A., F. 166—168°. — *Methylenäther des Adrenalins*, $C_{10}H_{13}O_3N$ (IV.), Krystalle, aus Essigäther, F. 95—96°. — Welche von den beiden Basen der Methylenäther des echten Adrenalins ist, steht nicht völlig fest, wahrscheinlich aber die letztere. — Bei der Einw. von Dimethylamin auf das Bromhydrin entsteht als Hauptprod. vermutlich das Derivat des Isoadrenalins, die *Verbindung* $C_{11}H_{15}O_3N = CH_2{<}O_2{>}C_6H_3 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH_2 \cdot OH$; $Kp._{16}$ 185—186°; erstarrt bald, aus Ä., F. 88—89°; $C_{11}H_{15}O_3N \cdot HCl$: F. 185—186°. Die Base gibt mit CH_3J in Bzl. das jodwasserstoffsaure Salz einer quartären Base, $C_{12}H_{18}O_3NJ$; aus A. umkrystallisiert, F. 170°. — Daß bei der Einw. von Dimethylamin auf das Bromhydrin auch ein Derivat des Adrenalins, nämlich $CH_2{<}O_2{>}C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ entsteht, konnte dadurch nachgewiesen werden, daß aus dem Basengemisch durch Methylierung des alkoh. Hydroxyls und Addition von CH_3J an das Stickstoffatom durch Einw. von Na in Bzl. im Rohr bei 60° und Erhitzen des Reaktionsprod. mit CH_3J im Rohr auf 100° ein Jodmethylat, $CH_2{<}O_2{>}C_6H_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$, erhalten wurde, die sich mit dem auf andere Weise erhaltenen Jodmethylat (s. u.) als identisch erwies.

α-Methoxy-ω-bromäthyl-3,4-methylendioxybenzol, $C_{10}H_{11}O_3Br = CH_2{<}O_2{>}C_6H_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2Br$, B. aus 3,4-Methylendioxystyroldibromid durch Kochen mit Methylalkohol (3 Stdn.) am Rückflußkühler; ist selbst bei 4 mm Druck nicht ganz unzers. destillierbar; Kp. 167—170°. — Gibt mit 33%ig. Methylaminlsg. in absol. A. im Rohr bei 110° (10 Stdn.) den *Methyläther des Adrenalin-3,4-methylenäthers*, $C_{11}H_{15}O_3N = CH_2{<}O_2{>}C_6H_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$; farbloses Öl, $Kp._{25}$ 175—178°; $C_{11}H_{15}O_3N \cdot HCl$: weiße Krystalle, aus Aceton, F. 159—160°. — *Methyläther des N-Methyladrenalin-3,4-methylenäthers*, $C_{12}H_{17}O_3N = CH_2{<}O_2{>}C_6H_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH_2N(CH_3)_2$, B. ebenso mit Dimethylamin; farbloses Öl, $Kp._{16}$ 150°; $C_{12}H_{17}O_3N \cdot HCl$: aus A., F. 206°. Das aus der Base erhaltene *Jodmethylat*, $C_{13}H_{20}O_3NJ$, erwies sich als identisch mit dem oben bereits erwähnten; weiße, tafelförmige Krystalle, aus A., die sich bei 238° zu bräunen anfingen, F. 244° unter Gasentw.; seine wss. Lsg. trübt sich nicht auf Zusatz von NaOH; gibt mit Pikrolonsäure ein in W. l. Salz, gelbe Krystalle, F. unscharf bei 90°.

IV. Derivate des Isosafrols. (Mitbearbeitet von **W. Jacobsohn.**) *Isosafroldibromid*, $C_{10}H_{10}O_2Br_2 = CH_2{<}O_2{>}C_6H_3 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_3$, aus PAe., F. 52—53°. — Bei der Einw. von 33%ig. wss. Methylaminlsg. auf *α-Oxy-β-bromdihydroisosafrol* (*Isosafrolbromhydrin*), $CH_2{<}O_2{>}C_6H_3 \cdot CH(OH) \cdot CHBr \cdot CH_3$, entsteht wahrscheinlich der

Methylenäther des β-Methylisoadrenalins, $C_{11}H_{15}O_3N = CH_2<O_2>C_6H_3 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CH_3$; Kp.$_{17}$ 186°; erstarrt im Laufe einiger Wochen, aus Lg. umkrystallisiert, F. 66°; ll. in A., Ä., Essigäther, Chlf., etwas l. in W., wl. in PAe., Lg., unl. in Bzl.; Verss., die Methylendioxygruppe durch Erhitzen mit HCl oder alkoh. Kali aufzuspalten, hatten keinen Erfolg; HCl-Salz: aus A., F. 225—226° unter Braunfärbung; ll. in W., A., unl. in Ä., Aceton. Dieselbe Base entsteht auch aus *Isosafroloxyd*, $CH_2<O_2>C_6H_3 \cdot \overset{O}{\widehat{CH—CH}} \cdot CH_3$ (Kp.$_{13}$ 144—148°) und einer 33%ig. Lsg. von Methylamin in absol. A. im Rohr bei 100° (6 Stdn.). Eine zweite isomere Base scheint sich nicht oder nur in ganz untergeordneter Menge zu bilden. — Der bei Einw. einer 33%g. Dimethylaminlsg. auf Isosafrolbromhydrin in A. entstehenden *Verbindung* $C_{12}H_{17}O_3N$ kommt vermutlich die Konstitution $CH_2<O_2>C_6H_3 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH(OH) \cdot CH_3$, zu; Kp.$_{15}$ 175—176°; aus Ä. umkrystallisiert, F. 66—68°; HCl-Salz: aus A., F. 212°. — *α-Methoxy-β-bromdihydroisosafrol*, $C_{11}H_{15}O_3Br = CH_2<O_2>C_6H_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CHBr \cdot CH_3$, B. aus Isosafroldibromid u. Methylalkohol auf dem Wasserbade; gelbliches Öl, Kp.$_4$ 148—149°; bei höherem Druck tritt leicht Zers. ein. — Gibt mit 33%ig. Methylaminlsg. in absol. A. im Rohr bei 120° (6 Stdn.) den *Methyläther des β-Methyladrenalinmethylenäthers*, $C_{12}H_{17}O_3N = CH_2<O_2>C_6H_3 \cdot CH(OCH_3) \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH_3$; Kp.$_{14}$ 159—160°; $C_{12}H_{17}O_3N \cdot HCl$: aus A. umkrystallisiert, F. 202° unter geringer Zers. (Arch. der Pharm. **248**. 127—71. 5/3. 9/4. [9/1.] Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) BUSCH.

F. **Angelico**, *Untersuchungen über das Pikrotoxin.* (Vgl. Gazz. chim. ital. **36**. II. 645; **39**. I. 296; C. **1907**. I. 1043; **1909**. I. 1482.) Pikrotin. *α-* u. *β-Pikrotinsäuren* unterscheiden sich durch ihre Löslichkeit in Eg., in dem die *α*-Säure weniger l. ist. Diese einbasische S. ist sehr beständig gegen $KMnO_4$ in alkal. Lsg., reagiert nicht mit Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Jodäthyl, liefert mit Acetanhydrid einen Sirup, mit Chromsäure ein sehr kompliziertes Gemisch, ist beständig gegen Zinkpulver u. NaOH, sowie gegen Natriumamalgam, bildet mit rotem P und HJ die bereits von OGLIALORO u. FORTE (Gazz. chim. ital. **21**. II. 214) aus Pikrotin erhaltene *Säure* $C_{15}H_{18}O_4 = C_{14}H_{17}O_2COOH$, so daß der *α*-Pikrotinsäure selbst die Formel $C_{14}H_{14}O_2(OH)_3(:O)COOH$ zukommen dürfte. Die S. $C_{15}H_{18}O_4$ liefert mit $KMnO_4$ je nach der Menge des angewandten O a) bei Anwendung von 3 O die S. $C_{13}H_{14}O_2(COOH)_2$ u. b) bei Anwendung von bis zu 10 O die beiden SS. *α*) $C_{13}H_{12}O_6$, F. gegen 110°, bei 125—130° sich zers., und *β*) $C_{13}H_{12}O_7$, F. 175° unter Zers. Die S. *α*) entsteht auch, wenn man die *α*-Pikrotinsäure, $C_{15}H_{18}O_8$, längere Zeit mit 25%ig. H_2SO_4 kocht, das gebildete Keton, $C_{14}H_{16}O_4$, in H_2SO_4 suspendiert, mit k. $KMnO_4$ in die S. $C_{13}H_{15}O_2COOH$ und diese dann in alkal. Lsg. mit $KMnO_4$ in die S. $C_{13}H_{12}O_6$ überführt.

Experimenteller Teil. Oxydation des Pikrotins. 50 g Pikrotin, in 300 g W. unter Zusatz von 0,25 g KOH suspendiert, werden auf dem Wasserbade unter vorsichtigem Zusatz von 125 g $KMnO_4$ in 2,5%ig. Lsg. erhitzt. Die so erhaltene *α-Pikrotinsäure*, $C_{15}H_{18}O_8$, fast weiße Krystalle, F. 245° unter Zers. — Ca-Salz, $(C_{15}H_{17}O_8)_2Ca$, weiße, amorphe M., ll. in W.; *Äthylester*, $C_{17}H_{24}O_8$, Krystalle (aus Essigester), F. 194° — liefert beim Erhitzen über ihren F. einen braunen, beim Abkühlen erstarrenden Sirup, aus dem durch wenig w. W. ganz geringe Mengen einer *Verb.* $C_{13}H_{14}O_6$, Krystalle (aus W.), F. 230° unter Zers., ausgezogen wurden. — Bei etwa 18-stdg. Erhitzen von 10 g der S. $C_{15}H_{18}O_8$ mit 65 g HJ, D. 1,7, u. 4 g rotem P wurde neben einem *Keton* $C_{14}H_{16}O_3$ (*Oxim*, $C_{14}H_{16}O_2:NOH$, Krystalle aus A., F. 210°) die einbasische *Säure* $C_{15}H_{18}O_4$ — Ag-Salz, $C_{15}H_{17}O_4Ag$, Nädelchen — erhalten. Diese S., beständig gegen Chromsäure, verd. HNO_3, sowie

k. $KMnO_4$ in alkal. Lsg., lieferte (1 g), in 10 ccm 10%ig. NaOH mit 1,3 g $KMnO_4$ in 3%ig. Lsg. erhitzt, fast quantitativ die zweibasische *Säure* $C_{15}H_{16}O_6$ (Mol.-Gew. kryoskop. in Eg. gef. 292, ber. 280), weiße, glänzende Nadeln (aus W. mit $^1/_2$ Mol. W. krystallisierend), F. 188°, sehr beständig gegen HNO_3 und Chromsäure. Mit 4 g $KMnO_4$ liefert die S. $C_{15}H_{18}O_4$ (1 g) neben geringen Mengen der eben beschriebenen S. $C_{15}H_{16}O_6$ in den Mutterlaugen a) eine *Säure* $C_{13}H_{12}O_6$, weiße Blättchen, F. gegen 110°, ll. in Ä., analysiert in Form des Ag-Salzes, $C_{13}H_{10}O_6Ag_2$, swl. in sd. W., und b) in etwas größerer Ausbeute eine *Säure* $C_{13}H_{12}O_7$, F. gegen 175° unter Zers., unl. in Ä., analysiert in Form des Ag-Salzes, $C_{13}H_{10}O_7Ag_2$, Nädelchen, die bei vorsichtigem Erhitzen eine weiße Substanz, die sublimiert, F. gegen 260°, liefern. — Die *α-Pikrotinsäure*, $C_{15}H_{18}O_8$ (10 g), gibt mit 25%ig. H_2SO_4 (50 g) bei zweistdg. Erhitzen ein *Keton*, als *Oxim* $C_{14}H_{16}O_3 : NOH$, Krystalle (aus A.), F. 208—209° unter Zers., und *Semicarbazon*, $C_{14}H_{16}O_3 : N_2HCONH_2$, Krystalle (aus A.), F. 226° unter Zers., charakterisiert. Dieses Keton $C_{14}H_{16}O_4$, das $KMnO_4$ in alkal. Lsg. sofort reduziert, gibt (6 g) mit 100 g 25%ig. H_2SO_4 und 300 g k. 3%ig. $KMnO_4$-Lsg. die einbasische *Säure* $C_{14}H_{16}O_4$ (Mol.-Gew. gef. kryoskop. in Eg. 245, ber. 248), Nadeln (aus sd. W.), F. 165°. Diese S., sehr beständig gegen Chromsäure, liefert (1 g) beim 10-stdg. Erhitzen mit 10 ccm 10%ig. NaOH und 3 g $KMnO_4$ in 100 ccm W. die bereits beschriebene *Säure* $C_{13}H_{12}O_6$, F. gegen 110°. (Gaz. chim. ital. **40**. I. 391—403. 27/4. 1910. [September 1909.] Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

P. A. Levene, *Über die Biochemie der Nucleinsäuren.* Vf. gibt eine kurze historische Übersicht über die Chemie der Nucleinsäuren und skizziert dann den heutigen Stand des Wissens auf diesem Gebiete. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 231—40. Februar 1910. [2/12. 1909.] New-York. ROCKEFELLER Inst. f. medical research.) HÖHN.

Physiologische Chemie.

N. Gaidukov, *Über die Kolloide der Pflanzenzellen.* Besprechung älterer Arbeiten, besonders von NÄGELI und BÜTSCHLI, und Mitteilung einiger ultramikroskopischer Beobachtungen, auf Grund deren Vf. zu folgenden Schlußfolgerungen kommt: Das *Protoplasma* vieler lebender Zellen stellt einen Hydrosolkomplex dar. Der Kolloidkomplex des Protoplasmas besteht aus einem reversiblen und einem irreversiblen Teil. Der Hydrosolkomplex des Protoplasmas ist durch eine Hydrogelschicht (Plasmahaut) geschützt; die Funktion derselben kann mit der eines Schutzkolloids verglichen werden. Beim Absterben des Protoplasmas findet Koagulation (Fällung oder Erstarrung) statt; der Hydrosolkomplex verwandelt sich in einen Hydrogelkomplex, der gleichfalls aus einem irreversiblen und einem reversiblen Teil besteht. Der Tod des Protoplasmas kann mit der Koagulation der Kolloide verglichen werden. Die ultramikroskopischen Abbildungen des Zellkernes zeigen, daß sich auch hier ein Komplex wasserarmer Hydrosole befinden kann. Die Chromatophoren stellen Gelkomplexe dar. Die ultramikroskopischen Abbildungen der Stärkekörner widersprechen der für diese Körper von NÄGELI angenommenen Micellarstruktur nicht. Beim Entstehen des Kleisters werden die Teilchen lichtschwächer. Der flüssige Kleister enthält bewegliche Teilchen; der erstarrte unbewegliche und sehr kleine. Je besser die mechanischen und optischen Eigenschaften der Spinnfasern sind, desto optisch leerer ist ihre Struktur. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 260—68. April.) HENLE.

F. Angelico, *Über die Bestandteile von Atractylis gummifera (in Sizilien Masticogna genannt).* (Forts. von Gaz. chim. ital. **36**. II. 636; C. **1907**. I. 283.) Spal-

tung des Giftes. Beim Erhitzen von 10 g des aktiven Prinzipes mit 100 g 2-n. H_2SO_4 im sd. Wasserbade wurde *Valeriansäure*, Kp. 185—186°, und ein Kohlenhydrat, als *β*-Glucosazon, $C_6H_{10}O_4(NNHC_6H_5)_2$, identifiziert, erhalten. — Zum Nachweis des Giftes von Atractylis gummifera gibt Vf. außer der Rk. von LE FRANC noch folgende an: a) Fügt man zu einem Kryställchen der Substanz konz. H_2SO_4, die einige Tropfen Formaldehyd enthält, so bemerkt man unter Entw. von Valeriansäuregeruch zunächst eine Gelbfärbung, die auf vorsichtigen Zusatz von W. in eine Blaufärbung übergeht. Bei Zusatz von viel W. erhält man eine blaue Fl., die ihre Färbung mehrere Tage behält; letztere verschwindet auf Zusatz von Alkali und wird durch starkes Ansäuern wieder hervorgerufen. Diese Rk. kann auch umgekehrt zum *Nachweis von Formaldehyd*, z. B. noch zur Erkennung von 3 Tropfen 40%ig. Formalinlsg. in 1 l W., dienen, da andere Aldehyde keine derartige Farbenrk. geben. b) Aromatische Aldehyde, wie Piperonal, Vanillin, Opiansäure und p-Oxybenzaldehyd, geben in wss. Lsg. mit der schwefelsauren Lsg. des Giftes eine rote Färbung, die, mit W. verd., durch Alkali verschwindet, durch SS. wieder hergestellt wird. Diese Rk. dürfte auch zur Erkennung aromatischer Oxyaldehyde dienen können. — Bei der Spaltung des Glucosids bildet sich offenbar eine phenolartige Substanz, auf die diese Farbenrkk. zurückzuführen sind.

In einem Anhang führt Vf. nach dem Bollettino del R. Orto Botanico di Palermo 1. 136, folgende Analyse des Gummis von Atractylis gummifera, ausgeführt von Dr. ED. MARCKWALD, Berlin, an: Verlust beim Trocknen auf 100° 4,24, mechanisch-organische Substanzen 1,4, albuminoide Substanzen 4,07, anorganische Substanzen 2,31, Harz 51,52 u. Kautschuk 36,16%. (Gazz. chim. ital. **40.** I. 403 bis 411. 27/4. 1910. [Okt. 1909.] Palermo. Chem.-pharmazeut. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

S. Kostytschew, *Ein eigentümlicher Typus der Pflanzenatmung.* Vf. teilt eine große Reihe von Verss. mit, die bezwecken, die anaerobe *Atmung* vom *Champignon*, speziell die mit der CO_2-Bildung verknüpften Stoffumwandlungen aufzuklären. Es wurden Preßsäfte vom Champignon nach dem BUCHNERschen Verf. hergestellt, u. es zeigte sich, daß in diesen Autoxydationsvorgänge, die bis zur CO_2-Bildung verlaufen, vorkommen. Die bei Sauerstoffabschluß produzierte CO_2 ist im Safte als ein Bestandteil labiler Verbb. vorhanden, und zwar nicht ausschließlich in Form von *Carbaminosäuren*, jedoch solcher, die bei 100° in neutraler Lsg. CO_2 abspalten. A. wird nicht produziert, die anaerob gebildete CO_2 entstammt einer Spaltung dissoziationsfähiger Stoffe, die sich nur bei O-Zutritt, also unter Mitwirkung von Oxydationsvorgängen erst bilden. Die primäre Spaltung des Atmungsmaterials vom Champignon vollzieht sich ohne CO_2-Produktion, ist daher von der alkoh. Gärung typisch verschieden. Auch weder die Oxydation der Chromogene, noch die Reduktion der Farbstoffe hängt mit der CO_2-Produktion zusammen. Vf. ist der Ansicht, daß die CO_2 liefernden Vorgänge im Champignon im wesentlichen auf eine Oxydation der ohne CO_2-Abspaltung entstehenden Acceptoren zurückzuführen ist. Dabei bilden sich noch unbeständige Verbb., die durch einfache Spaltung ohne Mitwirkung von O die CO_2 liefern. Das Atmungsmaterial ist der *Mannit*, und zwar verschwinden aerob u. anaerob gleiche Mengen Mannit, obgleich im letzteren Falle die CO_2-Produktion bedeutend geringer ist. Das zeigt, daß die primäre Mannitzersetzung ohne CO_2-Abspaltung verläuft. Die Verarbeitung des Atmungsmaterials ist also hier ganz anders, als in der Zuckerveratmung. Wahrscheinlich sind die Vorgänge bei anderen mannitführenden Hutpilzen ganz analoge. (Ztschr. f. physiol. Ch. **65.** 350—82. 18/4. [13/3.] Petersburg. Pflanzenphysiol. Lab. d. Univ.) LÖB.

Leonid Iwanow, *Über die Wirkung der Phosphate auf die Ausscheidung der Kohlensäure durch Pflanzen.* (Biochem. Ztschr. **25.** 171—86. 30/4. [16/5.] — C. **1910.** I. 1436.) RONA.

H. Morawitz, *Die Adsorption an Blut.* Es wurde die Adsorption einer Lsg. von Sublimat in NaCl-Lsg. durch Blutkörperchen eines am Versuchstage geschlachteten Pferdes bei 0° gemessen. Die Resultate stimmen mit den aus den Adsorptionsgesetzen berechneten Zahlen gut überein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 259—60. April. Leipzig.) HENLE.

P. Skwirski, *Über den Mechanismus der Komplementbindung.* Das Verschwinden des Komplements unter verschiedenen Bedingungen beruht auf verschiedenen Ursachen, die Vf. eingehender darlegt. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **5**. 538—71. 4/3. [27/2.] Berlin. Bakter. Lab. des Städt. Krankenh. Am Urban.) PROSKAUER.

M. Karasawa, *Über Anaphylaxie, erzeugt mit pflanzlichem Antigen.* Mittels pflanzlicher Stoffe lassen sich Tiere spezifisch sensibilisieren; die vorbehandelten Tiere reagieren mit anaphylaktischen Eigenschaften nur auf das entsprechende Antigen. Alle Erscheinungen, welche bei der Serumanaphylaxie bekannt sind, findet man hier wieder. TSURU konnte auch häufig Abnahme des Komplementgehaltes feststellen. Bei Hunden kommt es zur typischen Blutdrucksenkung und Ungerinnbarkeit des Blutes. Auch läßt sich die Anaphylaxie passiv auf gesunde Tiere übertragen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **5**. 509 bis 515. 4/5. [23/2.] Tokyo. Staatl. serotherap. Inst. Wien.) PROSKAUER.

A. Raubitschek, *Die Hämagglutination.* Vf. gibt eine zusammenfassende Übersicht über die Literatur, wie über das Vorkommen und die Natur der Hämagglutinine. Er behandelt die anorganischen Kolloide, die eiweißfällenden Mittel, Pflanzenextrakte, wie Ricinus com., Abrus precatorius, Croton tiglium, die Wrkg. von Auszügen aus Bohnen, Linsen, Erbsen, Wicken, Daturaarten, ferner das Abrin und Ricin., die Hämagglutinine bakterieller Herkunft, die im normalen Serum sich befindenden Hämagglutinine, das Vorkommen der letzteren im Serum von Kaltblütern, die Fähigkeit der Schlangengifte, hämagglutinierend zu wirken. Dann bespricht Vf. das Wesen der Iso- und Autoagglutination. Alle Hämagglutinine verbinden sich lediglich mit dem Stromateil der Erythrocyten; die Stromata selbst bewahren diese Fähigkeit, Agglutinin zu binden, auch nach eingreifenden chemisch-physikalischen Prozessen, z. B. nach Extraktion mit Toluol, nach Einw. von Überosmiumsäure, von A., Ä., 10%ig. Formalin, n. HCl, n. NaOH; auch Enzyme (Papayotin) zerstören nicht die agglutinierenden Stoffe. Die Menge der an den Erythrocyten verankerten Agglutinine ist unter anderem eine wesentliche Funktion der Temp. Die Agglutination steht in nahem, innerem Zusammenhang mit der Präcipitation. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. II. Tl. **2**. 181—200. 10/5. Czernowitz.) PROSKAUER.

Robert Burow, *Über das Vorkommen eisenhaltiger Lipoide in der Milz. Vorläufige Mitteilung.* Bei dem Studium der *Milzlipoide* konnte Vf. aus dem mit absol. wasserfreiem Ä. gewonnenen Auszug aus Menschenmilz nach der vom Vf. ausgearbeiteten Fraktionsmethode Jecorin, Lecithin, Cholesterin und drei Phosphatide isolieren. Sämtliche Lipoidsubstanzen waren mit Ausnahme des Jecorins eisenhaltig. Das eine in größerer Menge isolierte *Phosphatid* ist ll. in den üblichen organischen Lösungsmitteln, zers. sich beim Erwärmen schnell. Zus. C 55,63%, H 11,43%, N 1,23%, P 1,37%, Fe 0,41%, O 29,91%, N : P = 2 : 1. Es ist ein Diaminoferromonophosphatid, vom Vf. „*Ferroid*" genannt. Gehört zu den gesättigten Verbb. — Die beiden anderen isolierten Phosphatide gehören zu dem Typus der ungesättigten Verbb. (Biochem. Ztschr. **25**. 165—70. 30/4. [14/3.] Innsbruck. Pharmakol. Inst. der Univ.) RONA.

Niro Masuda, *Ein Beitrag zur Analyse des Gehirns, insbesondere über den Cholesterin- und Fettsäuregehalt desselben.* Vf. prüfte den Gehalt der Gehirnsubstanz (von Mensch, Rind, Pferd, Schwein) an hohen Fettsäuren und Cholesterin (unverseifbarer Substanz überhaupt) nach der KUMAGAWA-SUTOschen Methode, ferner an W, Asche, N und P. — Die Ergebnisse sind tabellarisch wiedergegeben. (Biochem. Ztschr. **25**. 161—64. 30/4. [10/3.] Tokio. Med.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

O. Rosenheim und **M. Christine Tebb**, *Die Nichtexistenz des sogenannten „Protagons" im Gehirn.* (Biochem. Ztschr. **25**. 151—60. — C. **1910**. I. 290.) GUGGENHEIM.

C. Cavalcaselle, *Über das „Mucin" des Schneckenfußes.* Der Mucin des Fußes der Wegschnecke läßt sich durch Essigsäure (30,5 %) in einen unl. Teil u. in zwei l. fraktionieren. Von den letzteren ist der eine Teil durch Neutralisation fällbar, der andere fällt mit $FeCl_3$ in der Wärme. (Arch. d. Farmacol. sperim. **9**. 206—10. 1/3. Padua. Pharmak. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Georg Lockemann und **Johannes Thies**, *Über den Katalasengehalt des mütterlichen und des fötalen Kaninchenblutes und über die Wirkung des fötalen Serums auf das arteigene Tier.* Der *Katalasen*gehalt des fötalen *Kaninchenblutes* ist im allgemeinen bedeutend geringer als der des mütterlichen Blutes. Intravenöse Injektion kleiner Mengen von fötalem Blut oder Serum verursacht bei trächtigen Kaninchen in den meisten Fällen geringere oder schwerere Krankheitssymptome, klonische und tonische Krämpfe. Die die Injektion begleitenden Erscheinungen erinnern an die infolge von Injektionen artfremden Serums eintretende Anaphylaxie. (Biochem. Ztschr. **25**. 120—50. 30/4. [9/3.] Berlin. Chem. Abt. des Kgl. Inst. für Infektionskrankheiten und Univ.-Frauenklinik der Kgl. Charité.) RONA.

Karl Glaeßner und **Alice Stauber**, *Beziehungen zwischen Trypsin und Erepsin.* Dünn- und Dickdarm des Kaninchens enthalten in ihrer Schleimhaut ein albumosenspaltendes Ferment, das im Dünndarme reichlicher vorhanden ist. Die erepsinartige Wrkg. der Colibakterien hat mit diesen Darmfermenten nichts zu tun. — Das Trypsin u. die Pankreasdrüse haben außer der Trypsin- auch eine Erepsinkomponente. Durch das im Blutserum vorhandene Antiferment läßt sich die tryptische und ereptische Wrkg. trennen, indem Trypsin gehemmt wird, Erepsin nicht. Kurze Zeit nach der Unterbindung des Pankreasganges (9—21 Tage) findet man beim Kaninchen sowohl eine Vermehrung des Erepsingehaltes des Blutes, als auch eine Vermehrung des Erepsingehaltes des Darmes. Nach Verödung der Pankreasdrüse durch Paraffininjektionen in den Gang verschwindet das Erepsin aus dem Darm. (Biochem. Ztschr. **25**. 204—14. 30/4. [18/3.] Wien. Chem.-pathol. Inst. d. K. K. Krankenanstalt RUDOLF-Stiftung.) RONA.

J. Morgenroth und **R. Kaya**, *Über Toxolecithide.* 2. Mitteilung (Biochem. Ztschr. **4**. 248; C. **1907**. II. 344). Bei der Cobragifthämolyse kann sowohl ein Komplement, wie auch Lecithin als Aktivator auftreten. Durch spezifisches Immunserum wird nicht nur die hämolytische Wrkg. des Cobragiftes (bei Aktivierung durch Komplement), sondern auch im gleichen Maße seine komplementzerstörende Wrkg. aufgehoben. Die komplementzerstörende Wrkg. von Crotalus- u. Bothropsgift verläuft rascher, wie die durch Cobragift. — Das Cobrahämolysin ohne Lecithin verhält sich nicht wie ein typischer Amboceptor. Die Analogisierung des Cobralecithids mit der Verb. Amboceptorkomplement ist, wenigstens auf Grund der Bindungsverss., nicht statthaft. Bei dem System Cobragift-Meerschweinchenserum muß man die Möglichkeit anerkennen, daß ein komplexes Hämolysin vorliegt, das

sein Analogon in gewissen Hämolysinen u. Sera findet. Vff. bemerken zum Schluß, daß es ihnen in Übereinstimmung mit VON DUNGERN u. COCA, und im Gegensatz zu KYES, nicht gelungen ist, durch systematische Behandlung von Kaninchen mit Cobralecithid Antikörper zu erhalten. (Biochem. Ztschr. **25.** 88—119. [10/3.] Berlin. Bakter. Abt. d. pathol. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

I. Traube, *Die Theorie des Haftdruckes (Oberflächendruckes) und die Resorptionsvorgänge besonders im Magendarmkanal. Erwiderung an die Herren Török und Buglia.* (Vgl. S. 116.) Die angeführten Verss. zeigen, daß in bezug auf Durchlässigkeit der Darmwand sowohl für Nichtleiter, wie für Salze, sowie Mischungen von Nichtleitern und Salzen Erfahrung und Haftdrucktheorie im allgemeinen in gutem Einklang, sicherlich nicht in Widerspruch stehen. (Biochem. Ztschr. **24.** 323—40. 21/3. [8/2.] Charlottenburg. Technische Hochschule.) RONA.

I. Traube, *Die Theorie des Haftdruckes (Oberflächendruckes) und ihre Bedeutung für die Physiologie.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. der Theorie des Haftdruckes und ihrer Anwendung auf physiologische Probleme. Die Theorie von VAN'T HOFF ist nur ein Spezialfall der weit allgemeineren des Haftdruckes. Der Haftdruck, nicht der osmotische Druck VAN'T HOFFs ist die treibende Kraft der *Osmose.* (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **132.** 511—38. 10/5. Charlottenburg. Techn. Hochschule.) RONA.

J. Tissot, *Experimentelles Studium der Verbrennungsvorgänge in den Organen von Tieren, die eine progressiv sauerstoffärmere Luft einatmeten, und über die natürlichen Verteidigungsmittel des Organismus gegen die Anoxyhämie.* Der verminderte O-Gehalt der Atemluft kann durch eine vermehrte Tätigkeit der Atemmuskeln kompensiert werden, solange der O-Gehalt nicht unter 8—9 % sinkt. Eine teilweise Kompensation findet noch statt bis zu einem O-Gehalt von 5,5—6 %. Sinkt der O-Gehalt unter diesen Wert, so vermag der Organismus dem O-Defizit nicht mehr zu begegnen. Ein zweites Hilfsmittel des Organismus gegen den O-Mangel besteht in der durch eine vermehrte Herztätigkeit beschleunigten Blutzirkulation. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 719—21. [14/3.*].) GUGGENHEIM.

Doyon, *Normale Abscheidung einer antikoagulierenden Substanz durch die Leber.* Wenn normales, arterielles Blut durch die isolierte Leber strömt, wird es unkoagulierbar oder koaguliert nur nach langer Zeit. Ferner besitzt es die Fähigkeit, die Koagulation normalen Blutes in vitro zu verhindern. Vf. erklärt diese Tatsache mit der Annahme, daß von der Leber ein *Antithrombin* an das Blut abgegeben wird. Das Verhalten des vom lebenden Tier entnommenen Blutes entspricht dieser Annahme. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 792—93. [21/3.*].) GUGGENHEIM.

Andrea Pitini, *Einfluß einiger Toxine und Antitoxine auf das Oxydations- und Reduktionsvermögen der Gewebe. I. Mitteilung.* Aus den Verss. ergibt sich, daß unter dem Einfluß der (Diphtherie- u. Typhus-) Toxine die Menge der in den wss., sowie alkoh. Auszügen der Muskeln (von Kaninchen) enthaltenen reduzierenden Stoffe zunimmt. (Biochem. Ztschr. **25.** 257—61. 30/4. [25/3.] Palermo. Klin.-chem. Lab. d. städt. Krankenhauses.) RONA.

G. Buglia, *Einfluß der Gallensalze auf die Pankreasverdauung der Stärke.* Die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Die Menge des infolge Einw. des Pankreasfermentes auf eine bestimmte Menge gebildeten Zuckers ist von der Zeit und von der Menge des Fermentes abhängig, aber, abgesehen von den

allerersten Augenblicken, nicht diesen Größen proportional. — Die Gallensalze üben eine günstige Wrkg. auf die Tätigkeit des Pankreasfermentes aus, und diese Wrkg. ist unabhängig von der Konzentration des Fermentes und von der Dauer der Verdauung. Der Nachweis der günstigen Wrkg. gelingt durch Best. der Maltosemenge entweder chemisch oder mittels der viscosimetrischen Methode, indem man die Schwankungen der Ausflußzeit verfolgt, die der Stärkekleister unter der Einw. des Verdauungsfermentes zeigt. Es existiert ein Konzentrationsoptimum, bei dem das Gallensalz die günstigste Wrkg. ausübt; dieses ist stets höher als dasjenige, in dem sich das Gallensalz unter physiologischen Verdauungsbedingungen befinden kann. Diese günstige Wrkg. der Gallensalze auf die Stärkeverdauung des Pankreasfermentes ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Gallensalze die Oberflächenspannung des Stärkekleisters erniedrigen. Es besteht jedoch kein vollkommener Parallelismus zwischen Erniedrigung der Oberflächenspannung und der Erhöhung der Tätigkeit des Fermentes. (Biochem. Ztschr. **25**. 239—56. 30/4. [16/3.] Neapel. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

G. Quagliariello, *Einfluß des Natriumglykocholats auf die Trypsinverdauung.* Die Verss. ergeben, daß *Na-Glykocholat* in sehr geringer Konzentration keinen bemerkenswerten Einfluß auf die Trypsinverdauung des Na-Caseinats hat. (Biochem. Ztschr. **25**. 220—38. 30/4. [8/3.] Neapel. Physiolog. Inst. d. K. Univ.) RONA.

E. Choay, *Über die Eiweißspaltung im Magen.* (Vgl. S. 939.) Vf. verfolgt in vitro die *Verdauung des Fibrins* bei variierendem Verhältnis der Fibrinmenge zur Menge des Fermentes (Pepsin, Magenextrakt) durch Beststt. der in Lsg. gegangenen Proteinsubstanz, des spez. Drehungsvermögens und der Molekulargröße (Formoltitration SÖRENSEN). Die Menge der in Lsg. gegangenen Substanz beträgt anfangs ca. 80% des vorhandenen Proteins und ist proportional der Fibrinmenge, solange diese nicht mehr als 50-mal so groß ist, als die Fermentmenge. Ist sie größer, so nimmt die Fermenttätigkeit ab. Das anfängliche spez. Drehungsvermögen von —87,28° geht im Verlauf der Hydrolyse auf —72,93° zurück. Die in den Verdauungsgemischen festgestellten Molekulargrößen liegen zwischen 1089 und 1273. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 335—41. 1/4. [2/3.*] 380—85. 16/4.) GUGGENHEIM.

Alice Stauber, *Zur Frage des Eiweißabbaues im menschlichen Darme.* Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Die Beobachtung der postcoenalen Harnstoffausscheidung zeigt nicht nur eine konstante Kurve bei normalen Individuen, sondern auch eine konstante Abweichung gegenüber der Norm bei gewissen pathologischen Zuständen. Bei normalen Individuen findet sich nach vorheriger Ausschwemmung und Einverleibung einer N-haltigen Normalkost ein Maximum in der 4. bis 5. Stde. Bei einer Reihe pathologischer Zustände fand sich trotz schwerer klinischer Krankheitserscheinungen nach Verabreichung derselben Normalkost und unter gleichen Versuchsbedingungen keine Änderung. Nach Verfütterung N-haltiger Nahrung in Form weit abgebauten Eiweißes fand sich die größte Harnstoffausscheidung in der 1. bis 2. Stde. Bei tuberkulös Erkrankten fand sich bei Normalkost ebenfalls ein Maximum in der 1. bis 2. Stde. (Biochem. Ztschr. **25**. 187—203. 30/4. [4/3.] Wien. Patholog.-chem. Lab. d. K. K. Krankenanstalt „RUDOLF-Stiftung".) RONA.

Emil Abderhalden, *Neue Forschungsrichtungen auf dem Gebiete der Störungen des Zellstoffwechsels.* Zusammenfassende Übersicht über die Arbeiten Vfs. über das Studium der Störungen des Zellstoffwechsels. Als wichtigste Ergebnisse dieser sind hervorzuheben: erstens die Feststellung, daß *Polypeptide*, die von Fermenten des normalen Gewebes stets in einer ganz bestimmten Richtung abgebaut werden, von

aus Carcinomen u. auch aus Sarkomen gewonnenen Fermenten in anderer Richtung zerlegt werden; dann die Tatsache, daß bei subcutan oder intravenöser Einfuhr von *Proteinen* diese abbauende Fermente im Serum auftreten. (Arch. f. wiss. u. prakt. Tierheilkunde **36**. Suppl.-Band. 1—7. Berlin. Physiol. Inst. der K. tierärztl. Hochschule.) RONA.

A. Stutzer und **J. Söll**, *Tierphysiologische Versuche über die Wirkung von Cyanamid und von einigen seiner Umsetzungsprodukte.* (Vgl. S. 427.) Als tödliche Dosis von reinem *Cyanamid* wurde bei Meerschweinchen gefunden 0,4 g für 1 kg. — *Dicyandiamid* hatte beim Hund (5 g pro kg per os) keine schädliche Wrkg.; bei Meerschweinchen erwiesen sich 2 g pro kg als tödlich. *Neutrales Guanylharnstoffchlorhydrat* erwies sich beim Hund ebenfalls unschädlich, beim Meerschweinchen hatten 3,5 g pro kg, im Laufe von 3 Tagen per os gegeben, eine tödliche Wrkg. Die bei diesem Stoff, wie beim Dicyandiamid erfolgte Zers. im Darm unter B. von NH_3 wirkt bei den Meerschweinchen ätzend auf die Darmschleimhäute. — Diguanidchlorhydrat, Guanylharnstoffsulfosäure und Guanidoessigsäure waren in den verwendeten Dosen unschädlich. (Biochem. Ztschr. **25**. 215—19. 30/4. [4/3.] Königsberg. Agrikult.-chem. Inst. d. Univ.) RONA.

Joh. Biberfeld, *Über die Wirkung der Colomboalkaloide.* Die drei *Alkaloide der Colombowurzel*, das Jateorrhizin, Columbamin und Palmatin besitzen im wesentlichen die gleichen, nur graduell verschiedenen pharmakodynamischen Eigenschaften. Sie lähmen alle bei Fröschen das Zentralnervensystem; beim *Palmatin* war diese Eigenschaft auch bei Säugetieren deutlich festzustellen. Charakteristisch ist die lähmende Wrkg. auf die Atmung, die auf eine Lähmung des Respirationszentrums bezogen werden muß. Palmatin wirkt in dieser Hinsicht noch stärker als Morphin, da 0,03 g von dem ersteren bei einem Kaninchen zu einem definitiven Atemstillstand führten, wozu von Morphin 0,05 g nötig wären. Auffallend stark ist, besonders wieder beim Palmatin, die Blutdrucksenkung nach intravenöser Injektion. Im wesentlichen wird diese auf eine Minderung der Erregbarkeit des vasomotorischen Zentrums zurückgeführt, über andere eventuell in Betracht kommenden Faktoren vgl. das Original. Für die hergebrachte therapeutische Verwertung der Colombowurzel gegen Darmkatarrh und besonders gegen Diarrhoe haben die Verss. keine neuen Gesichtspunkte ergeben. Von der beim *Jateorrhizin* und *Columbamin* beobachteten Verstärkung des Darmtonus und der Pendelbewegungen kann man eher auf eine Beschleunigung der Peristaltik als auf eine Ruhigstellung des Darms schließen. Beim Palmatin erfolgte eine Ruhigstellung des Darms erst bei unverhältnismäßig hohen Dosen. Vielleicht liegt bei der Wrkg. der Wurzel eine gemeinsame narkotische Wrkg. der drei Alkaloide vor, vielleicht ein durch die Blutdrucksenkung bewirkter erhöhter Blutzufluß zu den Därmen. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7**. 569—76. 4/4. Breslau. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Wilhelm Pätz, *Beiträge zur Kenntnis der Wirkung des Arecolins auf den Darm.* Nach Verss. am überlebenden isolierten Katzendarm wirkt das *Arecolin* (Methylester der Tetrahydromethylnicotinsäure) erregend auf die automatischen Darmbewegungen. Die ausführliche Beschreibung des Wirkungsmodus siehe im Original. — Das *Atropin* hebt schon in minimalen, den normalen Darm nicht lähmenden Mengen jede Bewegungserregung des Arecolins auf. Die Energiegröße der vorherigen Arecolinerregung ist dabei belanglos. Das Atropin schwächt auch in minimalen, nicht lähmenden Dosen die Wirksamkeit nachher verabreichten Arecolins dergestalt, daß nur sehr große Mengen des letzteren einen beschränkten erregenden Effekt haben. An dem durch Atropin vollständig gelähmten Darm läßt

sich auch durch größeste Arecolinmengen keine Bewegungen auslösende Wrkg. erzielen. — Das *Morphin* übt auf den Grad und den Ablauf der Arecolinerregung keine Wrkg. aus. — Das *Opiumextrakt* kann in kleinen Dosen den normalen Darm vielleicht erregen; in geeignet großen Mengen stellt es dessen automatische Bewegungen ruhig. Die Wrkg. des Arecolins auf den durch Verabreichung von Extractum Opii beeinflußten Darm ist in ihrer Energie bedeutend beschränkt und nur bei Verwendung relativ sehr großer Dosen des Alkaloids von wesentlichem Erfolg. Der arecolinisierte Darm kann durch geeignete Mengen Opiumextrakt (etwa 0,5 g in 2000 ccm RINGERscher Fl.) völlig ruhig gestellt werden. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7**. 577—604. 4/4. Breslau. Pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

Rambousek, *Beitrag zur Pathologie des Stoffwechsels und des Blutes bei chronischer Blutvergiftung.* Bei den mit *Bleiweiß* (per os) vergifteten Tieren zeigte sich gegenüber der Norm eine Zunahme des Gesamtpurin-N. Dieser steigerte sich oft in auffallender Weise mit der Zunahme der Vergiftung und konnte nicht durch eine vermehrte Harnsäureausscheidung erklärt werden. Vf. nimmt an, daß es sich hierbei um eine direkte Beeinflussung des Stoffwechsels durch das Blei und nicht um eine bloße Alteration der Niere handelt. — Die Widerstandsfähigkeit der roten Blutkörperchen gegen hypisotonische Lsgg. ist bei den mit Pb vergifteten Tieren gegenüber normalen Tieren nicht verändert. Hingegen zeigte sich die Resistenz der Erythrocyten gegenüber $^1/_{10}$-n. Lauge und Saponinlsg. bei den bleivergiften Kaninchen bedeutend herabgesetzt. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7**. 686—92. 4/4. Prag. Pharmakol. Inst. d. deutsch. Univ.) GUGGENHEIM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Victor Henri, André Helbronner und **Max de Recklinghausen**, *Sterilisierung großer Wassermengen durch ultraviolette Strahlen.* (Vgl. CERNOVODEANU, HENRI, S. 1739.) Der von den Vff. konstruierte *Apparat* gestattet, bis zu 125 cbm *Wasser* in der Stunde zu sterilisieren; zur völligen Sterilisierung sind pro cbm 36 Wattstunden erforderlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 932—34. [11/4.*].) BUGGE.

Gabriel Vallet, *Sterilisierung großer Mengen von Wasser durch ultraviolette Strahlen.* (Vgl. S. 1771.) Der Vf. bespricht die Bedingungen, die bei der Sterilisierung großer Wassermengen eingehalten werden müssen, damit diese vollständig ist. Wichtig ist eine vorhergehende Klärung des Wassers. Man kann mit einer Hg-Lampe von 110 Volt 10 cbm eines stark durch Bakterien verunreinigten W. pro Stunde sterilisieren. Die Lampe erfordert nur 4 Hektowattstunden. Diese Art der Sterilisierung dürfte daher wohl bald für die Reinigung des Trinkwassers von Städten in Anwendung kommen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1076 bis 1077. [25/4.*].) BUGGE.

L. Lewin, *Das Zustandekommen von Vergiftungen in chemischen Betrieben und die Hilfe dagegen.* (Apoth.-Ztg. **25**. 235—37. — C. **1910**. I. 1740.) GUGGENHEIM.

A. Gautier, Pouchet, Thoinot, Mosny und **Béhal**, *Die Anwendung von Farbstoffen in der Lebensmittelfabrikation.* Bericht an die Académie de Médecine, der von den Vff. in folgende Schlußsätze zusammengefaßt wird: Lebensmittel, wie Brot, Fleisch, Milch, Öl, Butter, Weine, Bier usw., sollten nicht mit Teerfarbstoffen gefärbt werden, während man Caramel, Orseille, Cochenille, Zichorie zum Färben von Branntweinen, Essig, Äpfelwein, Birnmost und gewissen trockenen Gebäcken

zulassen kann. Für Zuckerwerk, für Liköre u. zum Färben der Eierschalen dürfen bestimmte reine Teerfarbstoffe, die im Original angeführt sind, in kleinen Mengen möglichst als Natriumsalz angewendet werden. Bei Sirupen, Konfekt, das für den täglichen Gebrauch bestimmt ist, und bei Prodd. der Wurstfabrikation, die vermischt werden, sind Teerfarbstoffe ausgeschlossen. Gegen das Bläuen und Gelbfärben des Zuckers und das äußere Färben von Käsen ist nichts einzuwenden. (Ann. des Falsifications **3**. 81—87. März.) HEIDUSCHKA.

A. Gabathuler, *Aus dem Gebiete der Milchhygiene mit spezieller Berücksichtigung der Katalaseprobe zur Ermittlung kranker Milch.* Es wird eingegangen auf die Ursachen der Säuglingssterblichkeit, hauptsächlich infolge Ernährung mit ungeeigneter Milch, auf die Anlage und Tätigkeit der Milchdrüsen, auf die physiologischen (baktericide Phase) und hygienischen (Gehalt an Bakterien) Eigenschaften der Milch und auf die Möglichkeit, mittels der Katalase- und Eiterprobe Milch von euterkranken Kühen und sonstige anormale Milch bereits im frühesten Stadium, indem die klinische Unters. noch völlig versagt, schnell und leicht nachzuweisen. (Milch-Ztg. **39**. 193—96. 23/4. 205—8. 30/4. [15/1.*] Davos. Lab. d. Allgem. Kontrollmolkerei Davos A.-G.) RÜHLE.

J. Sarthou, *Vergleich der durch die Bestimmung der Acidität und die Katalasimetrie bei der Kontrolle der Frische der Milch erhaltenen Resultate* (vgl. S. 1159). Nach SOXHLET macht die Milch bis zum Eintritt der Milchsäuregärung eine sogenannte Entwicklungszeit durch, in welcher sich die Milchsäuremikroben mehr oder weniger rasch entwickeln, den Milchzucker aber noch unberührt lassen. Durch die Best. der Acidität läßt sich also eine Veränderung der Milch erst nach geraumer Zeit feststellen, während die Katalasimetrie die Veränderungen gleich vom Melken ab zu verfolgen gestattet. Die weiteren Unterss. in dieser Richtung haben folgendes ergeben: 1. Zwischen der Acidität und der bei der Katalasimetrie entwickelten O-Menge besteht keine Beziehung. Während die eine Milch bei der Kochprobe 41,8 ccm O entwickelt, macht die andere an der Grenze ihrer Aufbewahrungsfähigkeit nur 5 ccm O frei. Dieser Unterschied beruht auf der Rasse der eingedrungenen Milchsäuremikroben, was bereits A. JORNS hervorgehoben hat; die Mikroben der Ställe sind weit aktiver als die in der Luft eines Laboratoriums enthaltenen. — 2. Während eines großen Teiles der Entwicklungszeit der Milchsäuregärung ändert sich die Acidität nicht, wohl aber nimmt das Katalysierungsvermögen in allen Fällen genügend zu, um, das physiologische Katalysierungsvermögen als bekannt vorausgesetzt, die Frische einer Milch beurteilen zu können. — 3. Das Katalysierungsvermögen nimmt mit der Temp., bei welcher die Milch aufbewahrt wird, zu. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 387—93. 16/4.) DÜSTERBEHN.

Roos, *Die Kennzeichen von verdorbenen, für den Vertrieb ungeeigneten Weinen.* Bericht an die technische Kommission (Commission technique permanente de recherches et de contrôle des procédés d'analyse). Vf. macht folgende Vorschläge: Weine sind als verdorben zu erklären: 1. Auf Grund der Gutachten von Spezialgutachtern, a) wenn sie einen anormalen Geschmack besitzen, u. ihre chemische Zus. nicht wesentlich verändert ist. — 2. Auf Grund der analytischen Resultate, b) wenn die flüchtigen SS. mehr als 2,5 g im l betragen, berechnet als H_2SO_4 (die Kommission beschloß 2 g im l), c) wenn der Wein infolge anderer Krankheiten einen anormalen Geschmack besitzt, und die flüchtigen SS. mehr als 1,75 g, die Weinsäure weniger als 1,25 g (berechnet als Weinstein) u. der Ammoniakgehalt mehr als 20 mg im l beträgt. Das Vorhandensein zweier dieser Eigenschaften genügt für die Beurteilung. (Ann. des Falsifications **3**. 88—93. März.) HEIDUSCHKA.

Rinaldo Binaghi, *Die Aphrometrie als Mittel zur Erkennung der Wässerung der Weine.* (Vgl. S. 193.) Vf. gibt 1, 2, 3, 4, bezw. 5 ccm des fraglichen Weines in je einen mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschließbaren Zylinder von 150 ccm Rauminhalt, füllt bei Weißweinen mit einer 1‰ig., bei Rotweinen mit einer 0,75‰ig. wss. Tanninlsg. auf 100 ccm auf und rührt je eine Minute lang, wobei 570 Umdrehungen des Rührers erreicht werden. Man verschließt den Zylinder sofort und notiert die Zeit, um feststellen zu können, welche von den 5 Proben zuerst einen, während einer halben Stunde beständigen Schaum bildet. Der aphrometrische Grad ergibt sich aus der Formel $\omega = 100/A$, in der A die Anzahl ccm Wein angibt, welche zu der Probe verwendet sind. Fällt das Resultat negativ aus, d. h. liefern sämtliche 5 Proben einen beständigen Schaum, so wird der Vers. mit 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 und 0,9 ccm Wein wiederholt. Aus diesen Verss. konnte Vf. folgende Schlüsse ziehen: 1. Der aphrometrische Grad eines Weines ist proportional seinem Gehalt an Tannin und Farbstoff. 2. Der in gewässerten Weinen erzeugte Schaum ist weniger reichlich und verschwindet rascher, als in den natürlichen Weinen. 3. Die Weißweine besitzen einen niedrigeren aphrometrischen Grad, als die Rotweine. 4. Die Weine ein und derselben Gegend oder ein und desselben Landes besitzen ziemlich den gleichen aphrometrischen Grad. 5. Mit Hilfe der Grenzwerte, in denen der aphrometrische Grad der Weine eines bestimmten Weinbaubezirkes schwankt, läßt sich die Wässerung der Weine dieser Gegend stets erkennen. — Der zum Rühren der Proben dienende App. ist im Original durch 2 Figuren erläutert. (Ann. des Falsifications **3**. 36—38. Januar. Cagliari. Hygien. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Astruc und **Mahoux**, *Zum Verhältnis Säure: Alkohol in den Weinen des Gard und der Camargue.* (Vgl. S. 1445.) Vff. halten den Einwänden HALPHENS gegenüber ihre Schlußfolgerungen aufrecht. (Ann. des Falsifications **3**. 117—19. März.) DÜSTERBEHN.

Fonzes-Diacon, *Über die Anwendung von Urotropin als Entschweflungsmittel für Moste und Weine.* (Vgl. S. 1801.) Der Vf. hebt nochmals die Brauchbarkeit der Best. des mit MgO freigemachten NH_3 hervor. Um mit der Best. der Farbrkk. des Formaldehyds gute Resultate zu erhalten, muß man die Dest. mit ziemlich beträchtlichen Mengen Wein ausführen, schwach mit H_2SO_4 ansäuern und bei Anwendung von Rosanilinbisulfit die von ROUX angegebene beträchtliche Menge H_2SO_4 hinzufügen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **7**. 389—90. 5/5.) BLOCH.

F. Muttelet, *Die Definition des Whisky (Entscheidung des Präsidenten Taft).* Eingehende Erörterungen über die anläßlich des amerikanischen Lebensmittelgesetzes ausgesprochenen Definitionen der verschiedenen Whiskysorten. (Ann. des Falsifications **3**. LXVI—LXIX. März 1910. [27/12. 1909].) HEIDUSCHKA.

Edouard Sauvage, *Bemerkungen über die grünen, glänzend gemachten, gefärbten Kaffees und ihre Rolle im Handel.* Vf. berichtet über die Zubereitung des Kaffees nach der Ernte, insbesondere beschreibt er das Glänzendmachen und Färben des grünen Kaffees, Maßnahmen, die er als eine Verbesserung des Kaffees verteidigt. (Ann. des Falsifications **3**. 113—17. März.) HEIDUSCHKA.

Joseph von Sury, *Über Bananenmehl.* Es wird auf die stetig steigende Bedeutung der Banane und des aus den noch grünen Früchten hergestellten Mehles verwiesen. Im Mittel aus 4 Analysen enthielt Bananenmehl aus Jamaika: Wasser 12,77%, Asche 2,45%, N 0,75%, Eiweiß 4,69%, N-freie Substanz 78,32%, Rohfaser 1,28%, Fett 0,49%. (Chem.-Ztg. **34**. 463. 3/5.) RÜHLE.

Medizinische Chemie.

I. Traube, *Die Bedeutung der stalagmometrischen Methode.* 2. Mitteilung. Vf. weist auf die vielfache Anwendbarkeit des *Stalagmometers* auf verschiedenen Gebieten der Medizin, der Serologie, Toxikologie, Balneologie hin. (Biochem. Ztschr. **24**. 341—45. 21/3. [8/2.] Charlottenburg. Techn. Hochschule.) RONA.

G. Fromholdt, *Beiträge zur Urobilinfrage.* Das in drei verschiedenen pathologischen Fällen (Icterus catarrhalis, Pneumonie, Vitium cordis) aus Harn isolierte *Urobilin* besaß einen mittleren N-Gehalt von 5,93%. Die Isolierung des Urobilins erfolgte mit folgenden Operationen: Aussalzen des Urobilins aus dem angesäuerten Harn mit $(NH_4)_2SO_4$ — Lösen des Nd. mit NaOH — Zusatz von Barytmischung [2 Vol. $Ba(OH)_2$-Lsg. u. 1 Vol. $BaCl_2$-Lsg.], solange noch Nd. entsteht — Befreiung des Filtrates von $Ba(OH)_2$ mit Na_2HPO_4 und etwas Na_2SO_4 — Ansäuern des Filtrates mit HCl und Aussalzen mit $(NH_4)_2SO_4$ — Extraktion des trockenen Nd. mit Chlf.-A. (30 : 1), Fällen des Urobilins aus dem eingeengten Extrakt mit PAe. Sämtliche Rkk. wurden bei Zimmertemp. vorgenommen. Das erhaltene Urobilin ist verschieden vom Hydrobilirubin MALYS (N = 9,45%) und vom Bilirubin von GARROD u. HOPKINS (N = 4,11%).

Die mit der spektrophotometrischen Methode ausgeführten Urobilinbestst. im Harn ergab große und unregelmäßige Schwankungen. Die ausgeführten Urobilinmengen stehen in keinem Zusammenhange mit den gleichzeitig ausgeführten Mengen Indicans u. der Ätherschwefelsäuren. — Zur Aufklärung der Genese des Urobilins wurde unter der Annahme einer intestinalen Entstehung versucht, durch Einführung von Bilirubin u. Hydrobilirubin eine Urobilinurie hervorzubringen oder zu steigern. Die Verss. verliefen negativ. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7**. 716—24. 4/4. Moskau. Therap. Fakultätsklinik u. med.-chem. Lab. d. Univ.) GUGGENHEIM.

F. Lindemann, *Versuche über die Morphium-Urethannarkose.* Die narkotischen Kräfte des Morphiums und des Urethans verstärken sich bei gleichzeitiger Eingabe in außerordentlichem Maße. Während *Urethan*, per os für sich allein gegeben, erst bei einer Menge von 1,5 g pro kg Körpergewicht Narkose erzeugt, und *Morphium*, subcutan gegeben, erst bei einer Menge von 0,02 g, tritt bei Eingabe von 0,0025 g Morphium subcutan + 0,5 g Urethan per os, sowie 0,005 g Morphium subcutan + 0,25 g Urethan per os schon Narkose ein. Gibt man beide Mittel subcutan, so liegen die Verhältnisse ähnlich, nur ist die Verstärkung noch mehr ausgesprochen. Die Dauer der Narkosen nahm im allgemeinen den Dosen entsprechend ab. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7**. 725—42. 4/4. Bern. Med.-chem. u. pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

E. Hauckold, *Über die Beeinflussung von Narkoticis durch Scopolamin.* Das *Scopolamin*, das für sich allein beim Kaninchen keine Narkose erzeugt, verstärkt die narkotischen Eigenschaften des Urethans bedeutend. Kleine, an und für sich nicht ausreichende Urethanmengen werden durch minimale Scopolamindosen zu narkotischen. Ähnlich wirkt das Scopolamin auf das Morphium. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **7**. 743—62. 4/5. Bern. Med.-chem. u. pharmakol. Inst. d. Univ.) GUGGENHEIM.

H. Bordier und **R. Horand**, *Wirkung der ultravioletten Strahlen auf die Trypanosomen.* Die von den Trypanosomen absorbierte, der tödlichen Dosis entsprechende Quantität strahlender Energie beträgt 0,7 Einheiten. Die getöteten Protozoen sind nach der Bestrahlung im Ultramikroskop nicht mehr sichtbar. Die

roten Blutkörperchen werden durch die ultravioletten Strahlen verändert, ihr Hämoglobin reduziert. X-Strahlen haben keine Wrkg. auf die Trypanosomen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 634—35. [7/3.].) GUGGENHEIM.

C. H. Browning, J. Cruickshank und **I. M'Kenzie**, *Gewebskomponenten, die bei der Wassermannschen Reaktion beteiligt sind, insbesondere Lecithin und Cholesterin.* Reines *Lecithin* aus frischer Ochsenleber hatte eine sehr schwach hämolytische Wrkg.; das Verhältnis der hämolytischen zur Kobragift aktivierenden Dosis ist 400 : 1; es wirkt nur sehr schwach antikomplementär; seine WASSERMANNsche Antigenwrkg. ist mäßig. Die in *Äthylacetat lösliche Komponente* der Ochsenleber ist 25-mal mehr lytisch als das Lecithin, das Verhältnis der lytischen zur Kobragift aktivierenden Dosis ist 6 : 1; seine antikomplementäre Wrkg. ist sehr stark; es gibt keine WASSERMANNsche Rk. — Eine gesättigte Lsg. von Cholesterin in alkoh. Lecithin stellt einen wirksamen Ersatz für den rohen Organextrakt bei der WASSERMANNschen Rk. dar. (Biochem. Ztschr. **25**. 85—87. 30/4. [11/3.] Glasgow. Patholog. Lab. d. Univ.) RONA.

Hugo Hecht, *Zur Technik der Seroreaktion bei Syphilis.* Vf. empfiehlt die Konservierung des Amboceptors im Kühlapp. „Frigo", diejenige des Komplementes des Meerschweinchen- und Menschenserums durch NaCl-Zusatz nach FRIEDBERGER oder Trocknung, und für luetische und n. Kontrollsera die Trocknung. Alkoh. Extrakt aus Meerschweinchen- oder Rinderherzen ist brauchbar, am besten nach Abdunsten des A. Aktive Sera können zur Komplementbindungsrk. nach den hierfür ausgearbeiteten Methoden von TSCHERNOGUBOW, HECHT, STERN benutzt werden, denn die Gefahr der sogenannten „unspezifischen" Hemmung ist sehr selten und kann praktisch leicht vermieden werden. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. **5**. 572—79. 4/5. [28/2.] Prag. Dermatol. Klin.) PROSKAUER.

Paul Th. Müller, *Über die Chloroformlöslichkeit von Typhusantigen bei Gegenwart von Lecithin.* Bakterien, die mit Lecithin verrieben werden, zeigen keine größere Avidität zu dem Agglutinin, als gewöhnliche Bakterien. Durch Einw. alter Lecithinpräparate auf Typhusbacillen und nachfolgende Extraktion mit Chlf. ist es möglich, sehr geringe Antigenmengen in Lsg. zu bringen, die sowohl durch ihre antigenetische, wie durch agglutininbindende Wrkg. nachzuweisen sind. Frisch von MERCK bezogenes Lecithin ist dagegen unwirksam und läßt kein Antigen in das Chlf. übertreten. Es genügt eine nur wenige Minuten andauernde Einw. der alten Lecithinpräparate, um die maximale Antigenmenge in das Chlf. überzuführen. Wird die bereits einmal extrahierte Bakterienaufschwemmung wieder mit Lecithin versetzt und mit Chlf. ausgeschüttelt, so geht wieder Antigen, und zwar in ungefähr gleicher Menge, wie das erste Mal, in Chlf. über, ebenso auch bei einer 3. Extraktion. Wird jedoch zu der 2. u. 3. Extraktion nur Chlf. allein, ohne Lecithin, benutzt, so ist kein Antigen in dem Extrakt nachzuweisen. Wenn das antigenhaltige Lecithin in wenig Ä. gel. und mit W. versetzt wird, so bleibt das Antigen in Lsg., während das Lecithin fast vollkommen ausflockt. Chlf. übt eine zerstörende Wrkg. auf das in wss. Lsg. befindliche Antigen aus. Die geschilderten Extraktionsverhältnisse finden ihre Erklärung entweder darin, daß das Lecithin die Löslichkeit des Antigens in Chlf. vermittelt, oder noch wahrscheinlicher darin, daß es das Antigen vor Zerstörung durch das Chlf. zu schützen vermag. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. und experim. Therapie I. Tl. **5**. 587—610. 4/5. [10/3.] Graz. Hyg. Inst. der Univ.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

H. E. Annett, *Die Natur der Farbe des schwarzen Baumwollbodens.* Vf. weist nach, daß die auffallende schwarze Farbe des genannten Bodens, der in Indien in großer Ausdehnung vorkommt, und auf dem der größte Teil der indischen Baumwolle gezogen wird, hauptsächlich von der Ggw. von mehreren Prozenten eines titaneisenhaltigen *Magnetits* u. von 1—2% l. Humus herrührt. Das Mineral allein würde für die tiefschwarze Farbe nicht genügen. Die *Böden* sind gegenüber den europäischen arm an organischer Substanz, und organischer N-Dünger scheint auf ihm gute Resultate zu liefern. Der Gehalt an Ton ist ungewöhnlich hoch, wodurch sich das Rissigwerden der Böden bei heißer trockner Witterung erklärt. (Memoirs Departm. of Agric. in India **1**. 185—203. März. Pusa. Agric. Research. Inst.) MACH.

P. Krische, *Die Bedeutung der deutschen Kaliumsalze für die industrielle und landwirtschaftliche Verwertung des Kalis* (vgl. S. 1447). Es werden die verschiedenen landwirtschaftlich zur Verwendung gelangenden Kaliumsalze, die Agrikulturchemie des Kalis als ausschlaggebender Urheber des landwirtschaftlichen Massenverbrauchs der Kaliumsalze, die Ergebnisse der maßgebenden Unterss. über die Wrkg. der Kaliumsalze bei den Kulturpflanzen und die praktische Kalidüngung behandelt. (Chem.-Ind. **33**. 195—210. 1/4. 244—55. 15/4. u. 279—86. 1/5. Staßfurt-Leopoldshall.) MACH.

P. Krische, *Phonolithmehl (Kaliumsilicat), ein neuer Kalidünger.* Vf. bespricht die bis jetzt vorliegenden Düngungsversuche mit Phonolithmehl, einem Mischgestein aus Sanidin u. Nephelin, das 9% K_2O enthält, davon etwa 3% in HCl l. Obwohl das in HCl l. *Kali* wirksam ist, ist an eine Konkurrenz des Phonolithmehls mit den Kaliumsalzen nicht zu denken. (Chem.-Ztg. **34**. 387. 14/4.) MACH.

Ferd. Schäcke, *Zur Beurteilung des Phonolithmehls oder Kalisilicats.* Vf. wendet sich gegen die Darst. von KRISCHE (vgl. vorsteh. Ref.), die der Wrkg. des gemahlenen Phonoliths, der ein Leucitbasalt ist, nicht gerecht wird. Einzelheiten siehe Original. (Chem.-Ztg. **34**. 472. 5/5. [22/4.] Niederbreisig a. Rh.) MACH.

Hans Rygård, *Verwertung von Gaswasser für Düngezwecke.* Man neutralisiert das Gaswasser mit H_2SO_4 und mischt es mit Torfstreu. Dies läßt sich dann nach Belieben längere Zeit aufbewahren. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 246—47. 12/3. Landskrona, Schweden.) LEIMBACH.

J. Ssamojlow, *Über die mineralogische Bedeutung der Vegetationsversuche.* Vegetationsverss. können auch dazu dienen, um Fragen über die chemische Beschaffenheit der von den Pflanzen angegriffenen Minerale zu beantworten. Als dem Schimmelpilz Aspergillus niger alle Nährmittel bis auf Kali gegeben wurden, letzteres aber in Gestalt von feingepulvertem Orthoklas, Mikroklin, Muscovit und Biotit, zeigte sich derselbe den Mineralien gegenüber nicht indifferent und gab einen bedeutend größeren Ertrag auf Muscovit und Biotit als auf Orthoklas und Mikroklin. Spezieller geprüft wurde die Vegetationsmethode an polymorphen Modifikationen. Orthoklas und Mikroklin, die beiden polysymmetrischen Körper des triklinen Systems, verhalten sich nach RÖSLER der Verwitterung gegenüber durchaus verschieden, indem ersterer vollständig kaolinisiert gefunden, auf letzterem aber keine Spuren der Verwitterung beobachtet wurden; dagegen entwickelten sich Pflanzen auf Mikroklin nie schwächer als auf Orthoklas, ja oft bedeutend besser.

Wicke gedich auf Sanidin besser als auf Orthoklas und sehr schlecht auf Leucit. Das Kali ist also bei der Verwitterung im Mikroklin beweglicher als im Orthoklas. Noch weniger als aus Orthoklas ist das Kali aus Apophyllit der Pflanze zugänglich, wird aber leichter als aus beiden aus Phillipsit assimiliert und wurde überhaupt am leichtesten aus dem Zeolithkern abgespalten. Sind diese Beispiele schon genügend, um auf die chemische Konstitution der geprüften Mineralien neues Licht zu werfen, so ist von Vegetationsverss. namentlich auch Aufklärung darüber zu erwarten, welche Bedeutung verschiedene Stadien der Verwitterung für die Assimilation der Nährstoffe haben. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910**. 257—62. 1/5. Moskau.) ETZOLD.

J. Walter Leather, *Wasserbedarf von Ernten in Indien.* In ausgedehnten Vegetationsverss. mit den wichtigsten Kulturpflanzen Indiens hat Vf. die Wassermenge ermittelt, die zur Erzeugung der Gewichtseinheit Trockensubstanz von den Pflanzen verdunstet wird, und hierbei den Einfluß verschieden großer Vegetationsgefäße, des Wassergehaltes des Bodens, der Düngung, der Wachstumsdauer, der Art der Kulturpflanze, der Temp. und der Luftfeuchtigkeit studiert. Die Ergebnisse lassen sich im kurzen Auszug nicht wiedergeben. (Memoirs Departm. of Agric. in India 1. 133—84. Januar. Pusa. Agric. Research Inst.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

Albert Brun, *Realgar und Schwefel von Papandayan (Java).* Das Aussehen des Schwefels der Solfatare von Papandayan ist verschieden nach der Temp. der betreffenden Fumarolen. Der Schwefel der wss. Fumarolen von 110° bildet ein leicht zerfallendes Netz langer, reingelber Nadeln und ist von einem sauren W. durchfeuchtet. Der Schwefel der Fumarolen von 125° bildet kaum braun gefärbte zerstreute, geschmolzene Tropfen, die zu meterhohen breiten Säulen zusammengeschmolzen sind. Das Kondensationswasser enthält viel HCl, NH_3, SO_2 u. Schwefelmilch, merkwürdigerweise aber keine Sulfate. Diese treten erst in ziemlicher Entfernung vom Krater auf. In den Fumarolen von 210 u. 270° entzündet sich der S, die Dämpfe enthalten SO_2, HCl und wenig Wasserdampf. Der Rand enthält einen Ring von ziemlich reinem rubinroten Realgar. Die beiden Mineralien werden automatisch durch die Temp. getrennt. — An Stellen mit einer Temp. von 110—125° findet sich auf geschmolzenem gelben S schwarzer Schwefel, der mit HCl beladen ist, und der nicht feucht zu sein scheint. CS_2 extrahiert davon 40—50% von sehr reinem gelben S, der Rückstand enthält Sand, Kohle (Bambuskohle?), Arsensulfid, Ferrosulfid. Der S könnte seltene Mineralsulfide enthalten. (Bull. Soc. franç. Minéral. **33**. 127—30. März-April.) BLOCH.

Azéma, *Über den Jarosit.* Das früher als *Pastreit* bezeichnete ockerfarbene Mineral von St. Félix-de-Pallières (Gard) mit muscheligem Bruch, Härte 2,5 und D. 3,02 ist unl. in W., aber ll. in HCl und hat die unten angegebene Zus., welche auf die Formel $4SO_3, 3Fe_2O_3, (K,Na)_2O, 6H_2O$ oder, unter der Annahme, daß das W. basisch ist, $(SO_4)_4(Fe,20H)_6(K,Na)_2$ führt. Da die Zus. dieselbe ist wie beim Jarosit, ist die Bezeichnung Pastreit zu streichen.

SO_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	H_2O	Unl.	Summe
32,02	48,63	7,75	0,55	10,61	0,29	99,85

(Bull. Soc. franç. Minéral. **33**. 130—32. März/April.) ETZOLD.

B. Wysoczański, *Über künstliche Zeolithe.* Eine zusammenfassende Übersicht der neueren Unterss. über künstliche Zeolithe u. deren praktische Verwendungen. (Kosmos **35.** 367—73. 1/4. Charlottenburg. Sep. v. Vf.) v. ZAWIDZKI.

W. Wernadski und **A. Fersmann**, *Diskrasit aus Salatny in Transsilvanien.* Das früher für Arsensilber gehaltene Mineral (von WAGNER beschrieben) erwies sich nach einer Unters. der Vff. für Diskrasit (Antimonsilber); lange, prismatische Krystalle von Goldglanz. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1910.** 487—89. 1/4. [Jan.] Moskau. Mineral. Kabinett d. Univ.) FRÖHLICH.

W. Wernadski und **A. Fersmann**, *Über ein Ixionolith vom Ilmengebirge (Ural).* Als ein stark zinnoxydhaltiges Mineral wurde bei der Unters. von Mineralen der Tantal-Niobgruppe Ixionolith gefunden, in Nachbarschaft mit Kolumbit. Rhombische Prismen, D. 6,87—6,93; Strich: braun. (Bull. Acad. St. Pétersbourg **1910.** 511—16. 15/4. [Febr.] Moskau. Mineral. Kabinett d. Univ.) FRÖHLICH.

M. Glasenapp, *Puzzolanlagerstätten in der Krim.* Angaben der Zus. verschiedener solcher Puzzolane, über die Orte dieser Vorkommen u. ihre wahrscheinliche Mächtigkeit. (Ztschr. f. angew. Ch. **23.** 831—32. 6/5. [4/3.].) RÜHLE.

Albert Michel-Lévy, *Das mit Kugelporphyren vergesellschaftete Pechsteinlager in Esterel.* Der von PISANI analysierte Pechstein mit 7,3% Glühverlust bildet nicht vom Kugelporphyr abgehende Apophysen, sondern lokal die Basis des letzteren und dürfte nach Vf. durch Einfließen der Lava in ein kleines Seebecken entstanden sein. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150.** 750—51. [14/3.*].) ETZOLD.

C. Gagel, *Beobachtungen über Zersetzungs- und Verwitterungserscheinungen in jungvulkanischen Gesteinen.* Vf. beobachtete im Trachydolerit von Caniçal auf Madeira Ringe, innerhalb deren die Gesteinsmasse nicht beauxitischer Natur war, sondern Feldspatreste von der Zus. des Kaolins darstellt. Von dieser zentralen M. war nach der Peripherie Steinmark gewandert (Myelin, Carnat), das nicht krystalloider Kaolinit, sondern ein Kaolingel (kolloidaler Kaolinton) ist. Wahrscheinlich liegen postvulkanische Wirkungen von W. und CO_2 vor. — Weiter wird eine bankweise im Phonolith von Teneriffa auftretende Gesteinszers. beschrieben, die nichts mit normaler Verwitterung zu tun hat, aber auch nicht zu krystalloidem Kaolinit führt. Vielleicht ist an zeolithartige Neubildungsprodd. und an ein vulkanisches Agens zu denken. — Schließlich kam auf Madeira im Trachydolerit eine regional auftretende Verwitterung bei Erhaltung der Gesteinsstruktur zur Beobachtung, die rein tonig verläuft (Rotlehm), die Erhaltung der ursprünglichen Struktur ist also durchaus nicht typisch für den Laterit. Beigegeben sind Analysen von EYME, KLÜSS und GANS. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. **1910.** 225—33. 15/4. 271—80. 1/5. Berlin.) ETZOLD.

Ludwig Petrik, *Über die ungarischen Rhyolithkaoline.* Vf. fand in einem der ungarischen Rhyolithkaoline, deren Entstehung auf langdauernde, der Erhebung des Trachytgebirges folgende postvulkanische Prozesse zurückgeführt wird, den Glühverlust zu 13/40% u. konstatierte, daß sich für die Zugehörigkeit von 7,10% W. keine Erklärung finden ließ. Zehn Analysen von verschiedenen Kaolinen ergaben für die Tonsubstanz nicht die Formel $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, sondern im bereits erwähnten extremsten Falle wurde $Al_2O_3 \cdot 1{,}36SiO_2 \cdot 3{,}56H_2O$ erhalten. Lösungsverss. mit KOH und verd. HCl führten zu der Annahme, daß die Abweichung von der normalen Formel auf zurückgebliebenes freies Aluminiumhydroxyd zurückzuführen

ist. Von den untersuchten Erden weicht deren Muttergestein, der Rhyolith, erheblich ab. Die in H_2SO_4 l. Tonsubstanz entspricht bei ihm der Formel $Al_2O_3 \cdot 3{,}96\,SiO_2 \cdot 3{,}32\,H_2O$. Hier ließ sich nachweisen, daß der unverhältnismäßig große Kieselsäuregehalt auf zurückgehaltener, der Tonsubstanz beigemischter amorpher Kieselsäure beruht. Vf. weist darauf hin, daß wahrscheinlich auch in verwandten Gesteinen, z. B. in dem durch SEGER analysierten Pegmatit von Limoges freie amorphe Kieselsäure enthalten ist, und macht darauf aufmerksam, daß in Zukunft bei der Berechnung von keramischen Massen auf der Grundlage der rationellen Analyse die Zus. der Tonsubstanz in Betracht zu ziehen ist, da dieselbe offenbar in wesentlich weiteren Grenzen schwanken kann, als bis jetzt auf Grund der SEGERschen Unterss. vorauszusetzen war. (Sprechsaal **43**. 245—47. 28/4.) ETZOLD.

J. Marcusson, *Die optisch-aktiven Bestandteile des Erdöls.* (Mitt. K. Materialprüfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West **1910**. 143—55. — C. **1907**. II. 92; **1908**. II. 92.) BLOCH.

Klut, *Bemerkungen zu der Veröffentlichung von H. Noll: „Beitrag zu der Entstehung von Ammoniak in eisen- und manganhaltigen Tiefenwässern* (vgl. NOLL, S. 1450). Neue Verss. des Vfs. bestätigten, gleichviel ob das NH_3 durch Dest. oder durch Aussedimentieren bestimmt wurde, die früheren Ergebnisse. Vielleicht rühren die abweichenden Ergebnisse von einer Verschiedenheit im Schwefelkies her. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 689—90. 15/4. [10/3.] Berlin.) BLOCH.

P. Artmann und **K. Fiedler**, *Radioaktivitätsmessungen an Quellen im Gebiete der Reichenberger städtischen Wasserleitungen.* Die Vff. untersuchten mittels Fontaktoskops von ENGLER und SIEVEKING das *Wasser* von Quellen im Gebiete der Reichenberger Wasserleitungen. Die Resultate werden tabellarisch wiedergegeben. Aus den Ergiebigkeiten und Aktivitäten der untersuchten Quellen ergibt sich als Mittelwert für 1 l W. 4,90 M.E. Die Ermittlung der Abklingungskurven der induzierten Aktivität ließ bei den meisten Quellen die Ggw. von Radiumemanation erkennen. (Ztschr. f. Baln., Klimat. u. Kurorthyg. **3**. Reichenberg i/B. Chem. Lab. d. Staatsgewerbeschule. 4 Seiten. Sep. v. d. Vff.) BUGGE.

Paul Artmann, *Über das Verhalten von radioaktivem Wasser beim Stehen in geschlossenen Gefäßen.* (Vgl. vorsteh. Referat.) Der Vf. teilt Verss. über die Abklingung der *Aktivität* des *Wassers* der Reichenberger Leitung u. anderen *Quellen* mit; es liegt *Radiumemanation* vor. Bei 2 Quellen wurde im vorher ausgekochten W. eine erst nach 2—3 Tagen auftretende, zum Teil rasch abklingende Emanation beobachtet, die wahrscheinlich *Thoremanation* ist. Es muß also hierbei die Ggw. von Spuren gelöster aktiver Substanzen angenommen werden. (Ztschr. f. Baln., Klimat. u. Kurorthyg. **3**. 3 Seiten. Sep. v. Vf.) BUGGE.

Albert Nodon, *Untersuchungen über die Ionisation der warmen Quelle der Thermen von Hammam-Salahin bei Biskra.* Mitteilung über chemische und physikalische Eigenschaften (*Radioaktivität* etc.) dieser südalgerischen Therme. (C. r. d. l'Acad. des sciences **150**. 1083—84. [25/4.*].) BUGGE.

Analytische Chemie.

Franz Evers, *Eine leichte Rechnungsart zur Herstellung einer Flüssigkeit, deren Gradstärke zwischen derjenigen zweier gegebenen Flüssigkeiten liegt.* Sind die beiden gegebenen Gradstärken (in %) *a* (Fl. I) und *b* (Fl. II) und die gesuchte *c*, so sind

bei Verwendung von 1 kg der Fl. I von Fl. II zu nehmen $\frac{a-c}{c-b}$ kg. (Chem.-Ztg. **34**. 471. 5/5. Düsseldorf.) RÜHLE.

Emil Hatschek, *Die Trennung von Emulsionen durch Filtration und Ultrafiltration.* (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **6**. 254—58. — C. **1910**. I. 1181.) BLOCH.

Ed. Béguin, *Ein neuer Ureometer.* Die Best. des Harnstoffs mit dem von AMZOW (Lausanne, Avenue Drucy 17) konstruiertem App. (Fig. 68) wird wie folgt durchgeführt: 2,5 ccm Harn und 10—15 ccm W. werden in den Raum *U* eingeführt, dann wird der Hahn *r* geschlossen und *R* zu 3 Viertel mit NaOBr-Lsg. gefüllt. Nach dem Schließen von *b* läßt man durch *r* diese Lsg. in *U* fließen. Die eintretende Rk. ist nach 20 Min. beendet u. man kann das Stickstoffvolumen ablesen. Für die Temperatur- u. Barometerkorrektion ist eine Tabelle beigegeben. (Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **48**. 221—22. 2/4.) HEIDUSCHKA.

Fig. 68.

H. Strache, *Ein einfaches, genaues Gascalorimeter.* Vf. war bestrebt, ein billiges, von dem Vorhandensein einer Wasserleitung unabhängiges und trotzdem genaues Instrument herzustellen, und wählte zu diesem Zweck die Best. der Wärmemengen, welche bei der Verpuffung eines Gasluftgemisches entsteht. Diese Methode bot gleichzeitig den Vorteil, daß mit einer sehr kleinen Gasmenge das Auslangen gefunden werden konnte. Jeder Wärmeverlust kann vermieden werden, wenn man das Gefäß mit dem die Wärme aufnehmenden Stoff vollständig umgibt. Die entwickelte Wärme kann am besten durch die Ausdehnung gemessen werden, welche die die Wärme aufnehmende Substanz erfährt. Vf. mißt die Ausdehnung der Luft, welche sich zwischen dem Explosionsgefäß und einem dasselbe konzentrisch dicht umschließenden Luftgefäß befindet, u. erreicht damit eine Genauigkeit, welche die des JUNKERschen Calorimeters übersteigt. Nähere Beschreibung des App., sowie einige mit ihm erhaltenen Werte s. im Original. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 217—19. 5/3. Wien. Lab. der Vers.-Anstalt für Gasbeleuchtung, Brennstoffe u. Feuerungsanlagen an der Techn. Hochschule.) LEIMBACH.

Francis G. Benedict und **Harold L. Higgins**, *Ein adiabatisches Calorimeter für den Gebrauch mit der calorimetrischen Bombe.* Die Heizung des mit W. gefüllten Mantelgefäßes erfolgt elektrisch, die Abkühlung nach Bedarf durch Zuströmung k. W. Für genügendes Rühren ist gesorgt. Näheres im Original. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 461—67. April. [24/1.] Boston, Mass. Nutrition Lab. of the CARNEGIE Inst. of Washington.) LEIMBACH.

Friedrich Goppelsroeder, *Über Capillar- und Adsorptionsanalyse.* Vf. berichtet im Zusammenhang über die von ihm in den Jahren 1861—1907 ausgeführten und in den Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft zu Basel, dem Bull. de la Soc. ind. de Mulhouse, der Ztschr. f. Österreichs Wollen- und Leinenindustrie, den Mitteilungen des K. K. technol. Gewerbemuseums zu Wien und einigen für sich

erschienenen Abhandlungen veröffentlichten Arbeiten über das auf Capillaritäts- und Adsorptionserscheinungen beruhende Gebiet der Capillaranalyse (vgl. C. **99**. II. 138; **1908**. I. 760), und zwar werden behandelt capillaranalytische Verss. mit organischen Farbstoffen, Capillarverss. mit anderen organischen Körperreihen (Paraffine, Olefine, einwertige Alkohole, Amine, Aldehyde, Ketone, Fettsäuren, Benzol und seine Homologen, Phenole, aromatische Alkohole, Nitrobenzol und Homologe, Anilin und Homologe, Petroleum, Fette und Öle, Alkaloide, Huminsubstanzen), Verss. mit anorganischen Körperreihen (SS., Alkalien, Salzlsgg.), capillaranalytische Verss. mit Milch und Molkereiprodd., mit Wein und Bier, Trink- und Mineralwässern, mit Färbe- und Konservierungsmitteln; endlich capillaranalytische Unterss. in der physiologischen Chemie, nämlich über den Nachweis von Farbstoffen in Pflanzenorganen, über Harn, über das Aufsteigen von Farblsgg. in Pflanzen und Pflanzenteilen und über vitale animalische Tinktion. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide **4**. 23—27. Jan. 94—123. Febr. 191—97. März. 236—52. April. 312—15. Mai; **5**. 52—62. Juli. 109 bis 116. Aug. 159—69. Sept. 200—11. Okt. 250—260. Nov. 305—17. Dez. 1909; **6**. 42—50. Jan. 111—22. 5/2. 174—79. 25/2. 213—21. März. 268—74. April 1910. Basel.) HENLE.

Huybrechts, *Über die Bestimmung der Schwefelsäure und die Bestimmung des Schwefels in den Pyriten.* Der Vf. kommt zu nachstehenden Schlüssen: Die Fällung der H_2SO_4 vollzieht sich sehr gut in verd. und saurer Lsg. Die Acidität kann variieren zwischen 0,7 u. 1% an HCl-Gas, d. h. 20—30 ccm $^5/_1$-n. HCl bei einem Gesamtvolumen von 500 ccm. Für diese Menge S. ist es angebracht, einen Überschuß von etwa 5—7,5 ccm (bei sehr viel S. sogar 10 ccm) d. h. 12%, an $^1/_1$n. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ zu haben. Man muß die Lsg. des $BaCl_2$ mit 100 ccm H_2O verd. u. die beiden kochenden Lsgg. rasch mischen. Das Gesamtvolumen muß in diesem Augenblick 500 ccm sein. Die Fl., welche bei der Fällung gekocht hat, läßt man nach dem Aufhören des Kochens auf etwa die Hälfte eindampfen, über Nacht stehen, am anderen Tage filtrieren, auf dem Filter mit kochendem W. waschen. Der Nd. ist krystallinisch, leicht auswaschbar und enthält nur sehr geringe Mengen von Verunreinigungen, welche fast genau die Verluste durch Löslichkeit des $BaSO_4$ ausgleichen. Die Resultate sind so gut und konstant. Bei Fällung geringer Mengen (einige Zentigramme) $BaSO_4$ kann man die Volumina und Mengen der Reagenzien erheblich reduzieren. — Ammonium- u. Natriumchlorid sind selbst in starken Dosen ohne erheblichen Einfluß auf die Resultate. — Die LUNGEsche Methode der Fällung und Behandlung des Nd. (Chem.-techn. Untersuchungsmethoden 1899. S. 244) gibt zu kleine Resultate, besonders auch wegen der großen Mengen kochenden W. zu dreimaligem Waschen; die Auflösung von $BaSO_4$ und das Mitreißen von $BaCl_2$ gleichen sich bei dieser Methode nicht aus. — Bei Gegenwart von Eisen (besonders bei der *Analyse der Pyrite*) kann man $BaSO_4$ sehr gut fällen, wenn Fe in Ferroform vorhanden ist; zur Reduktion kann man bequem Hydroxylaminchlorhydrat verwenden, das basisch gemacht ist; nach der Entfärbung säuert man die Fl. wieder an, unter Bedingungen zur Fällung, wie sie oben angegeben sind; die Reduktion erfolgt bis zum anderen Tage bei 0,1—0,5 g Fe in der Pyritprobe; bei mehr als 1 g Fe beginnt die Reoxydation nach etwa 10 Min. dauerndem Kochen, selbst in Ggw. einer entsprechenden Menge Reduktionsmittel. Die Reduktion der Ferriverbb. durch ein Metall oder Metallsalz ist im Hinblick auf die Fällung als $BaSO_4$ unrationell. — Die Vervollkommnungen der Methode müssen sich auf zwei Punkte erstrecken: auf die Verminderung der Löslichkeit von $BaSO_4$ und auf die Verminderung mitgerissener Verunreinigungen. (Bull. Soc. Chim. Belgique **24**. 177 bis 197. April. [10/2.*] Lab. chem. analyt. Univ. Liège.) BLOCH.

Claude C. Perkins, *Die gravimetrische Bestimmung von freiem Brom und Chlor, gebundenem Jod und Oxydationsmitteln durch metallisches Silber.* (Vgl. GOOCH und PERKINS, Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **28**. 33; C. **1909**. II. 1588.) Das Silber, das sich hierfür am besten eignet, erhält man elektrolytisch in sehr fein verteiltem Zustand, indem man es als schwarze M., wahrscheinlich Silberhydrid, auf einer kleinen bewegten Kathode niederschlägt; solange die M. auf der Elektrode sitzt, bleibt sie unverändert, sobald man sie aber in die Lsg. abschüttelt, nimmt sie eine stumpfgraue Farbe an, der H entweicht, und das Ag setzt sich als feines, mehlförmiges Pulver zu Boden. Die M. von Silberhydrid darf nicht an der Elektrode hängen bleiben, nachdem die Farbänderung begonnen hat, da sich das Ag sonst krystallinisch abscheidet und das J nicht leicht absorbiert.

Zur Best. von freiem Br und Cl wird ihre wss. Lsg. in überschüssige salzsaure KJ-Lsg. gebracht, in einer H-Atmosphäre mit einer gewogenen Ag-Menge geschüttelt, aus der Gewichtszunahme das Gewicht des freigemachten J u. daraus die Halogenmenge berechnet. — Bei der Best. von KJ wird die Lsg. in ein überschüssiges Oxydationsmittel (gewöhnlich KNO_2 oder H_2O_2) gebracht, das Ganze mit HCl angesäuert und mit einer gewogenen Silbermenge geschüttelt. Ebenso läßt sich das Verf. auf die indirekte Best. von Oxydationsmitteln, die quantitativ Jod ausscheiden, z. B. *Kaliumpermanganat*, *Wasserstoffperoxyd*, *Kaliumdichromat* und *Ferrichlorid*, anwenden. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **29**. 338—40. April; Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 432—35. 9/5. [24/2.] New-Haven, U. S. A., Kent Chem. Lab. of YALE Univ.) BUSCH.

Josef Loczka, *Die Bestimmung des Fluors im Fluorit nach Jannaschs Methode.* Zur Best. des F im CaF_2 modifiziert der Vf. den von JANNASCH 1895 angegebenen App. zum Übertreiben der Fluorwasserstoffsäure etwas. Das Ableitungsrohr (Knierohr) geht nicht wie bei gewöhnlichen Destillationsapp. vom Hals, sondern vom Kolbenhelm aus. Der Helm trägt nur ein einziges Zuleitungsrohr (für CO_2, bezw. Luft), das in einem Stück bis auf den Boden des Kolbens reicht. Der obere Teil des Zuleitungsrohrs geht in einen Schliff aus, in den ein ⊣-Rohr paßt, das oben eine Kugel mit Hahn für die Zersetzungssäure trägt, während der horizontale, ebenfalls durch einen Hahn verschließbare Ast zu dem CO_2-App. führt. Statt des Trichters zum Aufsaugen der HF benutzt der Vf. eine Glocke, durch deren Mitte ein Glasrohr geht, das oben in ein Schliffstück endet; dieses paßt in den Schliff des Knierohrs. Die Glocke trägt am oberen Teil ein kleines Knierohr, durch das die Gasblasen austreten, so daß sie zweimal mit der Absorptionsflüssigkeit in Berührung kommen. Der *Apparat* bewährte sich zur *Chlorbestimmung* sehr gut. Er wird in Platin ausgeführt, wobei zur *Abdichtung der Platinschliffe* an den Helmen dünne Guttaperchafolie benutzt wird, die man schmilzt.

Unter langsamer Erwärmung des Kolbens in einem Phosphorsäurebad mischt man S. + CaF_2 durch einen langsamen Luftstrom durch, den man verstärkt und später durch einen CO_2-Strom ersetzt. Der Kolbeninhalt wird nach Abtreiben der HF in einen Platintiegel gefüllt und die Ätzprobe gemacht, um sich von der vollständigen Zers. und Dest. zu überzeugen. Die Absorptionslösung (NaOH, bezw. $NaHCO_3$ + NaF) wird mit konz. $CaCl_2$-Lsg. gefällt, erwärmt, filtriert, der Nd. in die Pt-Schale zurückgebracht, eingedampft, erhitzt und das $CaCO_3$ nach der JANNASCHschen Vorschrift in Essigsäure gelöst. Doch greift *konzentriertere Essigsäure Kaliumfluorid* merkbar an. Der Nd. wird nach JANNASCH behandelt. Da der Vf. länger destilliert als JANNASCH, gehen merkliche Mengen H_2SO_4 über, die als $CaSO_4$ mitgewogen werden. Der Nd. wird darum mit HCl behandelt, das $CaSO_4$ mit A. + H_2SO_4 gefällt, gewogen und in Abzug gebracht. Die Analysen des reinen Fluorits (Rabenstein-Tirol) ergeben 48,42—48,91% F, während sich

48,85% berechnen. Zum Schluß wird nochmals darauf hingewiesen, daß man mit der berechneten Menge Essigsäure arbeiten muß, nach dem Lösen mit einer kleinen Menge überschüssiger Säure auf vollständiges Inlösunggehen prüfen muß, dabei aber Essigsäure u. CaF_2 nicht lange in Berührung lassen darf, weil sonst erhebliche Verluste eintreten; JANNASCHs zu kleinen Werte erklären sich voraussichtlich durch Auflösung von CaF_2 durch Essigsäure. — Nimmt man H_3PO_4 statt H_2SO_4 zum Auflösen des CaF_2, so werden auch von dieser Säure kleine Mengen in die Absorptionsfl. mitgerissen. (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 329—40. Budapest. Chem. Lab. Ung. Nationalmuseum.) W. A. ROTH-Greifswald.

Eugen Schmidt, *Zur maßanalytischen Bestimmung des Antimons.* Es wurde das jodometrische, das Kaliumbromat- und das Kaliumpermanganatverf. einer eingehenden Prüfung auf ihre Genauigkeit unterworfen und gefunden, daß die drei Verff. sehr gute Ergebnisse liefern. Hauptsächlich für die Unters. technischer Prodd. haben sich insbesondere die beiden letzten Verff. bewährt. Liegt Sb als Sb_2O_5 vor, so ist es mittels H_2SO_3 u. KBr leicht in Sb_2O_3 überzuführen. (Chem.-Ztg. **34**. 453—54. 30/4. Cöthen. [Anh.] Chem. Lab. d. Städt. FRIEDRICHS-Polytechnikums.) RÜHLE.

Raymond Ross und **Joseph Race**, *Pettenkofers Verfahren zur Bestimmung von Kohlensäure.* An Stelle des von MARSDEN (S. 1640) beschriebenen App. empfehlen Vff. die Verwendung einer automatischen, mit dem Vorratsgefäße für die Barytlsg. verbundenen Pipette, die luftdicht in das mit dem zu untersuchenden Gase gefüllte Gefäß eingeführt werden kann. Statt mit H_2SO_4 empfiehlt es sich, die Rücktitration mit Oxalsäure (5,6325 g in 1 l; 1 ccm = 1 ccm CO_2) vorzunehmen. (Chem. News **101**. 203. 29/4. [12/4.] Burnley. Öffentl. analyt. Lab.) RÜHLE.

Paul Rohland, *Die Bestimmung des Kaliums als Kaliumplatinchlorid.* Da sich STARCK (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 415; C. **1909**. II. 750) mit früheren Arbeiten des Vf. über das Verhalten einiger Salze der Platinchlorwasserstoffsäure beschäftigt hat (Ztschr. f. anorg. Ch. **15**. 412; **16**. 305; C. **98**. I. 313. 984), und diese Arbeiten zum Teil noch nicht in die neueren Handbücher übergegangen sind, rekapituliert sie der Vf. — Die Salze der Platinchlorwasserstoffsäure eignen sich gut zur *Demonstration des Massenwirkungsgesetzes* (alkoh. Lsg.; Zusatz der Dissoziationsprodd.; Löslichkeitsabnahme). (Ztschr. f. anal. Ch. **49**. 358—60. Stuttgart. Inst. f. techn. Chem. u. Elektrochem. Techn. Hochschule.) W. A. ROTH-Greifswald.

Heinrich Biltz und **Otto Hödtke**, *Über die Fällung von Eisen und Kupfer mit Nitrosophenylhydroxylamin in der quantitativen Analyse.* Vff haben die Methode von BAUDISCH (S. 684) mit günstigem Ergebnis nachgeprüft u. teilen einige Fe- (Trennung von Al, Ni, Cr) u. Cu-Bestst. (Trennung von Zn, Cd) mit. Bei der Fällung des Cu muß ein größerer Überschuß an freier Mineralsäure vermieden werden; am bequemsten ist die Fällung in essigsaurer Lsg. Die Best. des Fe unter Trennung von Cu befriedigt weniger. Nach orientierenden Verss. gelingt die Trennung des Fe und Cu von Ag, Hg, Pb u. Sn nach dieser Methode nicht. (Ztschr. f. anorg. Ch. **66**. 426—31. 9/5. [17/3.] Kiel. Chem. Univ.-Lab.) GROSCHUFF.

Edw. Orton jr. *Untersuchungsmethoden für emaillierte Eisenblechwaren.* I. Die HOOPERsche Löslichkeitsprobe. Es handelt sich um Stahlblechemails. Das Geschirr wird in einem Gemisch von 10 Tln. 100%ig. Essigsäure und 90 Tln. W. gekocht, bis alle Fl. verdampft ist. Dann wird in k. W. abgekühlt und die Oberfläche mit Sand u. W. gereinigt u. getrocknet. Gegebenenfalls wird stärkere oder verdünntere Essigsäure verwendet. Die Oberfläche darf keine Beschädigung zeigen.

— II. Die Prüfung emaillierter Automobilanhängeschilder. Sie erstreckt sich auf äußerlich wahrnehmbare Eigenschaften, Löslichkeit in W. (achttägiges Kochen in destilliertem W.) und in verd. S. ($^1/_4$-stdg. Kochen in 1%ig. H_2SO_4), Widerstandsfähigkeit gegen saure Gase u. Dämpfe (18-stdg. Aufbewahren in HCl-Atmosphäre) und auf mechanische Beanspruchung. Es wird verlangt 0,05% größte Löslichkeit in destilliertem W. bei 8-stdg. Kochen, und 1,50% in 1%ig. H_2SO_4; ferner 0,50% größter Gewichtsverlust in HCl-Gas. (Trans. of the Amer. Ceram. Soc. **11**. 320—41; Sprechsaal **43**. 263—64. 5/5. Columb [Ohio].) RÜHLE.

Barringer, *Prüfung von Emails für elektrische Zwecke.* Die untersuchten Emails wurden erst für den elektrischen Strom undurchlässig, wenn auf ihrer Oberfläche Quarzkörner eingeschmolzen wurden und somit die dierekte Berührung des Emails mit dem Stromleiter abgehalten wurde. Es ist anzunehmen, daß ein durch SS. leicht angreifbares Email auch ein schlechtes Isolationsmittel ist. (Trans. of the Amer. Ceram. Soc. **11**. 338; Sprechsaal **43**. 264. 5/5.) RÜHLE.

S. Mita, *Über die Methode der quantitativen Bestimmung versickerten Blutes.* Das Verf. beruht darauf, den N-Gehalt des Blutes zu bestimmen und aus der in den bluthaltigen Materialien gefundenen Menge desselben einen Rückschluß auf die Menge des getränkten Blutes selbst zu ziehen. Die N-Best. geschieht nach KJELDAHL, die Titration des überdestillierten NH_3 mittels $^1/_{10}$-n. NaOH u. Congorotlsg. als Indicator. Die blutgetränkten Materialien werden mit physiologischer NaCl-Lsg. so lange kalt ausgezogen, bis kein Blutfarbstoff mehr übergeht. (Mitteilung a. d. med. Fakultät der K. Japan. Univ. Tokio **8**. 327—58.) PROSKAUER.

Erich Ewers, *Über den Nachweis von Palmfetten in Butter und Schweinefett sowie von Schweinefett in Butter.* (Ztschr. f. öffentl. Ch. **16**. 131—41. 15/4. 147—52. 30/4. Magdeburg. — C. **1910**. I. 1811.) RÜHLE.

G. Fendler, *Nachweis von Cocosöl in Butter und Schweinefett.* (Ztschr. f. öffentl. Ch. **16**. 152—66. 30/4. Steglitz; Milchwirtschaftl. Zentralblatt **6**. 199—215. Mai. Berlin. — C. **1908**. II. 911.) RÜHLE.

J. Hertkorn, *Über Flockenbildung im Leinöl und Lackleinöl.* Es handelt sich hierbei zweifellos um eine Verfälschung oder Verunreinigung des Leinöls mit leicht polymerisierbaren Fettsäureglyceriden, wie sie z. B. im chinesischen Holzöl, im Candlenußöl und in bestimmten Fischtranen enthalten sind. Das Glycerid polymerisiert bei 240—260°, wird dann fest, in h. Leinöl unl. und zers. sich entweder bei größerer Hitze u. bei größerem Gehalt an lösend wirkenden freien Fettsäuren oder geht in Lsg. (Chem.-Ztg. **34**. 462—63. 3/5. Berlin.) RÜHLE.

Hans Kreis, *Neue Farbenreaktionen mit Salicylaldehyd und Schwefelsäure.* Nicht nur höhere Alkohole (vgl. Vf., Chem.-Ztg. **31**. 999; C. **1907**. II. 1660), sondern auch eine ganze Reihe anderer Substanzen geben mit den genannten Reagenzien Farbenrkk., die der des Amylalkohols zum Teil sehr ähnlich sind und zu Täuschungen führen können. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß die von MICKO (S. 1555) im *Jamaikarum* nachgewiesenen eigenartigen Riechstoffe die Best. der höheren Alkohole nach RÖSE und, sofern sie terpenartiger Natur sind, auch das colorimetrische Verf. beeinflussen können. Der Jamaikarum scheint infolge seines Verhaltens bei der KOMAROWSKYschen Rk. (l. c.) im Gegensatz zu Rum anderer Herkunft reich an Propylalkohol zu sein. (Chem.-Ztg. **34**. 470—71. 5/5. Basel.) RÜHLE.

Efisio Mameli und **Domenico Ganassini**, *Beitrag zum gerichtlich-chemischem Nachweis von Juniperus sabina.* Mitteilungen über den Nachweis von *Sadebaumöl*, das z. B. als Abortivmittel vielfach verwendet wird, sind nur vereinzelt. In einem den Vff. vorliegenden forensischen Falle, wo der Verdacht auf Vergiftung mit Sublimat vorlag, ergab die eingehende Unters. der histologischen Teile von Sabina, der durch Maceration, Infusion, bezw. Abkochung erhaltenen gefärbten Fll., sowie ein Vergleich der aus Sabinaabkochungen gewonnenen roten Flecken mit ähnlichen, aus natürlichen, bezw. künstlichen Farbstoffen erhaltenen Flecken, daß es sich um eine Vergiftung mit Sabina handelte. Bezüglich der histologischen charakteristischen Elemente im Juniperus sabina, die sich auch bei längerem Macerieren der Pflanze in W. sowie bei längerer Erwärmung, wie z. B. bei der Abkochung noch finden, verweisen Vff. auf COLLIN (Traité de Toxicologie Végétale **1907**. 181) hin und ergänzen die dort gemachten Angaben noch durch einige spezielle, die sich in der Abkochung der Sabinarinde vor allem finden. Macerate, Infuse und Decocte der Rinden, bezw. Ästchen von Juniperus sabina sind mehr oder weniger rot gefärbte aromatisch riechende Fll., die sich mit der Zeit, sowie bei längerem Kochen intensiver färben. Auf Leinen und Baumwolle hinterlassen sie rote, den Blutflecken ähnliche Flecken. Der Sabinadecoct wird mit SS. hellgelb, auf Zusatz von Alkalien noch röter, gibt mit $FeCl_3$ einen schwarzen, mit $AgNO_3$ und basischem Bleiacetat einen rötlichen, mit NESSLERschem Reagens einen braunen Nd. Die durch HCl gelb gefärbte Lsg. wss. Sabinaauszüge färbt Amylalkohol gelb, der verdampft einen braunschwarzen Rückstand hinterläßt, unl. in W., l. in A., die alkoh. gelbe Lsg. wird durch NH_3 rot. Durch nascierenden H werden die wss. Sabinaauszüge entfärbt. Sabina- und Blutflecken können zunächst beim ersten Anblick leicht miteinander verwechselt werden, unterscheiden sich aber durch folgende Rkk.: a) Sabinaflecken geben nicht die Rk. von MEYER (Phenolphthalein in Ggw. von Alkali u. H_2O_2), die für Blut sehr empfindlich ist, b) verd. oder konz. HCl, 10%ig. H_2SO_4, Alaun bewirken bei Sabinaflecken eine mehr oder weniger helle Cremefarbe, bei Blutflecken eine gelbe bis gelbrote Färbung; HNO_3, D. 1,4, NaOH, Zinnchlorür färben die Sabinaflecken rosa und dann ockergelb, die Blutflecken werden dunkelgelb; weitere unterscheidende Farbenrkk. geben noch Kupferacetat, NH_3, 10%ig. $FeCO_3$, Na_2S, $(NH_4)_2S$, Kalkwasser, $FeSO_4$, $AgNO_3$, $CaCl_2$. Auch stören Sabinaflecken, Blutflecken beigefügt, nicht die Rk. der Häminkrystalle.

In einer Tabelle führen Vff. dann noch charakteristische Rkk. von Sabinaflecken im Vergleich zu dem Verhalten anderer Flecken an, die durch Farbstoffe wie Eosin, Kongorot, Safranin, Ponceau 3R, Cochenille, Wein oder rote Rüben verursacht worden sind. In Betracht kommen Rkk. mit HCl, HNO_3, H_2SO_4, Alaun, Bleiacetat, $FeSO_4$, $CuSO_4$, Kupferacetat, $HgCl_2$, $HgNO_3$, $AgNO_3$, Tanninlsg., NH_3, NaOH, $SnCl_2$ + HCl, $CaCl_2$, Chromsäure, $SnCl_4$, $FeCl_3$, Na_2S, $(NH_4)_2S$ und Kalkwasser, doch muß diesbezüglich auf das Original verwiesen werden. (Estr. aus Boll. della Soc. Med.-Chirurgia di Pavia. 11/3.* 1910. Pavia. Chem. pharmazeut. und toxikol. Univ.-Inst. und physiol. Univ.-Inst. 16 Seiten; Sep. von den Vff.) ROTH-Cöthen.

A. Astruc und **J. Bouisson**, *Über die Bestimmung des Ferripyrins.* Nach vorausgegangener Neutralisation des Ferripyrins in wss. Lsg. durch Alkali in Ggw. von Phenolphthalein, die im Sinne der Gleichung:

$$Fe_2Cl_6(C_{11}H_{12}O_2N)_3 + 6KOH = Fe_2(OH)_6 + 6KCl + 3C_{11}H_{12}O_2N$$

verläuft, kann das Ferripyrin entweder nach der Methode von BOUGAULT (Journ. Pharm. et Chim. [6] **7**. 161; C. **98**. II. 858), nach welcher $3J_2$ 1 Mol. Ferripyrin entsprechen, oder nach dem Pikrinsäureverf. von LEMAIRE bestimmt werden. Zu diesem Zweck neutralisiert man eine abgewogene Menge Ferripyrin in Ggw. von Phenol-

phthalein mit Natronlauge (nicht Kalilauge), füllt auf 100 ccm auf, filtriert, setzt dem Filtrat 50 ccm $^1/_{20}$-n. Pikrinsäurelsg. zu, schüttelt einige Augenblicke, filtriert das abgeschiedene Pikrat ab und bestimmt in 50 ccm des neuen Filtrats durch $^1/_{20}$-n. Natronlauge die nicht in Rk. getretene Pikrinsäuremenge. Bezeichnet man die Anzahl ccm $^1/_{20}$-n. Natronlauge mit n, so ergibt sich der Ferripyringehalt der Probe aus folgender Berechnung: $\frac{(50 - n \times 2)}{3} \times \frac{889}{10000}$. 3 Mol. Pikrinsäure entsprechen 1 Mol. Ferripyrin. (Journ. Pharm. et Chim. [7] **1**. 395—97. 16/4.)
DÜSTERBEHN.

M. Dennstedt, *Die Chemie in der Rechtspflege.* Es wird an Hand eines besonders lehrreichen Falles gezeigt, daß für den Juristen gewisse chemische Kenntnisse geradezu unentbehrlich sind, um ihm Verständnis für die Art der Arbeit des Gerichtschemikers, über die Grenzen, die dieser gesetzt sind, und die Schwierigkeiten, die sich ihr entgegenstellen, zu vermitteln. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 817—20. 6/5. [4/2.].)
RÜHLE.

Technische Chemie.

G. Lunge, *Zur Geschichte der Entwicklung des Kontaktverfahrens für Darstellung von Schwefelsäureanhydrid in den Vereinigten Staaten.* Der Vf. beschreibt die Entwicklung dieses Verf. in Amerika und hebt besonders den Wert der Anwendung der Erfindungen von HERRESHOFF auf diejenigen von KNIETSCH hervor. (Ztschr. f. angew. Ch. **23**. 721—22. 22/4.)
BLOCH.

F. Schreiber, *Das direkte Ammoniakgewinnungsverfahren und sein Einfluß auf die Beschaffenheit der Koksofengase.* Aus den mitgeteilten Versuchsdaten ist zu ersehen, daß das Koksofengas durch das direkte Ammoniakgewinnungsverf., bei dem man das Gas in ein schwefelsaures Laugenbad von 32—33° Bé. einleitet, keine Änderung seiner Beschaffenheit erfährt. Auch sein Gehalt an Benzolkohlenwasserstoffen wird nicht verringert. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 244—46. 12/3. Waldenburg i. Schles.)
LEIMBACH.

John W. Cobb, *Die Synthese von Glasurmasse, Glas oder anderen komplexen Silicaten: Die Reaktion zwischen Kalk und Kieselsäureanhydrid.* Als Formel wurde die folgende zugrunde gelegt: $Na_2O \cdot CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10 SiO_2$, und es wurde zum Zwecke schrittweiser Aufklärung der gegenseitigen Einw. der 4 Oxyde derart verfahren, daß zusammen erhitzt wurden: 1. je 2 (6 einzelne Verss.), 2. je 3 (12 Verss., als Ausgangspunkte dienten die 6 unter 1. geprüften Kombinationen), und 3. die 4 Oxyde (4 einzelne Verss.), zu denen die 4 dreifachen Verbb. als Ausgang dienten. Verwendet wurde calcinierte Soda, $CaCO_3$, bis auf 1200° erhitzte und in n. HCl unl. Al_2O_3 und Quarzsand (SiO_2), der 0,1% Fe_2O_3 enthielt; die Substanzen wurden fein gemahlen und gemischt; das Erhitzen geschah, aufsteigend von 500° in 2 Zwischenstufen auf 1400°, in unglasierten Porzellantiegeln je 1 Stde. bei 500, 800, 1100 und 1400°. Von jedem Gemisch wurden stets 4 Tiegel zusammen erhitzt und jedesmal nach Ablauf 1 Stde., also beim Übergang von einer Wärmestufe auf die andere, ein Tiegel entfernt und rasch abgekühlt. Von der erhitzten M. wurden nur die inneren Teile geprüft auf ihre äußerlich erkennbaren Eigenschaften u. auf Löslichkeit in n. HCl bei verschieden langer Einw. bei gewöhnlicher Temp. Zuweilen geschah das Ausziehen der Schmelze auch mit h., 5%ig. Na_2CO_3-Lsg.

CaO und SiO_2. Das Gemisch entsprach der Formel $CaCO_3 + SiO_2$. Die Versuche ergaben, daß bei 800° die Reaktion zwischen beiden Substanzen sehr

langsam mit der Bildung eines löslichen Silicats begann und bei 1400° nahezu vollständig war. Die Bildung eines unl. Silicats wurde nicht festgestellt. Die Verwendung von $CaCO_3$ verzögerte die Rk. nicht, da die Abgabe von CO_2 bereits bei niederen Tempp. beginnt und bei 800° vollständig ist. Es wurde ferner festgestellt, daß der erreichte Hitzegrad ausschlaggebend für den Fortgang der Rk., dagegen die Dauer seiner Einw. von untergeordneter Bedeutung war. Durch die vorstehenden Verss. war zwar die Menge der in Verb. eingetretenen SiO_2 bestimmt worden, aber es war nicht möglich, danach die Menge des in Verb. getretenen CaO zu bestimmen. Die Verss. wurden deshalb unter Verwendung eines Gemisches nach der Formel $CaSO_4 + SiO_2$ wiederholt; es durfte dann aber das Erhitzen des Gemisches nur bis zu der Temp. erfolgen, bei der sich $CaSO_4$, unter den Bedingungen der Verss. allein erhitzt, zers. Diese Temp. wurde zu 1225—1230° bestimmt (vgl. Original!). Die Verss. ergaben, daß beim Erhitzen des genannten Gemisches und von Gemischen der Formeln $3CaSO_4 + SiO_2$ und $CaSO_4 + 3SiO_2$ auf 1005—1010° in einem Strome trockener Luft die Reaktionstemp. unabhängig ist von dem Verhältnisse, in dem $CaSO_4$ und SiO_2 zueinander stehen, und daß die zunächst entstehende Verb. in jedem Falle die gleiche ist. Aus Verss. mit den 3 Gemischen: $CaSO_4 + 2SiO_2$, $CaSO_4 + 3SiO_2$ und $CaSO_4 + 4SiO_2$ durch Erhitzen in Porzellantiegeln ist zu schließen, daß sich zunächst ein basischeres Silicat als $CaO \cdot SiO_2$ (wahrscheinlich $2CaO \cdot SiO_2$) bildet, das beim Steigen der Temp. weniger basisch wird, bis ein Silicat der Formel $CaO \cdot SiO_2$ entsteht. Wegen aller Einzelheiten, die zum Teil in Tabellen und graphisch dargestellt sind, muß auf das Original verwiesen werden.

II. Teil. Die Einwirkung von Kalk auf Kieselsäureanhydrid und auf Tonerde. Es wurden zunächst Gemische $CaCO_3 + SiO_2$ und $CaSO_4 + SiO_2$ in wechselndem Verhältnisse der beiden Bestandteile wie oben angegeben erhitzt und danach mit HCl behandelt. Nach diesen Verss. beginnt die Einw. bei etwa 800°, unabhängig von dem gegenseitigen Verhältnisse von CaO u. SiO_2, wahrscheinlich entsteht zuerst die Verb. $2CaO \cdot SiO_2$. Bei einer Steigerung der Temp. bleibt diese Verb., wenn das Gemisch $3CaO + SiO_2$ vorliegt, bestehen, während bei Gemischen $CaO + SiO_2$ und $CaO + 3SiO_2$ und $CaO + 10SiO_2$ die Verb. $CaO \cdot SiO_2$ entsteht. Unl. Silicat wird nicht gebildet. Die Rk. zwischen CaO und SiO_2 geht ohne Schmelzen und weit unterhalb der FF. von CaO, SiO_2 oder des eutektischen Gemisches beider vor sich. — Gemische $CaCO_3 + Al_2O_3$ und $CaSO_4 + Al_2O_3$ in gleicher Weise behandelt, ließen den Beginn einer Rk. zwischen 850 und 900° erkennen, unabhängig vom Verhältnis der beiden Bestandteile. Bei dem Gemische $CaO + Al_2O_3$ war die Rk. bei 1300° nahezu vollständig unter B. der Verb. $CaO \cdot Al_2O_3$. Bei Ggw. von mehr Tonerde scheint bis zu 1100° $CaO \cdot Al_2O_3$ gebildet zu werden, darüber aber das wl. Aluminat $CaO \cdot 2Al_2O_3$ und weiterhin ein unlösliches, an Al_2O_3 reiches Aluminat. Auch hier ging die Rk. ohne sichtbare Änderung der erhitzten M. vor sich. Die Ergebnisse der zahlreichen Verss. sind in Tabellen zusammengefaßt.

III. Teil. Die Reaktion zwischen festen Oxyden. Die Annahme Boudouards (Journ. Iron and Steel Inst. **1905**. 334; Stahl u. Eisen **25**. 1351; C. **1906**. I. 295), daß die Schmelztemp. von Schlacken innerhalb der Versuchsfehler mit deren Bildungstemp. zusammenfalle, findet Vf. nach seinen Verss. nicht bestätigt. Das Eintreten des Schmelzens ist im Gegenteil nicht notwendig für die Rk. zwischen den Bestandteilen SiO_2 oder Al_2O_3 enthaltender Gemische. Eine solche kann auch ohne Schmelzen selbst bis zur Vollendung vor sich gehen, da, wie aus der Art wie die Rk. vor sich geht, zu folgern ist, bei Tempp. oberhalb 800° die Berührung der einzelnen Teilchen eines losen Pulvers, eben als Folge der Temperatursteigerung, zu einer molekularen Berührung wird. Hierzu wird die Annahme gemacht, daß

sich die festen Teilchen einer pulverförmigen Substanz beim Erhitzen auf Tempp., die unterhalb ihres F. und unterhalb derjenigen Temp. liegen, bei der sie einen Dampfdruck ausüben, mit einer gleichsam dampfförmigen Hülle ihrer eigenen Substanz umgeben. Durch die Berührung solcher Hüllen benachbarter Teilchen wird eine tatsächliche molekulare Berührung und damit das Eintreten chemischer Rkk. ermöglicht.

IV. Teil. Die Einwirkung von Soda auf Kieselsäureanhydrid und auf Tonerde. Es wurde zunächst nach dem früher angegebenen Verf. mittels Erhitzen in einem Porzellanröhrchen (Best. der Zersetzungstemp. von $CaSO_4$) als festgestellt angenommen, daß Gemische von $Na_2CO_3 + SiO_2$ und $Na_2CO_3 + Al_2O_3$ bereits bei etwa 700° unter B. von Na-Silicat und -Aluminat reagieren, also unterhalb des F. jedes der beiden Bestandteile der Gemische u. der entstandenen Verbb. Der F. der Soda liegt bei 850°, die geschmolzene Soda ließ erst bei 900° einen Gewichtsverlust erkennen. In gleicher Weise angestellte Verss. mit $Na_2SO_4 + SiO_2$ ergaben, daß SiO_2 bei 1120—1130° zers. auf Na_2SO_4 einwirkt unter B. von Na-Silicat. Na_2SO_4, für sich in trockener Luft erhitzt, beginnt sich bei 1200—1220° zu zers. Der F. des Na_2SO_4 liegt bei 885°. Ein Gemisch $Na_2CO_3 + SiO_2$ wurde zunächst, wie früher angegeben, erhitzt und mit HCl behandelt; es ergab sich, daß die bei 700° eintretende Rk. bei 950° mit der B. eines zersetzlichen Silicats ($Na_2O \cdot SiO_2$) beendet war, u. weitere chemische Umsetzungen bei Steigerung der Hitze nicht eintraten. Ein Gemisch $Na_2CO_3 + 10SiO_2$ bildete bei 1150° ein zersetzliches Silicat der Formel $Na_2O \cdot 4SiO_2$ u. ein nicht zersetzliches, vermutlich SiO_2-reicheres Silicat. Ein Gemisch $Na_2CO_3 + Al_2O_3$ begann bei 720° eine Rk. zu zeigen, indem ein Teil der Al_2O_3 l. wurde; bei 1150° war die ganze M. l. und in ein zersetzliches Aluminat verwandelt ($Na_2O \cdot Al_2O_3$). Dieses Aluminat war nicht geschmolzen, sondern bildete beim Abkühlen eine feste, pulverige M. Bei weiterer Steigerung der Temperatur (bis 1400°) wurde ein Teil des Al_2O_3 wieder unl., während sich ein Teil der Soda verflüchtigte. Entsprechend gab ein Gemisch $Na_2CO_3 + 10Al_2O_3$ bei 700—800° ein zersetzliches Aluminat ($Na_2O \cdot Al_2O_3$ angenähert), das sich bei 1150° wieder zers. unter B. eines unzers. Aluminats und freier Soda. Die Al_2O_3 war wieder völlig unl. in HCl geworden; Verflüchtigung von Soda war kaum zu bemerken; ein Schmelzen der M. trat auch bei 1350° nicht ein. Das Gemisch $Al_2O_3 + 10SiO_2$ ließ nach dem Erhitzen, wie früher (l. c.) angegeben, mit HCl behandelt, eine Einw. nicht erkennen. Ein Gemisch $Na_2CO_3 + CaCO_3$ war zu einer glasigen M. zusammengeschmolzen, die 32,8% SO_3 (aus den Rauchgasen) enthielt; 57,8% der ursprünglich vorhandenen Soda hatten sich verflüchtigt. Ein Gemisch $Na_2SO_4 + CaSO_4$ ließ, in einem Strome trockener Luft erhitzt, bei 1080—1100° Zers. erkennen; dies läßt auf eine gegenseitige Einw. schließen, da die Zersetzungstemp. für jedes der beiden Sulfate allein viel höher liegt. Die Ergebnisse der einzelnen Verss. sind in Tabellen und Diagrammen zusammengefaßt. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 69—74. 31/1. 1910. [13/12.* 1909.]; 250—59. 15/3. [17/1.*]; 335—36. 31/3. [21/2.*]; 399—404. 15/4. [21/3.*].) Rühle.

J. D. Whitmer, *Die Entstehung der Opalescenz in stark sauren Gläsern nebst Notizen über die Wirkung von Borsäure in bezug auf Haarrisse.* Die Opalescenz wird durch kleine Partikeln in der Glasur hervorgebracht; fraglich ist es, ob es sich hierbei um Borate, Kieselsäure oder ungelösten Kalk handelt. Die Opalescenzerreger müssen wohl dünne Schuppen sein. Die Opalescenz wird durch dicke Glasurschichten begünstigt; ein hoher Gehalt an freier Säure scheint ebenfalls ein wesentliches Erfordernis zu sein. (Transact. of the Americ. Cer. Soc. **11**. 262—95; Sprechs. **43**. 180—81. 31/3.) Bloch.

Alex. E. Tucker, *Die Bildung und Analyse von Tonen.* Vf. bespricht die verschiedenen Arten von Ton und tonhaltigen Substanzen, ihre Bestandteile, Entstehung und Analyse an Hand der vorliegenden Literatur und eigener Verss. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29.** 467—71. 30/4. [10/2.*].) RÜHLE.

A. Winkelmann †, *Über die Beteiligung der Malzspelzen bei der Extraktgewinnung.* Die *Spelzen des Malzes* enthalten geringe Mengen von l. Bestandteilen, die als schädlich für den Geschmack des *Bieres* betrachtet werden, so daß mehrere Maischverff. die Auslaugung der Spelzen zu vermeiden oder zu verringern suchen. Vf. untersucht den Einfluß von Temperatur, Extraktionsdauer und Zusammensetzung des Wassers auf die Menge und die Zusammensetzung des aus den Spelzen gewinnbaren Extraktes. — Der Spelzenanteil des Malzes wurde nach der von LUFF (Ztschr. f. ges. Brauwesen **1898.** 485) angegebenen Methode bestimmt. Es ist nötig, den durch Behandlung mit 5%ig. NH_3 entstehenden Gewichtsverlust jedesmal an den von Mehlkörperteilchen befreiten Spelzen selbst zu ermitteln, da er bei verschiedenen Malzen große Schwankungen aufweist. — Extraktbestimmungen führte Vf. an Extrakten aus, die unter verschiedenen Bedingungen (Digerieren bei 70°, Kochen, Anwendung von $CaH_2(CO_3)_2$- und $CaSO_4$-haltigem W.) erhalten waren u. kommt dabei zu folgenden Resultaten: Der in W. l. Anteil der Spelzen schwankt zwischen 8—11% der Spelzentrockensubstanz (0,6—1,3% der Malztrockensubstanz). Höhere Temp., längere Maischdauer und im Maischwasser enthaltene Mineralsalze bewirken Steigerung der Extraktion. Die Spelzen verschiedener Malze (Münchner Malz, helles französisches Malz, Pilsener Malz) geben unter gleichen Bedingungen verschiedene Extraktmengen. Das Verhältnis von Mehlkörperextrakt zu Spelzenextrakt schwankt zwischen 1 : 0,009 und 1 : 0,017. Der Spelzenextrakt ist im Vergleich zum Malzextrakt sehr reich an N-Verbb. und Asche. Die Spelzen enthalten viel l. Farbstoff, welcher sich in der Kälte wenig, beim Kochen leicht löst. Gehalt des Maischwassers an $CaH_2(CO_3)_2$ bewirkt starke Zunahme, Gehalt an $CaSO_4$ Abnahme der Farbe des Spelzenextraktes. (Ztschr. f. ges. Brauwesen **33.** 218—19. 30/4. 233—36. 7/5. Zürich. Versuchsstation schweizerischer Brauereien.) PINNER.

W. Spring, *Beobachtungen über die reinigende Wirkung der Seifenlösungen. (Vierte und letzte Mitteilung.)* (Arch. Sc. phys. et nat Genève [4] **29.** 365—75. — C. **1910.** I. 1394.) LÖB.

L. E. Andés, *Kautschuklacke.* Die vorzüglichen elastischen Eigenschaften des Kautschuks und der Guttapercha kann man nur ausnahmsweise zur Herst. von Lacken u. Anstrichmitteln ausnutzen, da sich einmal Kautschuklsgg. in flüchtigen KW-stoffen u. anderen Substanzen nur schwierig bereiten lassen, andererseits sich Kautschuk aus Verbb. mit Harzen leicht ausscheidet. Man muß daher davon absehen, die ganze Kautschukmasse in Lsg. zu bringen. Verhältnismäßig gering ist der Rückstand, wenn man gut gewaschenen, zerschnittenen und sorgfältig getrockneten Kautschuk in CS_2 aufquellen läßt u. die Gallerte mit Bzl. behandelt, in dem sie sich zum größten Teile löst. Die durchgeseihte Lsg. kann durch Dest. im Wasserbade von CS_2 völlig befreit und mit Bzl. beliebig verd. werden. Weniger, aber ganz wasserhelle Lsg. erhält man durch Digerieren des in derselben Weise wie vorher behandelten Kautschuks in Bzl. bei gewöhnlicher Temp. Ein Lösungsmittel für Kautschuk gewinnen LEFÈVRE u. DESEILHE aus Teeröl; Anleitung zur Herst. von Kautschuklsgg. geben noch MILLER sowie WINKLER, ferner ZÜHL und EISENMANN. Vf. führt zum Schluß noch Methoden zur Herst. von Kautschuklacken

an, bzgl. deren auf das Original verwiesen sei. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **17**. 101—2. Mai.) ROTH-Cöthen.

E. Stenger und **F. Leiber**, *Die Verminderung der Farbenempfindlichkeit sensibilisierter Platten vor und bei der Entwicklung.* (Vgl. STENGER, „Photographische Chronik" **1908**. Nr. 63; C. **1909**. II. 1826.) Vff. teilen Verss. über den Einfluß eines sauren Vorbades (Kaliummetabisulfat oder Schwefelsäure) bei der Amidolentwicklung, sowie dem Verfahren von KRAYN (DRP. 209937) mit. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. („Das Atelier des Photographen" **1910**. Heft 1 u. 2. Sep. vom Vf. 8 Seiten; 3/5. 1910. [Juli 1909.] Charlottenburg. Photochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

E. Stenger, *Quantitative Auswertung des Pigmentdruckes.* Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. des Einflusses, den Material und Arbeitsweise auf die Gradation einer Pigmentkopie im Pigmentprozeß ausüben. („Photographische Rundschau" **1910**. Heft 3 u. 4. Sep. v. Vf. 4 Seiten. 3/5. Charlottenburg.) GROSCHUFF.

Erich Stenger, *Vergleichende Versuche über photographische Verstärker und Abschwächer.* Als Versuchsmaterial dienen Trockenplatten des Handels, welche im SCHEINERschen Sensitometer belichtet u. vor u. nach ihrer Verstärkung in MARTENS Polarisationsphotometer gemessen wurden. Die Resultate werden tabellarisch und graphisch wiedergegeben.

I. *Askauverstärkung* (vgl. RIEDER, „Photographische Rundschau" **1909**. 258; „Das Bild" **4**. 301. [1909]). Das Verf. baut sich lediglich auf physikalischer Grundlage auf; das Negativ wird auf der Schichtseite mit einer (klebrigen) *Asphalt-Kautschukschicht*, welche im Licht ihre Klebrigkeit verliert, überzogen, von der Glasseite aus belichtet und dann mit einem geeigneten Pulver bestäubt. Die Verstärkung nimmt mit zunehmender Belichtungszeit u. abnehmender Konzentration der Askaulsg. ab. Das Verhältnis zwischen zunehmender Verstärkung und abnehmender Belichtungszeit ist nicht konstant, sondern wird nach den hellen Stellen des Negativs zu kleiner (die Kontraste des Negativs werden erhöht). Mit weißem Papier hinterlegte Platten werden (infolge der Reflexion des Lichtes) weniger verstärkt als schwarz hinterlegte. Der „Schleier" wird bei langen Belichtungszeiten nicht vergrößert, wächst jedoch mit der Abnahme der Expositionszeit. Das Einstäuben hat, abgesehen von der Farbe des Pulvers, bei gleichmäßiger Ausführung im allgemeinen nur geringen Einfluß auf die Verstärkung. (Ztschr. f. Reproduktionstechnik; Sep. v. Vf. 8 Seiten. 3/5. [Jan.] Charlottenburg. Photochem. Lab. d. Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

G. Meyerheim, *Über die Veränderung des Asphaltgehaltes dunkler Mineralöle.* Es ist bekannt, daß der Gehalt dunkler Mineralöle an benzinunlöslichem Asphalt allmählich zunimmt; ein merkbarer Einfluß von Radiumstrahlen auf diese Veränderung war nicht festzustellen. (Chem.-Ztg. **34**. 454—55. 30/4. Groß-Lichterfelde West. Kgl. Materialprüfungsamt.) RÜHLE.

O. Peischer, *Erste städtische Gasversorgung mit ausschließlichem Horizontalkammerofenbetrieb.* Vf. teilt die günstigen Erfahrungen mit, welche mit den Horizontalkammeröfen in $^1/_4$-jährigem Betrieb in Innsbruck gemacht worden sind. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 219—21. 5/3. [Febr.] Innsbruck.) LEIMBACH.

R. Geipert, *Der Vertikalofen mit 18 Retorten.* Mitteilungen über den vorteilhaften Betrieb mit 18er Vertikalöfen. Die beim 18er Ofen geschaffene relative Vergrößerung der Heizfläche beeinflußt den Vergasungsverlauf in günstigem Sinne.

Die Unterfeuerung des 18er Ofens beträgt nur 30,7 : 46,0 = $^2/_3$ derjenigen des Kammerofens. Die Mehrleistung gegenüber dem 12er Ofen ist 30%. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 341—45. 16/4. [15/4.*] Vortrag auf der Jahresversammlung des Sächs.-Thür. Vereins von Gas- u. Wasserfachmännern in Magdeburg.) LEIMBACH.

W. Schweizer, *Bemerkungen zum Retortenofenbetrieb.* Einzelheiten über Steigrohre und Retortenmundstücke, Material zum Trockenfeuern, Anheizen, Regulieren der Retortenöfen. Die chemische Kontrolle der Öfen erscheint unerläßlich. (Journ. f. Gasbeleuchtung **53**. 394—96. 30/4. Elbing i. Westpr.) LEIMBACH.

Henry O'Connor, *Retortenanlagen zum Vergasen von Kohle.* Vf. bespricht die Entw. auf diesem Gebiete sowie die verschiedenen Arten von Retortenanlagen und ihre Vor- und Nachteile. (Journ. Soc. Chem. Ind. **29**. 471—76. 30/4. [22/2.*].) RÜHLE.

A. Spilker, *Untersuchungen über die Verwendbarkeit des Rohbenzols zum Betriebe von Automobilmotoren.* Sämtliche, selbst frischdestillierte, untersuchte Rohbenzole verschiedener Herkunft hinterließen beim Verdunsten einen schmierigen bis festen Rückstand, dessen Menge beim Lagern ohne Ausnahme bedeutend zunimmt. Außerdem setzen fast alle Rohbenzole schon beim Lagern flockige, harzige Substanzen ab. Danach muß die Verwendung von Rohbenzol zu Störungen beim Betriebe von Automobilmotoren infolge Verschmutzung des Vergasers und der Zuleitungsröhren führen. (Chem.-Ztg. **34**. 478—79. 7/5.) RÜHLE.

A. de la Ruffie, *Studie über die bergmännisch verwendeten Explosivstoffe.* Kurze Übersicht über Vorgänge bei der Explosion, Pulver, Dynamite u. Sicherheitssprengstoffe. (Revue générale de Chimie pure et appl. **13**. 97—105. 20/3. 130 bis 135. 3/4.) HÖHN.

Maurice Jacqué, *Der Einfluß von Mikroorganismen und Pflanzenstoffen auf die Beständigkeit von Salpetersäureestern.* Die Möglichkeit zur Infektion von Nitrierungsprodd. mit Mikroorganismen ist hauptsächlich durch die Verwendung von nicht keimfrei gemachtem *Waschwasser* gegeben, doch ist bei entsprechender Aufbewahrung der getrockneten Pulver etc. eine schädliche Vermehrung der Keime sehr selten. Vf. beobachtete auf einer in Pülpenform (mit 30—40% W.) aufbewahrten *Schießbaumwolle* Entw. von Mikroorganismen mit schwärzlichen Sporen u. grauem Mycel. In Scheiben gepreßte Schießbaumwolle (ca. 15% W.) wird öfter mit schwärzlichen, grünlichen oder rötlichen Mikroorganismen durchwachsen; in einem Fall hatte Micrococcus prodigiosus die Scheiben völlig durchsetzt, ohne daß jedoch gegenüber den nicht infizierten Scheiben gleicher Herkunft Veränderung des Gewichts, Stickstoffgehalts oder der Stabilität konstatiert werden konnte. — Aussaat von Sporen von Aspergillus niger und häufig vorkommenden Mycetozoen (Ceratomyxa, Didymia) auf Nitroglycerin führte zu keiner Entw.; auch Verss. mit Äthyl- und Amylnitrat blieben ohne Erfolg.

In Nitrierungsanlagen angewandte Waschwässer können durch Verwesung und Stoffwechsel aus Pflanzen entstandene Stoffe, z. B. Oxalsäure, enthalten, die in Spuren auf dem Nitrierungsprod. zurückbleiben und seine Zers. durch Hitze beschleunigen. In einem Fall konnte bei der Fabrikation von *Nitrocellulose* und *Nitroglycerin* die verlangte Stabilität beim Abeltest nicht erreicht werden, bis man die Ursache in dem Gehalt des Waschwassers an Wasserpflanzen und zahlreichen Mikroorganismen fand. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen **5**. 81—82. Galdácono bei Bilbao.) HÖHN.

Franz Neuner und **Edmund Stiasny**, *Über das Diffusionsvermögen vegetabilischer Gerbstoffe.* Infolge der Auffassung der Gerbung mit vegetabilischen Gerbstoffen als einen Adsorptionsvorgang mit nachfolgender sekundärer Veränderung des adsorbierten Gerbstoffes (vgl. STIASNY, Collegium **1908**. 117; C. **1908**. I. 2214 und Chem.-Ztg. **32**. 593; C. **1908**. II. 458) ist es erwünscht, einige physikalische Eigenschaften der vegetabilischen Gerbstoffe näher zu studieren. Vff. haben zunächst das Diffusionsvermögen untersucht, und zwar nicht die freie Diffusion, sondern die Diffusion gegen eine Membran (Pergament). Es hat sich dabei gezeigt, daß Nichtgerbstoffe wesentlich rascher diffundieren als Gerbstoffe, daß aber eine Trennung beider, mit Ausnahme von Tannin, durch Dialyse nicht zu erreichen ist. Die verschiedenen Gerbstoffe haben ein sehr verschiedenes Membrandiffusionsvermögen; ein Zusammenhang zwischen diesem und ihrer Herkunft oder chemischen Konstitution ist nicht erkennbar. Einige Gerbstoffe erleiden beim Durchgange durch die Haut zum Teil Aufspaltung in Nichtgerbstoffe. Da einige Gerbstofflsgg. sich infolge Dialyse trüben, so scheint die Löslichkeit der kolloiden Anteile einer solchen Lsg. durch die Ggw. weniger kolloider oder krystalloider, leicht diffundierbarer Anteile erhöht zu werden. Einige dialysierte Gerbstofflsgg. sind nur schwer oder unvollständig zu entgerben, so daß die Ggw. leicht diffundierbarer Anteile (Nichtgerbstoffe) auf die Gerbung einzuwirken scheint. Je konzentrierter eine Gerbstofflsg. ist, desto geringer ist das Diffusionsvermögen des Gerbstoffes; deshalb empfiehlt es sich, das Gerben mit verd. Brühen zu beginnen und mit konzentrierteren zu beschließen. Gealterte Gerbstofflsgg. haben verringertes Diffusionsvermögen, das sich durch Aufkochen wieder steigern läßt. In sulfitierten Quebrachoextrakten scheint das Diffusionsvermögen des Gerbstoffes verringert, in mit Blut geklärten Eichenholzextrakten erhöht zu sein. Bei Gerbstoffmischungen zeigt sich vielfach eine gegenseitige Beeinflussung der Mischungskomponenten; bei den hierbei angestellten Verss. wurde zur Trennung der Gerbstoffe der Protocatechureihe von den Pyrogallolgerbstoffen das Verhalten gegen Formaldehyd und HCl (vgl. STIASNY, Collegium **1906**. 396; C. **1906**. II. 1887), womit erstere vollständig gefällt werden, benutzt. Nichtgerbstoffe scheinen auf das Diffusionsvermögen ohne Einfluß zu sein. Die Pergamentmembran erfährt bei der Dialyse eine je nach dem Gerbstoffe wechselnde Gewichtszunahme. (Collegium **1910** 129—36. 16/4. 137 bis 144. 23/4. 145—48. 30/4. [5/4.].) RÜHLE.

Joh. Paessler, *Über die pflanzlichen Gerbmaterialien und ihren Einfluß auf das Lederrendement.* (Vortrag auf der Generalversammlung des Zentralvereins der Deutschen Lederindustrie am 29./3. 1910 zu Frankfurt a. M.) Um den Betrieb in der Lohgerberei bei Verwendung pflanzlicher Gerbmaterialien möglichst nutzbringend zu leiten, ist neben Verwendung billiger Materialien und deren vorteilhafter Ausnutzung auch darauf zu achten, daß nur solche Materialien verwendet werden, deren Gerbstoff sich nicht wesentlich verändert und von den Blößen in möglichst großer Menge aufgenommen wird. Zu dem letzteren Punkte wurde durch geeignete Verss. dargetan, daß bei Ggw. von S. (0,1—0,6%) mehr Gerbstoff aufgenommen wird als beim Fehlen oder Ggw. von sehr geringen Mengen S. Die höchsten Durchgerbungen und Gewichtsergebnisse wurden erzielt bei Quebrachoholz und nicht kaltlöslichem Quebrachoauszug, Mimosenrinde, Eichenholz- und Kastanienholzauszug, Eichen-, Fichten- und Mangrovenrinde, Valonea. Wegen aller Einzelheiten vgl. Original. (Collegium **1910**, 149—56. 30/4.) RÜHLE.

Schluß der Redaktion: den 13. Juni 1910.