Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II. **Nr. 4.** **28. Juli.**

Apparate.

H. Wölbling, *Eine Rotierelektrode zur Verwendung beim Rotationsstativ nach A. Fischer-Aachen.* Nebenstehende Drahtnetzelektrode aus Platiniridium (vgl. Fig. 4) hat sich vorzüglich bewährt. Die 2 mm starke Achse aus 20%igem Platiniridium verträgt 1000 Touren in der Minute ohne Verbiegung, und Versteifungen aus 10%ig. Platiniridium schützen den Drahtzylinder gegen Formveränderungen. Die Elektroden werden von HERAEUS in Hanau zu 20 u. 35 g geliefert. (Chem.-Ztg. **33**. 564. 27/5.) BLOCH.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Johannes Schröder, *Apparat zur Löslichkeitsbestimmung bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels.* Zur Ermittlung der Löslichkeit einer Verb. in der anzuwendenden Lösungsflüssigkeit bei deren Siedetemp. benutzte Vf. folgenden App. (Fig. 5): Der Kolben *A*, zur Aufnahme des Lösungsmittels dienend, aus schwer schmelzbarem Glase ist graduiert und besitzt eine lichte Weite von 3 cm; in dem eingeschliffenen Stopfen hängt lose ein kleines Glasdreieck, an dem mittels Platindraht ein kleines Thermometer von ca. 12 cm Länge mit einem Temperaturbereich von 20° bei einer Unterteilung von $^1/_{10}$° befestigt ist. Beim Gebrauch wird eine bestimmte Menge Lösungsmittel und nach und nach, bis zu einem Überschuß, die zu lösende Substanz eingeführt; wenn der Siedepunkt nicht mehr steigt, wenn also Sättigung eingetreten ist, treibt man mittels eines angesetzten Druckballes die

gewünschte Menge in ein Wägefläschchen, wobei man zum Zurückhalten ungelöster Teilchen zwischen *c* und *d* etwas Seidenflor oder Asbest klemmt; man bestimmt auf diese Weise gleichzeitig die Menge der gel. Substanz und den Siedepunkt der gesättigten Lsg. (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 349—50. Juni. Sayago [Uruguay].) DITTRICH.

Johannes Schröder, *Einfacher Apparat zur Extraktion in der Kälte und zur Löslichkeitsbestimmung bei Zimmertemperatur.* Um bei leicht flüchtigen Fll. bestimmte Mengen der extrahierten Lsg. verwenden zu können, bedient sich Vf. folgenden App. (Fig. 6): *C* ist ein graduierter Scheidetrichter, in welchem die zu extrahierende Substanz mit der Extraktionsflüssigkeit geschüttelt wird, über dem Hahn ist etwas Asbest eingefügt; nach der Extraktion setzt man *C* auf den mit Aufsatz versehenen Trichter *B* und den ebenfalls graduierten Standzylinder *A*, verbindet zum Druckausgleich *A* mit *B* durch einen Gummischlauch und läßt durch Öffnen des Hahnes die gewünschte Menge Fl. ab. — Der App. kann auch zu Löslichkeitsbestst. bei gewöhnlicher Temp. verwendet werden. (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 351—52. Juni. Sayago [Uruguay].) DITTRICH.

A. Kröner, *Mittel gegen Siedeverzüge.* Zur Verhütung von Siedeverzügen bei Molekulargewichtsbestst. nach der *ebullioskopischen Methode* mit dem BECKMANNschen App. schlägt Vf. die Verwendung glockenförmiger, fester Körper von 8 mm Durchmesser vor, welche auf den Boden des Siedegefäßes gebracht werden und befähigt sind, relativ große Dampfblasen in der Fl. dauernd festzuhalten. Der Dampf entweicht unter ihnen in Form kleiner Bläschen, und es stellen sich auf 0,001° konstante Temperaturen ein, die dem Barometerstand genau parallel gehen. Die Zweckmäßigkeit der Einrichtung erklärt sich von Gesichtspunkten aus, welche die Capillaritätstheorie liefert. Verstärkt kann die Wrkg. werden, wenn man ein ganzes System von kleinen Dampfglocken, wie es ein Filz oder poröses Gewebe von Glas, Baumwolle, Asbest etc. darstellt, gegen die Heizfläche preßt, oder wenn man die notwendige lokale Überhitzung dadurch herbeiführt, daß man den durch ein gut anliegendes Kupfer- oder Messingdrahtnetz geschützten Kolben auf einer Asbestpappe mit einem Ausschnitt von 2—4 cm Durchmesser erhitzt. (Ztschr. f. physik. Ch. **66**. 637—40. 1/6. [31/3.] Leipzig. Physikal. Inst. d. Univ.) LEIMBACH.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Ida Freund, *Der Einfluß der Temperatur auf die Volumenänderung bei der Neutralisation für verschiedene Salze bei verschiedenen Konzentrationen.* Der Hauptzweck der vorliegenden Unters. war, mittels direkter Messungen den Temperatureinfluß auf die Volumenänderung bei der Neutralisation festzustellen. Es wurden die spezifischen Volumina der drei in Betracht kommenden Lsgg., der der S., der Base und des Salzes, mit Hilfe eines besonders konstruierten Pyknometers bestimmt und daraus Δv berechnet.

$$\Delta v = 2000 \text{ spez. Vol. des Salzes} - (1000 \text{ spez. Vol. der Säure} + 1000 \text{ spez. Vol. der Base}).$$

Die bei der B. von einem Äquivalent auftretende Volumänderung, die äquivalente Volumenänderung bei der Neutralisation berechnet sich nach der Gleichung: $\Delta v_{\text{äquiv.}} = \frac{\Delta v}{2C}$, worin *C* die Konzentration der Salzlsg. ausgedrückt in Grammäquivalenten pro 1000 g Lsg. oder 1000 g Lösungsmittel ist. Durch die Ermittlung der spezifischen Volumina verschiedener Lsgg. bei der gleichen Temp. unter gleich-

zeitiger Benutzung einer Anzahl gleichartiger, die verschiedenen Lsgg. enthaltenden Pyknometer wurde die Notwendigkeit sehr genauer Temperatureinstellungen und -ablesungen umgangen. Es wurden die spezifischen Volumina von Lsgg. einiger Elektrolyte bei Konzentrationen zwischen 4- und 0,125-Normalität und zwischen 0 und 100° mit einer durchschnittlichen Genauigkeit von $^{3}/_{100000}$ bestimmt und daraus die Volumenänderungen bei der Neutralisation berechnet. Die Änderung dieser Werte mit der Temp., der Konzentration und der Natur des gel. Stoffes wurde graphisch dargestellt. Für den Einfluß der Konzentration und des gel. Stoffes wurden die Ergebnisse früherer Beobachter bestätigt und auf konz. Lsgg. erweitert, für den Einfluß der Temp. wurde gezeigt, daß bei den Salzen starker SS. und starker Basen die Kurven bei ca. 45° ein ausgesprochenes Minimum zeigen, daß aber bei den Salzen schwacher SS. oder den Salzen des Ammoniums die Werte der Volumenänderung mit steigender Temp. dauernd abnehmen.

In den Kreis der Unters. gezogen wurden: *Salzsäure*, HCl, *Salpetersäure*, HNO_3, *Kalilauge*, KOH, *Natronlauge*, NaOH, *Chlorkalium*, KCl, *Kaliumnitrat*, KNO_3, *Natriumnitrat*, $NaNO_3$, *Essigsäure*, $H_4C_2O_2$, *Ammoniak*, $NH_4 \cdot OH$, *Ammoniumchlorid*, NH_4Cl, *Kaliumacetat*, $K \cdot H_3C_2O_2$, *Ammoniumacetat*, $NH_4 \cdot H_3C_2O_2$, *Ameisensäure*, H_2CO_2, *Kaliumformiat*, $K \cdot HCO_2$, *Ammoniumformiat*, $NH_4 \cdot HCO_2$. (Ztschr. f. physik. Ch. **66**. 555—613. 1/6. 1909. [Mai 1908.] Cambridge Newnham Coll. Chem. Lab.) LEIMBACH.

Kozo Ikawa, *Kinetisches über zwei in einem System gleichzeitig auftretende Reaktionen.* Es wird die Verseifung zweier Ester, einmal von *Methyl-* und *Äthylacetat* und dann von *Äthylacetat* und *-butyrat*, durch konz. HCl untersucht und gefunden, daß beide unabhängig voneinander verseift werden, in Bestätigung der Gleichung: $z = a(1 - e^{-kt}) + a'(1 - e^{-k't})$, worin z die Gesamtkonzentration der nach der Zeit t zersetzten Ester, a und a' die Anfangskonzentrationen, und k und k' die Konstanten der Verseifungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ester bedeuten. (Mem. Coll. Eng. Kyoto **1**. 375—85. Mai.) LEIMBACH.

E. Dorn und **W. Lohmann**, *Bestimmung der optischen Konstanten einiger flüssiger Krystalle.* VORLÄNDER und KASTEN haben neue krystallinische Fll. gefunden (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 2033; C. **1908**. II. 564), welche wie W. klar u. durchsichtig sind. Das Verhalten der Substanzen berechtigte zu der Erwartung, daß für sie eine genaue Best. der optischen Konstanten gelingen müsse. Die Unters. erstreckte sich auf die Stoffe *Äthoxybenzalamino-α-methylzimtsäureäthylester* und *Äthoxybenzalamino-α-äthylzimtsäureäthylester*, die beide je zwei krystallinisch-flüssige und eine isotrop-flüssige Phase bilden. Nach einer im Referat nicht kurz zu beschreibenden Methode wurden die Brechungskoeffizienten für die isotropen Phasen und den ordentlichen Strahl der krystallinisch-flüssigen Phasen und ferner die außerordentlichen Hauptbrechungskoeffizienten bestimmt. Es ergab sich, daß die Doppelbrechung der Substanzen außerordentlich stark ist, reichlich doppelt so groß wie bei Kalkspat. Die isotrope Phase zeigt bemerkenswerter Weise eine Abnahme des Brechungsexponenten mit steigender Temp., während die krystallinischen Fll. für den ordentlichen Strahl eine starke Zunahme aufweisen. In der zweiten krystallinisch-flüssigen Phase gelten quantitativ dieselben Gesetze wie in den einachsigen, festen Krystallen. Es ist dies ein schwerwiegender Beweis gegen die *Emulsionstheorie* der krystallinischen Fll. (Ann. der Physik [4] **29**. 533—65. 10/6. [8/4.] Halle a. S.) SACKUR.

J. König und **J. Hasenbäumer**, *Über die Bestimmung des osmotischen Druckes.* Bei Verss. zur Best. des osmotischen Druckes des *Ackerbodens* waren verschiedene Schwierigkeiten bei der Herst. der hemipermeablen Membran zu überwinden.

Brauchbare *Osmometer* wurden schließlich unter Anlehnung an WALDENs Vorschlag (Ztschr. f. physik. Ch. **10**. 699 [1892]) hergestellt; die eingelagerte Gelatineschicht wurde aber nicht durch Sonnenlicht, sondern durch Formaldehyd unl. gemacht. Die bei der Auswahl geeigneter Tonzylinder, sowie bei der Herst. gleichmäßig wirksamer Osmometer zu überwindenden Schwierigkeiten werden eingehend besprochen, desgleichen die Ausführung der Verss. u. die dabei verwendete Apparatur. Es wird hierbei nicht die Druckhöhe, sondern die Menge des in die Osmometer eintretenden Wassers ermittelt durch Best. der infolge des Wassereintrittes aus einer offenen Capillare austropfenden Fl. dem Gewichte nach. Diese Menge, auf eine Zeit von 24 Stdn. berechnet, wird „osmotische Wasseraufnahme" genannt. Wegen der Einzelheiten der zahlreichen Verss., die mit verschiedenen Böden, sowie Salz- und Zuckerlsgg. angestellt wurden, u. die zu dem Schlusse führen, daß nach dem Verf. der Vff. auch Molekulargewichtsbeststs. diosmierender Stoffe ausgeführt werden können, muß auf das Original verwiesen werden. Die wesentlichste Schwierigkeit der Anwendung des Verf. liegt in der Beschaffung gut u. gleichdurchlässiger Tonzellen. Die mit hieraus hergestellten Osmometern gefundene osmotische Wasseraufnahme steht bei nicht oder kaum diosmierenden Stoffen im umgekehrten Verhältnisse zur Größe des Molekulargewichtes und im geraden Verhältnisse zur Anzahl der Ionen. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1009—18. 28/5. 1070—74. 4/6. [25/3.] Münster i. W. Landwirtschaftl. Vers.-Stat.) RÜHLE.

Aubert, *Thermoendosmose.* Bei Anwendung verschiedener Membrane und Fll. findet die Bewegung unabhängig von der Natur der Lsgg. und der Membrane stets von der kälteren zur wärmeren Seite statt. Bei konstanter Druckdifferenz und Temperaturdifferenz ist für eine bestimmte Membran der Effekt proportional der Oberfläche der Membran, unabhängig von der Zeit, abhängig von der Größe der Temperaturdifferenz zwischen den beiden Fll., u. zwar wächst er mit dieser. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1254—55. [10/5.*].) LÖB.

W. P. Bradley, A. W. Browne und **C. F. Hale**, *Wirkung von mechanischer Erschütterung auf Kohlendioxyd in der Nähe der kritischen Temperatur.* Die Vff. haben früher (Phys. Review **19**. 258; C. **1905**. I. 27) gefunden, daß mechanische Erschütterungen bei 29—31° in stark komprimiertem Kohlendioxyd eine Nebelbildung auslösen. Wenn Gas und Fl. miteinander im Gleichgewicht stehen, lösen schwache Erschütterungen Nebel aus, die zugleich mit den Erschütterungen verschwinden; bei starken Erschütterungen hält der Nebel länger an und erscheint dichter. Die Bedingungen, die das Kohlendioxyd in dem CAILLETETschen Apparat gegen die die Erschütterungen begleitenden kleinen Kompressionen u. Dilatationen empfindlich machen, werden untersucht. (Dicke der Wände, Weite der Röhren, Temp., Lage des Meniscus etc.) Namentlich die Temp. ist von großem Einfluß, weil die Verdampfungswärme in der Näne der kritischen Temp. mit steigender Temp. stark abnimmt. Wenige Zehntelgrade unter der kritischen Temp. läßt sich schwer beobachten, weil beide Phasen optisch fast identisch sind, u. eine Durchmischung wenig auffällt. Die Einzelheiten der Unters. haben kaum chemisches Interesse. Gegen Temperaturschwankungen ist der Nebel außerordentlich empfindlich. Wenige Tausendstelgrade üben einen deutlichen Einfluß aus. Die dabei auftretenden Erscheinungen (z. B. zwei getrennte Flüssigkeitsschichten, in deren einer Nebelbildung auftritt) werden ausführlich beschrieben. Ein gutes Mittel zum Durchmischen der Phasen ist das Schwingenlassen des an den CAILLETETschen Apparat angeklemmten horizontalen Eisenstabes. Zugleich ist das Erzeugen von Nebel ein gutes Hilfsmittel, um die Lage oder das Vorhandensein des Meniscus zu erkennen. Selbst 0,15° oberhalb der Temp., wo der Meniscus unsichtbar wurde,

ist damit noch eine Trennung zu erkennen. Das Gas enthielt höchstens 0,02% Verunreinigung. Die kritische Temperatur wird nach der üblichen Methode bestimmt. Einschließen des Auftretens und Verschwindens des Meniscus in möglichst kleine Temperaturgrenzen [ca. 0,08°].) Die Vff. finden **31,26°**. (Phys. Review **26**. 470—82. Juni. [6/2.] 1908. Middleton, Connecticut. Wesleyan Univ. Cryogenic Lab.)
W. A. ROTH-Greifswald.

W. P. Bradley, A. W. Browne und **C. F. Hale**, *Flüssigkeit oberhalb der kritischen Temperatur.* Die Vff. haben (s. vorst. Ref.) bei plötzlicher Erschütterung des CAILLETETschen Apparats oberhalb der kritischen Temp. in Kohlendioxyd zwei Schichten bemerken können. Das untersuchte Gas enthält nur $^1/_{30000}$—$^1/_{40000}$ Verunreinigung. Der Vorgang der Verflüssigung bei verschiedenen Anfangsvolumen, verschieden schneller Kompression u. verschiedenen Tempp. wird genau beschrieben. Doch entziehen sich die Details meist einer kurzen Wiedergabe. Die wichtigste Beobachtung ist folgende: In einer weiten CAILLETETschen Röhre entstehen, wenn das Volumen des gesättigten Dampfes verringert wird, kleine Kräuselungen (ripples), die die Wand herunterfließen. Diese Diskontinuität kann unter geeigneten Versuchsbedingungen bis 38° und darüber deutlich beobachtet werden. Oberhalb der kritischen Temp. nimmt das Volumen der — an sich unsichtbaren — „Flüssigkeiten" in aufwärts schwebenden Schlieren oder Wellen zu, die nicht an der Wand haften. Unterhalb der kritischen Temp. treten Blasen an die Stelle der Schlieren; doch tritt bei der kritischen Temp. nur ein Deutlicherwerden der Erscheinung, keine wirkliche Diskontinuität auf.

Seit den klassischen Beobachtungen von ANDREWS 1869 sind immer mehr Tatsachen bekannt geworden, welche kaum zu verstehen sind, ohne die Annahme, daß Fl. auch oberhalb der kritischen Temp. existieren kann. Allerdings tritt kein Meniscus mehr auf, weil beide Phasen vollständig miteinander mischbar sind. Die Verss. von ANDREWS, HANNAY u. HOGARTH, TEICHNER und anderen werden rekapituliert und diskutiert. Wenn beim Erhitzen einer alkoh. Lsg. von KJ über den kritischen Punkt des A. hinaus sich zunächst kein Salz abscheidet, so hat das eben seinen Grund in der Existenz von unsichtbarem fl. A. oberhalb der kritischen Temp., nicht im Lösungsvermögen von Alkoholdampf. Die Anhänger der alten orthodoxen Schule stützen ihre Ansicht auf Verss., bei denen die Temp. so langsam geändert oder so gut gerührt worden ist, daß vollständige Diffusion und Durchmischung eingetreten ist. Alle Tatsachen lassen sich indessen nur durch die Annahme erklären, daß beim kritischen Punkt vollständige Mischbarkeit beider Phasen eintritt. Die Vff. nehmen I. TRAUBEs Theorie von den Gasonen u. Liquidonen auf. (Phys. Review **27**. 90—106. August 1908. Middleton Conn. Wesleyan Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

K. Bädeker, *Über eine eigentümliche Form des elektrischen Leitvermögens bei festen Körpern.* In einer früheren Unters. (Ann. der Physik [4] **22**. 749; C. **1907**. I. 1567) hatte der Vf. beobachtet, daß *Kupferjodür* — hergestellt durch Einw. von Joddampf auf kathodisch zerstäubtes Kupfer — ein außerordentlich großes Leitvermögen besitzt, welches allerdings nach einiger Zeit abnimmt. Die weitere Unters. ergab, daß der hohe Wert des Leitvermögens erhalten bleibt, wenn das Präparat dauernd mit Joddampf oder mit Lsgg. organ. Fll., die Jod gelöst enthalten, in Berührung bleibt. Es wird etwas Jod oder ein Polyjodid des Kupfers von dem Kupferjodür in fester Lsg. aufgenommen, und nur dieser Lsg. kommt das hohe Leitvermögen zu. Entgegen der früheren Anschauung wird nachgewiesen, daß nicht elektrolytisches, sondern metallisches Leitvermögen vorliegt. Die Beweise für diesen Schluß sind folgende: 1. Zwischen 0 und —79° ist der Temperaturkoeffizient negativ. 2. Aneinander grenzende Schichten von Kupferjodür mit verschiedenem Jodgehalt erfüllen

das Gesetz der VOLTAschen Spannungsreihe, d. h. durch eine Kombination verschieden konzentrierter Präparate mit metallischen Elektroden wird kein stromlieferndes Element gebildet. 3. Das jodhaltige Kupferjodür zeigt den HALLschen Effekt. 4. Verschieden konzentrierte Präparate lassen sich zu Thermoketten zusammensetzen. Ein Thermoelement: CuJ schwach jodhaltig | CuJ stark jodhaltig | CuJ schwach jodhaltig hat auf der Seite der warmen Lötstelle seinen negativen Pol.

Auch *Silberjodid* erhält beim Behandeln mit Joddampf ein erhöhtes Leitvermögen, aber in geringerem Maße als Kupferjodür. Dadurch wird die Beobachtung von ARRHENIUS erklärt, daß die Halogensalze des Silbers bei Belichtung erhöhtes Leitvermögen zeigen. (Ann. der Physik [4] **29**. 566—84. 10/6. [15/4.] Jena. Physik. Inst. der Univ.) SACKUR.

E. Hupka, *Die träge Masse bewegter Elektronen.* Die träge Masse der Elektronen ist nicht konstant, sondern hängt von ihrer Geschwindigkeit ab. Ob die „Kugeltheorie" oder die „Relativtheorie" den Erscheinungen besser gerecht wird, hat BUCHERER (Physikal. Ztschr. **9**. 755; C. **1909**. I. 124) zugunsten der letzteren entschieden. Während er mit β-Strahlen von Radium arbeitet, benutzt der Vf. lichtelektrisch ausgelöste, durch statische Felder beschleunigte Elektronen, die magnetisch abgelenkt werden. Die Messung läuft auf die Erzeugung und genaue Bestimmung hoher statischer Spannungen hinaus. Als Meßinstrument dient eine bifilare Drehwage, während der Magnetstrom mit einem Kompensationsstrom gemessen wird. Der Schatten eines feinen Fadenkreuzes auf dem die Entladungsröhre abschließenden Fluorescenzschirm wird um einen bestimmten Betrag abgelenkt; die Ablenkung wird bei variabler Potentialdifferenz der Elektroden durch passende Regulierung des Magnetstromes konstant gehalten. (Genauigkeit der Messung ca. 1‰.) Sämtliche Versuchsreihen sprechen zugunsten der Relativtheorie. (Verhandlungen d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 249—58. 15/6. [14/5.*] Berlin. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

M. de Broglie, *Photographisches Registrieren Brownscher Bahnen in Gasen.* In Fortsetzung seiner Verss. über die ultramikroskopische Beobachtung von Suspensionen in Gasen (C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 1010; C. **1909**. I. 975) beschreibt Vf. ein photographisches Verf. zur Aufnahme der BROWNschen Bewegung und gibt die Abbildung eines Klischees. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1163—64. [3/5.*].) LÖB.

M. de Broglie und **Brizard**, *Über die Bedingungen der elektrischen Ladung von in Gasen suspendierten Teilchen; Ladung chemischer Dämpfe.* Wie Vff. vor kurzem (vgl. DE BROGLIE, S. 94) mitgeteilt haben, befinden sich in Dämpfen, z. B. im Tabakrauch, Partikel mit mehreren elektrischen Atomladungen neben wesentlich kleineren mit nur einer Atomladung. Man kann die Bindung mehrerer Ladungen auf ein und demselben Partikel sichtbar machen; es genügt z. B., Salmiakdämpfe dem Funkenbüschel einer Elektrisiermaschine auszusetzen. Man beobachtet bei ultramikroskopischer Prüfung Teilchen mit relativ großer Beweglichkeit; wird der Strom unterbrochen, die Dämpfe der Radiumstrahlung ausgesetzt u. das elektrische Feld dann wieder angesetzt, so bemerkt man, daß die Beweglichkeit sich um das Vier- bis Fünffache verringert hat, u. positive u. negative Ladungen vorhanden sind. Folgende Einzelheiten geben Vff. an:

Die durch chemische Rk. ohne Temperaturerhöhung erzeugten Dämpfe sind nicht geladen, wie an einer ganze Reihe von Gasen (PCl_3, PCl_5, $SnCl_4$, $AsCl_3$ usw.) festgestellt wird. Auch im N-Strom destillierter S gehört zu dieser Reihe; alle diese Partikeln haben neutrale Kerne und liefern bei der Ionisation große Ionen mit

beiden Ladungen bis zu einem Gleichgewicht. Die durch lebhafte Rkk. erzeugten Dämpfe, wie die, welche man durch SO_3 und W. oder P_2O_5 oder Na u. W. erhält, sind positiv und negativ geladen; ebenso Dämpfe, welche unter Lichterscheinung entstehen, wie die beim Einwerfen von As- und Sb-Staub in Chlor oder bei der spontanen Verbrennung von Phosphorwasserstoff sich bildenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1457—88. [1/6.*].) LÖB.

E. Briner und **A. Wroczynski**, *Chemische Reaktionen in Gasgemischen bei sehr hohen Drucken.* Durch Mischen zweier Gase im verflüssigten Zustand bei der Temp. der fl. Luft u. Erwärmen des Gemisches in geschlossenen Gefäßen bis zur gewöhnlichen Temp. kann man Drucke über 500 Atmosphären bis 1000 Atmosphären erhalten. In dieser Weise haben Vff. folgende Systeme auf den Eintritt von Rkk. untersucht. *Stickoxyd* u. *Chlorwasserstoff* liefern eine rote und eine gelbe Schicht; erstere besteht aus *Nitrosylchlorid*, letztere aus W. Es findet die Rk. statt:

$$2NO + 2HCl = NOCl + H_2O + {}^1/_2Cl_2 + {}^1/_2N_2.$$

Stickoxyd u. *Schwefligsäureanhydrid* geben einen festen Nd. von *Schwefelsäureanhydrid* nach der Rk.: $NO + SO_2 = SO_3 + {}^1/_2N_2$. Ferner treten Rkk. auf in den Gemischen $HCl—SO_2$, $NO—CH_3Cl$ und $SO_2—O_2$. Dieselben sind noch nicht näher untersucht. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1518—19. [7/6.*]; Ztschr. f. anorg. Ch. **63**. 49—52. 30/6.) LÖB.

A. L. Bernoulli, *Eine neue Methode zur Bestimmung der Dispersion von Metallen.* Zur Kenntnis der optischen Erscheinungen an reflektierenden Metalloberflächen ist die Best. zweier Konstanten notwendig. Die zu ihrer Best. bisher verwendeten Methoden werden diskutiert und als ungenau oder umständlich verworfen. Der Vf. gibt eine neue Methode an, die auf dem Prinzip des LIPPICHschen Halbschattenapp. beruht. Sie benutzt die Tatsache, daß für denjenigen Reflexionswinkel, für den das reflektierte Licht zirkular polarisiert ist, das Azimut der wiederhergestellten linearen Polarisation ein Minimum ist. Auf die Versuchsanordnung kann im einzelnen nicht eingegangen werden. Es werden die optischen Konstanten von *Elektrolytnickel* und gehärtetem *Stahl* für die 5 Emissionslinien des Quecksilbers bestimmt. Die Übereinstimmung mit den besten älteren Bestst. ist ausgezeichnet. Die Einfachheit der Methode verspricht ihre Anwendung auf die Metallographie der Legierungen. (Ann. der Physik [4] **29**. 585—604. 10/6. [28/4.].) SACKUR.

G. Bredig und **J. W. Kerb**, *Über die elektrische Reizschwelle katalytischer Pulsationen.* Vf. prüft, ob auch bei der elektrischen Reizung der pulsierenden *Wasserstoffperoxydkatalyse* eine ähnliche Abhängigkeit der Stromstärkeschwelle von der Wechselstromfrequenz vorliegt, wie nach NERNST (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **122**. 275; C. **1908**. II. 4) bei der Nervenreizung, für welche die Beziehung $\frac{i}{\sqrt{n}} = k$ gilt (i Schwelle der Wechselstromstärke, welche einen bestimmten physiologischen Reiz auslöst, n Frequenz des Stromes). Es wird an vorläufigen Verss. gezeigt, daß zwischen Hg- u. Pt-Elektrode für 10%ige H_2O_2-Lsgg., die durch Na-Acetat, bezw. Essigsäure alkal. oder sauer gemacht wurden, ohne bei genügender Leitfähigkeit spontane Pulsation zu zeigen, Wechselstrom als Reiz zur Pulsation wirkt, und daß das oben angegebene Verhältnis der Wechselstromstärke, welche eben zur Pulsation der Katalyse ausreicht, zur Wechselzahl pro Sekunde der Formel von NERNST folgend nahezu konstant bleibt (vgl. Biochem. Ztschr. **11**. 67; C. **1908**. II. 479). (Verhandlungen des Naturhistorisch-medizinischen Vereins [2] **10**. 23—29. 14/4. Sep. von den Vff. Heidelberg.) LÖB.

J. Meynier, *Über eine Katalyse durch die Feuchtigkeit.* Einige sehr rasch oder explosiv verlaufende Rkk., wie die B. von W. aus seinen Elementen bei 600°, und der HCl im Sonnenlicht, die Einw. von O auf NO etc., werden nach BAKER und DIXON verhindert, wenn die Ausgangsmaterialien peinlich getrocknet worden sind, während sie durch die geringste Spur W. ausgelöst werden. Vf. studierte den Einfluß der Wassermenge auf die *Geschwindigkeit der Verb. von Sauerstoff u. Stickoxyd*, sowie den physikalischen Zustand, unter welchem das *Wasser* wirkt, indem er die Gase 1 Minute über frisch geschmolzenem KOH oder 2 Minuten über P_2O_5 trocknete, bezw. durch eine 30 cm lange Watteschicht filtrierte. Da durch die letztere Art des Trocknens die Gase nach LANGEVIN (C. r. d. l'Acad. des sciences **140**. 232; C. **1905**. I. 648) von jeder Spur der in ihnen enthaltenen, in zähflüssigem Zustande befindlichen großen Ione befreit werden, die Anfangsgeschwindigkeit der Rk. aber durch keine Art des Trocknens merklich geändert wurde, so genügt die Dampfform des W., um die Rk. einzuleiten. Die übrigens sehr große Geschwindigkeit der Rk. ist nicht proportional der Menge dieses Wasserdampfes; die Katalyse geht hier nach Art einer Aushebungsvorrichtung vor sich. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1516—17. [7/6.*].) DÜSTERBEHN.

Kozo Ikawa, *Kinetisches der hydrolytischen Zersetzung von Methylacetat durch die katalytische Wirkung von Essigsäure.* Es wird die Gleichung abgeleitet:

$$0{,}4343\, k \sqrt{K(a+b)} = \frac{1}{t} \log \frac{(K_\infty - K_o)(K_\infty + K)}{(K_\infty + K_o)(K_\infty - K)},$$

worin a die Anfangskonzentration der Essigsäure, b die von Methylacetat bedeutet, K die Dissoziationskonstante der Essigsäure, und k der Geschwindigkeitskoeffizient der Rk. ist. K_o bedeutet die spez. Leitfähigkeit der Lsg. und ist $= \sqrt{a}$, K ist die spez. Leitfähigkeit nach der Zeit t u. ist $= \sqrt{a+x}$, wenn x die in der Zeit t vom Methylacetat abgespaltene S. ist, K_∞ aber ist die spez. Leitfähigkeit am Ende der Rk. und $= \sqrt{a+b}$. Bei der experimentellen Nachprüfung zeigt es sich, daß in der Tat die linke Seite der Gleichung für eine gegebene Lsg. eine Konstante ist, also auch die rechte Seite. (Mem. Coll. Eng. Kyoto **1**. 320—24. Mai 1909. [April 1908.].) LEIMBACH.

Anorganische Chemie.

F. Henning, *Die Verdampfungswärme des Wassers zwischen 100 und 180°.* Die älteren Beobachtungen REGNAULTs über die Verdampfungswärme des W. oberhalb 100° bedürfen einer Nachprüfung, da die fortgeschrittene experimentelle Technik eine größere Genauigkeit erwarten läßt, als sie der genannte Forscher erzielen konnte. Der Vf. benutzt die bereits früher beschriebene Methode (Ann. der Physik [4] **21**. 849; C. **1907**. I. 926). W. wird durch Zuführung elektrischer Energie verdampft und das Kondensat gewogen. Die Verss. erstrecken sich bis zu 180° und einem Druck von 10 Atm., der durch ein offenes, 12 m langes Quecksilbermanometer gemessen wird. Zwischen 100 u. 180° läßt sich die Verdampfungswärme des W., L, gut darstellen durch die Gleichung:

$$L = 538{,}46 - 0{,}6422\,(t-100) - 0{,}000833\,(t-100)^2,$$

zwischen 120 und 180° gilt noch genauer die lineare Gleichung:

$$L = 539{,}66 - 0{,}718\,(t-100).$$

Da nunmehr die Verdampfungswärme und die Dampfdruckkurve des W. bis 180° gut bekannt sind (HOLBORN u. HENNING, Ann. der Physik [5] **26**. 833; C. **1908**. II. 1230), so läßt sich nach der CLAPEYRONschen Gleichung das spez. Volumen des gesättigten Wasserdampfes für diese Tempp. berechnen. Dasselbe ergab sich in Übereinstimmung mit den Messungen von KNOBLAUCH, LINDE und KLEBE (Ver. d. Ingen. **21**. 33) stets kleiner als die Werte, die man nach den Gasgesetzen und den Drucken erwarten müßte. (Ann. d. Physik [4] **29**. 441—65. 10/6. [31/3.] Physik.-techn. Reichsanstalt.) SACKUR.

Georges Claude, *Über die Zusammensetzung der atmosphärischen Luft.* Vf. hat die Zuverlässigkeit seines Verf. zur Extraktion der seltenen Gase aus der Luft (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences **147**. 624; C. **1908**. II. 1669) von neuem festgestellt und hierbei gefunden, daß in einer Million Raumteilen Luft 15 Raumteile *Neon*, 5 Raumteile *Helium* und weniger als 1 Raumteil *Wasserstoff* enthalten sind. Die Arbeitsweise ist im Original durch eine Figur im Text erläutert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1454—56. [1/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. Paternò, *Die Wasserstoffpersulfide und die Kryoskopie.* (Gaz. chim. ital. **39**. I. 508—15. — C. **1909**. I. 425.) ROTH-Cöthen.

A. Pochettino, *Über die Umwandlungen des Selens.* Der Vf. erwärmt 3 g amorphes Selen gleichmäßig von Zimmertemperatur auf 220° und stellt die dabei auftretenden *Wärmetönungen* graphisch dar; auch die zweite *Umwandlung* $Se_{Kr.\,A} \longrightarrow Se_{Kr.\,B}$ zeichnet sich deutlich ab. Die erste Umwandlung ist nicht an eine bestimmte Temperatur gebunden, sondern hängt in hohem Grade von der Erhitzungsgeschwindigkeit ab. Der Vf. beobachtet die Umwandlung zwischen 100 und 175°. Auch die Schnelligkeit der Wärmeentwicklung scheint, wenn auch unregelmäßig von der Heizgeschwindigkeit abzuhängen. Bei der zweiten Umwandlung hingegen tritt die größte Temperaturdifferenz zwischen Heizbad und Selen unabhängig von der Heizgeschwindigkeit stets bei 204—206° auf. Erhitzt man nur vorsichtig bis 210°, so beobachtet man beim Abkühlen nichts besonderes, unabhängig von der Abkühlungsgeschwindigkeit. Beim Wiedererhitzen tritt alsdann die erste Wärmeentwicklung nicht auf, wohl aber die zweite. Letzteres ist auch dann der Fall, wenn eine Reihe von Abkühlungen und Erwärmungen einander gefolgt ist. Die zweite Umwandlung ist also sehr träge. Die Temp. muß ca. $^1/_2$ Stunde 205° übersteigen; um Se_A vollständig in Se_B umzuwandeln. Hat man Se über den F. erhitzt, so beobachtet man nach den Verss. des Vfs. zwischen 123 und 125° eine Verzögerung in der Abkühlung. Bei 123° ist das Se noch pastos. Von einem bestimmten *Erstarrungspunkt* kann beim Se *nicht* die Rede sein. Die erste Umwandlung bleibt aus, wenn man beim Erwärmen die Temp. längere Zeit etwas über 100° hält, während die zweite Umwandlung unter allen Umständen in der gleichen Weise vor sich geht. Die Ggw. eines Fremdkörpers ist auf die Lage der Umwandlungspunkte ohne Einfluß. Nur die Dauer der zweiten Umwandlung steigt durch Zusätze.

Der Vf. stellt sich durchsichtige Selenschichten her und beobachtet ihr Verhalten beim Erwärmen u. Mk. Bis ca. 60° ist das Se rubinrot-durchsichtig, dann tritt ein Netz von schwarzen, ca. 0,001 mm dicken Fasern auf, die an Zahl und später auch an Dicke wachsen, die Oberfläche wird warzig, aber Undurchsichtigkeit tritt erst bei der ersten Umwandlung auf ($Se_{Am.} \longrightarrow Se_{Kr.\,A}$). Der elektrische Widerstand wird meßbar und nimmt allmählich ab, wenn die schwarzen Fasern an Dicke zu wachsen beginnen. Der Widerstand bleibt während eines längeren

Temperaturintervalls (ca. 150—180°) so gut wie konstant und nimmt dann langsam ab. LEHMANNs Annahme, daß zwei graue Modifikationen mit verschiedenen Leitvermögen existieren, stellt die Verhältnisse gut dar. Die zweite oberhalb 200° entstehende Modifikation leitet schlechter als die erste. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18.** I. 449—55. 2/5.*) W. A. ROTH-Greifswald.

André Brochet und **Georges Boiteau**, *Über die elektrolytische Oxydation des Ammoniaks.* Bei einer Wiederholung der Verss. von MILLOT (Bull. Soc. Chim. Paris [2] **48.** 610) unter Verwendung von Graphitelektroden an Stelle von solchen aus Retortenkohle beobachteten Vff. eine beträchtliche Zunahme der Leitfähigkeit der Ammoniakfl. u. die B. einer beträchtlichen Menge von Ammoniumnitrat. Die von MILLOT nicht erwähnte Ggw. von Ammoniumnitrat unter den Reaktionsprodd. führten Vff. auf die intermediäre B. von Ammoniumcarbonat, herrührend von einem Zerfall der Anode, zurück, wodurch sie zu einem Studium der Elektrolyse von ammoniakal. Ammoniumcarbonat- u. Ammoniumnitratlsgg. unter Benutzung von Elektroden aus Kohle, Pt und Fe veranlaßt wurden. Weiter suchten Vff. nach einem praktisch brauchbaren Verf. zur Überführung des Ammoniak-N in Nitrat-N. Die Ergebnisse waren folgende. Die Elektrolyse der ammoniakalischen Ammoniumcarbonat- und Ammoniumnitratlsgg. lieferten unter den von den Vff. gewählten Versuchsbedingungen nur geringe Ausbeuten an Nitrat. Diese Ausbeuten stiegen mit der Stromdichte, gleichzeitig aber auch die Stromspannung und Temp.; gemildert wurden diese Begleiterscheinungen durch eine Vermehrung des Ammoniumcarbonatgehaltes. Andererseits sank aber die Ausbeute rasch mit der Zunahme des Nitratgehaltes, und zwar ging mit dieser Abnahme der Ausbeute ein Zerfall des NH_3 Hand in Hand, der vermutlich auf die Unbeständigkeit des Ammoniumnitrits zurückzuführen ist. Eine B. von Nitrit während der Verss. war nämlich nur in äußerst geringem Maße nachzuweisen. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5.** 667—75. 20/6.) DÜSTERBEHN.

Alfred Stock, *Die Sinterpunktskurve, ein einfaches Mittel zum Nachweis chemischer Verbindungen zweier Komponenten.* Ist die aus zwei Stoffen *A* und *B* (Fig. 7) sich bildende Verb. *V* im geschmolzenen Zustande dissoziiert, so bildet das Maximum in der Schmelpunktskurve keine scharfe Spitze, sondern einen mehr oder weniger flachen Bogen (vgl. die obere Kurve *A V B* in der Figur). Es ist dann nicht selten schwer oder unmöglich, aus dem Verlauf der Schmelzkurve die Zus. der Verb. *V* zu erkennen. Bei der thermischen Analyse können geringes Wärmeleitvermögen und Zähflüssigkeit der Schmelzen und zu geringe Substanzmengen die Beobachtung der richtigen Abkühlungshaltepunkte nicht möglich machen. — Die Zus. der Verb. *V* läßt sich nun ohne Schwierigkeit und Mühe schnell und mit wenig Material, auch bei undurchsichtigen Substanzen, z. B. Metallen, feststellen, wenn man statt der Schmelzpunktskurve die *Sinterpunktskurve* ermittelt, also nicht die Temp. beobachtet, bei welcher das Schmelzen beendet ist, sondern diejenige, bei welcher es beginnt. Dieser Punkt gibt sich durch das Auftreten feiner Tröpfchen

Fig. 7.

an der Wand des Capillarröhrchens deutlich kund. Theoretisch sollten die so für die verschiedenen Gemische von *A* und *B* erhaltenen Temperaturpunkte auf den beiden durch E_1 und E_2 parallel zur Abszissenachse gehenden, in der Figur gestrichelt gezeichneten Geraden liegen. Da man aber den wirklichen Beginn des Schm. erst wahrnimmt, sobald die Menge des Flüssigen einen gewissen Betrag erreicht hat, so steigen die beobachteten Tempp. gegen *A*, *V* u. *B* hin, wie es die punktierten Linien angeben. Die aus den Punkten konstruierte Kurve zeigt ein steiles, spitzes Maximum bei *V* und läßt über dessen Lage und Zus. nicht den leisesten Zweifel. — Statt die Punkte festzustellen, bei welchen das Schm. eben einsetzt, kann man auch diejenigen bestimmen, bei welchen ein deutliches Sintern, ein Zusammenfallen des festen Materials stattfindet. Dieser Vorgang ist leicht zu beobachten und tritt bei Gemischen derselben Zus. bei einer bestimmten, nur um wenige Grade schwankenden Temp. ein. Die so erhaltene Sinterpunktskurve (in der Figur stark ausgezogen) unterscheidet sich unwesentlich von der gestrichelt und punktiert gezeichneten und bildet bei *V* ebenfalls ein ausgeprägtes, scharfes Maximum. Die Zus. der Eutektika kann durch nachträgliche Aufnahme der in Betracht kommenden kleinen, besonders charakteristisch gestalteten Teile der Schmelzpunktskurve gefunden werden. — Vgl. auch nachstehendes Referat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2059—61. 12/6. [24/5.*] Chem. Inst. d. Univ. Berlin.) BLOCH.

Alfred Stock, *Zur Kenntnis der Schwefelphosphorverbindungen. 4. Mitteilung. Über die Existenz des Phosphordisulfids*, PS_2 (P_2S_6). Experimentell bearbeitet von **H. v. Bezold**, **B. Hersçovici** und **M. Rudolph** (3. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 657; C. **1908**. I. 1365). Der Vf. gibt eine kritische Schilderung der Geschichte der Schwefelphosphorverbb. Nur die Existenz von drei Phosphorsulfiden kann heute als unzweifelhaft sicher gelten, des 1842 von BERZELIUS entdeckten P_2S_5, des 1864 durch LEMOINE aufgefundenen P_4S_3 u. des 1891 von MAI isolierten P_4S_7. Die Nachprüfung der Angaben über das *Phosphordisulfid*, PS_2 (P_2S_6 nach RAMME, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **12**. 1350), hatte das Ergebnis, daß sich PS_2 nach keinem der beschriebenen Verff. gewinnen ließ. Beim Erhitzen der CS_2-Lsgg. von P u. S mit u. ohne Jod, sowie verschiedener P-S-Gemische bis zur Rk. bildeten sich nicht einheitliche Prodd. von der Zus. PS_2, aus denen sich aber nur P_4S_7, nicht PS_2 isolieren ließ. Der Vf. versuchte deshalb die Gewinnung durch Mischen von P_4S_3, P_4S_7 u. P_2S_5 miteinander oder mit S zu Gemengen der Zus. PS_2 u. Erhitzen dieser Gemische bis zur Erreichung des Reaktionsgleichgewichts. Die beiden Sulfide P_4S_3 (5 Mol.) u. P_2S_5 (1 Mol.) reagieren aufeinander in einer CO_2-Atmosphäre bei 310° und bilden ein Prod., das kein einfaches Gemenge der beiden Komponenten ist; es schm. bei etwa 305° (korr.), während P_4S_3 bei etwa 172° (korr.), P_2S_5 aber bei etwa 290° (korr.) schm. Da die thermische Analyse wegen des geringen Wärmeleitvermögens u. der großen Zähigkeit der Schmelzen versagte, wurde zum Nachweis der gebildeten Verbb. die Sinterpunktskurve (vgl. vorst. Ref.) herangezogen.

Es wurden aus den *Verbb.* P_4S_3 (wurde bei 171° feucht, sintert bei 171,5° und war bei 172,5° geschm.; der Vf. befürwortet die Zusammenstellung dieser drei Zahlen) und *Phosphorpentasulfid* (F. 284—289—291°) Gemenge nach Molprozenten dargestellt, je 2 g unter Überleiten von CO_2 im 320° w. Metallbad erhitzt, nach dem Erkalten quantitativ vom Glas getrennt, verrieben, gut gemischt u. zur Best. benutzt. Die Schmelzen, deren Gesamtschwefelgehalt weniger als 60% betrug, erstarrten bei Zimmertemp. nicht vollständig, die Schmelztempp. wurden deshalb an mechanischen Gemengen von P_4S_3 u. P_2S_5 bestimmt. Die Best. erfolgte in evakuierten dünnwandigen Glasröhren in H_2SO_4, so daß sich die Glasröhrchen vollständig in der H_2SO_4 befanden. Die scharfe Beobachtung, besonders des Schmelzens der ersten

Anteile, erleichterte ein seitlich stehender, gegen den Beobachter abgeblendeter Auerbrenner. Das Maximum entspricht — auch nach der Schmelzpunktskurve — der Zus. P_4S_7 und liegt bei 310°, das Eutektikum P_4S_3—P_4S_7 mit etwa 47,5% S schm. bei ca. 127°, dasjenige P_4S_7 - P_2S_5 mit etwa 69% S bei 248°. Alle drei Sulfide zers. sich bei ihren FF. partiell, P_4S_7 u. P_2S_5 stärker als P_4S_3. Auch die Färbung der verschiedenen geschmolzenen Gemenge deutet an, was sie enthalten. Die Farbe wird um so heller, je mehr sich die Mischungen von beiden Seiten dem Sulfide P_4S_7, das blaßgelb ist, nähern. Die Rk. zwischen P_4S_3 u. P_2S_5 ist ein bequemes Mittel, P_4S_7 darzustellen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus CS_2 hat es den F. 305—308—310°; es bildet sich auch beim Erwärmen einer CS_2-Lsg. von P_4S_3 u. P_2S_5 auf Tempp. über 100°. Die Löslichkeit in CS_2 ist bei P_4S_3 etwa 1 : 1,3, bei P_4S_7 etwa 1 : 3500, bei P_2S_5 etwa 1 : 450, daher ist P_4S_7 leichter von P_4S_3 als von P_2S_5 zu trennen; zu seiner Darst. verwendet man deshalb etwas mehr P_4S_3 als berechnet ist (2,57 Gewichtsteile P_2S_5 : 1 Tl. P_4S_3).

Die gleichen Kurven wie mit den Gemengen von P_4S_3 u. P_2S_5 bekommt man auch, wenn man einerseits P_4S_3 mit P_4S_7, andererseits P_4S_7 mit P_2S_5 zusammenschmilzt. Alle Gemenge verschiedener Phosphorsulfide (P_4S_3, P_4S_7, P_2S_5 u. S), welche gleiche prozentische Zus. haben, sind, wenn man sie bei ca. 300° zusammenschm., identisch. Die verschiedenen Phosphorsulfide gehen augenscheinlich bei dieser Temp. mit größter Leichtigkeit ineinander über, so daß das Gleichgewicht in den Mischungen nicht vom Ausgangsmaterial, sondern vom Prozentgehalt an P u. S abhängt. Man erhält die gleichen Prodd., wenn man unmittelbar von P u. S ausgeht, z. B. gleicht das aus P u. S dargestellte PS_6 den anderen Mischungen im F. vollkommen, es bilden sich daraus ebenfalls P_4S_7 u. P_2S_5, aber keine einheitlichen Verbb. P_2S_3, PS_2 u. PS_6. Damit ist die Unrichtigkeit der GIRANschen Angaben (C. r. d. l'Acad. des sciences **142**. 398; C. **1906**. I. 992) dargetan, auf welche der Vf. ausführlicher eingeht. Sie erklären sich vielleicht dadurch, daß GIRAN alle Schmelzen bei einer zu niedrigen Temperatur (200°) herstellte; zur Erreichung des Gleichgewichts sind mindestens 300° erforderlich. Die B. des P_4S_7 aus P_4S_3 u. P_2S_5 verläuft quantitativ, die einfachste Gleichung ist:

$$3P_4S_3 + 8P_2S_5 = 7P_4S_7.$$

Prodd. der Bruttozus. PS_2 näherten sich nach mehrfachem Umkrystallisieren aus CS_2 immer mehr der Formel P_4S_7. Auch durch vorsichtige fraktionierte Dest. im absoluten Vakuum ließ sich aus dem ursprünglichen Material unreines P_4S_7 isolieren. Die Best. der Dampfdichte nach V. MEYER ergab für das nicht zerlegte Prod. die Molekulargröße 370, die gut zu einem an P_4S_7 reichen Gemenge, schlecht zur Formel P_3S_6 paßt. Auch für eine aus anderen Sulfiden bestehende Doppelverb. von der Zus. PS_2, z. B. $P_4S_7 \cdot P_2S_5$ (= P_6S_{12}), ergaben sich keine Anhaltspunkte.

Alles stimmt also dahin zusammen, daß die früher für PS_2(P_3S_6) gehaltenen Substanzen stets Gemenge von P_4S_7 u. P_2S_5 waren. Das P_3S_6 muß deshalb aus der Reihe der bekannten einheitlichen P-S-Verbb. gestrichen werden. Der Vf. zeigt, wie die älteren irrtümlichen Angaben zu erklären sind. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2062—75. 12/6. [24/5.*] Chem. Inst. der Univ. Berlin.) BLOCH.

Georges Meslin, *Über den magnetischen Dichroismus der seltenen Erden.* Untersucht wurden die dem Vf. von URBAIN zur Verfügung gestellten *Oxalate des La, Sa, Gd u. Dy.* MD. bedeutet magnetischer, SD. spontaner Dichroismus. Die Resultate waren die in der Tabelle auf folgender Seite.

Bei den Oxalaten des Gd, La und Dy wurde der Brechungsindex nach BECKE bestimmt; die Werte lagen zwischen denen des CS_2 und Bzl. (1,62 und 1,50). Entsprechend dem Indexgesetz wechselte das Vorzeichen des Dichroismus vom Bzl.

	Lanthan		Samarium		Gadolinium		Dysprosium	
	MD.	SD.	MD.	SD.	MD.	SD.	MD.	SD.
W.	+		+	—			+	
A.	+	—	+	—	+		+	
Ä.	+	—	+					
Bzl.	+		+				+	
CS_2	—		—				—	

zum CS_2 u. umgekehrt. — Diese Salze zeigen direkten magnetischen Dichroismus, d. h. das Vorzeichen des Dichroismus ist gleich dem von $n - n_1$ (n = Brechungsindex des festen, n_1 des fl. Körpers). Die Salze des La u. Dy besitzen einen weit energischeren magnetischen Dichroismus, als diejenigen des Sa u. Gd. Die Salze des La und Sa zeigen außerdem spontanen Dichroismus. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1598—99. [14/6.*].) DÜSTERBEHN.

Yogoro Kato, *Über die Reaktion zwischen Ferrichlorid und Kaliumferricyanid.* Sowohl TALBOT in seiner „Quantitativen chemischen Analyse", als auch SPRING (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [3] **34**. 255; C. **97**. II. 998) haben das Auftreten einer blauen Färbung bei der Einw. von Ferricyanid auf Ferrichlorid beobachtet. Vf. stellt fest, daß die blaue Farbe innerhalb einer Minute auftritt, wenn man einen Tropfen einer einmolaren Kaliumferricyanidlsg. zu einer 6—0,7-molaren Lsg. von Ferrichlorid gibt, aber 10 Min. braucht zum Auftreten, wenn die Lsg. weniger als 0,5-molar ist. Umgekehrt wird die Blaufärbung nicht beobachtet, wenn man einen Tropfen einer einmolaren Ferrichloridlsg. zu Kaliumferricyanidlsgg. verschiedener Konzentration gibt. Zur Erklärung dieser Rk. werden 9 verschiedene Annahmen herangezogen und an der Hand von geeigneten Verss. diskutiert. Die Blaufärbung tritt nicht nur in konz. Lsgg. von $FeCl_3$, sondern auch in Lsgg. vieler anderer Salze auf, und es zeigt sich da eine deutliche Beziehung zwischen der Konzentration, bei der die Rk. auftritt, und der Wertigkeit des Metalles, welches das Salz bildet. Sehr wahrscheinlich ist jedenfalls, daß der Nd. von *Berliner Blau* einen sehr wichtigen Teil der Rk. darstellt. SPRINGs Erklärung aber, daß die beobachtete Rk. durch die Zers. von $FeCl_3$ infolge einer Konzentrationsänderung verursacht sei, erscheint kaum annehmbar. (Mem. Coll. Eng. Tokyo **1**. 352—74. Mai. Tokyo. Higher Technol. School. Chem. Lab.) LEIMBACH.

Livio Cambi, *Über die Nitrososulfüre.* (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **16**. II. 546; **17**. I. 205. 720; C. **1908**. I. 103. 1447; II. 578.) Verd. Lsgg. von $KFe_4S_3(NO)_7, H_2O$ lieferten mit verd. überschüssigen $AgNO_3$-Lsgg. reinstes $Ag_2N_2O_2$. Bei der Rk. des Heptasalzes im SCHULZE-TIEMANNschen App. mit einer sauren, Ag_2SO_4 u. $Fe_2(SO_4)_3$ im Überschuß enthaltenden Lsg. bei zunächst 40—50°, dann aber höherer Temp. ergaben sich laut Analyse auf jedes Mol. $KFe_4S_3(NO)_7, H_2O$ 7 Mol. NO und 7 Atome Fe. Mit Ag_2SO_4 entstehen Gemische von NO_2 und N_2O, letzteres ist ein Zers.-Prod. des in diesem Falle sich bildenden $Ag_2N_2O_2$. Der S des Nitrososulfürs bleibt in allen Fällen als Ag_2S gefällt. Die Rk. entspricht dem Schema: $[Fe_4S_3(NO)_7]' + 3Fe''' = 7Fe'' + 7NO + 3(S)''$, bezw. bei Einw. der Silbersalze: $[Fe_4S_3(NO)_7]' + 3H^{\cdot} = 4Fe'' + 4NO + 3(HNO) + 3(S)''$. In der Kälte ohne Zusatz von S. bildet sich $Ag_2N_2O_2$, mit überschüssiger S. entsteht dagegen in der Wärme: $(HNO)_2 = H_2O + N_2O$. Wenigstens die drei NO-Gruppen, die zur Bildung von HNO Veranlassung geben, reduzieren das Ferriion: $Fe''' + (NO)' = Fe'' + NO$. Ganz entsprechend den eben beschriebenen Nitrososulfüren der ersten Reihe verhalten sich die Salze der zweiten Reihe $RFeS(NO)_2$. Beide Salzreihen entwickeln auch mit Cupri-, bezw. Mercurisulfat quantitativ NO.

Auch in alkal. Lsg. zeigen die (NO)'-Gruppen der Nitrososulfüre eine reduzierende Wrkg. Die *Nitrosothiosulfate*, $RFeS_2O_3(NO)_2$, von HOFMANN u. WIEDE (Ztschr. f. anorg. Ch. **8**. 318; C. **95**. I. 1002), wie z. B. das Salz $KFeS_2O_3(NO)_2,H_2O$, verhalten sich völlig wie die Nitrososulfüre:

$$[FeS_2O_3(NO)_2]' + Fe''' = 2Fe'' + 2NO + S_2O_3'' \text{ und:}$$
$$[FeS_2O_3(NO)_2]' + H' = Fe'' + NO + (HNO) + S_2O_3''.$$

Jedenfalls bedarf aber die Konstitution der Nitrososulfüre noch der Aufklärung. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 370—77. 27/4. 1909. [20/10. 1908.] Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Oechsner de Coninck, *Beobachtungen über die Uranoxyde.* In der Absicht, Uranisulfat in Nitrat umzuwandeln, behandelte Vf. eine verd. wss. Lsg. von krystallinischem, frisch bereitetem Uranisulfat mit einer konz. Lsg. von Bariumnitrat bis zur völligen Ausfällung des $BaSO_4$, erhitzte die Fl., um den Nd. zusammenzuballen, filtrierte ihn ab und dampfte das Filtrat sofort auf dem Wasserbade bei 96—97° nahezu zur Trockne. Erhalten wurde als Rückstand hellgelbes *Uranihydrat*, $UO_3 \cdot 2H_2O$, gemischt mit sehr wenig orangegelbem Monohydrat, $UO_3 \cdot H_2O$. Bei einer Wiederholung des Vers. mit einem Gemisch von Urano- und Uranisulfat erhielt Vf. ein Gemisch von Uranidihydrat, $UO_3 \cdot 2H_2O$, mit *Uranomonohydrat*, $UO_2 \cdot H_2O$. Bei dem Vers., das rotbraune Uranohydrat zu isolieren, machte Vf. die Beobachtung, daß sich dasselbe an der Luft allmählich zu orangegelbem Uranihydrat, $UO_3 \cdot H_2O$, oxydierte. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1462. [1/6.*].) DÜSTERBEHN.

A. Laborde, *Über die Kondensation der Radiumemanation.* Die bei der Temp. der fl. Luft in einem Cu-Rohr kondensierte *Radiumemanation* geht plötzlich in den gasförmigen Zustand über, wenn die Temp. auf etwa —150° erhöht wird. Der Vf. untersucht, ob die Natur der Wandungen des Gefäßes, in dem die Emanation kondensiert wird, von Einfluß ist auf die Temp., bei der sich die Emanation entwickelt. Die Methode der Temperaturmessung wird eingehend beschrieben. Bei Anwendung von *Metallröhren* als Kondensationsgefäße (Kupfer, Eisen, Zinn, Silber) wird die Emanation ungefähr bei derselben Temp. gasförmig, nämlich bei —153 bis —155°. In *Glas*gefäßen geht die Entwicklung bei —177° vor sich, in versilbertem Glas bei —175°, —177°. Diese Verss. wurden mit Emanationsmengen ausgeführt, die 0,0004 bis 0,34 mg Ra im Gleichgewichtszustand entsprachen.

Ferner wurden in ähnlicher Weise solche Substanzen untersucht, die als Absorptionsmittel für gewisse Gase bekannt sind, wie Cocoskohle, Meerschaum, Platinschwarz und Platinschwamm. In diesen Fällen ist die Entwicklung der Emanation viel weniger heftig u. oft nach einer Stunde, wenn die Temp. bedeutend gestiegen ist, noch nicht beendet.

Aus den Verss. geht also hervor, daß die *Natur des Kondensationsgefäßes* eine wichtige Rolle spielt. Möglicherweise haben alle untersuchten Körper die Eigenschaft, die Radiumemanation zu absorbieren, nur bei verschiedenen Temperaturen. Diese Absorptionstemp. hängt von dem physikalischen Zustand der betreffenden Substanzen ab. *Platinschwarz* z. B. absorbiert anscheinend mehr Emanation als *Platinschwamm*, *Silber* mehr als *versilbertes Glas.* (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1591—93. 14/6. [7/6.*].) BUGGE.

E. L. Lederer, *Über eine Erscheinung bei der Quecksilberfunkenstrecke.* Quecksilberspektralröhren sprechen oft erst nach einer Erschütterung an. Der Grund dazu liegt augenscheinlich in der dabei erzeugten Reibungselektrizität (Quecksilberglas); die dabei entstehenden Spannungen genügen zur Herst. der Entladung, können

Knallgas entzünden etc. Das zeigt der Vf. an einer Kombination zweier Heberbarometer mit beweglichen Gefäßen, deren Vakua in ein ∩-Rohr münden, während die offenen Gefäße die Stromzuführungen enthalten. Trat trotz eingeschalteten Induktoriums keine Entladung auf, so setzte sie beim Senken der Quecksilberkuppen sofort ein. (Verhdlg. d. Dtsch. Phys. Ges. **11**. 259—61. 15/6. [Mai.] Czernowitz. Phys. Inst. d. Univ.) W. A. Roth-Greifswald.

Harry Medforth Dawson, *Eine Methode zur Untersuchung von Dissoziationsgleichgewichten in Lösungen und ihre Anwendung zum Studium von wässerigen Kaliummercurijodidlösungen.* Das Verf. dient zur Unters. von *Dissoziationsgleichgewichten komplexer Verbb.* in Lsgg. und beruht darauf, daß man die Konzentration eines der beiden Komponenten der komplexen Verb. in freiem Zustande bestimmt, indem man zur Lsg. eine dritte Substanz setzt, die mit der freien Komponente eine zweite komplexe Verb. bildet, deren Dissoziationskonstante bekannt ist. Diese dritte Substanz muß so ausgewählt werden, daß ihr nicht gebundener Anteil in der Lsg. leicht genau bestimmt werden kann; zu solchen Messungen sind Verteilungsverss. geeignet. Hat man nun eine Lsg. eines starken Elektrolyten A, der mit einem schwachen Elektrolyten B die komplexe Verb. A_mB_n bildet, so besteht in der Lsg. das Gleichgewicht: $mA + nB \rightleftharpoons A_mB_n$, für welches m/n bei Konzentrationsänderungen von A und B konstant ist, wenn nur eine komplexe Verb. der beiden Komponenten existiert. Setzt man dann den schwachen Elektrolyten C hinzu, der mit A den Komplex A_pC_q bildet, dessen Dissoziationskonstante bekannt ist, und bestimmt durch Verteilungsversuche die Menge des freien B und C, so kann man die Menge des freien A in der Lsg. berechnen, woraus m/n abgeleitet werden kann. Hierbei ist die Voraussetzung zu machen, daß die Versuchsbedingungen Komplikationen durch die gleichzeitige Einw. von B und C auf A ausschließen.

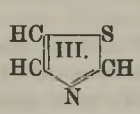
Ein besonderer Fall liegt dann vor, wenn B nur swl. in W. ist, da dann die gebundene Menge B der totalen Konzentration von B gleich ist; dies trifft für die Komplexbildung des *Mercurijodids* mit Jodionen zu. Löst man eine gewogene Menge HgJ_2 in einem gemessenen Volumen einer wss. KJ-Lsg. bekannter Konzentration und schüttelt diese Lsg. bei konstanter Temp. mit einer Lsg. von Jod in CS_2 oder CCl_4 bis zum Eintritt des Gleichgewichts, so kann man mit Thiosulfat das J in den beiden praktisch nicht mischbaren Lsgg. bestimmen, und aus dem bekannten Verteilungsverhältnis von Jod auf W. und eine der beiden organischen Fl. die Konzentration des freien J in der wss. Lsg. berechnen. Durch Abzug dieser Größe von der in der wss. Lsg. mit Thiosulfat bestimmbaren Menge J findet man das gebildete KJ_3, dessen Dissoziationskonstante bei 15° 0,001035, bei 18° 0,001153 beträgt. Aus dieser Größe und den anderen experimentellen Daten kann man dann m/n der Formel $mKJ \cdot nHgJ_2$ berechnen. Ein Unterschied im Arbeiten mit CS_2 oder CCl_4 besteht darin, daß Mercurijodid in CS_2 merklich l. ist; bei 15° enthält die gesättigte Lösung 0,00688 Mol. per 1 l, während CCl_4 bei 18° nur 0,000375 Mol. per 1 l Lsg. enthält; letztere Größe kann vernachlässigt werden, doch muß beim CS_2 eine Korrektur wegen der Konzentrationsänderung des HgJ_2 angebracht werden. Die beim Auflösen des HgJ_2 in KJ-Lsgg. eintretende Volumenänderung sowie der Einfluß der Salze auf die Verteilung des Jods zwischen der wss. Lsg. und der organischen Fl. sind praktisch zu vernachlässigen.

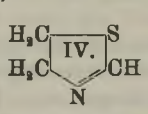
Die Verss. ergaben nun, daß m/n nicht konstant ist, sondern mit zunehmender Konzentration des HgJ_2 in einer gegebenen KJ-Lsg. abnimmt; hieraus ist zu schließen, daß in der Lsg. mehr als ein Komplexsalz vorhanden ist. Die gefundenen Werte für m/n liegen zwischen 2 und 1,5. Der oberen Grenze entspricht die *Verb.* $2KJ \cdot HgJ_2$, die nun mit zunehmender Konzentration des HgJ_2 in $3KJ \cdot 2HgJ_2$ über-

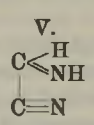
geht, wobei allerdings zu beachten ist, daß ein annähernd äquimolekulares Gemisch von $2KJ \cdot HgJ_2$ und $KJ \cdot HgJ_2$ ebenfalls $m/n =$ ca. 1,5 haben würde, doch muß das Vorliegen dieses Gemisches nach Verss. von SHERILL (Ztschr. f. physik. Ch. **47**. 103; C. **1904**. I. 571) als ausgeschlossen angesehen werden. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 870—78. Mai. Leeds. Univ. Physical Chemistry Lab.) FRANZ.

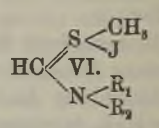
Organische Chemie.

Richard Willstätter und **Theodor Wirth**, *Über Thioformamid.* Bei der Schwefelung von Formamid mit P_2S_5 entsteht ein öliges Prod. von den Rkk. eines Thioamids, welches noch etwa 20% S zu wenig enthält (vgl. A. W. HOFMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **11**. 338; HANTZSCH, LIEBIGS Ann. **250**. 257. 264). Die Isolierung des *Thioformamids* im reinen Zustand gelingt mittels eines Hydrates desselben, das in W. sll. ist, im Gegensatz zur Sauerstoffverb. jedoch aus der wss. Lsg. in Ä. übergeht und so von dem Formamid quantitativ zu trennen ist. Wasserfrei erhält man das Thioformamid durch Einw. von P_2O_5 auf die äth. Lsg. des Hydrats. Thioformamid verbindet sich mit 1 Mol. HCl zu einem Salze, das, wie es selbst, sehr zersetzlich ist. Das Amid ist tautomer nach I. $H \cdot C(SH) : NH$ und II. $H \cdot CS \cdot NH_2$; es reagiert auf Lackmus sauer, dagegen sind die Alkylamide (z. B. das Diphenylamid) der Thioameisensäure (vgl. unten), die nicht nach I. reagieren können, neutral. — Mit Thioformamid lassen sich die Synthesen durchführen, welche bisher mit den Amiden homologer Thiofettsäuren ausgeführt worden sind. Es gibt mit *Chloracetaldehyd* (vergl. HANTZSCH, a. a. O.) das *Thiazol* (III.), mit *Bromäthylamin* (vergl. GABRIEL, v. HIRSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **29**. 2609; C. **97**. I. 60) das noch unbekannte *Thiazolin* (IV.). Bei der Zers. des Thioformamids u. seines HCl-Salzes









fahndeten die Vff. hauptsächlich nach dem *Kohlenmonosulfid*, welches sich analog der B. von CO beim Erhitzen von Formamid und namentlich bei der Einw. von HCl, hier bilden konnte nach $H \cdot CS \cdot NH_2 \longrightarrow CS + NH_3$. Indes entsteht bei den Zerss. von Thioformamid kein Kohlenmonosulfid. Beim Erhitzen werden überwiegend hochmolekulare, S-haltige Prodd., H_2S und HCN gebildet, letztere zum kleinen Teil als *dimolekularer Cyanwasserstoff* [*Iminoformylcyanid*; vgl. NEF, LIEBIGS Ann. **287**. 265. 337; C. **95**. II. 595. 637 (V.)]. Reichlicher entsteht das Dimere beim Erwärmen des Thioformamidhydrats unter vermindertem Druck. Bei der Zers. des *Thioformamidchlorhydrats* durch Erhitzen mit u. ohne Verdünnungsmittel, in HCl, H_2S- oder N-Atmosphäre, treten als Spaltprodd. auf: H_2S, HCN, HCl, NH_4Cl, Kohle, CS_2 und CO. Der *Schwefelkohlenstoff* ist wahrscheinlich aus intermediär gebildetem Kohlenmonosulfid nach $2CS \longrightarrow CS_2 + C$ entstanden.

Die Vff. haben auch sekundäre Alkylamide der Thioameisensäure dargestellt. Die Thioformdialphyl- und -diarylamide sind sehr beständige Verbb., sie liefern keine Salze, geben mit CH_3J gut krystallisierte, aber sehr zers. Verbb., die das Alkylhalogenid offenbar an den Schwefel gebunden enthalten (vgl. VI.). Das Jodmethylat des Thioformyldimethylamids z. B. spaltet schon bei kurzem Erwärmen mit A. jodwasserstoffsaures Dimethylamin ab. Kohlenmonosulfid tritt bei den Zerss. dieser alkylierten Thioamide nicht auf.

Experimenteller Teil. Zwecks *Reinigung* des käuflichen *Formamids* leitet man NH_3-Gas ein bis zur schwach alkal. Rk., fällt mit Aceton das Ammoniumformiat

aus, filtriert, trocknet u. dest. nach dem Eindampfen im Vakuum; $Kp._{11}$ 105—106°. — Zur Darst. von rohem Thioformamid verteilt man 100 g Formamid in 20 Rundkölbchen, verschließt, kühlt mit W., trägt in jedes 2,5 – 3 g P_2S_5 in etwa 3 Portionen im Laufe einer Stde. ein, so daß sich nirgends Klumpen von P_2S_5 zusammenballen (Umrühren mit dem Glasstab beim Eintragen bis zur Homogenität), kühlt noch kurze Zeit nach dem Eintragen, läßt ca. 2 Stdn. ohne Kühlung stehen, beschickt jedes Kölbchen mit 50 ccm Ä., läßt 2—3 Tage stehen, filtriert die gelbe Lsg. ab, zieht die hinterbleibende zähe M. wiederholt mit Ä. aus, engt die äth. Lsg. ein, trennt von auskrystallisiertem S ab und dampft vollends nur im Vakuum ein. Das rohe Prod. ist ein hellgelbes Öl, welches nur wenige Tage haltbar ist. Zur Darst. des *Hydrates*, $CH_3NS + H_2O$, löst man es bald nach der Bereitung in der dreifachen Menge W., ballt den ausgeschiedenen Schwefel durch Schütteln zusammen, filtriert ab, sättigt das Filtrat möglichst schnell mit $(NH_4)_2SO_4$, schüttelt mit Ä. aus, bis er sich nicht mehr hellgelb färbt (6—10 mal), trocknet mit Na_2SO_4, dampft ein, zum Schluß im Vakuum; man erhält das Hydrat als gelbes Öl; den letzten Rest des Lösungsmittels verliert es durch ½—1-stdg. Verb. (durch eingetauchte Capillare) mit der Wasserstrahlpumpe. Zur Darst. des *reinen Thioformamids*, CH_3NS, trägt man in das Hydrat (aus 100 g Formamid) etwa 25 g P_2O_5 langsam ein, filtriert nach eintägigem Stehen die gelbe Ätherlsg., engt auf ca. 100 ccm ein (bei einer event. Trübung schüttelt man nochmals mit wenig P_2O_5 und wiederholt die Filtration), kühlt die konz. Lsg. auf —15° ab, versetzt langsam mit gekühltem, trockenem PAe. (ca. 200 ccm, auch Chlf. kann zur Ausfällung dienen), saugt in der Kälte im P_2O_5-Exsiccator scharf ab, wäscht mehrmals mit niedrig sd. PAe. u. trocknet noch eine Viertelstunde im evakuierten Exsiccator.

Das Thioformamid bildet weiße Krystalle (aus Ä. + PAe)., durchsichtige, glänzende Prismen (aus Essigester); F. 28—29°; die Krystalle färben sich schon nach einer Stunde gelblich, indem kleine Partikel schm., und lösen sich dann in Ä. nicht mehr klar. Das Thioamid läßt sich jedoch monatelang ohne Zers. in absol.-äth. Lsg. aufbewahren (über wenig P_2O_5). Am reinsten entsteht es, wenn man ein dreimal umgefälltes Präparat in HCl-Salz überführt u. dessen äth. Suspension mit trockenem NH_3 zerlegt. Die indifferenten Lsgg. sind gelb, die wss. Lsg. ist schwach gelb; es ist ihm ein anhaftender Geruch eigen, bei der Zers. wird der Geruch intensiver und unangenehmer; schmeckt bitter; ist im Vakuum nicht destillierbar; ist mit W. in jedem Verhältnis mischbar unter Abkühlung, mischbar mit Ä.; sll. in A., Aceton und Essigester, swl. in h. Chlf., Bzl., Lg. und CS_2; entwickelt beim Kochen mit W. H_2S, gibt mit KOH sogleich NH_3, mit konz. H_2SO_4 H_2S und SO_2, entfärbt in schwefelsaurer Lsg. $KMnO_4$ momentan unter Abscheidung von S; reduziert in der Kälte FEHLINGsche Lsg.; gibt mit $AgNO_3$ rasch Ag_2S, mit Pb-, Cu- und Hg-Lsgg. Ndd., die sich leicht in die Sulfide verwandeln; gibt mit $HgCl_2$ in Ggw. von HCl eine weiße, krystallinische Fällung, aus den äth. Lsgg. ein beständigeres Hg-Salz; gibt mit vielen Reagenzien, z. B. Br und PCl_3, ätheruni. Additionsprodd., die leicht wieder zerfallen; Na reagiert unter Feuererscheinung, nicht aber mit der äth. Lsg.; die äth. Lsg. wird auch von NH_3-Gas nicht gefällt; gibt mit konz. KCN-Lsg. unter Erwärmen Chrysean, mit Benzophenonchlorid die Rk. von TSCHUGAJEW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2473; C. **1902**. II. 440). — HCl-Salz, $CH_3NS \cdot HCl$; aus der Lsg. in wasserfreiem Ä. und trockenem HCl; dichter, weißer, undeutlich krystallinischer Nd., äußerst zersetzlich; zieht an der Luft W. an und zerfließt; wird im Exsiccator schmierig und gelblich; im frischen Zustand sll. in W., die Lsg. trübt sich nach einer Stunde; ältere Präparate scheiden beim Aufnehmen mit W. Schwefel ab; die Lsg. gibt mit $AgNO_3$ AgCl und Ag_2S; l. in A.

Dimolekulare Blausäure, Iminoformylcyanid, $(CNH)_2$ (vgl. V.); sublimiert beim langsamen Erwärmen (80°) von Thioformamidhydrat im Vakuum; man kühlt die

Vorlage mit Eis; entsteht auch reichlicher, wenn man das Chlorhydrat von CLAISEN und MATTHEWS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **16**. 311; vgl. auch DAINS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **35**. 2496; C. **1902**. II. 436) in trockenem Ä. suspendiert und mit einem raschen Strom von trockenem NH_3-Gas behandelt; lichtbrechende, flüchtige Rhomboeder (aus Ä., der stark abgekühlt wird); sehr flüchtig und sll., F. 81—82°. — *Thiazol* (III.); man wärmt wenige g von molekularen Mengen Thioformamid und reinem Chloracetaldehydhydrat gelinde an und taucht, wenn eine heftige Rk. eintritt, in Kältemischung. — $(C_3H_3NS)_2H_2PtCl_6$; orangegelbe, rechteckige Tafeln und Prismen; ll. in k. W.; zeigt die ANDERSONsche Rk., bei kurzem Erwärmen der k. bereiteten wss. Lsg. scheidet sich ein nur schwach gelbliches, selbst in h. W. unl., 2 HCl weniger enthaltendes *Tetrachlordithiazolplatin*, $C_3H_6N_2S_2Cl_4Pt$, ab; mkr. kleine Säulchen. — *Thiazolin*, C_3H_5NS (IV.); man erwärmt gelinde 3 g Thioformamid und 5 g Bromäthylaminbromhydrat; farbloses Öl von an Pyridin u. Thiophen erinnerndem Geruch; Kp. 138—139° (korr.), höher als bei Thiazol; reagiert auf Curcuma alkalisch; gibt mit $PtCl_4$ eine flockige Fällung, die sich in W. rasch wieder löst.

Alkylierte Thioformamide. *Thioformyldimethylamin*, $C_3H_7NS = CHS \cdot N(CH_3)_2$; aus Dimethylformamid in Bzl. und 2 Mol. fein gepulvertem P_2S_5 auf dem Wasserbad; hellgelbes, lichtbrechendes, intensiv riechendes, bitter schmeckendes Öl; verursacht Kratzen im Schlund; Kp. 227—228° (korr.), $Kp._{12}$ 96,5—97°; zll. in W.; mischt sich mit den organischen Lösungsmitteln, auch mit Bzl. und Chlf.; unl. in PAe; $D.^0_4$ 1,047; gibt mit $HgCl_2$ einen krystallinischen Nd., mit $AgNO_3$ langsam Ag_2S. — *Jodmethylat*, $C_4H_{10}NJS$ (vgl. VI.), entsteht in Benzollsg.; farblose Nadeln (aus k. A. + Ä.), F. 122—123°; sll. in W., A. und Chlf.; geruchlos, nimmt schnell einen widerwärtigen und anhaftenden Geruch an (Methylmercaptan?); spaltet beim Erhitzen mit A. unter Mercaptangeruch das *HJ-Salz des Dimethylamins*, C_2H_8NJ, ab, verfilzte Nädelchen (aus A. + Ä.), F. 155°. — *Thioformyldiäthylamin*, $C_5H_{11}NS = CHS \cdot N(C_2H_5)_2$; hellgelbes, nicht unangenehm riechendes Öl, $Kp._{14}$ 116—117°; erstarrt unter 0° zu Nadeln, besonders wenn man vorher kurze Zeit erhitzt; mischbar mit den organischen Lösungsmitteln; wl. in h. W., ll. in konz. HCl. — *Jodmethylat;* weiße Nadeln, F. 111—112°; sll. in W. — *Thioformylpiperidin*, $C_6H_{11}NS = CHS \cdot NC_5H_{10}$; ähnlich der Diäthylaminverb.; hellgelbes Öl, $Kp._{11-12}$ 148—149°; krystallisiert in der Kältemischung. — *Jodmethylat;* Nadeln, F. 119—120°; gibt beim Erwärmen mit A. jodwasserstoffsaures Piperidin (Nädelchen, F. 182—183°). — *Thioformyldiphenylamin*, $C_{13}H_{11}NS = CHS \cdot N(C_6H_5)_2$; aus Formyldiphenylamin in h. Bzl. und P_2S_5; fällt auch aus der Mutterlauge mit PAe.; glänzende, citronengelbe Prismen (aus A. mit bleibendem Glanz, aus Bzl. unter baldiger Trübung), F. 108—109°; sll. in Chlf. und Aceton, ll. in h. A. und Bzl., wl. in Ä.; die warme alkoh. Lsg. gibt S an HgO ab. — *Jodmethylat*, $C_{14}H_{14}NJS$; glänzende, citronengelbe Prismen, zers. sich langsam beim Erwärmen, färbt sich gegen 100° braun; nimmt bald Mercaptangeruch an; unl. in W., ll. und farblos in A., beim Erwärmen wird die Lsg. gelb, beim Abkühlen wieder farblos; l. in k. Aceton und Chlf. mit intensiv gelber Farbe; spaltet beim Erwärmen mit W., SS. und Laugen Diphenylamin ab. Beim Einkochen mit Ameisensäure wird die konz. Fl. grün, beim Abkühlen wird die Farbe gelb, beim Erwärmen wieder grün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1908—22. 12/10. [26/4.] Chem. Lab. des Eidgen. Polytechn. Zürich.) BLOCH.

Oskar Loew, *Bemerkung über die Kondensation von Formaldehyd.* Bezugnehmend auf die Arbeit von K. GRUBE (vgl. PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **126**. 585; C. **1909**. I. 1026), weist Vf. darauf hin, daß er bereits vor 20 Jahren *Formaldehyd* in bloßer wss. Lsg. bei neutraler Rk. durch Kochen mit granuliertem Zinn zu

einem Zucker kondensiert hat (vgl. Journ. f. prakt. Ch. [2] **34**. 51; Ber. Dtsch. Chem. Ges. **22**. 471). (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **128**. 282. 28/5.) RONA.

E. E. Blaise und A. Koehler, *Synthesen mit Hilfe der gemischten Organozinkverbindungen. I. Darstellung der acyclischen Diketone.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences **1909**. I. 1154.) Nachzutragen ist folgendes. Diketone der Adipinsäurereihe: Bei der Einw. des Adipylchlorids auf die Organozinkverbb. genügt ein Überschuß von 20% der letzteren, wenn destilliertes Chlorid verwendet wird, andernfalls ist ein Überschuß von 50% notwendig, um eine gute Ausbeute an Diketon zu erzielen. *Octandion-2,7* (*ω,ω'-Diacetylbutan*), $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot CH_3$, aus Adipylchlorid und CH_3ZnJ, Blättchen, F. 43—44°, Kp.$_{10}$ 114°, färbt sich sofort nach der Dest. grün. *Disemicarbazon*, $C_{10}H_{20}O_2N_6$, weißes Krystallpulver aus Eg., F. 260° unter Zers. *Dioxim*, $C_8H_{16}O_2N_2$, Krystalle aus A., F. 158°. Das Phenylhydrazon ist fl. — *Decandion-3,8*, (*ω,ω'-Dipropionylbutan*), $C_{10}H_{18}O_2 = C_2H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_4 \cdot CO \cdot C_2H_5$, aus Adipylchlorid und C_2H_5ZnJ, Blättchen aus Bzl. + PAe., F. 62°, Kp.$_{10}$ 130°. *Disemicarbazon*, $C_{12}H_{24}O_2N_6$, Krystalle aus Eg., F. 232° unter Zers. (Hg-Bad), ll. in h. Eg., swl. in k. Eg., unl. in W., A. u. Ä. *Dioxim*, $C_{10}H_{20}O_2N_2$, Krystalle aus A., F. 99°.

Diketone der Pimelinsäurereihe: Die *Pimelinsäure* wurde nach dem Verf. von PERKIN durch Einw. von Natriummalonester auf Trimethylenbromid dargestellt. Die besten Resultate wurden bei folgender Arbeitsweise erzielt. Man vermischt eine Lsg. von 22 g Na in 330 g absol. A. mit 200 g Malonester, dampft den A. möglichst vollständig im Vakuum ab, versetzt den Rückstand mit 96 g Trimethylenbromid und erhitzt das Ganze auf dem Wasserbade. Nach beendigter Rk. zersetzt man die M. durch Eiswasser, säuert durch 1—2 ccm Eg. an und extrahiert mittels Ä. Man fraktioniert im Vakuum, verseift den zurückbleibenden Teer durch Kalilauge, entfärbt durch Tierkohle, säuert an, dampft zur Trockne, erhitzt den Rückstand auf 170°, esterifiziert das Prod. und fraktioniert das Estergemisch. 1 kg Trimethylenbromid liefert auf diese Weise neben 690 g unverändertem Malonester 215 g Tetramethylendicarbonsäureester, 70 g Brombutandicarbonsäureester u. 590 g Trimethylendimalonester. Diese 590 g Dimalonester verseift man durch KOH, säuert die M. an, dampft sie im Vakuum zur Trockne, erschöpft den Rückstand im Soxhlet mit Ä., verdampft letzteren u. erhitzt den Rückstand im Ölbade auf 170°. Ausbeute 215 g Pimelinsäure vom F. 104—105°. *Pimelylchlorid*, $C_7H_{10}O_2Cl_2$, farblose Fl., Kp.$_{15}$ 137°. *Anilid*, F. 155°. *Nonandion-2,8* (*ω,ω'-Diacetylpentan*), $CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot CH_3$, aus Pimelylchlorid und CH_3ZnJ, Krystalle aus Ä. + PAe., F. 46°. — *Undecandion-3,9* (*ω,ω'-Dipropionylpentan*), $C_{11}H_{20}O_2 = C_2H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_5 \cdot CO \cdot C_2H_5$, aus Pimelylchlorid und C_2H_5ZnJ, Blättchen aus Bzl., F. 68° (Hg-Bad), Kp$_{14,5}$ 141°, ll. in. h., mäßig in k. Bzl. *Disemicarbazon*, $C_{13}H_{26}O_2N_6$, Krystalle aus A., F. 175—176° unter Zers. (Hg-Bad). *Dioxim*, $C_{11}H_{22}O_2N_2$, farblose Krystalle aus Ä. + PAe., F. 68,5°, sll. in Ä., Bzl. etc.

Diketone der Korksäurereihe: Das bei der Oxydation des Ricinusöles durch HNO_3 nach ARPPE entstehende Gemisch von Kork- u. Azelainsäure läßt sich am besten durch dreimaliges Ausziehen des Prod. mit sd. Bzl., in dem die Korksäure fast unl. ist, trennen. *Suberylchlorid*, Kp.$_{12}$ 143—147°. *Dianilid*, $C_{20}H_{24}O_2N_2$, Krystalle aus A., F. 187°, mäßig l. in h., fast unl. in k. A. *Di-p-toluid*, $C_{22}H_{28}O_2N_2$, Krystalle aus A., F. 218°, mäßig l. in h., fast unl. in k. A. — *Decandion-2,9* (*ω,ω'-Diacetylhexan*), $C_{10}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot CH_3$, aus Suberylchlorid und CH_3ZnJ in Ggw. von Toluol, F. 64°, Kp.$_{12}$ 137°. *Disemicarbazon*, $C_{12}H_{24}O_2N_6$, Krystalle aus Eg, zersetzt sich zum Teil bei 260°, ohne zu schm., ll. in h., wl. in k. Eg. — *Dodecandion-3,10* (*ω,ω'-Dipropionylhexan*), $C_{12}H_{22}O_2 = C_2H_5 \cdot CO \cdot (CH_2)_6 \cdot$

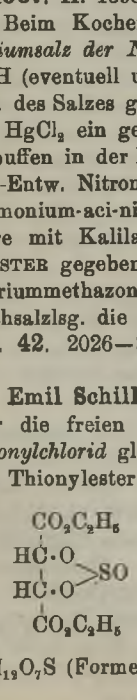
$CO \cdot C_2H_5$, aus Suberylchlorid und C_2H_5ZnJ, Krystalle aus Ä., F. 72°, ll. in h., wl. in k. Ä.

Diketone der Azelainsäurereihe: *Azelaylchlorid*, Kp.$_{18}$ 166°. *Undecandion-2,10 (ω,ω'-Diacetylheptan)*, $C_{11}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot (CH_2)_7 \cdot CO \cdot CH_3$, aus Azelaylchlorid und CH_3ZnJ, Krystalle aus Ä., F. 64°, ll. in h., wl. in k. Ä. *Disemicarbazon*, $C_{13}H_{26}O_2N_6$, Krystalle aus Essigsäure, F. 203° unter Zers. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 681—92. 20/6. Nancy. Chem. Inst.) DÜSTERBEHN.

Wilhelm Steinkopf, *Über Nitroacetonitril.* (V. Mitteilung.) *Über Nitroessigester.* (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 617; C. **1909**. I. 911.) Nachdem die Konstitution der *Fulminursäure* als Cyannitroacetamid durch die Unterss. von CONRAD u. SCHULZE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 735; C. **1909**. I. 1088; vergl. STEINKOPF, BOHEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1044; C. **1908**. I. 1678) sichergestellt ist, schien es möglich, von dieser Verb. durch Verseifung und nachfolgende Abspaltung zu der Cyanessigsäure und dem Nitroacetonitril zu gelangen. Die Verseifung mittels SS. hatte nicht den gewünschten Erfolg, da die salpetrige Säure, die allein für diesen Zweck in Betracht kommt, beträchtliche Mengen von Nitrolsäure bildete. Die S. ließ sich dagegen mit Kalilauge verseifen; als Reaktionsprod. wurde hierbei das *neutrale, nitroessigsaure* Kalium erhalten, das sich als beständig und umkrystallisierbar erwies. Die Beständigkeit dieses Salzes veranlaßte die Vff., das Verhalten des Nitroacetonitrils, Nitroacetamids und der Methazonsäure (Nitroacetaldoxim) gegen starke Kalilauge zu prüfen. In allen diesen Fällen wurde das obige K-Salz erhalten. — Die B. der Nitroessigsäure aus Methazonsäure kann entweder durch intermediäre Wasserabspaltung und B. von Nitroacetonitril oder durch primäre B. von Nitroacetamid, das durch BECKMANNsche Umlagerung aus der Methazonsäure entsteht, erklärt werden (vgl. MEISTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3435; C. **1907**. II. 1398).

Beim Kochen von fulminursaurem Ammonium mit Kalilauge (1 : 1) wird das *Kaliumsalz der Nitroessigsäure*, $CH(NO \cdot OK) \cdot CO_2K$, erhalten; Nadeln aus starkem KOH (eventuell unter Zugabe von A.), ll. in W., unl. in Methylalkohol. Die wss. Lsg. des Salzes gibt mit $FeCl_3$ eine intensive Rotfärbung, mit Pb-Acetat ein weißes, mit $HgCl_2$ ein gelbliches und mit $AgNO_3$ ebenfalls ein gelbliches Salz. Alle Salze verpuffen in der Flamme. Verd. H_2SO_4 macht aus der wss. Lsg. des K-Salzes unter CO_2-Entw. Nitromethan frei. Das obige K-Salz entsteht auch beim Kochen von Ammonium-aci-nitroacetonitril, von Ammonium-aci-nitroacetamid oder von Methazonsäure mit Kalilauge (1 : 1). — Bei der Darst. der *Methazonsäure* nach der von MEISTER gegebenen Vorschrift wendet man zweckmäßig bei der Neutralisation der Natriummethazonatlsg. HCl statt H_2SO_4 an, da sich aus der entstehenden gesättigten Kochsalzlsg. die S. direkt in fast reinem Zustande ausscheidet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2026—31. 12/6. [11/5.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. Techn. Hochschule.) SCHMIDT.

Emil Schiller, *Über Thionylweinsäureester.* Beim Verf., im *Weinsäurediäthylester* die freien OH-Gruppen durch Cl oder Br zu ersetzen, fand der Vf., daß *Thionylchlorid* glatt einwirkt, aber unter B. von Thionylestern (90—95% Ausbeute). Die Thionylester sind sirupartige, farb- u. geruchlose Verbb., ll. in A., Ä., Bzl. u. Chlf., unl. in k. W., verseifen sich aber mit Alkalien u. auch nach längerem Kochen mit W. Sie sind leichter fl. als die entsprechenden Säureester und zers. sich beim Sd. unter gewöhnlichem Druck teilweise unter SO_2-Entw. Sie drehen das polarisierte Licht in umgekehrter Richtung wie die Ausgangsverb. — *Thionylweinsäurediäthylester*, $C_8H_{12}O_7S$ (Formel nebenstehend). 1 Mol. Weinsäureester und 1 Mol. $SOCl_2$ wurden



$^1/_2$ Stde. auf 50° erwärmt, dann unter Feuchtigkeitsausschluß 2 Tage stehen gelassen, nochmals erwärmt und im Vakuum das überschüssige Thionylchlorid verflüchtigt. $Kp._{770}$ 279°; $Kp._{11,5}$ 167°; $D.^{19,5}$ 1,3257; $[\alpha]_D^{17,5-18}$ = —56,71°; entfärbt sofort Permanganatlsg.; gibt, mit genau zwei Äquivalenten KOH behandelt, unter starker Selbsterwärmung eine neutrale Lsg., die noch keine wesentliche Menge freier Weinsäure enthält, da erst nach dem Erwärmen eine Fällung von Kaliumtartrat entsteht. Demnach wird von Alkalien in der Kälte zunächst die Schwefligsäuregruppe abgespalten. — *Thionylweinsäuredimethylester;* $Kp._{770}$ 274°; $Kp._{12,8}$ 157,5°; $D.^{19,5}$ 1,4445; $[\alpha]_D^{17,5-18}$ = —61,08°. — *Thionylweinsäuredi-n-propylester;* $Kp._{770}$ 295°; $Kp._{12}$ 176°; $Kp._{10,5}$ 172,5°; $D.^{18}$ 1,2382; $[\alpha]_D^{17,5-18}$ = —18,54°. — *Thionyltraubensäuredimethylester;* $Kp._{770}$ 276°; $Kp._{12,2}$ 158,5°; $D.^{19,5}$ 1,4648. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2017—20. 12/6. [22/5.] Org.-chem. Lab. der Techn. Hochschule Danzig.) BLOCH.

S. Bondi, *Über Lipoproteide und die Deutung der degenerativen Zellverfettung.* II. *Lipopeptide, ihre Bedeutung, Synthese und Eigenschaften* (*Laurylglycin und Laurylalanin*). Vf. berichtet über die Synthese von Verbb., die aus Fettsäuren und Aminosäuren bestehen. — Synthese von Laurylglycin. 3 g Laurinsäure wurden mit ca. 3 ccm Thionylchlorid durch sehr gelindes Anwärmen in Rk. gebracht, und der Überschuß des Thionylchlorids bei niederer Temp. im Vakuum verdampft. Das Reaktionsprod., eine gelblich bis bräunliche Fl., wurde zur weiteren Synthese verwendet. Zur Darst. von *Laurylglycin* wurden 1,5 g Glykokoll in ca. 20 ccm n. NaOH in Lsg. gebracht und abwechselnd das in reinem, trockenem Ä. gel. Säurechlorid und ca. 16 ccm (oft auch mehr) n. Lauge zugesetzt, heftig geschüttelt. Die vom Ä. abgetrennte Fl. wurde angesäuert, der Nd. abfitriert, getrocknet (2,6 g Rohprod., 1,4 g nach Umkrystallisieren aus Bzl.). F. 117,5°. Gut l. in A., wl. bei Zimmertemp., leichter beim Erwärmen in Aceton, Chlf., Essigester, Bzl. Wl. in Ä., unl. in sd. PAe. Zus.: $C_{14}H_{27}NO_3$.

Laurylglycinnatrium. 10,3 g Laurylglycin werden, in 100 ccm A. gel., mit 100 ccm W. verd., mit 13,9 ccm n. Sodalsg. in 100 ccm W. in langsamem Strahl unter Umrühren der erwärmten Lsg. zugemischt, das Ganze eingedampft, der pulverisierte Rückstand aus ca. 300 ccm A. umgelöst. Beim Abkühlen lange Nadeln (9,5 g) von $C_{14}H_{26}NO_3Na$. — *Laurylalanin.* In Ä. gel. Laurinchlorid (aus 3 g Laurinsäure) wird unter häufigem Schütteln in eine Lsg. von 1,5 g Alanin in 15 ccm n. NaOH eingetragen, abwechselnd damit 20 ccm n. Lauge zugefügt. Die vom Ä. getrennte Lsg. wird mit HCl angesäuert, der gewaschene Nd. getrocknet, 2 g in 20 ccm Bzl. gel. und die Lsg. mit der gleichen Menge erwärmtem PAe. versetzt. Die Trübung wird nach längerem Stehen krystallinisch (Nadeln). Ausbeute 1,5 g, F. 103—104°. Zus.: $C_{15}H_{29}O_3N$. In Aceton, A., Methylalkohol l., weniger l. in Äthyläther, Bzl., unl. in PAe. — *Laurylalaninnatrium.* 9 g Laurylalanin in 100 ccm A. gel., die entsprechende Menge Soda, in 100 ccm W. gel., hinzugefügt, der Rückstand mit A. ausgezogen; beim Einengen des A. fällt die Substanz aus. Lange, farblose Prismen. — Bemerkenswert ist die Änderung der Löslichkeit der Fettsäuren in der Verb. mit Aminosäuren. Laurylglycin färbt sich mit Sudan oder Scharlach nicht, während sich Laurinsäure intensiv färbt. Diese Eigenschaften zeigen eine bemerkenswerte Parallelität mit jenen der Fett-Eiweiß-Verbb. — Lsgg. von Laurylglycinnatrium hydrolysieren weniger stark als gleich konz. Lsg. von laurinsaurem Na; hingegen diffundiert erstere besser und schneller als letztere. (Biochem. Ztschr. **17**. 543—52. 24/5. [26/3.] Wien. I. med. Klinik u. med.-chem. Lab. der Wiener allg. Poliklinik.) RONA.

S. Bondi und **Th. Frankl**, *Über Lipoproteide und die Deutung der degenerativen Zellverfettung.* III. *Synthese von Palmitylglycin und Palmitylalanin. Pal-*

mitylchlorid. 2,56 g Palmitinsäure wurden mit ca. 3,5 g Thionylchlorid bei 40° in Rk. gebracht; die Rk. ist in $^1/_2$ Stde. beendet. Der Überschuß des Thionylchlorids wird im Vakuum abgedampft. *Palmitylglycin.* Das aus 2,56 g Palmitinsäure gewonnene Chlorid, in reinem Ä. gel., wird unter Schütteln mit einer Lsg. von 0,9 g Glykokoll in 12 ccm n. NaOH und während des Prozesses mit weiteren 12 ccm n. Lauge versetzt. Das nach dem Ansäuern ausgefallene Prod. wird aus Aceton (pro g Substanz ca. 30 ccm Aceton) umkrystallisiert. F. 121° (unscharf). Ausbeute 2,6 g. Zus.: $C_{18}H_{35}O_3N$. Unl. in W. und PAe. Bei Zimmertemp. wenig, in der Hitze gut l. in Bzl., Chlf., Aceton, Ä. Gut l. bei jeder Temp. in A. — *Palmitylalanin.* 0,89 g Alanin werden mit Palmitylchlorid (aus 2,56 g Palmitinsäure) unter Verwendung von ca. 20 ccm n. NaOH wie oben in Rk. gebracht. F. 106°. Gut l. in Bzl., A., Chlf., bei Zimmertemp. wenig, in der Wärme besser l. in Ä., Essigäther, Aceton; unl. in PAe. Zus.: $C_{19}H_{37}O_3N$. (Biochem. Ztschr. **17**. 553—54. 24/5. [26/3.] Wien. I. med. Klinik u. med.-chem. Lab. der Wiener allg. Poliklinik.) RONA.

S. Bondi und **Th. Frankl**, *Über Lipoproteide und die Deutung der degenerativen Zellverfettung.* IV. *Über das Verhalten von Lipopeptiden gegenüber Fermenten.* Durch Pepsin, Trypsin, Pankreasfistelsaft wurde *Laurylglycylnatrium* nicht gespalten. Von Organfermenten spaltete nur Leber und Niere, letztere im besonders hohen Grade, das Lipopeptid. (Biochem. Ztschr. **17**. 555—61. 24/5. [26/3.] Wien. I. med. Klinik.) RONA.

J. F. Briggs, *Cellulose als Polysaccharid: Ein kurzer Bericht über unsere gegenwärtige Kenntnis.* Die Literatur über Hydrolyse von Cellulose u. ihren Derivaten wird kritisch besprochen. Die Leichtigkeit der Hydrolyse zu *Hydrocellulose* u. die Resistenz der letzteren gegen weitere Hydrolyse führen zu der Annahme, daß der Cellulosekomplex zwei Hydrocellulosereste enthält, die durch eine gewöhnliche Anhydridbindung (wie in der Stärke) verbunden sind, daß aber die Bausteine der Hydrocellulose unter sich anders u. fester verbunden sind. Es ist noch nicht festgestellt, ob Cellulose tatsächlich und ausschließlich ein Polysaccharid wie Stärke ist, ob sie quantitativ in Monosaccharid überführbar ist, welcher Natur der eventuelle Rückstand ist, und ob die normale Cellulose der Holzfaser identisch mit dem normalen Cellulosetyp, der Baumwollfaser, ist. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 340—41. 15/4. [1/3.*.].) HÖHN.

Emil Fromm, *Spaltungen von Disulfiden mit benachbarten Doppelbindungen.* Nach HUGERSHOFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **32**. 2245; C. **99**. II. 711) wird die B. von *aromatischen Thioharnstoffen* aus Aminen und CS_2 durch Zusatz von elementarem S stark beschleunigt. Man kann entsprechend von BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **33**. 2726; C. **1900**. I. 1951) annehmen, daß diese Beschleunigung davon herrührt, daß durch den zugesetzten S die in erster Phase entstehenden dithiocarbaminsauren Salze zu Thiuramdisulfiden oxydiert werden (vgl. I.). Der Übergang der Thiuramdisulfide in Thioharnstoffe wird entgegen des Vfs. früher geäußerter Ansicht (vgl. 1. Abhandlung über ungesättigte Disulfide, LIEBIGs Ann. **348**. 149; C. **1906**. II. 792) und in Übereinstimmung mit v. BRAUN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 4370; C. **1907**. I. 337) nicht hydrolytisch bewirkt, da im Reaktionsgemisch W. höchstens als geringe Verunreinigung vorhanden ist. Der Zerfall wird vielmehr verursacht (im Gegensatz zur Annahme v. BRAUNs) durch die anwesenden überschüssigen Amine. *Thiuramdisulfide* werden nämlich durch *Amine* in erster Phase nach Gleichung II. zerlegt; es entstehen disubstituierte Thioharnstoffe und Dithiocarbaminsäuren und freier Schwefel. Alle übrigen etwa entstehenden Stoffe

verdanken ihre Existenz sekundären Rkk. zwischen den angewandten Aminen und den nach II. entstehenden Stoffen. Am leichtesten werden die Disulfide durch Phenylhydrazin, schwerer durch Anilin, noch schwerer durch Piperidin, am schwersten durch Methylanilin zerlegt. Je mehr sich das *Amin* zu einer Spaltung des Thiuramdisulfids eignet, desto leichter wird sich *mittels* CS_2 der Thioharnstoff bilden, je weniger sich das Amin zu der Spaltung eignet, um so größer ist die Aussicht, daß die Rk. bei der ersten Phase, dem Thiuramdisulfid, stehen bleibt.

Piperidin spaltet Piperidylthiuramdisulfid glatt, fast ohne jede Nebenrk. und fast ohne jede Entw. von H_2S nach II. Eine sekundäre Rk. tritt ein bei dithiocarbaminsauren Salzen, welche leicht zerfallen (unter Abspaltung von H_2S), z. B. spaltet sich piperidylthiocarbaminsaures Anilin in H_2S u. Piperidylphenylthioharnstoff (III.). Von diesem freiwilligen Zerfall rührt ohne Zweifel der H_2S her, welcher bei der Darst. der Thioharnstoffe in Gegenwart von Oxydationsmitteln beobachtet worden ist. Eine weitere Komplikation tritt ein durch *gegenseitige Verdrängung der Amine.* So gibt Anilin mit dem Thiuramdisulfid aus Methylanilin nicht die erwarteten Körper mit den Methylgruppen des Methylanilins, sondern ausschließlich Diphenylthioharnstoff. Amine, welche andere aus ihren Stellungen verdrängen, scheinen auch heftiger auf Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen zu wirken, als die verdrängten Amine. Diese Beobachtungen bieten eine Erklärung dafür, daß es bisher nicht gelungen ist, gewisse Thiuramdisulfide herzustellen, z. B. Diphenylthiuramdisulfid aus Anilin, CS_2 und Jod oder H_2O_2. Es bilden sich wohl in allen Fällen Thiuramdisulfide, aber das überschüssige Anilin greift Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen energisch an und spaltet das entstehende Thiuramdisulfid sofort wieder in das Endprod., den Diphenylthioharnstoff (vgl. IV.). Das daneben entstehende phenyldithiocarbaminsaure Anilin wird entweder wieder durch Jod oxydiert oder zerfällt freiwillig in Diphenylthioharnstoff nach III.

Auch *Phenylsulfurethansulfür* (vgl. JACOBSON, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 1813) spaltet sich *mit Aminen* nach der Regel (vgl. V.); die entstehenden Pseudoäthyldiarylharnstoffe sind unbeständig u. spalten die Äthylgruppe ab, welche dann das gebildete Phenylsulfurethan am S äthyliert, man findet sie in Gestalt von Äthylmercaptan wieder.

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} 2R\cdot NH\cdot C:S \\ | \\ SH, NH_2\cdot R \end{matrix} + S = H_2S + \begin{matrix} R\cdot NH\cdot C:S & S:C\cdot NH\cdot R \\ | & | \\ S\text{———}S & \end{matrix} + 2NH_2R$$

$$\text{II.}\quad \begin{matrix} R\cdot NH\cdot C:S & S:C\cdot NHR \\ | & | \\ S\text{———}S & \end{matrix} + X\cdot NH_2 = \begin{matrix} R\cdot NH\cdot C:S \\ | \\ NH\cdot X \end{matrix} + S + \begin{matrix} S:C\cdot NHR \\ | \\ SH \end{matrix}$$

$$\text{III.}\quad C_5H_{10}N\cdot C:S\cdot SH, C_6H_5\cdot NH_2 = H_2S + C_5H_{10}N\cdot CS\cdot NHC_6H_5$$

$$\text{IV.}\quad \begin{matrix} C_5H_5N\text{——}CS & CS\cdot NC_5H_5 \\ | & | \\ CH_3 & CH_3 \\ S\text{—}S & \end{matrix} + 4C_6H_5NH_2 =$$
$$S + H_2S + 2(C_6H_5NH)_2CS + 2C_6H_5NHCH_3$$

$$\text{V.}\quad \begin{matrix} C_6H_5N:C\cdot S\cdot S\cdot C:NC_6H_5 \\ | \qquad\qquad | \\ C_2H_5O \qquad OC_2H_5 \end{matrix} + R\cdot NH_2 = \begin{matrix} C_6H_5N:C\cdot SH \\ | \\ C_2H_5O \end{matrix} + S + \begin{matrix} R\cdot NH\cdot C:NC_6H_5 \\ | \\ OC_2H_5 \end{matrix}$$

Spaltung der Thiuramdisulfide mit Aminen. Gemeinsam mit **Max Tausent.** *Piperidylthiuramdisulfid*, $C_5H_{10}N\cdot CS\cdot S\cdot S\cdot CS\cdot NC_5H_{10}$, (1 Mol.-Gew.) gibt mit 4 Mol.-Gew. Piperidin bei 120° nach 2 Stdn. wenig H_2S und *piperidyldithiocarbaminsaures Piperidin*, $C_{11}H_{22}N_2S$. In der Mutterlauge ist S u. (nach Wegkochen desselben mit einer alkoh. Bleioxydnatronlsg.) *Dipiperidylthioharnstoff*, $C_{11}H_{20}N_2S$ = $(C_5H_{10}N)_2CS$; weiße, fettglänzende Blättchen (aus A), F. 58°. Mit Anilin entsteht

beim Kochen in alkoh. Lsg. (3 Sdn.) viel H_2S, S und Piperidylphenylthioharnstoff, $C_{12}H_{16}N_2S$. Mit Phenylhydrazin entsteht beim Kochen in alkoh. Lsg. (2—3 Stdn.) H_2S, NH_3 (herrührend von der Einw. von S auf Phenylhydrazin) und *Phenylthiosemicarbazid*, $C_7H_9N_3S = NH_2 \cdot CS \cdot NH \cdot NHC_6H_5$; letzteres rührt her von der Verdrängung des Piperidins durch NH_3 aus zuerst gebildetem Piperidylphenylthiosemicarbazid. — *Dimethyldiphenylthiuramdisulfid*; gibt (1 Mol.-Gew.) mit 4 Mol. Geww. Piperidin bei 110° nach 2 Stdn. wenig H_2S und piperidyldithiocarbaminsaures Piperidin, in der Mutterlauge S u. Dipiperidylthioharnstoff. Mit Anilin entsteht beim Sd. in alkoh. Lsg. viel H_2S, S u. Diphenylthioharnstoff, $C_{13}H_{12}N_2S$ (vgl. IV.). Mit Phenylhydrazin entsteht beim Kochen in alkoh. Lsg. H_2S, S u. *Diphenylthiocarbazid*, $C_{13}H_{14}N_4S$. — *Thiuramdisulfid*, $C_2H_4N_2S_4 = NH_2 \cdot CS \cdot S \cdot S \cdot CS \cdot NH_2$, gibt mit Anilin, wie KLASON (Journ. f. prakt. Ch. [2] **36**. 63) beobachtete, bei 40° H_2S, HSCN, NH_3, S, Diphenylthioharnstoff und Phenylthioharnstoff, $C_7H_8N_2S$. Phenylhydrazin gibt in der Kälte damit NH_3, H_2S, S, Phenylthiosemicarbazid u. Diphenylthiocarbazid.

Spaltung des Phenylsulfurethansulfürs mit Aminen. Gemeinsam mit **Adolf Roesicke** und **Max Tausent**. *Phenylsulfurethan.* Zur *Darst.* erhitzt man eine Lsg. von 20 g Phenylsenföl in 12—15 g A. 12—14 Stdn. auf dem Wasserbad; F. 68—69°. Zur Überführung in *Phenylsulfurethansulfür* feuchtet man 20 g feingepulvertes Sulfurethan mit A. an, übergießt mit NaOH (D. 1,3), l. unter Zusatz von etwas A., gibt das Dreifache der berechneten Menge Jod in KJ-Lsg. zu, läßt stehen, bis sich kein Nd. mehr ausscheidet u. trennt etwas in Ä. wl. Diphenylharnstoff ab. Das Sulfür gibt mit Anilin bei 130° nach 3 Stdn. S, Diphenylharnstoff u. im Filtrat Phenylsulfurethan, $C_9H_{11}ONS$ (vgl. V.). Mit p-Toluidin (2 Mol.) bei 125° entsteht nach 3 Stdn. Phenylsulfurethan im Filtrat, S (mit CS_2 ausziehbar) u. in A. ll. *Phenyl-p-tolylharnstoff*, $C_{14}H_{14}ON_2$ (F. 231°), sowie in A. swl. *Phenyl-p-tolyl-ps-äthylharnstoff*, $C_{16}H_{18}ON_2$ (F. 265°) im Rückstand; Phenyl-p-tolylharnstoff ist ein Spaltungsprod. des ps.-Äthylharnstoffs. Dem Phenylsulfurethan war *Phenyliminomonothiokohlensäurediäthylester*, $C_6H_5N : C(SC_2H_5)(OC_2H_5)$ beigemengt, welcher mit HCl bei 150° reichlich Äthylmercaptan abspaltet. Durch Phenylhydrazin wird Phenylsulfurethansulfür nicht gespalten, sondern unter N-, H_2S- u. NH_3-Entw. reduziert zu Phenylsulfurethan. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1945—59. 12/6. [21/5.] Chem. Univ. Lab. Freiburg i. B. Abt. d. philosoph. Fakultät.) BLOCH.

P. Lemoult, *Vergleich zwischen den Nitrilen und Carbylaminen.* Der vom Vf. für die Verbrennungswärmen der Carbylamine berechnete thermische Überschuß von +17 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **143**. 902; C. **1907**. I. 403) hat durch die von GUILLEMARD (Diss. Paris 1908) ausgeführten Beststs. seine Bestätigung gefunden. Die von LEMOULT berechneten Werte sind in Parenthese beigefügt. *Methylcarbylamin*: 320,1 (320) Cal., *Äthylcarbylamin*: 480,1 (477) Cal., *Propylcarbylamin:* 638,9 (634) Cal., *Isobutylcarbylamin:* 795,0 (791) Cal., *Isoamylcarbylamin:* 948,15 (948) Cal., *Benzylcarbylamin:* 1045,35 (1042) Cal., *Allylcarbylamin:* 608,8 (607) Cal. — Die gegenwärtig bekannten Verbrennungswärmen des Aceto- u. Propionitrils stimmen mit den nach der LEMOULTschen Formel $102x + 55/2y + 16,5$ (kein thermischer Überschuß) berechneten nicht überein. Eine vom Vf. ausgeführte neue Best. ergab die Unrichtigkeit der alten Werte u. eine gute Übereinstimmung der neuen Werte mit den berechneten. *Acetonitril:* 304,0 (303) Cal., *Propionitril:* 458,5 (460) Cal., *n.-Butyronitril:* 616,3 (617) Cal., *Isovaleronitril:* 775,7 (774) Cal., *α-Naphthonitril:* 1333,2 (1331) Cal., *β-Naphthonitril:* 1327,3 (1331) Cal.

Bei den *Verbrennungswärmen der Argentocyanide* scheint die Bindung des Ag-Atoms an das N-Atom einen thermischen Wert von —8,5 Cal. zu besitzen. Die

von GUILLEMARD ausgeführte Best. ergab beim *Argentoisoamylcyanid* 1,071 Cal., die Berechnung 1,069 Cal. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1602—4. [14/6.*].)
DÜSTERBEHN.

E. Billows, *Vergleichende krystallographische Untersuchungen über die Cyanursäure, das saure Produkt der Synthese des Biurets mit Cyanessigsäureester und einige ihrer Salze.* (SCHIAVON Darsteller.) *Cyanursäure*, $H_3Cy_3O_3 \cdot 2H_2O$. Aus konz. Lsg. in verd. A. monokline Tafeln oder kurze Säulen, 1,3694 : 1 : 1,8502, $\beta = 106^0 4{,}5'$. — *Saures Produkt der Synthese des Biurets mit Cyanessigsäureester*, $C_5H_7N_5O_5$. Trikline, verlängerte Tafeln (aus W. + A.), 0,985 : 1 : 0,5552, $\alpha = 92^0 11'$, $\beta = 114^0 1'$, $\gamma = 76^0 6{,}5'$. — *Calciumcyanurat*, $Ca(C_3H_2N_3O_3)_2 \cdot 6H_2O$. Aus sd. W. trikline Tafeln, 1,0928 : 1 : 0,5986, $\alpha = 81^0 10'$, $\beta = 87^0 16'$, $\gamma = 103^0 38'$. — *Calciumsalz des sauren Produktes der Synthese des Biurets mit Cyanessigsäureester.* Die nicht meßbaren Krystalle sind auf Grund der optischen Unters. monoklin. (Rivista di Miner. e Crist. italiana **33**. 87—94; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 481—83. 8/6. Ref. ZAMBONINI.)
ETZOLD.

E. Repossi, *Über die Krystallform einiger Benzolderivate.* (KÖRNER Darsteller, vgl. ARTINI, Rendiconti R. Istituto Lombardo di science e lettere [2] **38**. 831; C. **1907**. II. 689.) *Nitro-1-dibrom-(2,5)-benzol*, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Br_2$. F. 85,4°. Triklinpinakoidal, 1,3854 : 1 : 0,7879, $\alpha = 87^0 29' 10''$, $\beta = 114^0 35' 19''$, $\gamma = 83^0 26' 41''$. Sehr vollkommene basische Spaltbarkeit. In Sommertemp. auffallend plastisch. D. 2,374. (Vgl. dagegen die Angaben von JAEGER, Ztschr. f. Krystallogr. **42**. 440; C. **1907**. I. 27.) — *Nitro-(1)-chlor-(2)-brom-(5)-benzol*, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot Br$. F. 70,8°. Dem vorigen isomorph, also triklinpinakoidal, 1,3823 : 1 : 0,8196, $\alpha = 86^0 30' 33''$, $\beta = 114^0 29' 44''$, $\gamma = 82^0 20' 4''$. Spaltbarkeit und Plastizität wie beim vorigen. D. 2,035. — *Nitro-(1)-brom-(2)-chlor-(5)-benzol*, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot Cl$. F. 64,8°. Dem vorigen isomorph, also triklinpinakoidal, 1,4159 : 1 : 0,8157, $\alpha = 87^0 17'$, $\beta = 113^0 47' 7''$, $\gamma = 82^0 25' 21''$. Spaltbarkeit u. Plastizität wie bei den vorigen. D. 2,048. — *Nitro-(1)-dichlor-(2,5)-benzol*, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Cl_2$. F. 54,5°. Isomorph den vorigen, triklinpinakoidal, 1,4385 : 1 : 0,8223, $\alpha = 87^0 17' 54''$, $\beta = 114^0 17' 4''$, $\gamma = 82^0 37' 31''$. Spaltbarkeit u. Plastizität siehe oben. D. 1,704. — *Nitro-(1)-jod-(2)-brom-(3)-benzol*, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot J \cdot Br$. F. 120°. Monoklinprismatisch, 0,6342 : 1 : 0,5680, $\beta = 105^0 4' 30''$. D. 2,535. — *Nitro-(1)-dibrom-(2,3)-benzol*, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Br_2$. F. 85,2°. Monoklinprismatisch, 1,0309 : 1 : 0,2824, $\beta = 99^0 51' 30''$. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (100) u. (001). D. 2,358. — *Tribrom-(1,2,3)-benzol*, $C_6H_3 \cdot Br_3$. F. 87,4°. Monoklinprismatisch, 1,5490 : 1 : 1,8516, $\beta = 113^0 7' 30''$. Tafeln. Wenig deutliche basale Spaltbarkeit. D. 2,658 (vergl. JAEGER, Ztschr. f. Krystallogr. **42**. 166; C. **1906**. I. 325). (Rendiconti R. Istit. Lombardo di sc. e lett. Mailand. [2a] **40**. 155—75; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 402 bis 407. 25/5. Ref. ZAMBONINI.)
ETZOLD.

E. Artini, *Über die Krystallform einiger Benzolderivate.* (Vgl. vorsteh. Ref.) *Dinitro-(1,3)-dijod-(4,6)-benzol*, $C_6H_2(NO_2)_2J_2$. F. 168,4°. Rhombischbipyramidal, meist Tafeln, 2,1859 : 1 : 0,7084. Ziemlich leichte Spaltbarkeit nach (100). D. 2,744. Isomorph dem m-Dinitro-m-dibrombenzol, das an der im vorigen Referat angegebenen Stelle fälschlich als 1,3,2,4-Verb. angeführt wurde, tatsächlich aber die 1,3,4,6-Verb. war. — *Dinitro-(1,2) dichlor-(3,5) benzol*, $C_6H_2(NO_2)_2Cl_2$. F. 95—96°. Ditetragonalbipyramidal, a : c = 1 : 1,9767. D. 1,773. Dem Dinitrodibrombenzol-(1,2,3,5) nicht isomorph. — *Nitro-(1)-brom-(5)-anilin-(6)*, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot NH_2$. F. 72,4°. Monokline, kurze Prismen, 1,2790 : 1 : 0,3809, $\beta = 111^0 54'$. Unvollkommene basische Spaltbarkeit. D. 1,988. (Bei den Anilinen wurde D. in KLEINscher Lsg. bestimmt, da sie sich in THOULETscher verändern.) — *Nitro-(1)-brom-(4)-acetanilid-(5)*, $C_6H_3 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot NHC_2H_3O$. F. 180°. Monokline Nadeln, 3,3702 : 1 : 1,2522, $\beta = 102^0 57'$. Unvollkommene basische Spaltbarkeit. D. 1,831. — *Nitro-(1)-dichlor-(2,4)-anilin-(5)*,

$C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot Cl_2 \cdot NH_2$. F. 108°. Monokline, lange Tafeln, 2,1321 : 1 : 3,0222, β = 106° 33′. Sehr vollkommene basische Spaltbarkeit. D. 1,739. — *Nitro-(1)-brom-(2)-chlor-(4)-anilin-(5)*, $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot Br \cdot Cl \cdot NH_2$. F. 111°. Monokline, lange u. dicke Tafeln, 2,1367 : 1 : 3,0297, β = 107° 10′. Sehr vollkommene basische Spaltbarkeit, D. 2,052. — *Nitro-(1)-chlor-(2)-brom-(4)-anilin-(5)*, $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot Cl \cdot Br \cdot NH_2$. F. 108,4°. Monoklin, 2,1525 : 1 : 2,9625, β = 105° 44′. Sehr vollkommene basische Spaltbarkeit. D. 2,047. — *Nitro-(1)-dibrom-(2,4)-anilin-(5)*, $C_6H_2 \cdot NO_2 \cdot Br_2 \cdot NH_2$. F. 114,2°. Monoklin, 2,1598 : 1 : 3,0212, β = 106° 9′. Sehr vollkommene basische Spaltbarkeit. D. 2,349. Die letzten 4 Verbb. sind vollkommen isomorph. — *Dichlor-(1,3)-acetanilid-(4)*, $C_6H_3 \cdot Cl_2 \cdot NHC_2H_3O$. F. 146,4°. Monokline, kurze Prismen, 0,8252 : 1 : 0,6773, β = 102° 34′. Vollkommene basische Spaltbarkeit. D. 1,5. — *Brom-(1)-chlor-(3)-acetanilid-(4)*, $C_6H_3 \cdot Br \cdot Cl \cdot NHC_2H_3O$. F. 151,4°. Monokline Säulen, 0,8152 : 1 : 0,6669, β = 103° 18′. Vollkommene basische Spaltbarkeit. D. 1,753. — *Chlor-(1)-brom-(3)-acetanilid-(4)*, $C_6H_3 \cdot Cl \cdot Br \cdot NHC_2H_3O$. F. 135°. Monokline, meist kurze Säulen, 0,823 : 1 : 0,7088, β = 102° 11′. Vollkommene basische Spaltbarkeit. D. 1,755. — *Dibrom-(1,3)-acetanilid-(4)*, $C_6H_3 \cdot Br_2 \cdot NHC_2H_3O$. F. 145,4°. Monoklin, 0,8135 : 1 : 0,6903, β = 103° 5′. Vollkommene basische Spaltbarkeit. D. 2,03. (Rendiconti R. Istit. Lombardo di sc. e lett. Mailand. [2a] **40**. 1024—45; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 407—14. 25/5. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

R. Maltese, *Über das 4-Amino-2,6-dinitro-1,3-m-xylol.* (Vgl. ERRERA u. Vf., Gaz. chim. ital. **33**. II. 277; C. **1904**. I. 264.) Während die Nitrierung der Diacetylderivate des 4-Amino-6-nitro-1,3-m-xylols und des 4-Amino-2-nitro 1,3-m-xylols ebenso wie die Nitrierung des 4-Benzoylamino-6-nitro-1,3-m-xylols ergebnislos war, lieferte die isomere Benzoylverb. ein krystallisiertes Dinitroprod. — *4-Benzoylamino-2,6-dinitro-1,3-m-xylol*, $C_6H(CH_3)^{1,3}(NO_2)_2^{2,6}[NH(COC_6H_5)]^4$. B. beim vorsichtigen Eintragen des Benzoylprod. in HNO_3, D. 1,48. Weißliche, kleine Blättchen, F. 244°, zl. in 93%ig. A. Gibt beim Erhitzen auf 120° über 1 Stde. das *4-Amino-2,6-dinitro-1,3-m-xylol*, $C_6H(CH_3)_2^{1,3}(NO_2)_2^{2,6}(NH_2)^4$, Krystalle (aus alkoh. W.), F. 145°. Gibt anscheinend beim Erhitzen im Einschmelzrohr auf 108° das bereits bekannte *Mononitrodiamin*, F. 212°. Das isomere 4-Amino-2,5-dinitro-1,3-m-xylol, F. 115°, ist bereits aus der Literatur bekannt. (Gaz. chim. ital. **39**. I. 517—20. 31/5. 1909. [Nov. 1908.] Messina. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Frederick Daniel Chattaway, *Darstellung und Eigenschaften der N-tribromsubstituierten Hydrazine (Diazoniumperbromide).* Die Umwandlung der primären, aromatischen Hydrazine durch Halogen in Diazoniumhalogenide (Journ. Chem. Soc. London **93**. 852; C. **1908**. I. 2149) läßt vermuten, daß hierbei N-dihalogensubstituierte Hydrazine als Zwischenprodd. auftreten, die vielleicht in sauren Lsgg. existenzfähig sind. Im Sinne dieser Anschauung liegt es nun, die Diazoniumperbromide als N-tribromsubstituierte Hydrazine, $R \cdot NBr \cdot NBr_2$, aufzufassen, was mit ihrer *B. aus Hydrazinen* und ihrem chemischen Verhalten in Einklang stehen würde. Zur Darst. des *N-Tribromphenylhydrazins* fügt man die Lsg. von 6 g Phenylhydrazin in 10 ccm Eg. unter starkem Umrühren zu einer Lsg. von 9,6 g Brom in 10 ccm Eg., nachdem man beide Lsgg. durch Eintragen von je 20 g Eis bis auf —15° abgekühlt hat; das Prod. scheidet sich in orangegelben Tafeln aus, die nach dem Waschen mit trocknem Chlf. und Trocknen über P_2O_5 in 94% Ausbeute erhalten werden. Bekanntlich entsteht bei der Einw. von Brom auf Diazoniumbromid zuerst ein rotbraunes Öl, das erst nach der Abtrennung von der Mutterlauge durch Behandeln mit Ä. oder Lagern an der Luft in das sogenannte Diazoniumperbromid übergeführt werden kann. Es ist nun sehr wahrscheinlich, daß dieses Öl ein *N-Tribromphenylhydrazinperbromid*, vielleicht $C_6H_5 \cdot NBr_3 \cdot NBr_6$,

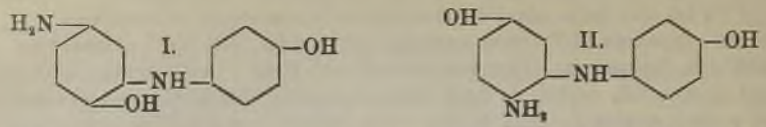
ist, dessen B. nun vermieden werden kann, wenn man den Zusatz von Brom zur Diazoniumsalzlsg. so vorsichtig bewirkt, daß auch ein lokaler Überschuß von Brom ausgeschlossen ist. Da nun N-Tribromphenylhydrazin in W. zum Teil in Diazoniumbromid und Brom zerfällt, kann man ein reines Prod. nur in Ggw. überschüssigen Diazoniumbromids erhalten. Das aus N-Tribromphenylhydrazin und Brom entstehende Öl ist nur unter einer beträchtlichen Bromtension existenzfähig.

Reines, trocknes N-Tribromphenylhydrazin zers. sich im Vakuum über Kalk und Kali sehr langsam zu Diazoniumbromid und Brom. An feuchter Luft oder in W. geht es ziemlich schnell in *2,4,6-Tribromphenol* u. *Benzoldiazoniumbromid* über; ähnlich verhält es sich in konz. HCl u. beim Einleiten von HCl in seine Suspension in Eg. Durch A. wird es im Laufe einer Woche in Benzol, Brombenzol, Äthylbromid, 2,4,6-Tribromphenol und etwas 2,4,6-Tribromphenetol verwandelt. Beim Erhitzen seiner Suspension in Eg. auf 80—100° erleidet N-Tribromphenylhydrazin die typische Diazozers., indem es in Monobrombenzol, Stickstoff und Brom zerfällt, wobei etwas Tribromphenol als Nebenprod. auftritt. In gleicher Weise erhält man aus *N-Tribrom-p-bromphenylhydrazin p-Dibrombenzol*, aus *N-Tribrom-2,4-dibromphenylhydrazin* u. *N-Tribrom-2,4,6-tribromphenylhydrazin*, resp. *1,2,4-Tribrombenzol* und *1,2,4,6-Tetrabrombenzol* in sehr guten Ausbeuten. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 862—70. Mai. Oxford. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

Fritz Ullmann, *Notiz über die Darstellung von Benzolsulfochlorid.* Die Methode PUMMERERS der Darst. aus Benzol und Chlorsulfosäure (vgl. S. 20) ist bereits im „Organisch-chemischen Praktikum" des Vf. aufgeführt. PUMMERER benutzt mehr als doppelt soviel Chlorsulfosäure wie der Vf. Warum er trotz dieses großen Überschusses keine besseren Ausbeuten erhält, liegt daran, daß er die Umsetzung bei zu niederer Temp. (—15°) vor sich gehen läßt. Nach der Vorschrift des Vfs. (Arbeiten bei +5°) erhält man dagegen 58% Benzolsulfochlorid u. 40% Sulfobenzid. Läßt man die Einw. bei +15 bis 20° erfolgen, so fällt die Ausbeute an Sulfobenzid auf 16%, während man 62% Benzolsulfochlorid erhält, so viel als PUMMERER erst bei Verarbeitung von 7000 g Chlorsulfosäure erhalten hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2057—58. 12/6. [26/5.] Techn.-Chem. Inst. d. Techn. Hochschule Berlin.) BLOCH.

Richard Willstätter und **Jean Piccard**, *Über meri-Chinonimine. III. (XVIII. Mitteilung über Chinoide.)* (II., bezw. XVII.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3245; vgl. auch XV.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1458; C. **1908**. I. 2089; II. 1509.) Die Vff. wenden sich zuerst gegen KEHRMANN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 2340; C. **1908**. II. 692) u. gegen SCHLENK u. KNORR (LIEBIGS Ann. **363**. 313; C. **1909**. I. 179). Die zwischen den in Lsgg. vollständig gespaltenen Chinhydronen u. den nicht dissoziierenden WURSTERschen Farbstoffen realisierbaren Übergänge sagen nichts aus gegen die festgestellten Unterschiede zwischen den beiden extremen Typen: den teilweise chinoiden Verbb. mit homogen verteiltem chinoiden Zustand (*meri*-Chinonimine) und mit nicht verteiltem chinoiden Zustand (Chinhydrone und Phenochinone). Die Vff. untersuchten, ob Übergänge bei den *Aminophenolen* auftreten. *p-Aminophenol* gibt mit $FeCl_3$ eine violette Färbung, die auf den ersten Blick an die WURSTERschen Salze erinnert: sie verschwindet auf Zusatz von konz. HCl (durch Wrkg. des gebildeten Ferrosalzes) und von Lauge. Auch die glatte B. von Chinon aus p-Aminophenol schien für die B. eines meri-Chinoids zu sprechen. Dennoch ist der unbeständige, von den Vff. krystallisiert erhaltene Farbstoff bereits ein Kondensationsprod. von der Formel $C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$, also das Salz eines Dimeren des Chinonmonoimins von anilinochinonartiger Konstitution. Seine Leukobase entspricht der Formel I. oder II. Mineralsäure spaltet aus dem Farbstoff kein Chinon ab, bei der Oxydation liefert er weniger als sein halbes Gewicht Chinon.

Dadurch erklärt sich die Abhängigkeit der Ausbeute bei der Oxydation des Aminophenols zu Chinon von der Säurekonzentration; in verd.-saurer Lsg. kann sie durch B. von Kondensationsfarbstoffen sinken. — p-Aminophenol gibt also in wss. Lsg. auch nicht vorübergehend ein *meri*-chinoides Derivat im engeren Sinne des Wortes.



Bei der *Oxydation von Aminen zu polymeren Chinoniminen* sind nun folgende Arten der Kondensation beobachtet: B. von Azofarbstoffen (o-Azoanilin, Diaminoazodiphenyl), von indaminartigen Ketten (Emeraldin, Anilinschwarz), von *Anilinochinonen* (Farbstoff aus Aminophenol) und von Azinen (Diaminophenazin).

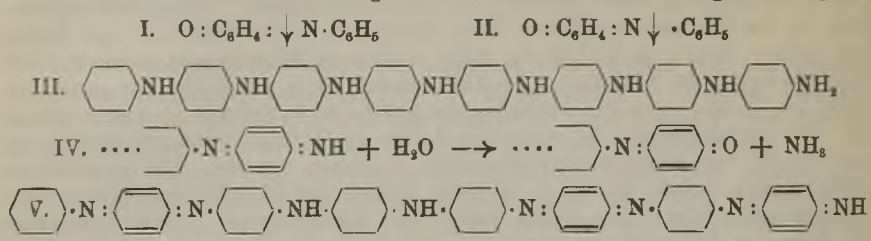
Violetter Farbstoff aus p-Aminophenol, ($C_{12}H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$); man versetzt eine Lsg. von 145 g Aminophenolchlorhydrat in 1200 ccm W. bei 0° unter Rühren innerhalb 10 Min. tropfenweise mit 161 g sublimiertem $FeCl_3$, gel. in 450 ccm Eis und W., saugt 5—10 Min. nach dem Eintragen des Lösungsmittels ab, wäscht mit 10 ccm Eiswasser, dann mit viel gesättigter Kochsalzlsg. von —20° und nochmals mit W. nach; Aggregate von kleinen Büscheln von Prismen, mit grauem bis schwarzem Strich, beim Verreiben auf dem Uhrglas ist die Farbe blau mit rotem Metallglanz; zwl. in W., A. und Holzgeist, die Lsgg. sind unbeständig. Das Umkrystallisieren gelingt aus verd. S. Rein erhält man den Farbstoff aus dem umkrystallisierten HCl-Salz der Leukoverb., die sich zum Unterschied von Aminophenol bei Ggw. von überschüss. S. durch $FeCl_3$ oxydieren läßt; unter Einleiten von CO_2 löst man 2 g Leukobischlorhydrat in 40 ccm $^2/_1$-n. HCl bei 0°, läßt 4 g $FeCl_3$ in 10 ccm $^2/_1$-n. HCl zutropfen, kühlt auf —10° ab, saugt ab u. wäscht mit gekühlter HCl. Der Farbstoff gibt violette Lsgg.; er löst sich in konz. H_2SO_4 braun u. wird mit W. violett. Beim Erhitzen der Lsg. in konz. H_2SO_4 wird diese tiefblau und entfärbt sich dann schon mit wenig W. Der Farbstoff wird durch verd. Lauge sofort zers.; aus der roten Lsg. fällt S. einen dunkelbraunen Nd. der Verb. $(C_6H_5ON)_x$ (vergl. v. Bandrowski, Monatshefte f. Chemie **10**. 127; C. **89**. II. 77). Bei der Reduktion mit $^1/_{25}$-n. $TiCl_3$ ergibt sich ein Wasserstoffäquivalent von 128 (berechnet 125). Gibt (20 g Rohprod.) beim Eintragen mit Glasperlen in die h. Lsg. von 20 g $SnCl_2$ in 75 ccm HCl das HCl-Salz der Leukobase, $C_{12}H_{12}O_2N_2$, *Aminodioxydiphenylamin* (I. oder II.); die Base, daraus in verd. Lsg. mit Na_2SO_3 freigemacht, bildet dentritische Aggregate von Krystallen, hat F. 202—203° (korr.), ist sll. in A., sll. in Aceton, unl. in Ä., Bzl. und Chlf., ll. in SS., Alkalien u. Soda; die alkal. Esg. färbt sich sofort rot. — Monochlorhydrat, $C_{12}H_{11}O_2N_2 \cdot HCl$; entsteht beim Auflösen des Bischlorhydrats in wenig W.; Prismen, l. in etwa 10 Tln. W., sll. in A. — Bischlorhydrat, $C_{12}H_{12}O_2N_2 \cdot 2HCl$; Prismen (aus 10 Tln. verd. HCl u. verd. HCl bei tiefer Temp.); F. ca. 238° unter Zers. nach vorangehender Dunkelfärbung; sll. in W., wl. in A. Die Lsg. des Salzes oxydiert sich leicht zu einem feinen, grünen Nd., der sich zu einer anderen Leukoverb. reduzieren läßt. $FeCl_3$ oxydiert in Ggw. von Mineralsäure zum violetten Farbstoff. Mit Bichromat gibt das Salz einen schwarzen Nd., mit Bichromat u. H_2SO_4 zuerst den violetten, dann unter Chinongeruch einen roten Farbstoff. Letzterer liefert eine neue Leukobase, die ohne blaue Zwischenstufe zu Rot oxydiert wird. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1902—7. 12/6. [26/4.] Chem. Lab. d. Schweiz. Polytechn. Zürich.) Bloch.

Richard Willstätter und **Stefan Dorogi**, *Über Anilinschwarz II.* (I. vgl. Willstätter, Moore, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 2665; C. **1907**. II. 393.)

XIX. Mitteilung über Chinoide. (XVIII. vgl. vorsteh. Referat.) I. Theorie der Oxydation von Anilin zu Chinon. Man nimmt an, der Weg vom Anilin zum Chinon bei Einw. von Bichromat und H_2SO_4 führe über Phenylhydroxylamin und p-Aminophenol nach BAMBERGER u. TSCHIRNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **31**. 1524; C. **98**. II. 290. Diese genetischen Beziehungen obiger Körper gelten aber nach BAMBERGER u. TSCHIRNER selbst nur für bestimmte Oxydationsbedingungen. Ob die *Oxydation des Anilins zu Chinon* nach der Methode von NIETZKI wirklich über diese Zwischenverbb. führt, das ist nicht untersucht worden. *Phenylhydroxylamin* kann bei der Chinonbildung keine Rolle spielen, da es mit Bichromat und H_2SO_4 kein Chinon liefert, es wird in der Kälte einfach zu Nitrosobenzol oxydiert. Die Geschwindigkeit der Umlagerung in Aminophenol ist in der Kälte sehr gering. — Unter den Bedingungen der Oxydation des Anilins nach NIETZKI ist Anilinschwarz das erste Zwischenprod. Ist sämtliches Anilin als Anilinschwarzsulfat gefällt, so wird der Nd. vom weiteren Oxydationsmittel zu Chinon oxydiert. Das so erhaltene *Anilinschwarz* enthält keinen O, ist kein Derivat des Phenylhydroxylamins oder Aminophenols, diese beiden Verbb. liefern kein Anilinschwarz. NOVERS Annahme der Rolle von *Aminodiphenylamin* bei der Oxydation des Anilins zu Schwarz (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 288; C. **1907**. I. 802) wird widerlegt dadurch, daß Aminodiphenylamin mit Bichromatschwefelsäure in der Kälte überwiegend Emeraldin gibt, welches bei der nämlichen Oxydation des Anilins nicht auftritt, weiter dadurch, daß Aminodiphenylamin mit Bichromatschwefelsäure nur etwa 60% Chinon gibt unter den bekannten Bedingungen, unter denen Anilin über 85% liefert, und daß aus einer Mischung von Phenylhydroxylamin und Anilin mit Bichromatschwefelsäure zuerst das Phenylhydroxylamin zum Nitrosobenzol und dann das Anilin zu Anilinschwarz oxydiert wird. — Es ist also bis jetzt nur erkannt, daß Anilin zuerst zum Anilinschwarz, einem indaminartigen Farbstoff, oxydiert wird, und daß dessen oxydative Spaltung Chinon liefert.

II. Zur Kenntnis von Anilinschwarz. Für die Prodd. der Kondensation des Phenylchinondiimins zu den von WILLSTÄTTER u. MOORE (a. a. O.) erwähnten Zwischenprodd. der Anilinschwarzsynthese, das halbchinoide blaue Imin $C_{24}H_{20}N_4$ (*Emeraldinbase*, *Bisphenylchinondiimin*, *Azurin*) und das holochinoide *rote Imin* $C_{24}H_{18}N_4$, werden nun die indaminartigen Formeln auf zwei Wegen bewiesen: durch die Oxydation zum Chinon u. durch eine später zu veröffentlichende Unters. über die Emeraldinsynthese. Gegen die Ansicht BUCHERERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 3412; C. **1907**. II. 1425), wonach dem Anilinschwarz die Konstitution eines Azins zukommt, spricht das Ausbleiben der Azinbildung bei den Iminen u. widerlegt wird sie dadurch, daß nach der Formel von BUCHERER auf dem Wege über Anilinschwarz höchstens die Hälfte von Anilin zum Chinon oxydiert werden kann, während die Literatur mehr als 80% Chinonausbeute ergibt. Nach Verss. der Vff. erreicht unter NIETZKIS Bedingungen der Oxydation (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **19**. 1467) die Ausbeute zufolge jodometrischer Beststs. des Chinons 88—89% der Theorie. Es ist entgegen der herrschenden Ansicht nicht möglich, mit Bichromatschwefelsäure Anilin u. Anilinschwarz quantitativ zu Chinon zu oxydieren; ein monosubstituierter Benzolkern (C_6H_5N) im Anilinschwarz entzieht sich zum großen Teil der Oxydation zum Chinon durch die Chromsäure. Oxydiert man nämlich *Chinonphenylimin* unter den Bedingungen von NIETZKI, so erhält man nur etwas über 50% der Theorie an Chinon, indem das Molekül nicht im Sinne der Formel I. (unter Abspaltung von Anilin, das seinerseits zum Chinon oxydiert würde), sondern überwiegend nach II. unter Zerstörung des Phenylrestes oxydiert wird. Oxydiert man hingegen Chinonphenylimin mit PbO_2 u. H_2SO_4, wie SCHMITT (Journ. f. prakt. Ch. [2] **19**. 302. 317) Aminophenol zu Chinon oxydiert hat, so erhält man 95% der Theorie an *Benzochinon*. Aber auch mit PbO_2 u. H_2SO_4 gibt Anilin nur

85% oder Theorie an Chinon; diese Oxydation führt nicht über Anilinschwarz. Fügt man aber zur Anilinsulfatlsg. so viel Bichromat, als gerade für die Oxydation zum Schwarz erforderlich ist, und oxydiert mit PbO_2 weiter, oder läßt man auf das isolierte Bichromatschwarz PbO_2 und H_2SO_4 einwirken, so steigt die Ausbeute an Chinon auf 95% der theoretischen Menge, das ist so viel, als die Oxydation von p-Phenylendiamin u. von p-Aminophenol liefert. — Hierdurch wird bewiesen, daß dem Anilinschwarz die indaminartige Kette (III.) als *Leukoverb.* zugrunde liegt.



Kocht man Anilinschwarz mit verd. H_2SO_4 (17%ig) am Rückflußkühler, so wird NH_3 abgespalten, glatt, wenn man im Rohr auf 200° erhitzt. Dabei wird der achte Teil des N als NH_3 abgetrennt nach dem Schema IV. Bei erneuter Behandlung mit H_2SO_4 findet danach keine Rk. mehr statt. Der Farbstoff geht bei dieser Behandlung in ein viel tiefer gefärbtes Anilinschwarz, $C_{48}H_{35}ON_7$, über, dessen Salze auch dunkler gefärbt sind als das Ausgangsprod. — Die Vff. haben weiter die Zus. des Anilinschwarz untersucht, das aus Anilin und Bichromsäure in der Kält entsteht: 1. nach dem Sauerstoffverbrauch; sie ließen Bichromat in einen großen Überschuß von Anilin in Schwefelsäure einlaufen und wogen den Nd. von Anilinschwarz als Base. Da der Farbstoff frei von O ist, berechneten sie das ihm zugrunde liegende Anilin durch Addieren der dem Bichromat äquivalenten H-Menge. Danach wurden bei der Schwarzbildung auf 1 Mol. Anilin 1,27 Atome O verbraucht, während die bisherige Formel den Verbrauch von 1 Atom erwarten läßt u. die von WILLSTÄTTER und MOORE gefolgerte Formel $C_6H_{4,5}N$ 1,25 Atome fordert. — 2. Durch die Ausbeute; die Vff. oxydierten Anilin mit wechselnden Mengen von Bichromat; die Ausbeute an Schwarz erreicht bei $1^1/_4$ Atomen O das Maximum (97% der Theorie), mit 1 Atom O nur 82% der Theorie. — 3. Durch die Elementaranalyse; zur Darst. der Analysenpräparate wurde nur so viel O angewendet, als zur Oxydation des vierten Teiles von Anilin erforderlich war, so daß das Schwarz keinesfalls überoxydiert und das wasserstoffreichste war. Die Analyse stimmte gut für $C_6H_{4,5}N$ ($C_{5,97}H_{4,55}N$).

Anilinschwarz ist ein dreimal chinoides Derivat der Leukoverb. III. gemäß Formel V., in welcher der Ort der beiden mittleren chinoiden Bindungen willkürlich angenommen ist. Diese Konstitutionsformel eröffnet den Ausblick auf verschiedene Oxydationsstufen von Anilinschwarz und auf die durch Hydrolyse entstehenden O-haltigen Glieder der Gruppe.

Experimenteller Teil. Bezüglich eines großen Teiles desselben, besonders der analytischen Daten, sei auf das Original verwiesen. — *Darst. von Bichromatschwarz.* Man erhält es in sehr reinem Zustand, wenn man nur den vierten Teil des für die Anilinschwarzdarst. (etwa ein Zehntel des zur Chinondarst.) notwendigen O anwendet. Das überschüssige Amin schützt das Anilinschwarz vor weiterer Oxydation (Temp. 0—5°). Schüttelt man eine Probe des Nd. mit NH_3 und Ä., so bleibt der Ä. ungefärbt, der Farstoff ist also frei von niedrigen molekularen Beimengungen; man saugt sofort nach dem Einlaufen auf der Nutsche ab und wäscht mit W. nach. Das Filtrat ist chromgrün. Chinon wird dabei nicht oder nur spurenweise gebildet. Zur weiteren Reinigung erhitzt man mit $^2/_1$-n. Mineralsäure

mehrere Stunden, schüttelt 12—24 Stdn. mit dem 100-fachen Gewicht $^2/_1$-n. H_2SO_4 auf der Maschine u. kocht dann mit neuer S. 6 Stdn. lang. Zur Darst. der Farbbase trägt man das Salz in viel kochendes $^2/_1$-n. NH_3 ein, saugt ab u. wäscht mit W. Der Gehalt an Asche beträgt dann nur 0,12%. Zur Trocknung läßt man zuerst luftkonstant werden, trocknet dann im Vakuum über P_2O_5, dann im Bad von 100° im vollkommenen Vakuum einer Quecksilberpumpe bis zur Konstanz. — Das in der Kälte dargestellte Einbadschwarz ist ein dunkelblaues Pulver, seine Salze sind grün. Es ist in konz. H_2SO_4 ein wenig l. mit rötlich violetter Farbe, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unl., spurenweise l. (blau) in Naphthalin, Nitrobenzol, Dimethylanilin, Anisol, Diphenylamin, Methyldiphenylamin u. Benzophenon, beträchtlich l. in Phenolen mit grünstichig dunkelblauer, in aromatischen primären Aminen mit dunkelblauer Farbe und wird durch Ä. aus diesen Lsgg. gefällt. Auch die Salze sind darin l. Bei 20° enthalten 100 g Lsg. in Anilin 0,46 g, bei 48° 100 g Lsg. in p-Toluidin 1,29 g, bei 46° 100 g Lsg. in Phenol 1,85 g, bei ca. 20° 100 g Lsg. in p-Kresol 2,23 g, bei 19° 100 g Lsg. in m-Kresol 3,09 g. p-Aminodimethylanilin nimmt reichlich mit dunkelroter Farbe, p-Phenylendiamin nimmt mit roter, p-Aminodiphenylamin mit rotvioletter Farbe auf.

Salze von Bichromatschwarz. *Chlorhydrat;* grünes Pulver der Zus. $C_{48}H_{36}N_8 + 3HCl$; bei Einw. von äth. HCl nimmt die Base noch mehr HCl auf. — *Sulfat*, $C_{48}H_{36}N_8 + 2H_2SO_4$; mit äth. H_2SO_4 nimmt die Base noch mehr H_2SO_4 auf zu einem fast schwarzen Pulver $C_{48}H_{36}N_8 \cdot 5H_2SO_4$.

Zur *Best.* der Ausbeute an *p-Chinon* fügt man in einem Scheidetrichter zur äth. Chinonlsg. für ca. 0,2 g Chinon 1 ccm 50%ig. KJ-Lsg. u 1 ccm 30%ig. H_2SO_4, versetzt nach dem Durchschütteln mit konz. Bicarbonatlsg., gibt überschüssiges $^1/_{10}$-n. Thiosulfat zu, läßt die wss. Schicht mit dem Rest von Thiosulfat ab, wäscht mit W. nach u. titriert mit $^1/_{10}$-n. Jodlsg. u. Stärke zurück. — *p-Aminophenol* wird unter den Bedingungen der Chinongewinnung (mit 25%ig. H_2SO_4 u. $1^1/_2$ Atomen O in Form von $^4/_1$-n. Bichromatlsg.) viel langsamer zu Chinon oxydiert als *p-Phenylendiamin. Chinonmonoanil* gibt beim Schütteln allein mit 25%ig. H_2SO_4 in der Kälte kein Chinon, sondern ein Kondensationsprod. — Zur glatten u. raschen Oxydation von Anilin zu Chinon versetzt man 0,4650 g Anilin in 16—50 ccm 25%ig. H_2SO_4 tropfenweise mit 28 ccm ca. $^4/_1$-n. Bichromat u. nach einigen Minuten mit 5 g PbO_2 und äthert nach etwa 5 Stdn. aus. — Um bei der Oxydation von Phenylhydroxylamin *neben dem Nitrosobenzol Chinon zu bestimmen*, benutzt man das Verhalten gegen angesäuerte KJ-Lsg. und SO_2; Nitrosobenzol macht aus ersterer sofort Jod frei, aber es oxydiert nicht SO_2. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2147—68. 12/6. [11/5.] Chem. Lab. d. schweiz. Polytechn. in Zürich.) BLOCH.

Nevil Vincent Sidgwick und **Tom Sidney Moore**, *Die Geschwindigkeit der Reaktion von Triphenylmethanfarbstoffen mit Säure und Alkali.* Teil II. *Brilliantgrün und Malachitgrün.* In Fortsetzung einer früheren Mitteilung (Ztschr. f. physik. Ch. **58**. 385; C. **1907**. I. 1332) wurde nach dem dort beschriebenen Verf. die Einw. von HNO_3 auf *Brilliantgrün*, sowie die Einw. von HNO_3, HCl und Alkali auf *Malachitgrün* untersucht. Beide Farbstoffe verhalten sich sehr ähnlich. Die Bildungsgeschwindigkeit des Carbinols in Ggw. von Alkali ist dem Prod. aus den Konzentrationen des Farbstoffs und des Alkalis proportional und ihrer Größe nach mehr als doppelt so groß, wie die für höhere Konzentrationen von GERLINGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3958; C. **1904**. II. 1653) aus Leitfähigkeitsmessungen abgeleiteten Geschwindigkeiten; diese Differenzen erklären sich wohl aus der unvollständigen Dissoziation der Farbbase (vgl. das folgende Ref.). Durch SS. wird das Farbsalz in ein farbloses, saures Salz verwandelt; im Gleichgewicht:

$$k_1 \cdot C_{\text{Farbsalz}} \cdot C_{\text{Säure}} = k_2 \cdot C_{\text{Saures Salz}}$$

ist k_1/k_2 unabhängig von der Stärke der Säure; k_1 und k_2 sind umgekehrt proportional der Kubikwurzel aus der Säurekonzentration. Bei Zusatz von S. zu einer Lsg. des Carbinols entsteht zuerst das Farbsalz, das dann in umkehrbarer Rk. in das saure Salz übergeht. Kennt man die Geschwindigkeit der letzteren Rk., so kann die der ersteren bestimmt werden. Hierzu wurde eine von H. G. J. MOSELEY angegebene graphische Methode verwendet, nach welcher die Geschwindigkeit aus einer komplizierten Gleichung berechnet werden kann, die nicht direkt aufgelöst werden kann. Die Geschwindigkeit ist der Konzentration des Carbinols und der $^2/_3$ Potenz der Säurekonzentration proportional. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 889—98. Mai. Oxford. Magdalen College. Daubeny Lab.) FRANZ.

Nevil Vincent Sidgwick und **Albert Cherbury David Rivett**, *Die Geschwindigkeit der Reaktion von Triphenylmethanfarbstoffen mit Säure und Alkali.* Teil III. *Diaminotriphenylcarbinol.* Die Unters. des *Diaminotriphenylcarbinols* (v. BAEYER, VILLIGER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 2860; C. **1904**. II. 774) ergibt im allgemeinen ähnliche Resultate wie die seiner Tetraalkylderivate (vgl. vorsteh. Ref.), doch ist die schwach basische Natur des Farbstoffs Ursache einiger Abweichungen. So ist die Rk. mit Alkali ebenfalls monomolekular; die Geschwindigkeit wächst aber viel langsamer als die Alkalikonzentration, weil die Farbbase in hohem Maße undissoziiert ist. Nach den beobachteten Resultaten ist die Dissoziationskonstante nur $^1/_{13}$ so groß wie die des Brilliantgrüns, wenn das Alkali nicht zu verd. ist. Wahrscheinlich entsteht das Carbinol aus dem undissoziierten Anteil der Farbbase. Der Zusatz einer kleinen Menge S. zur Lsg. des Farbstoffs steigert zunächst durch Verminderung der Hydrolyse die Farbe, worauf eine weitere Menge S. die Farbe unter B. des sauren Salzes wieder vermindert. Da die Dissoziationskonstante der Farbbase, aus der Hydrolyse des Farbstoffs ermittelt, 50000-mal kleiner ist als die Konstante der Farbbase selbst, so liegt hier ein Beispiel der wahren anormalen Hydrolyse einer Pseudobase vor. Die Konstanten der B. und Dissoziation des sauren Salzes verhalten sich umgekehrt wie die Quadratwurzel aus der Säurekonzentration. Die Geschwindigkeit der monomolekularen Reaktion zwischen S. und Carbinol ist wieder der $^2/_3$ Potenz der Konzentration der S. proportional. (Journ. Chem. Soc. London **95**. 899—908. Mai. Oxford. Magdalen College. Daubeny Lab.) FRANZ.

G. Boeris, *Krystallographische Beobachtungen an einigen organischen Additionsprodukten. Additionsprodukt von Isapiol und s-Trinitrobenzol*, $C_{12}H_{14}O_4 \cdot C_6H_3N_3O_6$. F. 76—77°. Aus k. Mischung von A. + Ä. monoklin, 0,909 : 1 : 0,4194, $\beta = 90°57'$. Ziemlich vollkommene Spaltbarkeit nach (110). — *Additionsprod. von Naphthalin mit s-Trinitrobenzol*, $C_{10}H_8 \cdot C_6H_3N_3O_6$. F. 152°. Aus k. Mischung von Chlf. + A. monoklin, 2,317 : 1 : 4,0961, $\beta = 96°36'$. Vollkommen isomorph dem Additionsprod. von Naphthalin und Pikrinsäure. — *Additionsprod. von Naphthalin mit dem Pikrylchlorid*, $C_{10}H_8 \cdot C_6H_2N_3O_6Cl$. F. 95—96°. Triklin (Verdunsten in der Kälte bereiteter Acetonlsgg.), 0,494 : 1 : 0,4455, $\alpha = 100°59'$, $\beta = 93°54'$, $\gamma = 85°28'$. — *Additionsprod. von Naphthalin mit dem Trinitrotoluol*, $C_{10}H_8 \cdot C_7H_5N_3O_6$. F. 97 bis 98°. Aus k. Acetonlsg. triklin, 0,4891 : 1 : 0,4839, $\alpha = 99°16$, $\beta = 94°35'$, $\gamma = 85°35'$. Dem vorigen vollkommen isomorph. (Memoire della R. Accad. delle scienze dell' Istit. di Bologna [6a] **4**. 343—53; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 472. 8/6. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

L. Pelet-Jolivet und **Th. Henny**, *Beitrag zur Kenntnis der Verbindung von Pikrinsäure und β-Naphthol.* Nach SISLEY (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 919; C. **1908**. II. 1390) verbindet sich die Pikrinsäure in Ggw. von SS. mit gewissen

KW-stoffen u. mit β-Naphthol, nicht aber in neutraler Lsg. Ebenso färben stark verd. saure Farbstoffe Seide nur in angesäuertem, nicht aber in neutralem Bade. Hieraus folgerte SISLEY, daß, wenn das β-Naphtholpikrat eine chemische Verb. ist, die Fixierung des Farbstoffs durch das Gewebe auch eine chemische Vereinigung sein müsse. Nach Ansicht der Vff. läßt sich aber die Rolle der SS. bei der Färbung leicht durch die Erscheinungen der Kontaktelektrisierung (Bull. Soc. Chim. de France [4] **3**. 1087; **C. 1908. II.** 1899) erklären. Es fragte sich daher, ob diese Erscheinungen nicht auch bei der B. der Additionsprodd. der Pikrinsäure mitwirken. Die in dieser Richtung mit dem β-Naphtholpikrat angestellten Versss. ergaben, daß die *Wrkg. der Säuren* auf dem positiven H-Ion beruht. Zeichnet man die Resultate graphisch auf, und zwar die Konzentration an Pikrinsäure als Abszissen, die Menge an gebundener Pikrinsäure als Ordinaten, so erhält man eine Kurve, welche der Adsorptionskurve von BILTZ, FREUNDLICH etc. gleicht und durch die Funktion $x = \beta C^{1/p}$ zum Ausdruck gebracht werden kann. Im vorliegenden Falle findet man in Ggw. von H_2SO_4 $\beta = 12{,}03$ u. $^1/_p = 0{,}5$. Man kann daher die Verb. von Pikrinsäure mit β-Naphthol in angesäuerter Lsg. als eine Adsorption von Pikrinsäure durch β-Naphthol betrachten. — Man muß sich fragen, ob die in den letzten Jahren bei den Kolloiden als Adsorption beschriebenen Erscheinungen nicht als das Resultat einer teilweisen Dissoziation einer chemischen Verb. in wss. Lösung aufzufassen sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 623—26. 5/6. [Mai.] Lausanne.) DÜSTERBEHN.

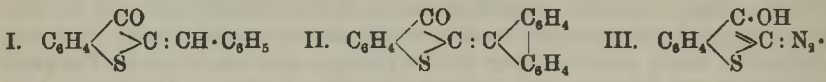
E. Pannain, *Elektrolysen in essigsaurer Lösung. I. Elektrolyse des Santonins.* (Gaz. chim. ital. **39**. I. 515—17. — **C. 1909**. I. 182.) ROTH-Cöthen.

P. Friedländer, *Über Farbstoffe der Thionaphthenreihe. 3-Oxythionaphthen* zeigt in seinen Rkk. sowohl mit α-Naphthol, als mit Indoxyl Analogien. Es vereinigt sich bei Ggw. von Alkalien leicht und quantitativ mit Diazoniumverbb. zu Azofarbstoffen, die mit den α-Naphthol-o-azoderivaten in Parallele gestellt werden. Sie besitzen eine mit diesen fast übereinstimmende Nuance, die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, zeigen dieselben charakteristischen Farbenerscheinungen bei der Reduktion u. unterscheiden sich nur insofern etwas als die bei den meisten Naphthol-o-azofarbstoffen wenig reaktionsfähige Hydroxylgruppe sich hier durch die Fähigkeit der Salzbildung mit Alkalien ohne weiteres bemerkbar macht. — Abweichend vom α-Naphthol, aber in Übereinstimmung mit Indoxyl läßt sich Oxythionaphthen zu gleichen Molekülen mit aromatischen Aldehyden zu gefärbten Verbb. vereinigen, die den Indogeniden BAEYERs analog zusammengesetzt sind und diesem auch in bezug auf Bildungsbedingungen, chemisches Verhalten und Nuance entsprechen.

Um Oxythionaphthen mit Aldehyden unter Wasserabspaltung zu einem „*Thioindogenid*" zu vereinigen, genügt in den meisten Fällen Erhitzen äquimolekularer Mengen in hochsd. Lösungsmitteln, wie Petroleum oder Solventnaphtha; die gleiche Rk. erfolgt beim Erwärmen der alkoh. oder Eg.-Lsg. mit einigen Tropfen HCl. An Stelle von freiem Oxythionaphthen verwendet man bei der Säurekondensation bequemer das technische oxythionaphthencarbonsaure Na, das beim Erwärmen mit Eg. in Oxythionaphthen übergeht. — *Benzaldehydverb.*, $C_{15}H_{10}OS$ = I.; man erhitzt oxythionaphthencarbonsaures Na mit der 5-fachen Menge Eg. bis zur Beendigung der Kohlensäureentw. u. erwärmt dann einige Min. mit einem geringen Überschuß von Benzaldehyd und etwas konz. HCl. Gelbe Nadeln (aus Eg. oder A.), F. 127°, destilliert bei höherem Erhitzen fast unzers. Wl. in k. Lösungsmitteln; kirschrot l. in konz. H_2SO_4 ohne Veränderung. Rauchende H_2SO_4 gibt eine gelbe Sulfosäure, l. in W. — *o-Nitrobenzaldehydverb.*, $C_{15}H_9O_3NS$, intensiv rotorange Nädelchen aus Eg. oder Solventnaphtha, worin sie in der Hitze zll. ist; F. 171°. Unverändert in

konz. H_2SO_4 mit intensiv blauvioletter Farbe l. — *m-Nitrobenzaldehydverbindung*, $C_{15}H_9O_3NS$, gelbe Nadeln, F 223—224°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, nur in sd. Nitrobzl. etwas besser l. Konz. H_2SO_4 l. ohne Veränderung blauviolett, rauchende kirschrot unter B. einer wasserl. Sulfosäure. — *p-Nitrobenzaldehydverb.* rötlichorange Nadeln, swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, F. 231°. — *Salicylaldehydverb.*, $C_{15}H_{10}O_2S$, intensiv orangegelbe Nadeln (aus A.), F. 209°; zll. in sd. A. — *m-Oxybenzaldehydverb.*, citronengelbe Nädelchen (aus Solventnaphtha), F. 212°; schwerer l. als die o-Verb. — *p-Oxybenzaldehydverb.*, feine, orangegelbe Nädelchen (aus viel sd. Solventnaphtha), viel schwerer l. als die o- und m-Verb. — *Protocatechualdehydverb.*, $C_{15}H_{10}O_3S$, bräunlichorangegelbe Nadeln, F. über 280°; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leichter in sd. Nitrobzl. Konz. H_2SO_4 l. ohne Veränderung kirschrot, rauchende liefert eine wasserlösliche Sulfosäure. — Die m-Oxybenzaldehydverb. ist hellgelb l. in verd NaOH, die p-Verb. orangerot, die Salicylaldehydverb. carminrot. Bei größerer Konz. scheidet sich beim Erkalten der h. Lsg. das in überschüssiger NaOH wl. Na-Salz in grün schimmernden Kryställchen ab. — Die orangerote, in h. W. etwas l. *2,4-Dioxybenzaldehydverb.* ist in Sodalsg. und NaOH mit stark blaustichig roter Farbe l. Die Protocatechualdehydverb. färbt gebeizte Baumwolle lebhaft an, u. zwar Tonerdebeize matt orange, Eisenoxyd kaffeebraun, Chromoxyd bräunlichviolett, Zinnoxyd lebhaft orangerot. Die Nuancen gleichen dann der Verb. aus Indoxyl und Protocatechualdehyd. Durch sd. konz. NaOH werden die Oxybenzaldehydverbb. allmählich zersetzt. — *Piperonalverb.*, $C_{15}H_{10}O_3S$, hellgelbe Nadeln (aus Nitrobzl.), F. 207°; swl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Blauviolett l. in H_2SO_4. — *Fluorenonverb.*, $C_{21}H_{12}OS$ = II., ziegelrote, glänzende Nadeln (aus Eg.), F. 200—202°; dunkelolivgrün l. in H_2SO_4 — Mit dem Dialdehyd $C_6H_4(CHO)_2$ aus m-Xylol liefert Oxythionaphthen die *Verbindung* $C_{24}H_{14}O_2S_2$; intensiv gelbe, swl. Nädelchen (aus sd. Nitrobzl.), F. über 290°, sublimiert bei höherem Erhitzen unzers. Bordeauxrot l. in H_2SO_4.

Azoderivate. Diese entstehen momentan und quantitativ beim Einfließenlassen einer Diazoniumlsg. in eine alkal. Lsg. von Oxythionaphthen-2-carbonsäure, die hierbei CO_2 verliert. — *Benzolazo-3-oxythionaphthen*, $C_{14}H_{10}ON_2S$ = III.; orange-

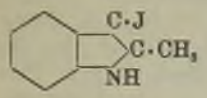


gelbe Nädelchen (aus sd. Solventnaphtha), F. 191—192°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Unl. in k., verd., gelb l. in h. Sodalsg., orangegelb l. in k., gelbstichig rot l. in h. NaOH. Konz. H_2SO_4 l. ohne Veränderung mit roter Farbe, rauchende sulfuriert. — *p-Nitrobenzolazo-3-oxythionaphthen*, $C_{18}H_9O_3N_3S$, orangerote, glänzende Nadeln (aus Solventnaphtha), swl. in niedriger sd. Lösungsmitteln; kirschrot l. in konz. H_2SO_4, intensiv blauviolett in NaOH oder h. Sodalsg. — Bei der Reduktion werden die Azoderivate des Oxythionaphthens in normaler Weise gespalten; das hierbei entstehende 2-Amino-3-oxythionaphthen gibt bei Ggw. von Alkali an der Luft eine blaue Färbung. (Monatshefte f. Chemie **30**. 347—54. 24/5. [4/3.] Wien. Lab. d. Technolog. Gewerbemuseums.) HÖHN.

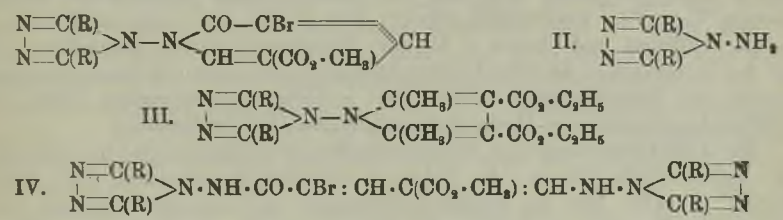
A. G. Perkin, *Einige Indigoprodukte aus dem nördlichen Nigeria.* Bericht über die Unters. von zum Teil sehr indigotinarmen Naturprodd. Für die Herst. derselben kommt außer Indigoferaarten Lonchacarpus cyanescens in Betracht. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 353—55. 15/4. [22/3.*].) HÖHN.

Adolf Oswald, *Über Monojod-α-methylindol.* Zur Darst. des *Monojod-α-methylindols* werden 1 g α-Methylindol in ca. 30 ccm 96%ig. A. gel., die Lsg. mit

2 g doppeltkohlensaurem Natrium versetzt, darauf langsam unter Umschütteln 1,2 g pulverisiertes Jod hinzugefügt. Von dem unl. gebliebenen doppeltkohlensaurem Natrium wird abfiltriert, das klare Filtrat mit verd. Essigsäure bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Stehen scheiden sich hellbraunviolette Schuppen aus; aus starkem A. durch Hinzufügen von verd. Essigsäure umkrystallisierte, schneeweiße Blättchen; l. in A., Bzl., Toluol, Chlf.; unl. in W., verd. SS., Alkalien. Ausbeute quantitativ. — Salpetrige S. spaltet schon in sehr verd. Lsg. Jod ab. Bei der Glyoxalsäureprobe entsteht intensive Blaufärbung. F. 82°. Dem Licht ausgesetzt, wird es dunkelviolett und wandelt sich in nicht mehr krystallisationsfähige Prodd. um. Zus. C_9H_8NJ. — Wahrscheinlich hat der Körper die nebenstehende Konstitution. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 289—91. 8/6. [28/4.] Zürich. Agrikult.-chem. Lab. des Polytechnikums.) RONA.



Carl Bülow und **Fritz Weber**, *Über die Einwirkung von N-1-Amino-3,4-triazol und seinen 2,5-Substitutionsprodukten auf Bromcumalinsäuremethylester.* Nach BÜLOW und FILCHNER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 3281; C. **1908**. II. 1605) gibt der N-1-Amino-2,5-dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester mit Bromcumalinsäuremethylester den N,N'-1,1'-3-Brom-2-pyridon-5-carbonsäuremethylester-2',5'-dimethylpyrrol 3',4'-dicarbonsäurediäthylester. In analoger Weise liefert das N-1-Amino-3,4-triazol, das frühere „N-Dihydrotetrazin", mit dem Bromcumalinsäureester den N,N'-1,1'-1,3,4-Triazol-3'-brom-2'-pyrron-5-carbonsäureester (Formel I., R = H). Diese Rk. bestätigt die Auffassung des N-Dihydrotetrazins als Aminotriazol (vgl. BÜLOW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2618. 4106; C. **1906**. II. 1440; **1907**. I. 280.) Dementsprechend sind auch die symm. substituierten Homologen des Isodihydrotetrazins wie Dimethyl- und Diphenylderivate als N-1-Amino-2,5-dimethyl- und -diphenyl-3,4-triazole etc. (Formeln entsprechend II.) zu betrachten (vgl. BÜLOW, KLEMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**. 4729; C. **1908**. I. 260). Sie lassen sich allerdings weder mit Diacetbernsteinsäure zu Verbb. von der Formel III., noch mit Bromcumalinsäuremethylester zu Prodd. von der Zus. I. kombinieren, geben aber mit letzterem Ester unter Aufspaltung des α-Pyronringes Verbb. von der Zus. IV. Dieser Reaktions-



verlauf beweist, daß auch die „Isodihydrotetrazinderivate" eine freie Aminogruppe enthalten müssen, die nur an dem N-1-Atom des 1,3,4-Triazols haften kann. Das verschiedene Verhalten des Aminotriazols selbst und seiner di-o-substituierten Derivate gegen Bromcumalinsäureester ist in einer sterischen Hinderung durch die 2,5-ständigen Gruppen zu suchen.

Der *1,1'-N,N'-3,4-Triazol-2'-pyridon-3'-brom-5-carbonsäuremethylester* (Formel I., R = H) wird erhalten, wenn man molekulare Mengen des Aminotriazols und des Bromcumalinsäureesters in A. auf dem Wasserbade löst, die Lsg. sofort in eine Kältemischung bringt und dann 1—2 Tage lang bei Zimmertemp. stehen läßt, oder wenn man 2 Tle. des Aminotriazols mit 1 Tl. des Esters in alkoh. Lsg. bei 45—55° zur Rk. bringt. Farblose Krystalle aus Chlf., F. 211°, zers. sich bei 212°; l. in A., Aceton, Chlf., Eg., CS_2. — Bei 7-tägigem Stehen einer alkoh. Lsg. von 2,5-Di-

methyl-N-amino-3,4-triazol mit Bromcumalinsäureester bei 45—55° wird das *2'-Brom-4-N'-1'-amino-2',5'-dimethyl-3',4'-triazolmethylenglutaconsäure-5-methylester-1-2'',5''-dimethyl-3'',4''-triazol-N-1''-amid* (Formel IV., R = CH_3) erhalten; nadelförmige Krystalle, aus A. + Chlf. durch Ä. gefällt, F. 205°, ll. in sd. W. und A., weniger l. in Chlf., swl. in Ä., Bzl., Lg. — In analoger Weise liefert das 2,5-Diphenyl-N-amino-3,4-triazol das *2'-Brom-4 N'-1'-amino-2',5'-diphenyl-3',4'-triazolmethylenglutaconsäure-5-methylester-1-2'',5''-diphenyl-3'',4''-triazol-N-1''-amid* (Formel IV., R = C_6H_5); Krystalle, aus A. + Chlf. durch Ä. gefällt; F. 183—183,5°; sll. in h. A., Aceton, sd. Eg., wl. in Essigester, kaum l. oder unl. in Ä., Bzl., Chlf.; l. in sd. W. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1990—96. 12/6. [12/3.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) SCHMIDT.

R. Fosse, *Die Oxoniumverbindungen und die Pyrylsalze.* Vf. legt den Unterschied zwischen den Oxoniumverbb., welche sich wie die Ammoniumverbb. durch einfache Anlagerung der S. ohne Austritt von W. bilden, und den Pyrylsalzen, welche wie die Kaliumsalze unter gleichzeitiger B. eines Mol. W. aus dem Hydroxyl der Base u. dem typischen H-Atom der S. entstehen, dar. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 692—98. 20/6. Lille. Chem. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. Michaelis, *Über einige Derivate des 4-Chlorlutidin-3-carbonsäureesters.* Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich eingehend mit dem vor einigen Jahren (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **34**. 2283; **35**. 3156; **36**. 3156; C. **1901**. II. 462; **1902**. II. 1214; **1903**. I. 648) durch Einw. von $POCl_3$ auf Aminocrotonsäureester dargestellten *4-Chlorlutidin-3-carbonsäureester* (*2,6-Dimethyl-4-chlornicotinsäureester*) (I.), von dem eine große Anzahl von Derivaten beschrieben wird. Bei der B. des genannten Esters entsteht als Zwischenprod. *Lutidonmonocarbonsäureester* (II.). Die p-Stellung des Chloratoms wurde durch B. von Thioderivaten (IV.) aus dem Jodmethylat (III.) bewiesen. Bei der Einw. von Hydrazinen auf den Chlorlutidincarbonsäureester wird zunächst das Chloratom durch den Hydrazinrest ersetzt, worauf sich unter Alkohol- (oder Wasser)-Abspaltung ein Fünfring bildet. Aus der gelben Farbe der Verbb. schließt Vf., daß dieselben nicht Hydrazidoverbb., sondern Hydrazonverbb. sind, und erteilt z. B. den mit Phenylhydrazin entstehenden Verbb. die Formeln V. u. VI. Andererseits können diese Verbb. aber auch als Hydrazidoverbb. reagieren und liefern z. B. mit Phosphoroxychlorid Chlorindazole (VII.). Bei der Kondensation des Chlorlutidincarbonsäureesters mit o-Hydrazinobenzoesäure entsteht ein *Bisisopyrazolon* (VIII.). Mit m-Hydrazinobenzoesäure liefert Chlorlutidincarbonsäureester *m-Carboxylphenylhydrazinlutidincarbonsäure.*

Die Jodalkylate derartiger Hydrazonlutidoncarbonsäuren spalten leicht HJ ab und liefern weiße Körper, die bisher als *Alkyllutidonopyrazolone* (IX.) aufgefaßt wurden, die aber jetzt als *Lutidinoisopyrazolone* (X.) angesehen werden. Körper von ersterer Konstitution wurden aus dem Jodalkylat des Chlorlutidincarbonsäureesters erhalten und sind gelb gefärbt. Beide Körperklassen liefern identische Jodmethylate.

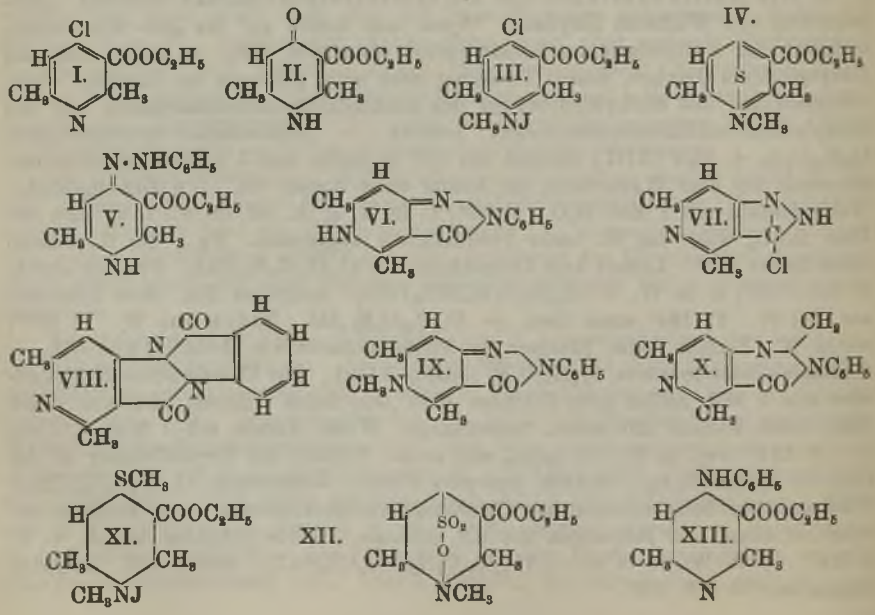
Experimenteller Teil. 1. Darstellung u. Eigenschaften des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters. *Aminocrotonsäureester* wird durch Sättigen von 500 g Acetessigester mit trockenem NH_3 erhalten u. durch fraktionierte Dest. im Vakuum isoliert. $Kp._{15}$ 105°. Krystalle aus Lg. F. 34°. — *4-Chlorlutidincarbonsäureester* (*4-Chlor-2,6-dimethylnicotinsäureester*) (I.). Aus 30 g Aminocrotonsäureester in 50 g trockenem Bzl. mit 60 g Phosphoroxychlorid. Farblose, nach Pfeffer riechende Fl. $Kp._{12}$ 132°, $Kp._{760}$ 259° unter geringer Zers.; $D.^{17}$ 1,155; Brechungsindex 1,5098; swl. in W., ll. in A., Ä., Bzl., ll. in SS. Wird schwer verseift. — Chlorhydrat. F. 134°. Sehr zerfließlich. Als Nebenprod. bei der Darst. dieses Esters entsteht *Lutidono-3-carbonsäureester* (II.). Weiße Prismen. F. 161°; ll. in A. und W., unl.

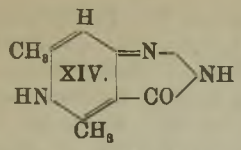
in Ä. Liefert bei weiterem Erhitzen mit $POCl_3$ vorstehenden Chlorlutidincarbonsäureester. Beim Erhitzen mit verd. Alkali liefert der Chlorlutidincarbonsäureester die zugehörige S., mit konz. Alkali dagegen *Lutidoncarbonsäure.* Weiße Nadeln. F. 251°. — *Jodmethylat des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters* (III.). Aus 10 g des Esters beim Erhitzen mit 7 g Dimethylsulfat auf dem Wasserbade und Behandeln mit wss. Lsg. von 10 g KJ. Weiße Nadeln ans A. F. 137°; sll. in W., A., Chlf., unl. in Ä. Beim Erhitzen des Chlorlutidincarbonsäureesters mit Jodmethyl entsteht nicht vorstehendes Jodmethylat, sondern das *Jodmethylat des 4-Jodlutidincarbonsäureesters*, $C_{11}H_{15}O_2NJ_2$. Gelbliche, hexagonale Prismen. F. 194°.

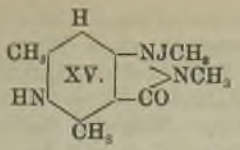
2. Über die Thioderivate des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters. (Bearbeitet von **Wilhelm Heyden.**) *N-Methylthiolutidon-3-carbonsäureester* (IV.). Aus 10 g 4-Chlorlutidincarbonsäureester mit 7 g Dimethylsulfat auf dem Wasserbade; durch Behandeln des Prod. in wss. Lsg. mit Kaliumsulfhydrat. Gelbe Täfelchen oder Nadeln aus W. F. 175°; wl. in k., ll. in h. W., A., Ä. und SS. — Chlorhydrat, $C_{11}H_{15}O_2NS,HCl$. Weiße Tafeln aus A. F. 170°; sll. in W. und A. — $(C_{11}H_{15}O_2NS,HCl)_2PtCl_4$. Gelber Nd. F. 215°. — $C_{11}H_{15}O_2NSHJ$. Weiße Nadeln. F. 140°. — *Jodmethylat*, $C_{12}H_{18}O_2NSJ$ (XI.). Aus dem Thioester und Jodmethyl in A. beim Erhitzen. Nadeln aus A. F. 185°. — *Trioxyd des N-Methylthiolutidoncarbonsäureesters* (XII.). Aus dem Thioester durch oxydierende Mittel oder direkt aus dem Sulfatmethylat des Chlorlutidincarbonsäureesters mit Natriumsulfit. Weiße Nadeln aus A.; ll. in W. und h. A. Färbt sich beim Erhitzen dunkel, ohne zu schm. — *N-Methylthiolutidon-3-carbonsäure*, $C_9H_{11}NSO_3$ (analog IV.). Aus 4 g des Esters beim Kochen mit 100 g 10%ig. alkoh. Kalilauge. Gelbe Kryställchen aus h. W. F. 241°; wl. in k. W. u. A., unl. in Ä., ll. in Alkalien. — $C_9H_{11}O_2NS,NH_3$. Nadeln aus A. + Ä.; ll. in W. — *Jodmethylat*, $C_9H_{11}O_2NS,CH_3J$ (analog XI.). Weiße Prismen. F. 230°; zll. in W. u. A. — *Trioxyd*, $C_9H_{11}O_2NSO_3$ (analog XII.). Beim Einleiten von Chlor in die wss. Lsg. der S. Weiße Kryställchen aus A.; ll. in W., zwl. in A. Zers. sich über 200°. — $(C_9H_{10}O_5NS)_2Hg$. Weißes Pulver aus Wasser.

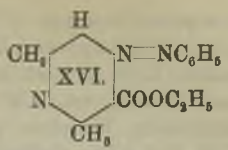
3. Die Anilinoderivate des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters. (Mitbearbeitet von **Wilhelm Heyden.**) Wenn man Anilin auf das Jod- oder Sulfatmethylat des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters einwirken läßt, so erhält man als Hauptprod. ein Gemisch, dessen Trennung noch nicht gelungen ist, das aber wahrscheinlich aus den Methylhydroxyden des Anilinolutidincarbonsäureesters und des Methylanilinolutidincarbonsäureesters besteht. — *Anilinolutidincarbonsäureester*, $C_{16}H_{18}O_2N_2 + H_2O$ (XIII.) entsteht aus 4,75 g Anilin und 5 g Chlorlutidincarbonsäureester auf dem Wasserbade, am besten unter Zusatz von 1,5 g Dimethylsulfat. Weiße Nadeln mit 1 Mol. H_2O. F. 80°; ll. in A. u. Ä., wl. in W., l. in verd. SS. Über H_2SO_4 wird das W. unter Verflüssigung abgegeben. $Kp._{15}$ des fl., wasserfreien Esters 164°. Liefert kein Jodmethylat. — $C_{16}H_{18}O_2N_2,HCl$. Prismen aus A. F. 168—169°; ll. in W. — $(C_{16}H_{18}O_2N_2HCl)_2PtCl_4$. Rotgelber Nd. Rote Blättchen aus viel W. F. 194° unter Zers. — $C_{16}H_{18}O_2N_2,HJ$. Nadeln aus W. F. 187°; wl. in W. Zerfällt beim Erhitzen in Phenylaminolutidin, Jodäthyl und CO_2. — *Anilinolutidincarbonsäure*, $C_{14}H_{14}O_2N_2$ (analog XIII.). Aus Chlorlutidincarbonsäureester und 2 Mol. Anilin beim Erhitzen über der freien Flamme oder aus ihrem Ester durch Kochen mit alkoh. Natronlauge. Weiße Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W. F. 244°; zwl. in W., zll. in A., unl. in Ä. Verliert das Krystallwasser an der Luft. — $C_{14}H_8O_2N_2Ag$. Weißes, amorphes Pulver. *Jodmethylat*, $C_{14}H_{14}O_2N_2,CH_3J$. Wird aus dem Sulfatmethylat des Chlorlutidincarbonsäureesters beim Erhitzen mit Anilin (s. oben) und Behandeln mit KJ erhalten. Weiße Blättchen aus A. + Ä. F. 200°; wl. in W., ll. in A. — $(C_{14}H_{14}O_2N_2,CH_3Cl)_2PtCl_4$. Gelber Nd. Rotgelbe Nadeln aus W. F. 230°.

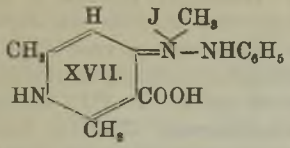
4. Über die Hydrazinderivate des 4-Chlorlutidincarbonsäureesters. (Gemeinsam mit **Ludwig Krietemeyer.**) *Lutidonopyrazolon*, $C_8H_9ON_3$ (XIV.). (Früher als *Hydrazinodimethylnicotinsäureanhydrid* bezeichnet.) Aus 5 g 4-Chlorlutidincarbonsäureester mit 15 g 50%ig. wss. Hydrazinhydrat im Rohr bei 150°. Krystalle mit 2 Mol. H_2O. Das W. entweicht zum Teil schon an der Luft. — $C_8H_9ON_3HCl$. Weiße Krystalle. — $(C_8H_9ON_3HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Rote Krystalle, die beim Erhitzen nicht schm. — $C_8H_9ON_3, HgCl_2$. Farblose Nadeln. F. 240°. Liefert beim Erhitzen mit Jodmethyl das *Jodmethylat des Lutidonomethylpyrazolons* (XV.). Gelbe Nadeln aus A. F. 254—255°. — *Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure* (analog V.). Aus Chlorlutidincarbonsäureester beim Erhitzen mit dem gleichen Gewicht Phenylhydrazin auf dem Wasserbade oder mit A. im Rohr auf 150° (8, bezw. 6 Stdn.). Dunkelgelbe Prismen. F. 176°; wl. in k. W., zll. in A., l. in Alkalien und in h. Salzsäure. Liefert beim Erhitzen mit A. und gelbem Quecksilberoxyd eine *Verb.* $C_{14}H_{13}O_2N_3$. Gelbe Nadeln aus A. F. 288°. Beim Erhitzen der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure für sich auf 130—140° entsteht *Lutidonophenylpyrazolon* (VI.). Dunkelgelbes Pulver. F. 233—234°. Geht leicht unter Aufnahme von W. wieder in die S. über. — $(C_{14}H_{15}O_2N_3HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. Zers. sich beim Erhitzen, ohne zu schm. — *Äthylester der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure*, $C_{13}H_{14}N_3COOC_2H_5$ (V.). Aus Chlorlutidincarbonsäureester und Phenylhydrazin bei kürzerem Erhitzen auf dem Wasserbade (3—4 Stunden). Weiße Prismen aus Ä. F. 141°; ll. in A. u. w. Ä., sowie in verd. SS. Der Ester liefert in alkoh. Lsg. beim Erwärmen mit gelbem HgO *Benzolazolutidincarbonsäureester* (XVI.). Dunkelrote Nadeln aus Ä. F. 78°. Verflüchtigt sich unzers. — *Jodmethylat der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure* (XVII.). Gelbliche Blättchen aus A. + Ä. oder aus W. F. 288°; wl. in k. W., zll. in A. — *Jodäthylat*, $C_{14}H_{15}O_2N_3, C_2H_5J$. Hellgelbe Nadeln. F. 218°. — *Jodpropylat*, $C_{14}H_{15}O_2N_3, C_3H_7J$. Gelbe Nadeln. F. 207°. — *Chlorbenzylat*, $C_{14}H_{15}O_2N_3 \cdot C_7H_7Cl$. Weiße Blättchen. F. 252°; ll. in W. u. A. — *Bromphenacylat*, $C_{14}H_{15}O_2N_3, C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br$. Weiße Prismen aus W. und A. F. 288°; ll. in W. und A.

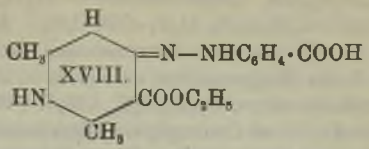


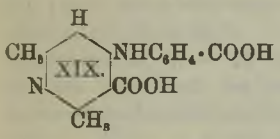


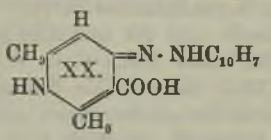


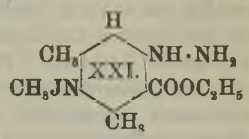


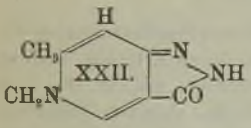


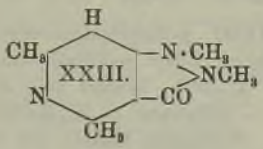


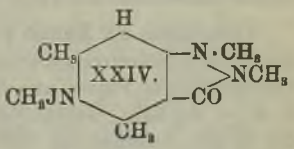


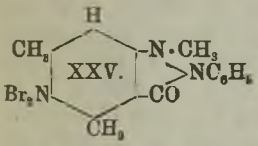


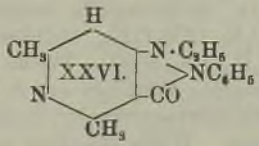


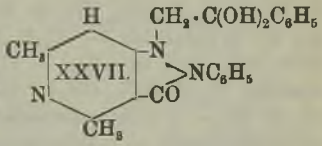


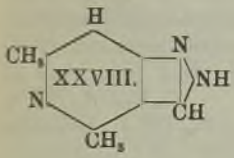


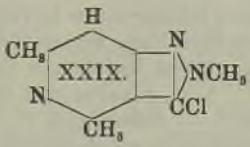


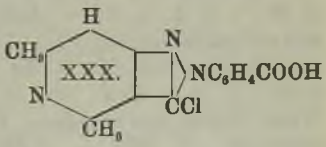


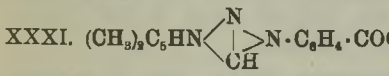


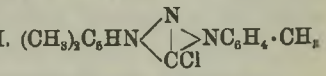


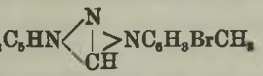






XXXI. 

XXXII. 

XXXIII. 

Gemeinsam mit **Dietrich Reinighaus**. *o-Carboxylphenylhydrazonlutidoncarbonsäureester* (XVIII.). Aus äquivalenten Mengen Chlorlutidincarbonsäureester und o-Hydrazinbenzoesäure bei 200° (1/2 Stunde). Orangefarbene Nädelchen aus W. Sintert bei 280°. F. 285° unter Abgabe von W. und A. — NH_4-Salz, $C_{17}H_{19}O_4N_3$, NH_3. Rotgelbes, krystallinisches Pulver. F. 189—190° unter Abgabe des NH_3. — *Lutidinobenzobisisopyrazolon* (*o-Carboxylphenylhydrazinolutidincarbonsäureanhydrid*) (VIII.). Entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des vorstehenden Esters oder aus diesem durch Erhitzen. Hellrosafarbiges, krystallinisches Pulver. F. 285°. Sublimiert bei 300° unter teilweiser Zers. — $C_{15}H_{11}O_2N_3$, HCl. Bräunliche Blättchen aus Salzsäure. F. 285° unter Abgabe von HCl. Dissoziiert mit W. — *o-Carboxylphenylhydrazonlutidoncarbonsäure* (analog XVIII.). Durch Verseifung des Lutidinobenzo-

bisisopyrazolons mit 10%iger Natronlauge. Gelbe Nadeln aus W. F. 285° unter Anhydridbildung; unl. in A. und Ä., wl. in W. — $C_{15}H_{15}O_4N_3$, HCl. Grauweiße Nadeln; ll. in W., wl. in A. F. 285°. — $(C_{15}H_{15}O_4N_3, HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Blättchen; ll. in A., wl. in W. — $C_{15}H_{14}O_4N_3Na + 2H_2O$. Aus der Lsg. des Dinatriumsalzes beim Einleiten von CO_2. Hellgelbe Nadeln; ll. in W., wl. in A. — $(C_{15}H_{14}O_4N_3)_2Ba$. Gelbe Nadeln. — $C_{15}H_{14}O_4N_3Ag$. Blaßgelber, unl. Nd. — *Monoäthylester*, $C_3H_{10}O_2N_3 \cdot C_6H_4 \cdot COOC_2H_5$. Aus vorstehendem Ag-Salz mit Jodäthyl. Isomer mit dem oben beschriebenen Ester, gelbe Nädelchen aus verd. A. F. 285° unter B. des Bispyrazolons; zwl. in A. — *Jodmethylat* der o-Carboxylphenylhydrazonlutidoncarbonsäure, $C_{15}H_{15}O_4N_3$, CH_3J. Weiße Nadeln aus A. F. 211°; sll. in W., wl. in A. — *m-Carboxylphenylhydrazonlutidoncarbonsäureester* (XVIII.). Entsteht analog der o-Verb. Gelbes, krystallinisches Pulver. F. über 300° unter Zers.; unl. in den meisten Lösungsmitteln; l. in SS. und Alkalien. — $(C_{15}H_{14}O_4N_3, HCl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Krystalle. F. 218° unter Zers.; ll. in W. und A. — *m-Carboxylphenylaminolutidincarbonsäure* (XIX.). Entsteht als Nebenprod. bei der Darst. des vorstehenden Esters oder aus m-Aminobenzoesäure und Chlorlutidincarbonsäureester. Weiße Nädelchen mit $2H_2O$ aus W. F. 234°; ll. in W. und A.

Gemeinsam mit **Benno v. Ghiel**. *p-Tolylhydrazonlutidoncarbonsäure* (analog V.). Aus Chlorlutidincarbonsäureester mit 2 Mol. p-Tolylhydrazin durch Erhitzen. Gelbes, krystallinisches Pulver aus A. F. 283°. Liefert kein Anhydrid; unl. in W., l. in h. A. — Ag-Salz. Gelber Nd. — *Äthylester*, $C_{14}H_{16}N_3COOC_2H_5$. Aus dem Silbersalz der S. mit Jodäthyl bei 100°. Weißgelbe Nadeln aus 50%igem A. F. 154°; unl. in W. — $C_{15}H_{17}ON_3$, HCl + H_2O. Gelblichweiße Nadeln. F. 270°; ll. in W. und A., wl. in Salzsäure. — $(C_{15}H_{17}O_2N_3, HCl)_2PtCl_4$. Gelbbraune Nadeln aus Salzsäure. Zers. sich, ohne zu schm. — $C_{15}H_{17}O_2N_3$, $HgCl_2$. Weiße Nadeln. F. 131°. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{17}O_2N_3$, CH_3J. Hellgelbe Blättchen aus A. + Ä. F. 236°; ll. in A., zll. in W. — *o-Tolylhydrazonlutidoncarbonsäureester*, (analog V.). Aus Chlorlutidincarbonsäureester u. o-Tolylhydrazin. Weiße Blättchen aus verd. A. F. 108°; unl. in W., l. in A. u. SS. — *Lutidono-o-tolylpyrazolon* (*o-Tolylhydrazonlutidonocarbonsäureanhydrid*) (analog VI.). Durch Verseifung des vorstehenden Esters mit Alkali und Einleiten von CO_2 in die Lsg. Gelbe Nadeln aus Chlf. Zers. sich, ohne zu schm.; ll. in h. Chlf., unl. in W., l. in Alkalien und SS. — $C_{15}H_{15}ON_3$, $HgCl_2$. Weiße Nadeln aus Salzsäure. F. 223°. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{15}ON_3$, CH_3J. Hellgelbe Blättchen. F. 268°. — *β-Naphthylhydrazonolutidoncarbonsäure* (XX.). Entsteht analog der p-Tolylverb. Gelbe Nadeln mit 1 Mol. C_2H_5OH aus A. F. 288°. Liefert kein Anhydrid. — $C_{19}H_{17}O_2N_3$, HCl; wl. in verd. Salzsäure.

Jodmethylat des Hydrazinolutidincarbonsäureesters (XXI.). Aus 10 g Chlorlutidincarbonsäureesterjodmethylat in wenig W. beim Erhitzen mit 3,6 g 50%igen Hydrazinhydrats. Gelbe Nadeln aus HJ-haltigem W. F. 247°; wl. in k. W., zll. in A. Liefert in wss. Lsg. mit Natronlauge *Methyllutidonpyrazolon* (XXII.). Gelbe Nadeln mit 4 Mol. H_2O. F. über 360°; wl. in k. W., ll. in A., l. in überschüssiger Natronlauge. — $C_9H_{11}ON_3$, HCl + H_2O. Derbe Krystalle. F. über 360°. — $(C_9H_{11}ON_3, HCl)_2PtCl_4$. Braunrote Nadeln. F. über 360°. — $C_9H_{11}ON_3$, HJ + $1^1/_2H_2O$. Weiße Nadeln. F. 247°. — *Jodmethylat des Phenylhydrazinolutidincarbonsäureesters*. Aus 10 g Chlorlutidincarbonsäureesterjodmethylat u. 7 g Phenylhydrazin beim Erhitzen. Gelbrote Prismen aus HJ-haltigem W. F. 203°; swl. in k. W., zll. in A., unl. in Ä. Liefert in h., wss. Lsg. mit Natronlauge *Methyllutidonophenylpyrazolon* (IX.). Gelbe Krystalle aus A. F. 258°; unl. in W. und Alkalien, ll. in h. A. und in SS. — $C_{15}H_{15}ON_3$, HCl + $3H_2O$. Weiße Nadeln. F. 255°. Liefert beim Erhitzen Phenylhydrazonlutidoncarbonsäureanhydrid und Chlormethyl. — $(C_{15}H_{15}ON_3, HCl)_2PtCl_4$. Gelbroter Nd. F. über 360°. — $C_{15}H_{15}ON_3$, HJ + $2H_2O$.

Farblose Nadeln. F. 230°. Verliert im Exsiccator die Hälfte des W. — *Jodmethylat.* Krystalle aus A. mit 1 Mol. H_2O. F. wasserhaltig 145°, wasserfrei 220°.

Gemeinsam mit **Thilo Mühlberg.** *Lutidinodimethylisopyrazolon* (XXIII.). Aus Lutidonopyrazolon und Dimethylsulfat oder Jodmethyl; durch Behandeln des Prod. mit Ag_2O oder starker Natronlauge. Weiße Prismen mit $3H_2O$ aus W. F. wasserhaltig 92°, wasserfrei 167°; ll. in W. und A. Unzers. flüchtig. — $C_{10}H_{13}ON_3$, HCl. Krystallinische M. Schm. und sublimiert über 360°. — $(C_{10}H_{13}ON_3, HCl)_2PtCl_4$. Gelbe Nadeln. F. 230°. — *Jodmethylat* (XXIV.). Derbe Nadeln aus W. F. 276°. Ist identisch mit dem Jodmethylat des Methyllutidonomethylpyrazolons. Liefert mit Natronlauge das entsprechende Ammoniumhydroxyd (gelbe Nadeln aus A., F. 224°), das stark CO_2 anzieht u. nicht rein erhalten werden konnte. — *Lutidinoantipyrin* (X.). Aus dem Jodmethylat oder Sulfatmethylat der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure mit Natronlauge. Weiße Blättchen aus Lg. F. 154°. Unzers. destillierbar; swl. in k. W., ll. in A. und Ä. Nadeln mit $12H_2O$ (nicht $3H_2O$ wie früher angegeben) aus W. — $C_{15}H_{15}ON_3$, HCl. Weiße Blättchen aus A. F. 286—287°; ll. in W. u. A. — $(C_{15}H_{15}ON_3, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Goldgelbe Nädelchen. Zers. sich, ohne zu schm. — $C_{15}H_{15}ON_3$,HJ. Gelbliche Blättchen. Identisch mit dem Jodmethylat des Phenylhydrazonolutidoncarbonsäureanhydrids. F. 261° unter Zers. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{15}N_3O, CH_3J$. Krystalle mit 1 Mol. H_2O aus W., die beim Erwärmen dekrepitieren. F. wasserhaltig 145°, wasserfrei 220°. — *Chlormethylat*, $C_{15}H_{15}ON_3, CH_3Cl$. Weiße Nadeln mit 1 Mol. H_2O. F. 174°; sll. in W. u. A. — $(C_{15}H_{15}ON_3, CH_3Cl)_2PtCl_4$. Goldgelbe Kryställchen. Zers. sich, ohne zu schm. — *Jodäthylat*, $C_{15}H_{15}ON_3, C_2H_5J + H_2O$. Blättchen aus A. F. 200°. — *Jodpropylat*, $C_{15}H_{15}ON_3, C_3H_7J$. Blättchen ohne W. F. 270°. — *Dibromlutidinomethylphenylisopyrazolon* (XXV.). Aus Lutidinomethylphenylpyrazolon in Eg. mit Brom in Eg. Gelbrote Nädelchen aus Eg. F. gegen 180° unter Zers. Verliert leicht Brom. — *Tetrajodlutidinomethylphenylisopyrazolon.* Entsteht analog. Rote Nädelchen. F. ca. 182°. — *Lutidinoäthylphenylisopyrazolon* (XXVI.). Analog der Methylverb. Weiße Nadeln aus Lg. F. 132°. Sublimiert. Liefert in Eg. mit Brom *Dibromlutidinoäthylphenylisopyrazolon*, $C_{16}H_{17}ON_3Br_2$. Orangefarbige Krystalle aus Eg. F. 180° nach vorheriger Zers. — *Lutidinopropylphenylisopyrazolon*, $C_{17}H_{19}ON_3$. Analog der Methylverb. Nädelchen aus W. oder Rhomben aus Lg. F. 128°. — *Jodmethylat*, $C_{17}H_{19}ON_3, CH_3J$. Krystalle vom F. 228°. Verschieden von dem Jodpropylat des Lutidinomethylphenylisopyrazolons. — *Lutidinobenzylphenylisopyrazolon*, $C_{21}H_{19}ON_3$. Weiße Nadeln aus Lg. F. 133°; wl. in W., ll. in A., Lg., Ä. — *Jodmethylat*, $C_{21}H_{19}ON_3, CH_3J$. Gelbe Nadeln vom F. 230°. — *Lutidinophenacylphenylisopyrazolon.* Aus dem Bromphenacylat der Phenylhydrazonlutidoncarbonsäure mit Natronlauge. Prismen mit $3H_2O$ aus W. oder verd. A. F. 143°. Krystalle aus absol. A. mit 1 Mol. H_2O. F. 180°. Dies Mol. W. läßt sich auch bei der Dest. nicht abspalten und ist daher chemisch gebunden. — *Lutidinomethyl-p-tolylisopyrazolon*, $C_{16}H_{17}ON_3$. Aus dem Jodmethylat der p-Tolylhydrazonlutidoncarbonsäure mit Natronlauge. Weiße Blättchen aus W. oder Nadeln aus Lg. F. 145°. — *Lutidinomethyl-o-tolylisopyrazolon*, $C_{16}H_{17}ON_3$. Entsteht analog. Weiße Nadeln aus Lg. F. 132°.

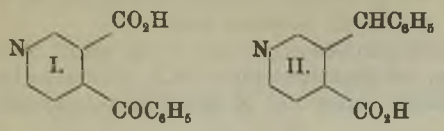
Indazole und Chlorindazole des Lutidins. (Gemeinsam mit **Ludwig Krietemeyer, Dietrich Reinighaus u. Benno v. Ghiel.**) Die Chlorindazole des Lutidins werden durch 6-stdg. Erhitzen der Hydrazonlutidoncarbonsäuren oder ihrer Anhydride mit 10 Tln. $POCl_3$ auf 120° erhalten. — *Lutidinochlorindazol* (VII.). Aus Lutidonopyrazolon und $POCl_3$. Weiße Krystalle. F. 265—266°. — $C_8H_8N_3Cl$, HCl. Farblose Nadeln. F. 310°. — $(C_8H_8N_3Cl, HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$. Rötlichgelbe Krystalle. — *Lutidinobromindazol* (analog VII.). Entsteht analog mit $POBr_3$. Weiße Nadeln aus Bzl. F. 253°; ll. in A., Ä., Bzl. Liefert mit Zinkstaub und Eg. *Lutidinoindazol* (XXVIII.). Weiße Nadeln aus Ä. F. 190°; ll. in Ä. und Bzl. —

Lutidinmethylchlorindazol (XXIX.). Aus Lutidinochlorindazol mit Jodmethyl und KOH in A. beim Kochen. Weiße Nadeln. F. 74°. — $(C_9H_{10}N_3Cl, HCl)_2PtCl_4$. Hellgelbe Nadeln. F. 240° unter Zers. — *Lutidinoäthylchlorindazol*, $C_{10}H_{12}N_3Cl$. Entsteht analog. Krystalle aus Ä. F. 118°. — $(C_{10}H_{12}N_3Cl, HCl)_2PtCl_4 + H_2O$. Rote Krystalle. Bläht sich bei 219° auf und schm. bei 224°. — *Lutidinobenzylchlorindazol*, $C_{15}H_{14}N_3Cl$. Weiße Nadeln. F. 95°. — *Lutidinophenylindazol.* Krystalle mit 1 Mol. H_2O. F. 154°. — *Lutidinophenylchlorindazol-m-carbonsäure* (XXX.). Aus m-Carboxylphenylhydrazonlutidoncarbonsäureester und $POCl_3$. Weißes, krystallinisches Pulver. F. 195° unter Zers.; unl. in allen Lösungsmitteln, l. in Alkalien. $C_{14}H_{11}N_3ClCOONa + H_2O$. Krystalle aus verd. A.; ll. in W., wl. in A. — *Jodmethylat*, — $C_{15}H_{12}O_2N_3Cl, CH_3J$. Weiße Nadeln aus W. F. 239° unter Zers. — *Äthylester*, $C_{14}H_{11}N_3ClCOOC_2H_5$. Aus der S. mit A. und H_2SO_4. Gelbliche Krystalle aus A. F. 124°; swl. in W., ll. in A. — *Lutidinophenylindazol-m-carbonsäure* (XXXI.). Aus dem zugehörigen Chlorindazol mit Zinkstaub und Eg. Weißes, krystallinisches Pulver mit 2 Mol. W. F. 165°. — *Lutidino-p-tolylindazol* (XXXII.). Aus p-Tolylhydrazonlutidoncarbonsäure u. $POCl_3$. Weiße, rhomboedrische Krystalle. F. 174°; unl. in W. und Ä., ll. in A. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{14}N_3Cl, CH_3J$. Hellgelbe Nadeln. F. 246—247°. — *Chlormethylat.* F. 231—232°; sll. in W. — *Lutidino-p-tolylbromindazol.* Weiße Nadeln aus A. F. 161°. — *Lutidino-p-tolylindazol*, $C_{15}H_{15}N_3$. Aus dem Chlor- oder Bromindazol mit Zinkstaub und Eg. Weiße Nädelchen aus Wasser. F. 131—132°; ll. in Alkohol und Äther, wl. in Wasser. — $C_{15}H_{15}N_3HCl$. Weiße Nadeln. F. 293°. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{15}N_3, CH_3J$. Nadeln. F. 252°. — *Lutidino-p-bromtolylindazol* (XXXIII.). Aus dem Lutidino-p-tolylindazol in Eg. mit Bromwasser. Weiße Nadeln mit 2 Mol. H_2O aus verd. A. F. wasserhaltig 133°, wasserfrei 141°. — $C_{15}H_{14}BrN_3, HBr$. Weiße Nadeln. F. über 290°. — *Lutidino-o-tolylchlorindazol* (XXXII.). Rhombische Prismen aus A. F. 157°. — *Jodmethylat*, $C_{15}H_{14}ClN, CH_3J$. Hellgelbe Nadeln. F. 138°. — *Lutidino-o-tolylbromindazol*, $C_{15}H_{14}BrN_3$. F. 155°. — *Lutidino-o-tolylindazol*, $C_{15}H_{15}N_3$. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eg. Weiße Nadeln aus A. F. 121°. — $C_{15}H_{15}N_3, HJ$. Hellgelbe Nadeln aus A. + Ä. F. 205°. — *Lutidino-β-naphthylchlorindazol*, $C_{18}H_{14}N_3Cl$. Aus β-Naphthylhydrazonlutidoncarbonsäure und $POCl_3$. Gelbliche Nädelchen. F. 190°; swl. in W., ll. in A., wl. in Ä. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{14}N_3Cl, CH_3J$. F. 301° unter Zers. — *Chlormethylat*, $C_{18}H_{14}N_3Cl$. F. 264°. — *Lutidino-β-naphthylbromindazol.* Weiße Nadeln. F. 180°. — *Lutidino-β-naphthylindazol*, $C_{18}H_{15}N_3$. Weiße Prismen. F. 175°. — *Jodmethylat*, $C_{18}H_{15}N_3, CH_3J$. Weiße Nadeln. F. 264° unter Zers.; zll. in W., ll. in A. (LIEBIGS Ann. **366**. 324—407. 26/5. [2/3.] Rostock. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

Alfred Kirpal, *Über den Verlauf der Friedel-Craftsschen Reaktion bei unsymmetrischen Polycarbonsäuren.* (I. Mitteilung.) Vf. wurde durch die voneinander abweichenden Beobachtungen von FULDA (Monatshefte f. Chemie **20**. 762; C. **99**. II. 877) über die FRIEDEL-CRAFTSsche Rk. bei *Cinchomeronsäure* zu nochmaligem Studium der Rk. veranlaßt. Die Unters. ergab, daß dabei zwei isomere, durch Umkrystallisation schwer zu trennende Ketosäuren in ungefähr gleicher Menge entstehen. — Man l. 20 g Cinchomeronsäureanhydrid in viel Bzl. und trägt allmählich unter Erwärmen auf dem Wasserbad 60 g frisch dargestelltes $AlCl_3$ ein. Nach 4 Stdn. ist die anfangs unter stürmischer HCl-Entw. vor sich gehende Rk. beendet; man zers. das zähe, an den Wänden haftende Reaktionsprod. nach Abgießen des Bzl. vorsichtig mit W. und kocht mit 500 ccm W. kurze Zeit auf; hierbei geht γ-Benzoylnicotinsäure (I.) fast völlig in Lsg., β-Benzoylisonicotinsäure (II.) bleibt zum größten Teil ungel. zurück. Die beim Erkalten der wss. Lsg. sich abscheidenden Krystalle l. man in verd. NH_3 und fällt fraktioniert mit HCl; es fällt zuerst

Verb. I. flockig, dann Verb. II. körnig. Analog fraktioniert man den ungel. Teil des Reaktionsprod.

γ-Benzoylnicotinsäure, $C_{13}H_9O_3N$ (I.), farblose Nadeln (aus h. W.), Prismen (aus h. A.) oder silberglänzende Blättchen (aus A.-W.), F. 226°; wl. in k., leichter l. in h. W., ll. in h. A. Das Cu-Salz ist swl. in W. $C_{13}H_9O_3N \cdot HCl$, farblose Prismen (aus mäßig konz., h. HCl), F. 240°; und durch h. W. hydrolysiert. — Erhitzt man die Ketosäure wenige Grade über ihren F., so entsteht unter CO_2-Abspaltung *γ-Benzoylpyridin;* glänzende Blättchen (aus A.-W.), F. 72°, Kp. ca. 300°. — *β-Benzoylisonicotinsäure*, $C_{13}H_9O_3N$ (II.), farblose, quadratische Täfelchen (aus A.), F. 270°; swl. in h. W. u. A. Gibt beim F. unter CO_2-Entw. *β-Benzoylpyridin*, ein Öl vom Kp. ca. 307°.



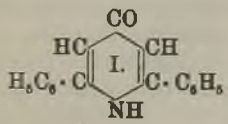
Einen von der pyrogenen Rk. unabhängigen Strukturbeweis der Ketosäuren I. und II. stellt ihre B. bei der Kondensation der Chloride der isomeren sauren Cinchomeronsäureesterchloride mit Bzl. bei Ggw. von $AlCl_3$ dar; die Rk. verläuft glatt und führt zu einheitlichen Prodd. in nahezu charakteristischer Ausbeute. — Zur Darst. von γ-Benzoylnicotinsäure überschichtet man Cinchomeronsäure-β-methylesterchlorid mit Bzl., versetzt in der Kälte mit der 4-fachen Menge $AlCl_3$, gießt nach 3-stdg. Stehen auf dem Wasserbad das Bzl. ab, zers. mit W. und krystallisiert aus W. um. — Cinchomeronsäure-γ-methylesterchlorid entsteht durch B. von Cinchomeronsäure-γ-methylester in w. Thionylchlorid u. Abdunsten im Vakuum; weißes Pulver, F. 168°. Mit Bzl. und $AlCl_3$ liefert es β-Benzoylisonicotinsäure. (Monatshefte f. Chemie **30**. 355—61. 24/5. [18/3.*] Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

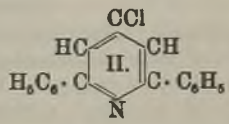
P. Petrenko-Kritschenko und **S. Schöttle**, *Über die Kondensation der Acetondicarbonsäureester mit Aldehyden mittels Ammoniak und Aminen.* (Vierte, vorläufige Mitteilung.) Der von PETRENKO-KRITSCHENKO und PETROW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **41**. 1693; C. **1908**. II. 70) dargestellte *α,α'-Diphenyl-γ-pyridondicarbonsäureester* ist in 3%ig. wss. KOH ll., besitzt also Säurecharakter. Wird die ätzalkal. Lsg. des Esters nach einigem Stehen mit HCl gefällt, so erhält man ein Prod., das bei 145—150° statt bei 195° schm. Die Schmelzpunktserniedrigung ist vielleicht auf die B. der unbeständigen Enolform des Esters zurückzuführen. — K-Salz des Esters, $K \cdot C_{23}H_{20}O_5N$. Weißer Nd., F. 300°; regeneriert mit HCl den Ester vom F. 195°. — Beim Erhitzen auf 258° geht die aus dem Ester dargestellte Diphenylpyridondicarbonsäure in das *α-α'-Diphenylpyridon* (I.) über; Krystalle aus Bzl., ll. in h. A., wl. in h. Bzl., l. in verd. wss. Alkalilsgg.; F. 176—178°. Eine Verb. von gleicher Struktur, die aber den F. 267° besitzt, ist von FEIST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**. 3736; C. **91**. I. 316) beschrieben worden. Vermutlich besitzt diese eine andere Zus. — $K \cdot C_{17}H_{12}ON$. Fällt bei 60° zusammen, schm. zwischen 114 u. 140°; ll. außer in Lg. — HCl-Salz. Aus dem Pyridon in Bzl. durch HCl-Gas erhalten. Krystalle, ll. in A., unl. in Chlf., Lg., Bzl. und W., l. in HCl-haltigem W.; F. 249—253°. — $(C_{17}H_{13}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$. Gelber Nd., F. 218—221° unter Zers.

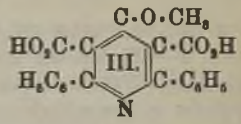
Bei der Dest. der Diphenylpyridondicarbonsäure mit Zinkstaub entsteht das *α,α'-Diphenylpyridin.* — Beim Erhitzen des Diphenylpyridons mit PCl_5 auf 140 bis 150° wird das *α,α'-Diphenyl-γ-chlorpyridin* (II.) erhalten; Nadeln aus A., F. 72°; wird durch NH_3 nicht verändert. Unter analogen Bedingungen wird aus N-Methyl-α,α'-diphenyl-γ-pyridon unter B. von CH_3Cl ein Monochlorid erhalten, das mit dem obigen identisch sein sollte. Es resultiert aber in letzterem Falle ein Prod. mit dem F. 67°. Nach dem Behandeln mit NH_3 steigt der F. auf 72°; andererseits ist

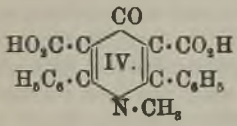
ein Fallen des F. zu konstatieren, wenn man auf die Verb. von F. 72° in Bzl. HCl-Gas einwirken läßt. Es entstehen hierbei Krystalle vom F. 67°. Es bleibt unentschieden, ob es sich hier um eine Base und ihr Salz oder um isomere Formen handelt, da bei der Wiederholung der Verss. statt der Monochloride stets ein *Dichlorid*, $C_{17}H_{13}NCl_2$, erhalten wurde, das nach dem Umkrystallisieren aus A. bei 120° schm., in W. unl. ist und von k. NH_3 nicht verändert wird.

Erwärmt man den Diphenylpyridondicarbonsäureester mit 5%ig. alkoh. KOH, verjagt den A. u. schüttelt die wss. Lsg. des Rückstandes mit CH_3J, so scheidet sich nach dem Abdestillieren des Methyljodids sofort der N-Methyldiphenylpyridon-









dicarbonsäureester (Formel entsprechend IV.) aus, der bei 244° schm. und bei der Verseifung die entsprechende Säure (IV.) vom F. 270° (Zers.) liefert. Neben der N-Methylverb. wird bei der Methylierung durch Ansäuern des Filtrates mit HCl eine Säure erhalten, die in rohem Zustande bei 125° schm. u. nach der Analyse ihres Ag-Salzes ein Gemenge einer einbasischen u. einer zweibasischen S. ist. Erhitzt man dieses Ag-Salz mit CH_3J, so erhält man in schlechter Ausbeute einen Ester, der sich aus Chlf. in Krystallen vom F. 189° ausscheidet und in A., Bzl. und Chlf. l. ist. Der Ester ist in wss. KOH unl., daher sind in ihm OH- und NH-Gruppen nicht anzunehmen. Ihm ist eine Zus. entsprechend der Formel III. zuzuschreiben. Beim Erhitzen der Säure III. vom F. 125° mit konz. alkoh. KOH entsteht die isomere Säure IV. vom F. 270°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2020—25. 12/6. [21/5.] Odessa. Univ.) SCHMIDT.

G. Rohde, *Bemerkung zur Abhandlung des Herrn P. Rabe: Zur Kenntnis der Chinaalkaloide XI.* (vgl. LIEBIGs Ann. **365**. 366; C. **1909**. I. 1819). Vf. weist darauf hin, daß v. MILLER u. ROHDE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**. 1067; C. **95**. I. 1175) die Darst. des *Methylcinchotoxinhydrazons* auch in essigsaurer, nicht in alkoh. Lsg. vorgenommen haben. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 2182. 12/6. [17/5.] München. Organ. Lab. d. K. Techn. Hochschule.) BUSCH.

P. Breteau, *Synthesen in der Reihe des Adrenalins.* Kurzer Bericht über die Arbeiten von FRIEDMANN u. STOLZ, BARGER u. JOWETT, MANNICH u. a. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 526—29. 1/6.) DÜSTERBEHN.

L. Pelet-Jolivet und **H. Siegrist**, *Beitrag zur Kenntnis einiger Polyjodderivate.* (Vgl. PELET-JOLIVET u. GILLIÉRON, Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. **45**. 88; C. **1907**. I. 1259.) Bei Einw. von $KJ \cdot J_2$ auf *Methylenblau* entsteht eine in organ. Lösungsmitteln mit schwach blauer Farbe l. Verb., welche 6 Atome J enthält; behandelt man dies Polyjodderivat mit CS_2, so erhält man eine blaue, noch jodreichere Lsg., wogegen der Rückstand nur noch ca. 4 Atome J enthält. — Um den Einfluß der Konzentration des KJ_3 auf die Menge des fixierten Jods kennen zu lernen, wurden abgewogene Mengen Methylenblau u. *Safranin* bei gleichbleibender Gesamtflüssigkeitsmenge mit wechselnden Mengen KJ_3 versetzt und die Menge des vom Farbstoff fixierten J durch Abfiltrieren der gebildeten Polyjodverb. u. Titration der Lsg. mit Thiosulfat ermittelt. Es zeigte sich, daß die fixierte Jodmenge mit

der Konzentration des KJ_3 zunimmt, doch ist die Zunahme nicht proportional der angewandten Menge KJ_3; sie ist in verd. Lsg. stärker als in konz. Lsg. Dies Verhalten ist charakteristisch für Adsorptionserscheinungen; in der Tat erhält man bei graphischer Darst. der Resultate Kurven, die der Exponentialfunktion $x = \beta C^{1/p}$ entsprechen. Dabei beträgt der Wert für β bei Methylenblau 2,6, bei Safranin 1,75; der Wert für $^1/p$ bei Methylenblau 0,085, bei Safranin 0,12. — Die von PELET-JOLIVET u. GARUTI (Bull. Soc. Vaudoise Sciences Nat. [5] **43**. Nr. 158. 30; C. **1908**. I. 303) vorgeschlagene Methode der Best. basischer Farbstoffe mittels KJ_3 kann nach dem Gesagten nicht als exakt bezeichnet werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] **5**. 626—28. 5/6. Lausanne.) HENLE.

F. Haiser und **F. Wenzel**, *Über Carnin und Inosinsäure.* (III. Mitteilung.) (Vgl. Monatshefte f. Chemie **30**. 147; C. **1909**. I. 1415.) Die Molekulargröße der *Inosinsäure* wurde bis jetzt als entsprechend der Formel $C_{10}H_{18}O_8N_4P$ angenommen. Die Richtigkeit dieser Annahme haben die Vff. nunmehr durch Best. der Leitfähigkeit des Na-Salzes, sowie durch Kombination der Gefrierpunktserniedrigung des W. durch Inosinsäure und der Leitfähigkeit dieser Lsg. bewiesen. Der Vergleich der Äquivalentleitfähigkeit des neutralen Na-Salzes bei den Verdünnungen 32 und 1024 ergab, daß dem Na-Salz eine zweibasische S. zugrunde liegt. Andererseits zeigt die Molekularleitfähigkeit der wss. Lsg. der Inosinsäure, daß diese innerhalb der für die Gefrierpunktserniedrigungsbest. in Betracht kommenden Verdünnungen in 2 Ionen gespalten ist; dadurch wird ermöglicht, daß man den Grad der Dissoziation der Inosinsäure und damit auch das Mol.-Gew. aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnen kann. — Die Darst. des Na-Salzes erfolgt durch Umsetzung von 0,7828 g bei 100° getrocknetem Ba-Salz ($Ba \cdot C_{10}H_{11}O_8N_4Pt \cdot H_2O$) mit einer wss. Lsg. von 0,2216 g Na_2SO_4. Eine Versuchsreihe wurde auch mit Na-Salz, das aus W. durch A. in feinen Nädelchen gefällt worden war, durchgeführt. Die Leitfähigkeitswerte sind für die Äquivalentverdünnungen 16,32 etc. bis 1024: 61,3, 67,0, 71,5, 76,6, 80,7, 84,5, 88,3, bezw. 60,8, 66,5, 71,7, 76,0, 80,1, 83,9, 87,1, entsprechend einer Basizität von 2,13, bezw. 2,06.

Durch Darst. des *Benzylphenylhydrazons* konnte bewiesen werden, daß die Inosinpentose die *d-Lyxose* ist. Die Linksdrehung der nicht krystallisierbaren Inosinsäurepentose ist allerdings etwas größer als die der d-Lyxose; vielleicht wird diese aus dem Inosin in einer Form abgeschieden, die von der, die sie im krystallisierten Zustand besitzt, abweicht, etwa in der Weise, daß die krystallisierte Lyxose in einer α-Form existiert, während das Inosin ein β-Lyxosid ist und bei der Spaltung die Lyxose in einer β-Form liefert. Das Vorkommen von d Lyxose in Naturprodd. ist damit zum 1. Male nachgewiesen. — Zur Darst. des *Benzylphenylhydrazons* löst man ca. 0,2 g der sirupösen Pentose in 0,5 ccm W., versetzt mit einer Lsg. äquivalenter Mengen von salzsaurem Benzylphenylhydrazin in 5 ccm A. und läßt über Nacht stehen. Krystalle (aus 30%ig. A.), F. 127°. (Monatshefte f. Chemie **30**. 377—86. 24/5. [4/3.*] Scheibbs, Privatlab. und Wien, I. Chem. Lab. d. Univ.) HÖHN.

A. Kossel und **F. Weiss**, *Über die Einwirkung von Alkalien auf Proteinstoffe. 2. Mitteilung.* Frühere Verss. (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **59**. 492; C. **1909**. I. 1823) zeigten, daß die von den Vff. beobachtete Inaktivität der Proteinkomplexe bei Einw. von Natronhydrat oder von Barythydrat mindestens zum Teil auf Racemisierung zurückgeführt werden muß, u. daß die Argininggruppe, solange sie innerhalb des Proteinmoleküls gebunden ist, leichter racemisiert wird, als in freiem Zustande. Denselben Beweis führt die vorliegende Unters. in folgender Weise. Aus dem fast völlig inaktiven Reaktionsgemisch, das bei der Alkalispaltung des *Clupeins* entsteht, wurde eine Fraktion isoliert, die im wesentlichen aus dem albumose- oder pepton-

artigen Derivat des Proteins (dem „inaktiven Clupeon") bestand u. kein präformiertes Ornithin enthalten konnte. Die Säurehydrolyse führte hier zur B. von *dl-Ornithin*, während beim optisch aktiven Proton sich dabei *d-Arginin* bildet. Neben dem dl-Ornithin war kein d-Ornithin nachweisbar. Der peptonartige Komplex war demnach aus zwei optischen Antipoden zusammengesetzt, deren einer das d-Ornithin, deren zweiter das l-Ornithin geliefert hat. — Im Zusammenhang mit früheren Befunden von KOSSEL u. DAKIN (Ztschr. f. physiol. Ch. **42**. 185; C. **1904**. II. 959) führt das Ergebnis zu dem Gedanken, daß der tierische Organismus bei *der B. von Harnstoff aus Eiweiß* dieses letztere nicht völlig zu zersetzen braucht, sondern daß er aus dem Gefüge eines Proteinstoffs die Elemente des Harnstoffs entnehmen kann, ohne im übrigen die Peptidbindungen zu lösen.

Der unter Einw. der Alkalien auf Clupein entstehende clupeonartige, durch das Silbersulfat-Baryt-Verf. fällbare Stoff besitzt eine andere Zus., wie das durch gelinde Säurewrkg. entstehende Clupeon: das Alkaliclupeon liefert weniger Arginin; aus dem Alkaliclupeon geht bei der völligen Aufspaltung durch Säure ein Körper hervor, der nicht durch das Silber-Baryt-Verf., wohl aber durch Phosphorwolframsäure fällbar ist. Diese Fraktion fehlt unter den Säurespaltprodd. des Säureclupeons. Die Monoaminosäurefraktion ist bei Alkaliclupeon größer als bei Säureclupeon. Die Veränderungen sind bei Einw. des NaOH bei 40° weitergehende als bei Einw. bei Zimmertemperatur. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 311—16. 8/6. [4/5.] Heidelberg.) RONA.

Physiologische Chemie.

Pierre Girard, *Physikalisch-chemische Erklärung der Potentialdifferenzen in lebenden Geweben.* Vf. zeigt, daß die von ihm vor kurzem (S. 3) dargelegten Punkte über die EMK. der Filtration zu einer Erklärung der Entstehung der Potentialdifferenzen der lebenden Gewebe ausreichen. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1186—89. [3/5.*].) LÖB.

Margherita Traube-Mengarini und **A. Scala**, *Über die chemische Durchlässigkeit lebender Algen- und Protozoenzellen für anorganische Salze und die spezifische Wirkung letzterer.* Die an *Cladophora* und *Spirogyra* ausgeführten Verss. zeigen, daß die Schädlichkeit des NaCl in 0,7%ig. Lsg. in reinem destilliertem W. und der mit dieser isoelektrischen Lsgg. von KCl, $MgCl_2$ von NaCl zum $MgCl_2$ zunimmt, während in ebensolchen Lösungen, die sehr geringe Menge von Erdcarbonat enthalten, diese in folgender Reihe zunimmt: $MgCl_2 < NaCl < KCl$. — Bezüglich der Einw. ist die Schädigung der Zellen entsprechend dem verschiedenen Charakter der Kationen verschieden (vgl. Original). Bei 2—4%ig. NaCl-Lsgg. in reinem dest. W. treten ungefähr dieselben Phänomene nach einer ½ Stunde auf, die in schwachen (0,7%) KCl u. $MgCl_2$-Lsgg. nach mehreren Tagen auftreten. So tritt unter anderem im Zellinnern eine starke B. von Mineralsäure ein, wie die Bläuung von Methylviolett beweist. Die Salze dringen nicht von der ganzen Oberfläche her in die Algenzelle ein, sondern von den Quersepten. — Die Ergebnisse der Verss. stützen die Annahme, daß das Eindringen der Salze als chemische Rk. u. nicht als osmotischer Vorgang aufzufassen ist. (Biochem. Ztschr. **17**. 443—90. 24/5. [11/4.] Rom. Hygien. Inst. d. Univ.) RONA.

G. Nicolas, *Über den respiratorischen Gasaustausch der in der Luft befindlichen vegetativen Organe der Gefäßpflanzen.* Die früheren Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences **146**. 309—11; C. **1908**. I. 1294) hatten gezeigt, daß sich die Blattspreite von andern vegetativen in der Luft befindlichen Organen (Stengel, Kelch etc.) der

Gefäßpflanzen durch die Oxydationsenergie und durch die geringeren Werte der Verhältnisse $\frac{CO_2}{O}$ u. $\frac{I}{N}$ (N = normale, I = intramolekulare Atmungsintensität) unterscheidet. Es wird festgestellt, daß ein analoger Unterschied besteht zwischen dem Gasaustausch normaler Blattspreiten u. der Respiration mit Vaseline bedeckter Spreiten. Die Unterschiede sind beidemal bedingt durch die verschiedene Zirkulationsfähigkeit der Gase. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1333—36. [17/5.*].)

GUGGENHEIM.

M. Wheldale, *Über die Natur des Anthocyans.* Es ist häufig schon vermutet worden, daß Beziehungen bestehen zwischen den in Pflanzen weit verbreiteten Gerbstoffen und dem *Anthocyan.* Man hat auch die Ansicht ausgesprochen, daß Anthocyan selbst ein Abkömmling einer Gerbsäure sei. In der Absicht nun, festzustellen, ob und, wenn dies der Fall, in welcher Weise Anthocyan mit den Gerbstoffen verwandt ist, hat Verfasserin die Auszüge aus Blüten zahlreicher natürlicher Ordnungen, sowohl solcher mit als auch ohne Anthocyan, mit verschiedenen Reagenzien — starken Basen, Kalkwasser, konz. Mineralsäuren, Eisensalzen, basischem Bleiacetat, Ferricyankalium in Gemeinschaft mit Ammoniak, Uranacetat und Ammoniummolybdat, die beiden letzteren entweder für sich allein oder im Verein mit NH_4Cl — auf Gerbstoffe geprüft; allerdings wirken manche dieser Reagenzien nicht nur auf Gerbstoffe, sondern auch auf Phenole und deren Abkömmlinge. Obwohl das Verhalten der Farbstoffe ziemlich verschieden war, so läßt sich nach Ansicht der Verfasserin doch eine gewisse Klassifikation auf die erhaltenen Resultate gründen; sie faßt das Ergebnis ihrer Verss., die im Original nachgelesen werden müssen, in folgenden Sätzen zusammen:

Die blaß- und tiefgelben (in letzterem Falle die sogenannten l. gelben oder Xantheinfarbstoffe) Chromogene der Flavon- und Xanthonklasse natürlicher Farbstoffe sind weit verbreitet in Pflanzen und finden sich gewöhnlich in Gemeinschaft mit hellroten, purpurartig-roten oder purpurfarbenen Anthocyanfarbstoffen. Diese Chromogene existieren in der Pflanze wahrscheinlich gebunden an verschiedene Zuckerarten, d. h. also als Glucoside. Die meisten von ihnen sind anzusehen als Verbb. des Phloroglucins mit Protocatechusäure, Oxybenzoesäure oder manchmal Resorcylsäure. Gelegentlich ist Phloroglucin wohl durch Brenzcatechin oder ein anderes Phenol ersetzt.

Die von OVERTON vom Gesichtspunkt der Ernährung aus unternommene Unters. des Anthocyans führt auch zu dem Schlusse, daß dieser Farbstoff eine glucosidische Verb. einer Gerbsäure ist. Auch aus PALLADINs Unters. über die Pflanzenatmung ergibt sich, daß Chromogene aromatischer Natur weit verbreitet und imstande sind, rote und purpurrote Farbstoffe zu erzeugen, wenn auf sie die Peroxydase von CHODAT und BACH bei Ggw. von nutzbarem Sauerstoff einwirkt. Daher ist es höchst wahrscheinlich, daß diese Chromogene von den vorerwähnten Körpern gebildet werden.

Kreuzungsverss. bei Anthirrhinum haben ergeben, daß zur Hervorbringung typischen Anthocyans zwei Körper wesentlich sind, nämlich ein aromatisches Chromogen der Flavonreihe und ein Rötung bewirkender Faktor, aller Wahrscheinlichkeit nach ein oxydierendes Ferment. Daraus läßt sich schließen, daß aufeinander folgende Oxydationsstufen eines aromatischen Chromogens wahrscheinlich die Farbenreihe hellrot, purpurartig-rot und purpurn der häufiger vorkommenden Form des Anthocyans durchlaufen.

Ein Albino kommt zustande durch das Fehlen entweder des grundlegenden Chromogens oder des Rötung bewirkenden Enzyms in der Pflanze. Das Hervortreten der Bläuung bewirkenden Enzyme ist an das Vorhandensein beider der

ersten Faktoren gebunden. Ein Albino von Anthirrhinum und Phlox, der C, d. h. Chromogen, führt, ist elfenbeinfarben und wohl unterscheidbar, nicht nur chemisch, sondern auch im Aussehen, von dem rein weißen Albino, in dem R, das Enzym, vorkommt. Bei Lathyrus und Matthiola läßt sich im Aussehen der Albinos mit C oder R kein Unterschied feststellen; bei den beiden letzteren Arten fehlt allerdings noch eine genaue chemische Unters.

Das weniger häufig vorkommende scharlachrote Anthocyan gibt gewöhnlich keine Eisenrk.; die Verschiedenheit der Farbe ist also wahrscheinlich auch mit einer solchen der Konstitution verbunden. Die späteren Oxydationsstufen, die zum purpurnen Anthocyan führen, sind häufig begleitet von einem Wechsel der Eisenrk., die Grünfärbung schlägt in Blaufärbung um. Es ist zweifelhaft, ob dies auf totale Oxydation und Verschwinden des eisengrünenden Chromogens zurückzuführen ist, oder ob hier eine spezifische Rk. des Anthocyans selbst mit Eisensalzen vorliegt.

Der Abhandlung ist eine recht ausführliche Bibliographie beigegeben. (Proc. Cambridge Philos. Soc. **15**. 137—68. 21/5. [8/3.*] Newnham College.) HELLE.

H. Colin, *Über die Rotfärbung der Zweige von Salicornia fruticosa.* (Vergl. COMBES, C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 790; C. **1909**. I. 1588.) Gewisse Gruppen von Salicornia fruticosa in den Sümpfen von Nefta, Tunis, zeigten besonders an den Zweigspitzen eine lebhafte Rotfärbung, die von einer teilweisen Austrocknung der Zweigbasis begleitet war. Da das Sumpfwasser stark salzhaltig war, wurde eine vergleichende Best. des Chlor- und Kohlenhydratgehaltes der roten u. grünen Zweige ausgeführt. Die Resultate waren folgende: 100 g der frischen roten Zweige enthielten 6,78 g Gesamtchlor und 1,28 g l. Kohlenhydrate (nach der Hydrolyse), berechnet als Glucose, 100 g der frischen grünen Zweige 5,18 g Chlor und 0,97 g Glucose. Da nach den Unterss. von OVERTON u. MOLLIARD der Gehalt des Zellsaftes an Chloriden ohne Einfluß auf die Rotfärbung ist, läßt sich aus den obigen Befunden vorerst nur folgern, daß die Anhäufung einer großen Menge von NaCl und $MgCl_2$ in den Zellen die B. von *Anthocyan* nicht hindert. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1531—33. [7/6.*].) DÜSTERBEHN.

E. P. Pick und **Oswald Schwarz**, *Über die Wirkung von Salzen auf Toxine und Toxin-Antitoxinverbindungen bei Gegenwart von Serumeiweiß.* Die Rk. zwischen *Toxin* und *Immunserum*, sowie *Toxin* und *Normalserum* läßt sich durch Einw. der Salze auf die Serum-Eiweiß-Kolloide bis zu einem gewissen Grade beeinflussen; möglicherweise ist auch in der lebenden Zelle das Toxin ähnlichen Einflüssen ausgesetzt. Im besonderen ergab sich: Die Salze einwertiger Kationen (NaCl, Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4SCN, NH_4Br) greifen Diphtherie- und Tetanustoxin auch bei Ggw. von Serumeiweiß nicht an u. üben auf die spezifische Bindungsfähigkeit von Toxin u. Antitoxin selbst in relativ hohen Konzentrationen keinen Einfluß aus. — Von der zerstörenden Wrkg. von Ca- und Al-Ionen wird das Tetanustoxin durch die Ggw. von Immunserum geschützt, während es in der Verb. mit Antitoxin von diesen Salzen mehr oder weniger angegriffen wird, u. zwar umso intensiver, je gefestigter diese Verb. ist. Mg-Salze zeigen das umgekehrte Verhalten. Diese Tatsachen legen die Annahme einer Eiweiß-Salz-Adsorptionsverb. bezw. einer Toxin-Antitoxin Salzverb. nahe. In analoger Versuchsanordnung übt die Verb. Normalserum-Ca resp. Normalserum-Toxin-Ca dieselbe Wrkg. auf Tetanustoxin aus wie die Systeme Immunserum-Ca, resp. Immunserum-Toxin-Ca. — Die Resultate dieser Verss. nötigen zu der Annahme, daß der Neutralisationsvorgang Toxin-Immunserum in zwei Phasen vor sich geht: zunächst die Phase der kolloidalen Adsorption u. dann in der spezifischen Absättigung des Toxins. Die erste Phase tritt auch im Normalserum ein. In beiden Fällen wird das gesamte Toxin vom Serum adsorbiert. Ein- und zwei-

wertige Salze lassen in den untersuchten Konzentrationen weder auf das Diphtheritoxin oder Antitoxin allein, noch auf die gefestigte Verb. beider irgend einen Einfluß erkennen. (Biochem. Ztschr. **17**. 491—517. 24/5. [18/3.] Wien. Serotherap. Inst.) RONA.

A. J. J. Vandevelde, *Über Enzym- und Antienzymwirkungen.* Im Anschluß an frühere Unterss. über proteolytische Wrkgg. in Milch u. Serum (Biochem. Ztschr. **7**. 396; C. **1908**. I. 748) wurde die Wrkg. der Erwärmung auf diese Fll. studiert, um zu erfahren, ob sich auf diesem Wege *antiproteolytische Wirkungen* würden nachweisen lassen. *Kuhmilch*, *Rinderblutserum* und *Pferdeblutserum* wurden sowohl in frischem Zustand, wie auch nachdem sie $^1/_2$ Stde. lang im Thermostaten auf 45, 55 u. 65° erwärmt worden waren, unter Zusatz einer 3%ig. Lsg. von Jodoform in Aceton 410 Tage hindurch der Einw. einer Temp. von 37,5° unterworfen. Bei Beginn des Vers. sowohl wie nach Ablauf von 70 Tagen und nach Ablauf von 410 Tagen wurden die Proteine durch Alkohol niedergeschlagen und gewogen. Ganz die gleichen Verss. wurden auch mit Gemischen von nicht erwärmter Kuhmilch mit nicht erwämtem und mit erwärmtem Pferdeblutserum, von erwärmter Milch mit nicht erwärmtem und mit erwärmtem Pferdeblutserum, von nicht erwärmter Milch mit nicht erwärmtem und mit erwärmtem Rinderblutserum und von erwärmter Milch mit nicht erwärmtem und mit erwärmtem Rinderblutserum angestellt.

Die Resultate der Verss. sind nicht eindeutig. Bei den Verss. mit Milch allein und mit Pferdeblut allein nahm die proteolytische Wrkg. mit der Erwärmung zu, so daß man auf die Existenz einer Antiproteolase schließen könnte, welche der Proteolyse entgegenwirkt, und welche durch Erwärmen zers. wird. Bei den Verss. mit Rinderblutserum allein wurde eine Verminderung der proteolytischen Wrkg. durch die Erwärmung wahrgenommen. Bei den Versuchen mit den angeführten Mischungen wurden Zahlen erhalten, die, verglichen mit den für die Fll. allein erhaltenen Werten, lehren, daß die proteolytischen Wrkgg. nicht additiv sind. Eine Antiwrkg. des Serums gegenüber den Milchproteinen war deutlich nachzuweisen; auffallenderweise war aber bei den Verss. mit den Mischungen das Erwärmen der Milch ohne Einfluß, und es war auch vor und nach dem Erwärmen von Pferdeblutserum der beobachtete Unterschied nur gering, wogegen im Falle des Rinderblutserums eine Verminderung der proteolytischen Wrkg. gegenüber der Milch durch die Erwärmung festgestellt wurde. (Chemisch Weekblad **6**. 327—37. 8/5. Gent. Städtisches bakteriol.-chem. Lab.) HENLE.

Karl Braun und **Albert Schütze**, *Beitrag zur Kenntnis der Antifermente.* Es soll entschieden werden, ob ein Ferment in relativ gereinigtem Zustande mehr oder weniger Antiferment bildet, wenn es dem Tierkörper einverleibt wird. Als Rohferment wurde Kaninchen eine Diamaltlsg. injiziert. Als gereinigtes Ferment wurde ein durch Alkoholfällung erhaltenes, 10mal wirksameres Trockenpräparat verwendet. Die gesamte im Laufe von einem Monat injizierte Menge betrug 40 g Diamalt, resp. 4 g Trockendiastase. Es zeigt sich, daß die Hemmungswrkg. des Serums von den mit gereinigter und konz. Diastase behandelten Kaninchen, im Vergleich zur Wrkg. derjenigen Tiere, welche Diamaltinjektionen erhalten hatten, im Reagensglas ausgeprägter in Erscheinung trat. Die Antifermentbildung ist demnach um so stärker, je reiner u. stärker das Ferment ist. (Ztschr. f. exper. Path. u. Ther. **6**. 308—12. 25/3. Berlin. Lab. d. Krankenhauses Moabit.) GUGGENHEIM.

R. O. Herzog und **M. Margolis**, *Über die Einwirkung von Pepsin auf Ovalbumin.* Aus den Verss. geht hervor, das bereits mäßig starke *Pepsinlsgg.* sogleich nach dem Vermischen mit *Ovalbumin* einen erheblichen Anteil desselben der Hitzekoagulation

entziehen, und diese Fermentwrkg. der SCHÜTZ-BORISSOWschen Regel entspricht, somit ohne Zweifel als Pepsinwrkg. anzusehen ist, ferner, daß die Lablsgg. sich dem Ovalbumin gegenüber in jeder Beziehung ebenso verhalten wie Pepsinlsgg. u. der Unterschied ihrer Wrkg. nur in einer erheblichen Dämpfung der Reaktionsgeschwindigkeit liegt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 298—305. 8/6. [3/5.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) RONA.

R. O. Herzog, *Zur Frage der Beziehung zwischen Pepsin- und Labwirkung.* Die Verss. zeigen, daß *Labpräparate* wie die der proteolytischen Fermente in ihrer Wrkg. durch einen hitzeempfindlichen Stoff im Askarispreßsaft gehemmt werden. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 306—10. 8/6. [3/5.] Karlsruhe. Chem. Inst. d. techn. Hochschule.) RONA.

Luigi Preti, *Wirkung von Salzen auf die Autolyse* (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. **58**. 539; C. **1909**. I. 1026). Die Ergebnisse der Arbeit sind im wesentlichen in folgenden Punkten zusammenzufassen. 1. Eisenchlorid, -sulfat, -oxalat, Manganchlorid, -sulfat-, -acetat und -lactat, Platinchlorid, Aluminiumchlorid und -sulfat, Kobaltchlorid, -nitrat dem Leberbrei in kleiner, die Eiweißstoffe nicht beeinflußbarer Menge zugesetzt, bewirken bei stattgefundener Autolyse eine Vermehrung des nicht koagulierbaren Stickstoffs. Diese Vermehrung ist eine progressive u. nimmt zu mit dem Zunehmen der zugesetzten Salzmenge. Eine Abweichung von dieser Wirkungsweise zeigen Manganacetat, Kobalt- u. Platinchlorid (vgl. Original). — Chlornatrium, Natrium- u. Kupfersulfat üben, wenn sie in kleinen Mengen zugesetzt werden, keinen merkbaren quantitativen Einfluß auf die Menge des koagulierbaren N aus; in größerer Menge zugesetzt, führen sie dagegen eine Verminderung des unkoagulablen Stickstoffes herbei. — Palladiumchlorid, Chlorcalcium, Bariumchlorid, Strontiumchlorid und -bromid beeinflussen nicht in merkbarer Weise die Stickstoffmenge, so daß kein sichtbarer Unterschied zwischen den Proben mit u. denjenigen ohne Zusatz der Salze vorhanden ist. Cadmiumchlorid, Nickelchlorid und -nitrat, Magnesiumchlorid, Zinksulfat bewirken eine Verminderung des nicht koagulierbaren N; dieselbe ist aber schon, bevor der Leberbrei der Autolyse überlassen wird, nachweisbar. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 317—40. 8/6. [11/5.] Pavia. Inst. f. exper. Pathol. inner. Krankh. d. Univ.) RONA.

E. S. London, *Zum Chemismus der Verdauung und Resorption im tierischen Körper.* 28. Mitteilung. *Weitere methodische Angaben.* Vf. gibt eine operative Methode der Anlegung mehrerer Fisteln an demselben Tiere an, welche ermöglicht, unter Beibehaltung der normalen anatomisch-physiologischen Verhältnisse, ein vergleichendes *gleichzeitiges Studium der Verdauungs- und Resorptionserscheinungen* in verschiedenen Darmteilen anzustellen. Näheres vgl. Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 191—93. 8/6. [6/4.] St. Petersburg. Pathol. Lab. d. Kais. Inst. f. exper. Medizin.) RONA.

E. S. London und **A. Sivré**, *Zum Chemismus der Verdauung und Resorption im tierischen Körper.* 29. Mitteilung. *Zum Studium der allmählichen Fortbewegung, Verdauung und Resorption der Eiweißstoffe, Fette und Kohlenhydrate bei einzelner Darreichung in verschiedenen Kombinationen.* Unter Hinweis auf das umfangreiche Original sind als wichtigste Ergebnisse die folgenden Punkte hervorzuheben. Bei den gewählten Versuchsbedingungen bleibt im Magen das Fett am längsten, die Stärke am kürzesten, das Fleisch nimmt eine mittlere Stellung ein. Beim Fleisch und bei der Stärke erweist sich die Exkretionsarbeit des Magens am stärksten in den früheren Verdauungsperioden; beim Fett hingegen in den späteren. Was den

Darmkanal anbetrifft, so spielen seine oberen Abteilungen beim Verdauungs- und Resorptionsakt des Fleisches eine wichtigere Rolle; bei Fett- und Stärkenahrung kommt diese den unteren Teilen zu. Fett wirkt auf die Fleischverdauung verzögernd ein, Fleisch dagegen befördert die Fettresorption. Bei Vereinigung von Stärke und Fett verlängert sich die Verdauungsperiode im Magen bis zur Zeitdauer, die dem Fleisch eigen ist. Stärke und Fett üben bei gemeinsamer Verdauung und Resorption im Magendarmtraktus entgegengesetzte Wrkg. aus; im Magen verzögert das Fett den Aufenthalt der Stärke, letztere beschleunigt den Austritt des Fettes aus dem Magen. Im Darmkanal befördert die Stärke die Resorption des Fettes u. beschränkt ihre eigene Resorption. Bei gekreuzter Wrkg. aufeinander bewahren Stärke und Fett nichtsdestoweniger im gehörigen Maße ihre typischen Merkmale. (Über gleichzeitige Verabreichung von Fleisch, Fett und Stärke vgl. Original.) Was die Resorptionsverss. anlangt, so äußert der Darmkanal ein ganz bestimmtes, auswählendes Verhalten der einfachsten Abbauprodd. verschiedenen Nahrungssubstanzen gegenüber. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 194—266. 8/6. [6/4.] St. Petersburg. Pathol. Lab. d. Kais. Inst. f. exper. Medizin.) RONA.

E. S. London, *Zum Chemismus der Verdauung und Resorption im tierischen Körper. 30. Mitteilung. Zur Verdauung und Resorption des Elastins.* Die Verdauung und Resorption des *Elastins* dauert im Magendarmtraktus viel länger, als es bei allen anderen Eiweißstoffen bisher beobachtet worden ist. Im Magen werden ca. $^2/_3$ des gesamten verabreichten Elastins (25 g) verdaut; den Endabschnitt des Dünndarms erreicht ein Chymus, der merkliche Mengen unverdauten Elastins enthält. Die Biuretrk. im Chymus ist im ganzen Darmkanal bis zur Ileocoecalklappe positiv. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 267—69. 8/5. [6/4.] St. Petersburg. Path. Lab. d. Kais. Inst. f. exper. Medizin.) RONA.

E. S. London und **N. A. Dobrowolskaja**, *Zum Chemismus der Verdauung und Resorption im tierischen Körper. 31. Mitteilung. Weitere Untersuchungen über die Verdauungs-, resp. Resorptionsgesetze.* Die Unterss. zeigen, daß die schon früher bei den Eiweißstoffen bemerkte Beständigkeit des Verhaltens zwischen dem Verabreichen und dem im Magen und in den oberen Darmabschnitten Verdauten sich auch in bezug auf die Kohlenhydrate bewährt hat. Diese Regelmäßigkeit reguliert also augenscheinlich auch die Arbeit des Darmkanals allein, u. scheinbar verteilen sich die kleinsten Nahrungsmengen im Darmkanal ebenso gleichmäßig wie große, um den ganzen Verdauungstraktus zur Arbeit heranzuziehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 270—73. 8/6. [6/4.] St. Petersburg. Pathol. Lab. des Kais. Inst. f. exper. Med.) RONA.

E. S. London und **F. J. Riwosch-Sandberg**, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper. 32. Mitteilung. Zur Frage über den Grad der Eiweißspaltung im Darmlumen.* Vff. prüften, ob die freien Aminosäuren schneller aus dem Darmlumen verschwinden als die komplizierten Abbauprodd. Es zeigte sich, daß das *d-Alanin*, allein eingeführt, ein wenig besser resorbiert wird, als die Fistelverdauungsprodd. Glykokoll wird weniger gut resorbiert als d-Alanin. Die geprüften Aminosäuren üben eine stark erregende Wrkg. auf die Darmsaftabsonderung aus. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 274—83. 8/6. [6/4.] St. Petersburg. Pathol. Lab. d. Kais. Inst. f. exper. Med.) RONA.

Joh. Biberfeld und **Jul. Schmid**, *Über den Resorptionsweg der Purinkörper.* Die Lymphe von Hunden und Katzen enthält weder bei Milch-, noch bei Fleischnahrung *Purine.* Auch bei reichlicher Zufuhr von animaler Nucleinsäure sind keine Purine in der Lymphe vorhanden. Die Ausscheidung der Abbauprodd. verfütterter

animaler Nucleinsäure beginnt frühzeitig und ist innerhalb von 24 Stdn. im wesentlichen beendet. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 292—97. 8/6. [28/4.] Breslau. Pharmakol. Inst. u. med. Poliklinik d. Univ.) RONA.

Rudolf Höber, *Die Einwirkung von Alkalisalzen auf das Flimmerepithel.* (*Nach Versuchen mit* **M. Iwaschkiewitsch**.) Die Unterss. führten zu folgenden Ergebnissen. In den Lsgg. neutraler Alkalisalze erlischt die Flimmerbewegung an der Rachenschleimhaut vom Frosch je nach dem wirkenden Salz in verschiedener Weise. Die Art der Verschiedenheit läßt eine unabhängige Wrkg. von Kation und Anion ableiten. Die Anionen wirken in abnehmendem Maße schädigend in der Reihe: J, Br, NO_3, Cl, SO_4. Die Kationenwrkg. ist äußerst komplizierter (siehe Original). Aus den verschiedenen Formen der Kationenwrkg. resultiert für die Beeinträchtigung der Leitungsfähigkeit des Flimmerepithels eine Kationenreihe (mit dem stärker wirkenden Ion beginnend): Li, Cs, Na, NH_4, Rb, K. — Die Kationen- und Anionenreihe haben ihr Analogon in den Reihenfolgen, in denen die Ionen ihre Wrkg. auf mehrere Eigenschaften von Muskeln und auf Blutkörperchen äußern, wie auch in welchen die Ionen ihr Fällungsvermögen gegenüber gewissen Kolloiden betätigen. Das Ion, das in der Kationen- u. in der Anionenreihe auf den Flimmerschlag am ungünstigsten wirkt, wirkt auf die Muskelerregbarkeit am günstigsten, u. umgekehrt wirkt das für den Flimmerschlag günstigste Jon auf die Muskelerregbarkeit am ungünstigsten. (Biochem. Ztschr. **17**. 518—42. 24/5. [26/3.] Zürich, Kiel. Physiol Inst.) RONA.

L. Popielski, *Über die physiologische Wirkung von Extrakten aus sämtlichen Teilen des Verdauungskanals* (*Magen, Dick- und Dünndarm*), *sowie des Gehirns, Pankreas und Blutes und über die chemischen Eigenschaften des darin wirkenden Körpers* (vgl. PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **127**. 443; C. **1909**. I. 1826). Bei Einführung von Darmextrakt in den tierischen Organismus erniedrigt sich der Blutdruck plötzlich und außerordentlich stark, das Blut wird ungerinnbar, wässerig, die Menge der weißen Blutkörperchen nimmt ab, es tritt Sekretion von Speichel, Tränen, Pankreas-, Magensaft und Galle (nicht konstant) auf, es entsteht heftige Darmperistaltik. Dieselben Erscheinungen treten auf bei Injektion von Auszügen anderer Organe in das Blut, im besonderen übt der saure und wss. Pankreasauszug eine vollkommen gleiche Wrkg. aus wie das Darmextrakt. Der wirksame Körper der Organextrakte wird *Vasodilatin* genannt. Dieser Körper findet sich als Beimischung des Peptons, mit dem er bei der Fällung des Extraktes mit Ammoniumsulfat ins Filtrat übergeht. Die Albumosen und Peptone sind für den Organismus vollkommen gleichgültige Substanzen. Die Annahme, daß in den Organextrakten das *Cholin* der den Blutdruck erniedrigende Körper ist, muß zurückgewiesen werden. (PFLÜGERs Arch. d. Physiol. **128**. 191—221. 28/5. Lemberg. Inst. f. exper. Pharmakol. d. Univ.) RONA.

L. Popielski und **K. Panek**, *Chemische Untersuchung über das Vasodilatin, den wirksamen Körper der Extrakte aus sämtlichen Teilen des Verdauungskanals, dem Gehirn, Pankreas und Pepton-Witte.* Zur Darst. des *Vasodilatins* wurde die Lsg. des Darmextraktes mit neutralem Bleiacetat gefällt, das Pb entfernt, Phophorwolframsäure zugesetzt, u. nach Entfernung derselben die Lsg. mit Sand gemischt, abgedampft, bei 100° getrocknet, und die zerriebene M. 2 Tage lang mit absol. A. ausgezogen. Der wirksame Körper geht in den A. über. Bei Fällung mit alkoh. Sublimatlsg. bildet sich ein reichlicher Nd., dessen in W. unl. Anteil den wirksamen Körper enthält. Dieser wird aus alkohl. Lsgg. weder durch Platinchlorid, noch durch Cadmiumchlorid gefällt, H_2S wirkt zerstörend auf ihn. Die alkoh. Lsg.

nach der Fällung mit Cadmiumchlorid gibt keine Fällung mit Jod in KJ. Um aus Pepton-Witte den aktiven Körper zu erhalten, wird der A.-Extrakt mit Cadmiumchlorid behandelt, das Filtrat nach Zerlegung mit Na_2CO_3 bis zur Trockne abgedampft, mit absol. A. extrahiert. Von dem nach Ätherzusatz (1 : 4) entstandenen Nd. wurde abfiltriert, das eingedampfte Filtrat mit A. extrahiert, mit Sublimat gefällt, mit H_2S zerlegt. (Zentralblatt f. Physiol. **23**. 137—41; PFLÜGERs Arch. f. Physiol. **128**. 222—25. 28/5. Lemberg. Inst. f. exper. Pharmakol.) RONA.

Giuseppe Comessatti, *Die Wirkung des Jods und seiner Verbindungen auf Adrenalin.* Vf. untersuchte einige *Jodderivate*, auch freies Jod auf eine *Antiadrenalinwirkung.* Es wurden geprüft: J, KJ, NaJ, Jodipin Merck, Jodgelatine Sclavo und *Jodöl.* 8—10 ccm W. wurden mit $^1/_2$ Tropfen Jodtinktur und 1—2 Tropfen $1^0/_{00}$ Adrenalinlsg. versetzt. Nach 1—3 Min. wird die gelbe Färbung der Lsg. gelbrot, dann weinrot. Vf. nimmt an, daß durch die Ggw. des J das Adrenalin zu *Oxyadrenalin* umgewandelt wird. KJ in $5^0/_0$ig. Lsg. angewandt, gibt ebenfalls eine rote Färbung schon nach einigen Min. Eine Lsg. von NaJ von gleicher Konzentration zeigt nach 2—3 Stdn. nur auf der Oberfläche eine ganz schwache Rotfärbung. *Jodipin* gibt bei einer Mischung von 5 ccm mit 5 ccm physiologischer NaCl-Lsg. auf Zusatz von 2 Tropfen Adrenalinlsg. nach kräftigem Umschütteln nach 30 Min. eine schwache Rotfärbung, die nach Verlauf von 1 Stde. noch zunimmt. Mischungen von Jodgelatine Sclavo mit physiologischer NaCl-Lsg. und Adrenalin ergaben auch nach Stdn. keine Färbung. Die Verss. wurden unter Benutzung von Blutserum als Lösungsmittel wiederholt. Die erhaltenen Resultate waren nicht einheitlich, zum Teil widersprechend. Ebenfalls zeigte Pankreasextrakt keinerlei Antiadrenalinwrkg. Jodipin und Jodgelatine zeigten in Lsg. mit organischen Fll. eine negative Wrkg. (Arch. d. Farmacol. sperim. **8**. 159—73. April. Padua. Ospedale Civile. Lab.) BRAHM.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

P. Mazé, P. Guérault und **Dinescu**, *Bestimmung der Pasteurisierungstemperatur der Milch im Zusammenhang mit der industriellen Verwendung derselben. Einfluß der Erhitzung auf die Erhaltung der physiologischen Eigenschaften der Milch.* Die bei 65—66° pasteurisierte Milch liefert nach den Erfahrungen der Großindustrie pro Tonne 10—15 kg Käse weniger als frische Milch. Vff. haben die Ursachen dieser Minderausbeute aufzuklären versucht, indem sie den Einfluß der Erhitzungstemp. auf den Gerinnungsprozeß und den Gehalt der Molke an Trockenextrakt, sowie den Einfluß eines Milchsäurezusatzes vor und nach der Erhitzung auf diese Vorgänge studierten. Es ergab sich, daß der Einfluß des Säuregehaltes auf die Gerinnungsdauer bei erhitzter und nicht erhitzter Milch der gleiche ist, daß die durch das Erhitzen nach dem Ansäuern bewirkte Zu- oder Abnahme des Trockenextraktes die gleiche ist wie bei nicht angesäuerter Milch, daß aber eine Ansäuerung nach dem Erhitzen eine Abnahme des Trockenextraktes der Molke selbst bei einer Temp. von 65° hervorruft. Da aber eine Säuerung durch Einsäen von Milchsäurefermenten unerläßlich ist, wenn man die zur Käsefabrikation bestimmte Milch pasteurisiert, so folgt daraus, daß diese Methode ihre eigenen Fehler korrigiert. Immerhin ist es vorzuziehen, die Pasteurisierungstemp. auf 67—68° zu erhöhen.

Die scheinbare Abnahme der Aktivität des Labferments oberhalb 65° hat mit dem Sinken der Phenolphthaleinacidität und der Abscheidung von Kalksalzen nichts zu tun, sie beruht vielmehr auf der Ausfällung der Eiweißstoffe. Will man also der Milch alle ihre ursprünglichen Eigenschaften erhalten, so muß man eine

Gerinnung der Eiweißstoffe vermeiden. Eine Pasteurisierung bei 67—68° während mindestens 5 Minuten verändert die Eiweißstoffe der Milch nicht merklich, vernichtet aber andererseits die pathogenen Mikroben. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1469—71. [1/6.*].) DÜSTERBEHN.

Jas. E. Southcombe, I. *Zusammensetzung der Sheabutter.* Die Früchte der beiden Varietäten von Bassia Parkii, die Shea- und Karitinüsse, liefern nicht gleichartiges Fett, obgleich dasselbe oft unterschiedslos als Sheabutter bezeichnet wird. Die Karitinuß enthält immer erheblich weniger Fett (rund 34%) von niedrigerem F. (26°) und höherer Jodzahl (66,5) als die Sheanuß (entsprechend 51,6%, 29,2°, 56,1). Die VZ. beträgt für beide Arten im Durchschnitt 177,4. Die unl. SS. der Sheabutter bestehen angenähert aus 60% Ölsäure, 30—35% Stearinsäure und 3—4% Laurinsäure. — II. *Unters. des Öles aus den Samen von Symphonia Globulifera.* Durch PAe. wird ein dunkelrotes Fett ausgezogen: F. 35°, VZ. 194,6, Jodzahl 64,2, REICHERT-MEISSLsche Zahl 1,00, $D.^{99-100}$ 0,8849. Die Fettsäuren besitzen: F. 48—50°, E. 46°, Jodzahl 64,8, Unverseifbares 1,1%. (Journ. Soc. Chem. Ind. **28**. 499—500. 31/5. [10/3.*].) RÜHLE.

J. Klimont und **E. Meisels**, *Über das Vorkommen gemischter Glyceride in natürlichen Fetten.* Es wird nachgewiesen, daß den bis jetzt bekannten Trägern gemischter Glyceride auch das *Fett* der *Hausgans* u. der *Hausente* anzureihen ist. — Das untersuchte *Gänsefett* war halbweich, körnig, blaßgelb; $D.^{15}$ 0,9270, VZ. 193,3, JZ. 70,1. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Aceton und etwas Chlf. bis zum konstanten F. 59° wurde ein kleinkrystallinisches, fettiges, dem Tristearin und Tripalmitin ähnliches Pulver erhalten, SZ. 209,3. F. der daraus dargestellten Fettsäuren 55° (entsprechend einem Gemenge von 70% Palmitinsäure u. 30% Stearinsäure), nach wiederholtem Umkrystallisieren 56,5° (Eutektikum aus gleichen Teilen Stearin- u. Palmitinsäure). Die Verb. ist ein Glycerid, das 2 Mol. Palmitinsäure und 1 Mol. Stearinsäure verestert enthält, *Dipalmitinstearinsäureglycerid*, $C_3H_5(C_{16}H_{31}O_2)_2(C_{18}H_{35}O_2)$. — Das *Entenfett* war blaßgelb, körnig, ziemlich weich; $D.^{18}$ 0,912, F. 27—28°, VZ. 193,6, JZ. 71,7. Durch Umkrystallisieren aus Aceton, Chlf. etc. konnte wie oben *Dipalmitinstearinsäureglycerid* nachgewiesen werden. In den Mutterlaugen bleibt schließlich *Triolein.* — In welcher Stellung die Fettsäurereste des gemischten Glycerids mit den Glycerinhydroxylen verestert sind, bleibt unentschieden. Synthetisch dargestelltes α-Stearinsäuredipalmitinsäureglycerid und α-Dipalmitinsäure-β-stearinsäureglycerid haben beide F. 60°. — Beim Arbeiten mit Glyceridgemischen täuschen oft isomorphe oder eutektische Gemische die Individualität einer Verb. vor. So erhält man durch Zusammenschmelzen gleicher Teile von reinem Tristearin und Tripalmitin und öfteres Umkrystallisieren aus Aceton schließlich Krystalle vom konstanten F. 66°; VZ. 194,1, entsprechend einem Gemenge von ca. 70% Tristearin und 30% Tripalmitin. (Monatshefte f. Chemie **30**. 341—46. 24/5. [11/2.*].) HÖHN.

Alexander Kossowicz, *Zersetzung des französischen Senfs durch eine Essigbakterie.* (Vgl. auch Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. **22**. 231; C. **1909**. I. 307.) Vf. hat in verdorbenem Senf wiederholt eine Bakterie aufgefunden, die in Bierwürze und alkoholhaltigen Nährlsgg. kräftige B. von Essigsäure hervorrief. Sie wurde auch aus dem zur Herst. des Senfs verwendeten Essig isoliert und veränderte einen damit geimpften Senf nach einigen Tagen wesentlich im Geruch, Geschmack und Aussehen. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **12**. 464. Mai. Wien. Lab. der landw.-bakteriol. u. Pflanzenschutz-Stat.) MACH.

Pharmazeutische Chemie.

Robert Plohn, *Pharmazeutische Chemie.* Jahresbericht über die Fortschritte unter hauptsächlicher Berücksichtigung der analytischen Ergebnisse. (Pharm. Post **42**. 297—300. 9/4. 309—12. 13/4. 317—21. 16/4. 329—31. 20/4. 337—42. 23/4. 349 bis 350. 27/4. 357—58. 30/4. 365—68. 4/5. 381—82. 7/5. 389—90. 11/5. 409—10. 18/5. 417—22. 21/5. 429—31. 25/5.) BLOCH.

F. Zernik, *Untersuchung verschiedener Spezialitäten. Dealin*, ein antiseptisches Wundheilmittel, besitzt im wesentlichen etwa folgende Zus.: 20 Tle. Natriumperborat, 10 Tle. Borsäure, 10 Tle. ZnO und 60 Tle. eines Gemisches aus Talkum mit wenig Stärke und Magnesiumcarbonat. — *Louis Lassons Gallisol*, ein Gallensteinmittel, dürfte, abgesehen von dem nicht vorhandenen, bezw. völlig zersetzten Kaliumsulfid, im wesentlichen die vom Fabrikanten angegebene Zus. — A., Ricinusöl, Kadeöl, Schwefelleber, Pfefferminzöl, W. — besitzen. — *Galmanin*, ein im Auslande viel gebrauchtes Streupulver, ist ein Gemisch von schwach bleihaltigem ZnO, Magnesiumcarbonat, Talkum und Stärke. — *Green Mountain Asthma Cure* erwies sich als mittelfein gepulvertes, mit Salpeterlsg. imprägniertes, mit etwas Anis- oder Fenchelöl versetztes Stechapfelkraut. — *Thymocain*, ein für zahnärztliche Zwecke bestimmtes Lokalanaestheticum, ist im wesentlichen eine wss. Lsg. von etwas mehr als 1% Cocainchlorhydrat und 1% NaCl, die neben etwas A. noch sehr geringe Mengen von Thymol und einem Nebennierenpräparat enthält. (Apoth.-Ztg. **24**. 382—83. 26/5. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

Em. Perrot, *Über eine neue medizinische Rinde der Elfenbeinküste und ihr Alkaloid.* Die vorliegende Abhandlung enthält die morphologische und anatomische Beschreibung eines 1907 von A. CHEVALIER an der Elfenbeinküste aufgefundenen, zur Familie der Rubiaceen gehörenden Baumes, welcher vorläufig Pseudo-Cinchona africana Aug. Chev. genannt worden ist. Die von den Eingeborenen als Fiebermittel benutzte Rinde dieses Baumes enthält ein aus A. in langen Nadeln krystallisierendes, in Essigester und Ä. unlösliches Alkaloid, dessen weitere Untersuchung FOURNEAU überlassen worden ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1465—67. [1/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. Warin, *Über ein Scammonium, hergestellt mit Hilfe von Scammoniumharz anstatt aus dem Saft der Pflanze.* Vf. berichtet über das V. von *künstlichem Scammonium*, anscheinend einem Gemisch von verschiedenen Substanzen mit aus der Wurzel extrahiertem Scammoniumharz. Eine vergleichende Unters. des echten Aleppo- und des künstlichen Scammoniums ergab folgende Erkennungsmerkmale des letzteren. Das künstliche Scammonium läßt sich beim Anhauchen zu einer elastischen Pille formen. Das Pulver zeigt eine weit blassere gelblichgraue Farbe als dasjenige des echten Scammoniums; es besitzt einen Geruch nach gekochten Früchten, wird durch H_2SO_4 rot gefärbt, bildet einen leicht absetzenden, gelblichgrauen Schleim und fällt in Terpentinöl zu Boden, wobei es Fäden zieht, die sich dann zu einer M. zusammenballen, anstatt seine körnige Form zu behalten. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 521—23. 1/6.) DÜSTERBEHN.

E. Caille, *Physikalisch-chemische Untersuchung einiger pharmazeutischer Unverträglichkeiten.* Beim Mischen von Salol mit d-Campher oder β-Monobromcampher, beim Mischen von d-Campher mit Resorcin, α- oder β-Naphthol entsteht bekanntlich eine pastenartige oder fl. M. Vf. hat für diese Gemische die Kurve der beginnenden Erstarrung aufgezeichnet, wobei er 20 g des Gemisches in einem weiten

Reagensglase schmolz und darauf unter fortwährendem Rühren den Punkt der beginnenden Erstarrung bestimmte. Die Resultate waren folgende. Das System *Salol + d-Campher* zeigt ein Minimum bei 44% Campher und 6°, ebenso das System *Salol + Monobromcampher* bei 36% Monobromcampher und +21°, das System *α-Naphthol + d-Campher* bei 64% Campher und —15°, das System *β-Naphthol + d-Campher* bei 66% Campher und +13°. Nur das System *Resorcin + d-Campher* besitzt außer den beiden Minima bei 56,5% Campher und +25°, bezw. 73,5% Campher und +1,5° ein Maximum bei 58% Campher und 28,5°, entsprechend dem bereits von LÉGER erwähnten *Monocampherresorcin*. — Die Verflüssigung dieser unverträglichen Gemische hängt also im allgemeinen nicht von der B. bestimmter Verbb., sondern von dem Auftreten eutektischer Gemische ab. (C. r. d. l'Acad. des sciences **148**. 1458—61. [1/6.*].) DÜSTERBEHN.

J. D. Pilcher, *Das Maß der Abkühlung mehrerer Umschlagsmassen.* Vf. faßt die Ergebnisse seiner Unterss. wie folgt zusammen: Während das Maß der Abkühlung von Cataplasma Kaolini und Leinsamenumschlägen keine bedeutenden Differenzen aufweist, so ist doch die Abkühlung bei dem Leinsamenumschlag geringer. — Kaolin kühlt rascher ab als Cataplasma Kaolini, Glycerin dagegen langsamer als letzteres. — Andere erweichende Umschlagsmassen, wie Hafermehl, Brot und Kornmehl, halten die Wärme noch etwas besser als Leinsamen; W. kühlt in fast demselben Maße ab wie Cataplasma Kaolini und petrolatum. (Journ. of the Amer. Medic. Assoc. 6/3.; Pharmaceutical Journ. [4] **28**. 734—35. 29/5.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

E. M. Holmes, *Bemerkung über den Anbau von Ipecacuanha.* Vf. hat zum Zweck der Feststellung eines geeigneten Düngemittels für den Anbau der *Brechwurzel* die Asche dreier verschiedener Handelssorten dieser Wurzel von G. S. BLAKE analysieren lassen und teilt in folgender Tabelle die prozentische Zus. dieser Aschen mit:

	Asche	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	MnO	P_2O_5	SO_3	SiO_2	Cl
Brasilian . .	2,04	25,53	2,70	15,50	13,57	0,30	12,70	7,40	11,02	Spuren
Carthagena . .	2,72	7,42	2,25	17,00	10,68	0,58	5,16	5,05	—	„
Johore . . .	1,80	28,55	2,06	16,87	14,25	0,45	13,81	8,57	10,50	„

(Pharmaceutical Journ. [4] **28**. 765. 5/6.) HEIDUSCHKA.

J. König und **W. Sutthoff**, *Zur Kenntnis der sogenannten stickstofffreien Extraktstoffe in den Futter- und Nahrungsmitteln.* Durch ausgedehnte chemische Unterss. wurde versucht, zu einem brauchbaren Verf. der Best. der *Stärke*, sowie zu einer weiteren Zerlegung der sonstigen N-freien sogenannten Extraktstoffe zu gelangen. Im Zusammenhang damit wurden auch Fütterungsverss. an Hammeln ausgeführt. Die Hauptergebnisse werden wie folgt zusammengefaßt: Die Gruppe der sogenannten N-freien Extraktstoffe in den Futter- und Nahrungsmitteln umfaßt außer den wahren Kohlenhydraten von verschiedener Löslichkeitsform noch SS., Farbstoffe, Bitterstoffe, Pektinstoffe und methylierte, bezw. acetylierte Verbb. Hiervon lassen sich bis jetzt einigermaßen quantitativ bestimmen die SS., die in k. W. l. wahren Kohlenhydrate, die Pentosane neben den in verd. SS. l. Hemicellulosen und die nur in konz. SS. l. wahre Cellulose und das diese begleitende Cutin. Auch für die Best der Stärke sind Verff. vorgeschlagen, die aber unter sich sehr abweichende Ergebnisse liefern, so daß fast jedes Verf. eine neue Begriffs-

erklärung für Stärke bedingt. Die Verff., welche wie das von MAYRHOFFER die Stärke direkt zur Best. bringen, würden die richtigsten sein, sind aber nicht in allen Fällen anwendbar. Nächst dem liefert das Inversionsverf. durch Anwendung von gespannten Wasserdämpfen oder von verd. SS. — eine 2%ige HCl wirkt nach LINTNER und den vorliegenden Verss. wie höherer Druck — und Best. des gebildeten Zuckers unter Abzug der gleichzeitig gebildeten Pentosen richtigere Werte als das Gärverf. Das LINTNERsche Polarisationsverf. scheint auch für stärkearme Stoffe richtige Werte zu liefern; es bietet in allen Fällen ein einfaches Mittel, sich über den Stärkegehalt einer Substanz schnell zu unterrichten. Die sonstigen Verff., wie das colorimetrische, das titrimetrische etc., dürften wohl nur unter ganz besonderen Verhältnissen brauchbare Werte liefern.

Neben der Summe der bestimmbaren Anteile der N-freien Extraktstoffe ist noch ein nicht unbedeutender Teil von Stoffen vorhanden, der bis jetzt ebenso unbekannt wie unbestimmbar ist, der aber nach seinem hohen C-Gehalt wahrscheinlich unter die Gruppe der „Lignine" gerechnet werden muß. Diese Stoffgruppe mit höherem C-Gehalt, als den Kohlenhydraten zukommt, verhält sich den Hemicellulosen ähnlich. Sie ist unl. in k. W., löst sich zum Teil in W. unter Druck und in verd. SS., z. B. auch in Glycerin-Schwefelsäure nach dem Verf. von KÖNIG. Der in W. unter Druck l. Anteil hat einen niedrigeren C-Gehalt als der in Glycerin-Schwefelsäure l., dessen C-Gehalt dem des bei der Rohfaser verbleibenden Lignins ziemlich nahe kommt. Über die Natur der durch die genannten Lösungsmittel gel. Stoffe läßt sich vorderhand nichts entscheiden. Der C-Gehalt der in Glycerin-Schwefelsäure unter Druck l. N-freien Stoffe ist sogar höher als der der ungel. zurückbleibenden Rohfaser. Die Verdaulichkeit der durch Glycerin-Schwefelsäure gel. C-reichen Stoffgruppe ist durchweg geringer oder gleich, keinesfalls aber höher als die der Rohfaser. Aus dem Grunde steht sie physiologisch auf gleicher Stufe mit der Rohfaser, bezw. deren Lignin. Die jetzige Analyse der Futter- und Nahrungsmittel gibt daher gar keinen Aufschluß über den wirklichen Gehalt an Ligninen, wenn darunter Verbb. mit mehr als 45,5% C verstanden werden. Es scheint daher, daß die C-reiche Gruppe (Lignine) der Futter- und Nahrungsmittel in verschieden kondensierter Form in ähnlicher Weise vorhanden ist wie die Gruppe der Hexosen (z. B. als Dextrin, Stärke, Hemihexosan und Cellulose-Hexosan). Der C-Gehalt der verdauten „gesamten N-freien Extraktstoffe" ist regelmäßig höher als der C-Gehalt der verdauten N-freien Rohfaser, d. h. es entfallen für den ll. Anteil auf die gleiche Menge Kohlenhydrate (Hexosane und Pentosane) mehr C-reiche Verbb. als für den swl. Anteil, die Rohfaser, von der verhältnismäßig mehr Cellulose als Lignin verdaut wird. Da, wie auch schon W. HENNEBERG und Mitarbeiter gefunden haben, der C-Gehalt der verdauten „gesamten N-freien Extraktstoffe" höher ist, als die wahren Kohlenhydrate Kohlenstoff (bis 45,5% für Pentosane) verlangen, so ist die einfache Bezeichnung „Kohlenhydrate" für die rohfaserreichen Futter- und Nahrungsmittel nicht berechtigt, während die Bezeichnung „N-freie Extraktstoffe" die irrige Vorstellung erwecken kann, als wenn diese aus ll. Stoffen bestehen. Vorderhand erscheint es angemessener, sie als „sonstige N-freie Stoffe" aufzuführen. (Landw. Vers.-Stat. **70**. 343—403. 31/5. Münster i. W. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Willi Thaer, *Untersuchungen über den Eiweißersatz durch Amide.* In ähnlicher Weise wie FRIEDLÄNDER (Landw. Vers.-Stat. **67**. 283; C. **1907**. II. 1705) an ausgewachsenen Hammeln hat Vf. auf wachsenden Hammeln die Wrkg. der Melasseamide und des Asparagins im Vergleich zu Aleuronat zu ermitteln gesucht. Hierbei wurde gefunden, daß die *Melasseamide* für den N-Ansatz keine nennenswerte Bedeutung haben, und daß das *Asparagin* scheinbar größeren Wert als die Melasse-

amide besitzt, doch ist sein Nutzen für die Fütterung doch nur minimal. Der Ansatz ist nur abhängig vom Eiweiß und Stärkewert, und zwar ist er eine Funktion vom Stärkewert mal cos α (wenn α der Winkel ist, dessen tg ein Maß für das Wertverhältnis zwischen Eiweiß und Stärkewert gibt) plus Futtereiweiß, das im Körper geblieben ist, mal sin α. Diese Funktion stellt sich graphisch als ein Parabelbogen dar. (Landw. Vers.-Stat. **70**. 413—44. 31/5. Göttingen.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

L. Milch, *Über Zunahme der Plastizität bei Krystallen durch Erhöhung der Temperatur.* Erste Mitteilung: *Beobachtungen am Steinsalz.* Wenn auf Grund der bisherigen Unterss. die Plastizität entsprechend wie der Druck und die Temp. wächst, so ergibt sich daraus ein bedeutsamer Hinweis auf die Entstehung sekundärer Parallelstrukturen in verfestigten Gesteinen. Bis jetzt wurde die Steigerung der Plastizität durch hohen Druck und sehr hohe Tempp. mehrfach nachgewiesen, wünschenswert aber bleibt dieser Nachweis besonders für möglichst geringen Druck und möglichst wenig erhöhte Temp. 20 mm lange Steinsalzspaltungsstücke mit quadratischem Querschnitt (3 mm Seitenlänge) lassen sich nach kurzer Erwärmung in der A.-Flamme biegen wie Wachs. Waren solche im Heizschrank 20 Minuten einer Temp. von 205° ausgesetzt, so erwiesen sie sich als leicht biegsam, ihre Plastizität steigt also weit vom F. bereits beträchtlich. Dabei entstehen auf der Oberfläche Runzelungen als Folgen von Translationsstreifungen nach den Flächen des Rhombendodekaeders, und die Substanz bewegt sich merklich; auf der konvex gekrümmten Seite bildet sich nämlich eine breite, ziemlich flache Rinne, auf der konkaven aber entstehen besonders in der Nähe der Umbiegungsstelle zwei Wülste, indem die Substanz nach oben und unten gepreßt wird. Die Spaltbarkeit ist nach dem Biegen entsprechend der erfolgten Beanspruchung geändert, dagegen bleiben die optischen Eigenschaften ziemlich dieselben. Die starke Verminderung der inneren Reibung beim Steinsalz nach erfolgtem Erwärmen läßt sich in jeder beliebigen krystallographischen Richtung nachweisen, sie geht so weit, daß man ohne Sprungbildung schraubenförmige Gebilde herstellen kann. (N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. I. 60—72. 12/6. Greifswald.) ETZOLD.

T. V. Barker, *Das gesetzmäßige Wachstum löslicher Salze aufeinander.* Die regulären Chloride, Bromide, Jodide und Cyanide von Na, K, Rb, Cs u. NH_4 zerfallen nach ihrem Molekularvolumen in zwei Gruppen: A. NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ, KCN, RbCl, RbBr, RbJ, RbCN, NH_4J (wahrscheinlich NaCN). — B. NH_4Cl, NH_4Br, CsCl, CsBr, CsJ (wahrscheinlich CsCN). In Gruppe A nimmt das Molekularvolumen mit der Stellung im periodischen System zu, während die Molekularvolumina der Gruppe B aus der Reihe herausfallen. Beide Reihen sind als isodimorph aufzufassen. Bringt man nun einen Spaltwürfel eines der Salze in die konz. Lsg. eines der anderen, so wächst das zweite Salz entweder in paralleler Stellung auf dem ersten weiter, oder es bilden sich Schichtkrystalle, oder endlich das zweite wächst nicht orientiert fort. Es ließ sich feststellen: 1. Die Salze der Gruppe A ebenso wie die der Gruppe B wachsen untereinander parallel weiter. — 2. Ein Glied der Gruppe A verwächst nicht parallel mit einem Glied der Gruppe B. — 3. Schichtkrystalle bilden sich, wenn das Molekularvolumen beider Salze nahezu gleich ist. — Ausnahmen von dieser Regel kommen nur bei Salzpaaren mit großen Unterschieden im Molekularvolumen vor. Das Studium der Parallelverwachsung zweier Substanzen untereinander könnte zur Entscheidung der Frage verwendet

werden, ob beide gleiche Krystallstruktur besitzen oder nicht. (Mineralogical Magazine **14**. 235—57; N. Jahrb. f. Mineral. **1909**. I. 161. 12/6. Ref. v. WOLFF.) ETZOLD.

V. Rosický, *Beiträge zur Morphologie einiger künstlich dargestellter Verbindungen. Äthylendiaminferrosulfattetrahydrat.* Trikline, dicke Tafeln nach der Basis, 0,54737 : 1 : 0,42196, $\alpha = 91^0\,15{,}5'$, $\beta = 94^0\,18'\,20''$, $\gamma = 93^0\,22'$, D. 1,987. — *Äthylendiaminmangansulfattetrahydrat.* Trikline, kurze Säulen nach der Vertikalachse, 0,54646 : 1 : 0,42512, $\alpha = 91^0\,28'\,10''$, $\beta = 94^0\,53{,}5'$, $\gamma = 93^0\,19{,}5'$, D. 1,941. — *Äthylendiamincadmiumsulfattetrahydrat.* Trikline Säulen nach der Vertikalachse, 0,54594 : 1 : 0,43076, $\alpha = 91^0\,30'\,40''$, $\beta = 94^0\,31{,}5'$, $\gamma = 93^0\,32'\,50''$, D. 2,171. Die drei Salze zeigen oft eine höhere, und zwar namentlich pseudohexagonale Symmetrie. Die krystallographischen Eigenschaften sind bei ihnen nicht die Funktionen der Atomgewichte der einander substituierenden Elemente. — *Monoäthylenxanthonsäure* + H_2. F. 125°. Rhombisch bipyramidal, meist Tafeln nach der Basis, 0,59546 : 1 : 0,70937, D. 1,255. — *Hydrochinontetracarbonsäuredimethyläthertetramethylester.* F. 95°. Monokline Säulen und Tafeln, 0,64084 : 1 : 0,39365, $\beta = 105^0\,15'\,20''$, D. 1,276. — *Dioxytriphenylmethancarbonsäure.* Monokline Tafeln oder kurze Prismen, 1,11430 : 1 : 0,81194, $\beta = 120^0\,26'\,40''$, D. 1,293. Starke Licht- und Doppelbrechung. — *Cuminyltoluidin*, $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$. F. 36°. Aus Ä. lange, trikline Säulen, 1,5279 : 1 : 1,2793, $\alpha = 122^0\,11'\,40''$, $\beta = 113^0\,42'\,40''$, $\gamma = 78^0\,41'\,10''$. Nach (100) vollkommene, nach (001) deutliche Spaltbarkeit, D. 1,108. — Das *normale Ammoniumorthosulfovanadat*, $(NH_4)_3VS_4$. Monokline, stark metallglänzende, opake Nadeln, 1,1634 : 1 : 1,0165, $\beta = 90^0\,27'$ (NEUFVILLE gab fälschlich das rhombische System an. — *Äthylendiaminkupfersulfathexahydrat.* Tiefblaue, kurze, monokline Säulen, 0,86397 : 1 : 0,87847, $\beta = 94^0\,16'$, D. 2,128. — *Kaliummolybdänhexarhodanacetat*, $Mo(CNS)_6(H_2O)K_3 \cdot CH_3CO_2H$. Rhombisch pyramidal, 0,7124 : 1 : 0,6318. Pleochroismus bräunlichrot-bräunlichgelb. Deutliche Spaltbarkeit nach (110), D. 1,893. — *Ammoniummolybdänhexarhodanacetat*, $Mo(CNS)_6$ $H_2O(NH_4)_3 \cdot CH_3CO_2H$. Rhomisch-pyramidal, 0,7255 : 1 : 0,6338, dicke Tafeln. Pleochroismus bräunlichgelb-grünlichgelb. Unvollkommene Spaltbarkeit nach (110), D. 1,654. (Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 357—76. 25/5. München.) ETZOLD.

A. N. Winchell, *Die Oxydation des Pyrits.* Bei den gegenwärtigen Theorien über sekundäre Anreicherung auf Mineralgängen gilt als eine der ersten Stufen im Verlaufe des Prozesses die Oxydation des Pyrits u. seine Umwandlung in Ferrisulfat und Schwefelsäure. 300 g feingepulverter Pyrit blieb 10 Monate lang der Einw. destillierten W. unter Luftdurchleitung ausgesetzt. Tatsächlich enthielt das W. dann etwas Ferrisulfat und Schwefelsäure, womit bewiesen ist, daß reines W. zur Einleitung des Prozesses hinreicht, welch letzterer aber sehr langsam verläuft. (Economic Geology **2**. 290; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 388. 25/5. Ref. FORD.) ETZOLD.

Roe und **Parsons**, *Ein meerschaumähnliches Mineral aus der Serpentinkette von Hampden County, Mass., nebst Beschreibung interessanter Einschlüsse von Krystallen.* Das meerschaumähnliche Mineral ist seiner Zus. nach nahe mit Serpentin verwandt und soll *Hampdenit* genannt werden. Eingebettet in dieses Mineral finden sich pseudomorphe Krystalle, die als *Hampshirit* bezeichnet werden. PALACHE bestritt (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] **24**. 491; C. **1908**. I. 551) die Selbständigkeit dieser Spezies. (Bull. Minnesota Acad. Sci. **4**. Nr. 3. 269; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 384—85. 25/5. Ref. FORD.) ETZOLD.

W. E. Ford, *Neptunitkrystalle von San Benito County, Californien.* (Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 321—25. — C. **1909**. I. 1905.) ETZOLD.

E. H. Kraus und C. W. Cook, *Jodyrit von Tonopah, Nevada und Broken Hill, New South Wales.* (Ztschr f. Krystallogr. **46**. 417—26. — C. **1909**. I. 1904.) ETZOLD.

R. Görgey, *Über Mesolith.* Vf. konnte von Friedrichstal bei Bensen und von den Faröern stammendes Material untersuchen. Das Achsenverhältnis fand er zu 0,9747 : 1 : 0,3122, $\beta = 92^0$. Bezüglich der optischen Eigenschaften und namentlich ihrer Änderung beim Erwärmen sei auf das Original verwiesen. D. 2,272. LUDWIG fand bei Material von den Faröern 46,50 SiO_2, 26,58 Al_2O_3, 9,72 CaO, 4,97 Na_2O u. 12,29 Glühverlust. Nach der Paragenesis lassen sich zwei Arten von Mesolith unterscheiden: 1. krystallisierter oder grobstrahliger Mesolith, jünger als Heulandit, älter als Desmin u. Apophyllit, nie zusammen mit Thomsonit u. Skolezit; 2. feinfaseriger wolliger Mesolith als jüngste Zeolithbildung, nie mit Skolezit. Aufgefaßt wird der Mesolith als Doppelsalz von zwei Molekülen Skolezitsubstanz und einem Molekül Natrolithsubstanz. Optisch läßt sich der Mesolith von den ähnlichen Zeolithen unterscheiden durch die auffälligen Interferenzfarben und den Austritt der optischen Achsen auf den Prismenflächen. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **28**. 76—106. Wien.) ETZOLD.

G. Tschermak, *Ein Silicateinschluß im Tolucaeisen.* Das kleinkörnige Gemenge bestand vorwiegend aus Bronzit, spärlicherem Augit und ganz zurücktretendem dem Andesin sehr nahe stehenden Oligoklas. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **28**. 107—9. Wien.) ETZOLD.

C. W. Hayes, *Die Alaunlager von Gila River.* Lager aus Alaungestein findet man an den Ufern des Gila River, Grant County, New-Mexico. Folgende Begleitmineralien wurden analysiert: *Keramohalit* (1. von G. H. COREY), *Halotrichit* (2. von W. T. SCHALLER):

	FeO	Al_2O_3	SO_3	H_2O	Summe
1.	—	16,29	36,93	46,45	99,67
2.	7,94	11,77	35,25	45,09	100,05.

(U. St. Geol. Surv. Bull. **315**. 215—23; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 386. 25/5. Ref. FORD.) ETZOLD.

J. F. Kemp und **C. G. Gunther**, *Das White Knob-Kupferlager, Mackay, Idaho.* Am Kontakt zwischen Kalkstein und Quarzporphyr findet sich *Granatfels*, hell bernsteingelber hat nach KNIGHT Zus. 1., dichter nach READ Zus. 2.:

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	H_2O	Summe
1.	37,07	17,42	10,81	0,68	—	32,77	0,51	0,53	99,79
2.	37,79	11,97	15,77	1,31	0,31	32,57	0,37	—	100,18.

(Transactions Amer. Inst. Min. Eng. **38**. 269—96; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 389. 25/5. Ref. FORD.) ETZOLD.

H. J. Washington, *Bildung von Leucit in Eruptivgesteinen.* Die B. des Leucits ist eine ungewöhnliche Erscheinung, und die Zahl der fraglichen Gesteine relativ klein. Leucit bildet sich nicht in Gesteinen mit einem Überschusse an Kieselsäure, deswegen findet er sich nicht neben Quarz. Effusive Bedingungen begünstigen, intrusive beeinträchtigen oder verhindern die B. ganz. Es wird die Möglichkeit wahrscheinlich gemacht, daß Pseudoleucit keine Pseudomorphose nach ursprünglichem Leucit darstellt, sondern daß er ein noch unbekanntes, besonderes Natronkalimineral ersetzt, welches nicht beständig ist unter den auf die Krystalli-

sationsperiode folgenden Bedingungen. (Journ. of Geology **15**. 237. 357; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 387—88. 25/5. Ref. FORD.) ETZOLD.

G. Irgang, *Geologische Karte des böhmischen Mittelgebirges. Blatt XII, Lobositz.* In den Erläuterungen sind Analysen EICHLEITERS und HANAMANNS angeführt, nämlich vom Tschernoseker Gneis, Sandstein der Labiatusstufe, Kalkmergel der Brongniartistufe, Nephelinbasalt des Lobosch, Nephelinhauynbasanit des Jesserken, Limburgit von Wellemin, Phonolith des Kibitschken, Sodalithgauteit von Boschnei, Löhs von Lobositz, Wasser mehrerer Schichtquellen (Cuvierimergel) und *Elbwasser bei Lobositz.* Zu letzterer entnahm HANAMANN das W. nach einem trocknen Herbst bei tiefem Stande. Die Gesamthärte betrug 6,61 (gewöhnlich hat die Elbe nur 3—4 Härtegrade). In einem Liter des filtrierten W. waren enthalten:

Na_2O	K_2O	CaO	MgO	SO_3	CO_2	Cl
0,015 61	0,006 44	0,048 90	0,011 16	0,016 39	0,045 77	0,010 60

$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	SiO_2	Glühverl.	Summe	ab O für Cl	Summe
0,002 47	0,006 82	0,027 08	0,191 24	0,002 39	0,188 85.

Ein Verzeichnis der Mineralvorkommen ist beigegeben. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **28**. 1—76. Eger.) ETZOLD.

Tommaso Aureli, G. Tracchia und **A. Nardacci**, *Über die analytischen Resultate eines heilkräftigen Wassers.* In der Nähe von Rom zwischen Bracciano und Manziana befindet sich eine Quelle, deren W. seit den ältesten Zeiten medizinische Wrkg. zugeschrieben wird. Die Analyse ergab, daß das W. in jeder Hinsicht ausgezeichnet ist. Es ist klar, farblos, geruchlos und von angenehmem Geschmack und hat eine Temp. von 14,6° und eine D. von 1,0003 (15°). 1000 Tle. W. enthielten: Rückstand 0,2144 (bei 100°), 0,2128 (bei 180°), Glühverlust 0,0264; SiO_2 0,0671; Ca 0,0155; Mg 0,0046; K 0,0219; Na 0,0175; Cl 0,0225; SO_4 0,0141; NO_3 0,0104; CO_3 0,0270; O 5,7 ccm; Ozon 2,1 ccm; freie und halbgebundene CO_2 12,8 ccm; N 22,3 ccm (t = 14°, b = 758,9). Organische Substanz, Al, Sr waren nur spurenweise vorhanden, Fe und H_3PO_4 in kleinen Mengen. Das W. scheint außerdem radioaktiv zu sein. (Boll. Chim. Farm. **48**. 299—303. April. [25/1.] Rom.) HEIDUSCHKA.

G. P. Merrill, *Über den Meteoriten von Rich Mountain, Jackson Co., Nordcarolina.* WIRT TASSIN fand 7,07 Fe, 0,73 Ni, 0,03 Co, 3,89 Troilit, 0,20 Schreibersit, 46,99 Olivin, 40,67 unl. Silicate, 0,15 Magnetit, 0,01 Graphit. (Proc. U. St. Nat.-Mus. **32**. 240; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 390. 25/5. Ref. FORD.) ETZOLD.

E. Ludwig und **G. Tschermak**, *Nachtrag zu der Mitteilung über den Meteoriten von Angra dos Reis.* Die Mitteilung verfolgt den Zweck, die früheren Unterss. TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. **8**. 341) zu vervollständigen und besonders den Titangehalt, auf den WAHL (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. **26**. 1; C. **1907**. II. 627) aufmerksam machte, zu ermitteln. Im Meteoriten wurden 2,48% TiO_2 gefunden, als Begleiter des SiO_2 0,634 und des Eisens 1,754%. Hiernach sind die früher gegebenen Analysen zu korrigieren, als mineralische Zus. des Angrameteoriten ergibt sich schließlich ein Bestand von 92,89% Augit, 5,55 Olivin, 0,30 Apatit u. 1,26 Magnetkies. (TSCHERMAKS min. u. petr. Mitt. [2] **28**. 110—14. Wien.) ETZOLD.

G. D'Achiardi, *Kritische Bemerkungen über den Ursprung der Borsäure in den toskanischen Soffioni.* In neuerer Zeit hat PERRONE die Meinung geäußert (Carta idrografica d'Italia No. 31, Rom 1904), die Borsäure der Soffioni sei durch Einw.

des W. auf die Turmaline der granitischen Gesteine entstanden, welche unter den Soffioni anstehen müßten. NASINI (I soffioni boraciferi e l'industria dell'acido borico in Toscana, Roma 1906) suchte diese Meinung zu stützen, indem er Wasserdampf bei hoher Temp. auf Turmalin von albanischem Granit einwirken ließ und dann im kondensierten W. Borsäure und gasförmige radioaktive Prodd. nachwies. Dem gegenüber führt Vf. aus, daß alle geologische Erfahrung gegen einen Zusammenhang des Borgehalts der Soffioni mit dem Turmalingehalt von Graniten spricht, und daß die Borsäure sicherlich vulkanischen Ursprungs sei. (Atti della Soc. Toscana di sc. Natur. in Pisa **23**. 8—19; Ztschr. f. Krystallogr. **46**. 476—77. 8/6. Ref. ZAMBONINI.) ETZOLD.

Analytische Chemie.

Philip Adolph Kober, *Notiz über die Vorbereitung und Anwendung von Asbest für Goochtiegel.* Rohasbest reinigt man durch mehrstdg. Digerieren mit konz. HNO_3-HCl-Gemisch bei mäßiger Wärme, filtriert durch einen Buchnertrichter die S. ab, wäscht mehrmals mit dest. W. und leitet durch eine Suspension des so gereinigten Asbests (2—10 g im Liter) 5—10 Min. lang einen starken Luftstrom. Dann filtriert man die Suspension wiederholt unter starkem Saugen durch einen Buchnertrichter (10 cm), dessen Löcher man durch Reiben mit einem Glasstab offen erhält. Das Filtrat darf keine großen Fasern enthalten. Innerhalb 20 Min. kann man auf diese Weise großen Mengen Asbest reinigen u. in emulsionsartige Aufschwemmungen überführen. Abgemessene Mengen solcher Aufschwemmungen (0,1%ig.) geben Filze von nahezu konstantem Gewicht. (Amer. Chem. Journ. **41**. 430—32. Mai. Boston, Mass.) ALEXANDER.

Oscar Loew, *Eine Reaktion auf saure Böden.* Manche Böden geben mit Lackmuspapier eine sehr zweifelhafte Rk. In solchen Fällen erwärmt man zweckmäßig ca. 10 g Boden mit 10 ccm einer frischen 1%ig. KJ-Lsg. in einem locker verschlossenen Kölbchen 5—10 Minuten auf dem sd. Wasserbade, schüttelt mit einigen Tropfen einer 1%ig. Lsg. von KNO_2, gibt einige Tropfen frischbereiteten Stärkekleisters zu und kühlt rasch ab. Sauer reagierende Böden machen HJ frei, woraus durch KNO_2 freies Jod abgeschieden wird. Manche $Fe(OH)_3$-reiche Böden geben die blaue Rk. auch bei Ausschluß des KNO_2 sehr intensiv, und zwar infolge Ggw. von basischem Ferrisulfat oder -chlorid, welches in Ferrijodid übergeht, das dann in Jod und Ferrojodid zerfällt. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. **12**. 461—63. Mai. München.) MACH.

W. Böttger, *Prüfung auf Chloride in Gegenwart von komplexen Cyaniden und anderen Halogeniden.* Der Nachweis von Chloriden bei Ggw. von ll. und stark dissoziierten Cyaniden und anderen Halogenen gelingt schon durch Erhitzen mit Permanganat und Schwefelsäure, wobei neben HCN, Br und J weggehen, während in der Lsg. noch Reduktion des $KMnO_4$ wie sonst auf Chlorion geprüft werden kann. Komplexe Cyanide, auch schon solche vom Typus des Kaliumnickelcyanids, stören bereits, da sie zur Zerlegung länger erhitzt werden müssen, wobei Gefahr vorhanden ist, daß auch schon HCl entweicht. Schwer l. komplexe Cyanide können jedoch durch Erhitzen mit einer Aufschlämmung von Quecksilberoxyd unter B. von wenig dissoziiertem Quecksilbercyanid zersetzt werden, im Filtrat können dann l. Chloride nachgewiesen werden; allein auch hier kann sich nebenher wenig dissoziiertes Quecksilberchlorid bilden. Bei Anwendung eines ll. und stark dissoziierten Mercurisalzes, z. B. von Mercurinitrat, konnte dagegen eine rasche und vollständige

Umsetzung erzielt werden u. nach Entfernung des überschüssigen $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions durch H_2S — da dieses sonst leicht die Dissoziation der Chlorionen infolge B. von wenig dissoziiertem $HgCl_2$ zurückdrängt — und Austreiben des letzteren durch CO_2 auf Cl'-Ion geprüft und dieses gut nachgewiesen werden; allein es bildeten sich aus dem ausgetriebenen HCN und H_2S stets geringe Mengen von Rhodan, welche den Cl-Nachweis störten. Dies konnte vermieden werden, wenn statt des Nitrats ein Gemisch von HgO und verd. H_2SO_4 angewendet wurde.

Vf. verfährt folgendermaßen: Das Cyanid wird mit der dreifachen Menge HgO gemischt, $^1/_2$ g des Gemisches wurde mit 10 ccm $^2/_1$-n. H_2SO_4 und 20 ccm W. einige Minuten erhitzt, in die abgekühlte Lsg. gut gewaschener H_2S bis zur völligen Ausfällung der Metalle eingeleitet und dieser aus dem Filtrat unter Erwärmen durch einen raschen Strom von CO_2 (HCl-frei) vertrieben; diese Lsg. wurde auf Chlorid geprüft, selbst sehr geringe Mengen (0,1 mg KCl und weniger), welche dem Cyanid zugesetzt waren, konnten auf diese Weise nachgewiesen werden. Lagen Ferrocyanide vor, so daß also in der zu untersuchenden Lsg. auch Ferrosalz vorhanden war, so mußte dies durch Zugabe von Permanganat bis eben zur Rotfärbung oxydiert werden. (Ztschr. f. anal. Ch. **48**. 356—68. Juni.) DITTRICH.

E. H. Gane und **W. H. Webster**, *Die Bestimmung von Jod in Jodoform und Thymoljodid* (vgl. DRUG TOPICS, Pharmaceutical Journ. [4] **28**. 555; C. **1909**. I. 2019). 1. *Jodoform.* Die Best. kann nach UTZ (Apoth.-Ztg. **1903**. 9/12.) mittels des *Salpetersäureverf.* geschehen (Vff., l. c.). Vff. geben diesem Verf. den Vorzug vor dem langwierigeren *Verseifungsverf.* (l. c.) — 2. *Thymoljodid.* Zum Ziel führt allein das Schmelzen mit Alkalicarbonat: 1 g Thymoljodid wird mit 1 g K-Na-Tartrat und 5 g wasserfreiem Na_2CO_3 gemischt, in einem tiefen Porzellantiegel (30 ccm Inhalt) mit einer Mischung von 1 g K-Na-Tartrat u. 5 g wasserfreiem Na_2CO_3 bedeckt u. so hoch erhitzt, daß die Schmelze in 45 Min. gleichmäßig weiß erscheint. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit W. ausgezogen u. das Filtrat zu bestimmtem Gewicht aufgefüllt. $^1/_3$ davon wird mit 5%ig. HNO_3 schwach angesäuert (Methylorangepapier), ein geringer Überschuß gefällten $CaCO_3$ zugefügt u. mit $^1/_{10}$-n. $AgNO_3$ u. K_2CrO_4 titriert. Hieraus berechnet sich der „scheinbare Jodgehalt", der durch nachfolgende gewichtsanalytische Best. des Halogensilbers kontrolliert wird. Stimmen beide Werte überein, so ist nur Jod vorhanden; weichen sie voneinander ab, so ist der Gehalt des Nd. an AgCl und AgJ (von Br wird abgesehen) in bekannter Weise mittels beider Werte zu berechnen. Zur Kontrolle kann in den beiden anderen Dritteln der Lsg. Cl (durch Oxydieren und Vertreiben des Jods mittels Kochen nach Zusatz von 15 ccm Eg. und 2 g PbO_2) und J (durch Überführung in CS_2-Lsg.) für sich bestimmt werden. — Zur Prüfung auf anorganisches Jod werden 2 g Thymoljodid mit 20 ccm CS_2 und 100 ccm W. 30 Min. geschüttelt, 75 ccm der wss. Lsg. abfiltriert, diese noch zweimal mit je 15 ccm CS_2 ausgeschüttelt und dann das in wss. Lsg. verbliebene Jod in Freiheit gesetzt, in CS_2 aufgenommen und bestimmt. — Zur Bestimmung des Gehaltes an Ätheruntöslichem ist die Festsetzung des Mengenverhältnisses Ä. : Thymoljodid notwendig; Vff. haben ein solches von 20 : 1 als ausreichend erkannt und digerieren demnach 2 g Thymoljodid im tarierten Becherglas von 20 ccm Inhalt viermal je 15 Min. mit je 10 ccm Ä. Der Rückstand wird bei 100° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Die Aschenbestimmung geschieht am einfachsten durch Glühen bei mäßiger Hitze im O-Strome. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1059—61. 4/6. 1190—91. 11/6. [6/3.].) RÜHLE.

Eilhard Alfred Mitscherlich, **Paul Herz** und **Ernst Merres**, *Eine quantitative Stickstoffanalyse für sehr geringe Mengen.* (Landw. Vers.-Stat. **70**. 405—12. — C. **1909**. I. 2014.) BLOCH.

Virgil Coblentz und Otto B. May, *Ferrum reductum.* Wie FRERICHS (Arch. der Pharm. **246**. 190; C. **1908**. I. 1854) gelangten auch die Vff. mit dem Jodverf. nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen, bessere lieferte das Kupfersulfatverf., das in verschiedenen Abänderungen ausprobiert wurde. Völlig genaue Ergebnisse können nur erhalten werden, wenn unter Ausschluß der Luft gearbeitet wird. Weiter wurde das Citronensäureverf. geprüft: Zu 170 ccm einer fast gesättigten Lsg. von Kaliumkupferchlorid und 5 g Citronensäure werden in einem Erlenmeyerkolben 3 g des Musters gefügt und bis zur Auflösung geschüttelt, wobei die Temp. nicht über 15,5° steigen darf; der hierbei unl. Rückstand wird mit W. u. etwas Citronensäure auf Cu ausgewaschen, verascht und als Fe_2O_3 gewogen. Die Ergebnisse kommen den nach dem zweiten Verf. erhaltenen Werten nahe. Die Sulfidprobe wird nicht mehr in einem Probierrohr, sondern in einem Kölbchen von 75 ccm Inhalt vorgenommen, wodurch allerdings die Schwierigkeiten der Deutung der Probe noch nicht beseitigt sind, deren Ursache hauptsächlich darin zu finden ist, daß bei einigen Mustern die Rk. sehr schnell, bei anderen sehr langsam von statten geht. (Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1224—27. 18/6.) RÜHLE.

Anna Jonescu, *Nachweis der Benzoesäure in den Nahrungsmitteln.* Die Methode beruht auf der Überführung der Benzoesäure in Salicylsäure durch H_2O_2 und Nachweis der letzteren durch $FeCl_3$. Man braucht eine 3%ig. H_2O_2-Lsg. und die offizinelle $FeCl_3$-Lsg., D. 1,28, beide mit 9 Vol. W. verd. Versetzt man 1 ccm einer 0,1%ig. wss. Benzoesäurelsg. mit je 1 Tropfen der beiden Lsgg., so erscheint nach etwa einer Stunde die bekannte Violettfärbung. Die gleiche Färbung tritt sofort auf, wenn man das Gemisch im sd. Wasserbade erhitzt. Man unterwirft die zuvor mit verd. H_2SO_4 angesäuerten Nahrungsmittel der Dest., eventuell der Wasserdampfdest., entzieht dem Destillat die Benzoesäure durch Ä., verjagt letzteren, nimmt den Rückstand in h. W. auf und prüft die erkaltete Lsg. wie oben. Die Rk. ist nicht anwendbar bei Ggw. von Salicylsäure und anderen flüchtigen Phenolderivaten. Auch Saccharin verhält sich bei dieser Rk. wie Benzoesäure. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **29**. 523—25. 1/6. Lüttich. Lab. von A. JORISSEN.) DÜSTERBEHN.

Albert Fernau, *Zur Analyse der Galaktose.* Nach der Originalmethode von TOLLENS (vgl. Handbuch der Kohlenhydrate, II. S. 53) erhält man aus reiner, sowie aus glucosehaltiger *Galaktose* zu hohe Zahlen für Schleimsäure. Vf. schlägt folgende Modifikation der TOLLENSschen Methode vor. 5 g Galaktose werden in einem tarierten Becherglas von ca. 150 ccm mit 60 ccm HNO_3 (D. 1,15) übergossen und auf 15—16 g eingedampft. Nach dem Erkalten des Breies fügt man 40 ccm W. zu und stellt 12 Stdn. beiseite. Hierauf bringt man den Nd. auf einen bei 100° getrockneten Goochtiegel, wäscht mit 50 ccm W. und trocknet im Trockenschrank. — Handelspräparate sind als genügend rein zu bezeichnen, wenn nach der wie angegeben modifizierten Methode von TOLLENS 70% Schleimsäure erhalten werden. — Reine Galaktose muß in 10 gewichts-%ig. wss. Lsg. (D. 1,04) in 100 mm Rohr + 8,45° drehen; $[\alpha]_D^{20} = 81,2°$. Die Lsg. muß h. bereitet werden, da die frische Lsg. Multirotation u. erst nach 24 Stdn. oder nach Aufkochen die normale Drehung zeigt. (Ztschr. f. physiol. Ch. **60**. 284—88. 8/6. [24/4.] Wien. Zentrallab. d. Medikamenteneigenregie im Allgem. Krankenhause.) RONA.

Luigi Medri, *Über den Nachweis der freien Mineralsäure in Wein und Essig.* Vf. empfiehlt, diesen Nachweis mit Hilfe der Dialyse auszuführen. Er verwendet dazu einen von BONO (Atti del VI. Congr. di Chim. Appl. Rom 1906. Sez. VIII. C. p. 534) konstruierten Dialysator, der aus einem zylindrischen Glasgefäß besteht, dessen oberer Teil erweitert ist (Höhe 50, Durchmesser des unteren

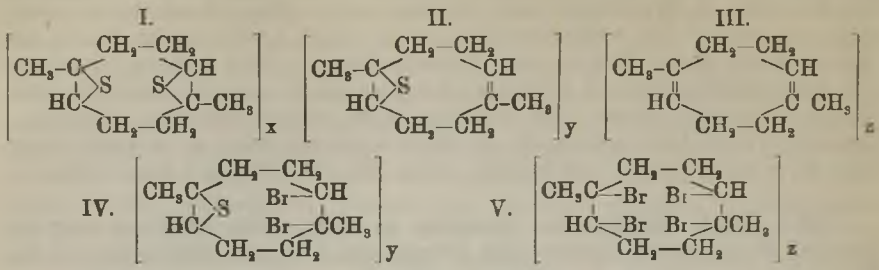
Teiles 47, des oberen 72 mm). Bei der Ausführung des Verf. werden in den unteren Teil 50 ccm W. gegeben, dann in den oberen Teil eine Pergamenthülse (hergestellt von der Firma A. STADERINI, Rom) eingelegt und in diese 50 ccm der zu untersuchenden, auf 50—60° erwärmten Fl. gegossen. Nach 1 Stde. werden 10 ccm des Dialysates mit 10—12 Tropfen einer Metanilgelblsg. (1 : 1000) versetzt. Bei Ggw. von Mineralsäuren tritt ein Farbenumschlag von Gelb nach Granatrot ein. Um auch die Ggw. der langsam diffundierenden H_2SO_4 schnell nachweisen zu können, behandelt Vf. die Untersuchungsfll. vor der Dialyse mit $BaCl_2$ u. verwendet dann diese so vorbereiteten Fll. (Boll. Chim. Farm. **48**. 331—37. Mai.) HEIDUSCHKA.

Carlo Conti, *Nachweis von Teerfarben im Wein mittels der Einwirkung des Jods auf die Gerbsäure.* Versetzt man Rotwein mit J, so wird dieses teils von der Weingerbsäure, teils von den Weinfarbstoffen (Önocyanin) aufgenommen, erstere bleibt dabei gel., letztere werden ausgefällt. Diese Rk. benutzt Vf. zu folgendem Verf.: 100 ccm Wein werden durch Eindampfen vom A. befreit u. mit W. wieder auf das ursprüngliche Volumen aufgefüllt, dann auf 40—50° erwärmt u. mit so viel 2%ig. wss. J-Lsg. versetzt, bis Stärkepapier gebläut wird. Nach 3—4 stdg. Stehen wird filtriert. In einem Teil des Filtrates wird das J durch Natriumthiosulfat entfernt; bei Naturweinen ist dann die Fl. blaßgelb, bei solchen, die mit sauren Farbstoffen gefärbt sind, rot. In Zweifelsfällen säuert man den anderen Teil des Filtrates mit etwas HCl an und kocht entfettete Wolle 20 Minuten lang darin. Nach dem Auswaschen wird die Wolle mit verd. Thiosulfatlsg. erwärmt. Bei Naturweinen ist die Wolle dann gelb, bei gefärbten rot. Der mit J erhaltene Nd. ist auf basische Farben zu untersuchen, indem man ihn in w. KOH löst, die Lsg. mit Ä. ausschüttelt und die äth. Lsg. mit Essigsäure ansäuert; bei Ggw. von Fuchsin tritt Rotfärbung ein. (Boll. Chim. Farm. **48**. 295—98. April. Livorno. Militärapotheke.) HEIDUSCHKA.

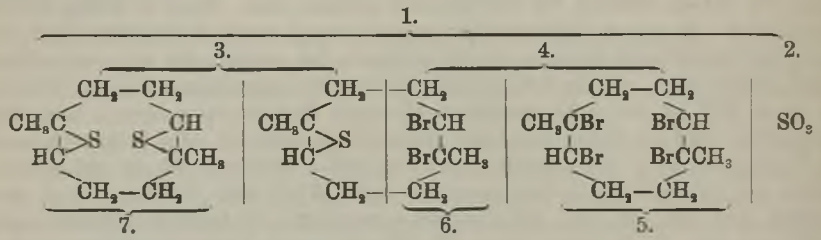
W. Lenz, *Über die Bestimmung von Chinin in Pillen.* Es werden folgende Bestimmungsverff. angegeben: a. Herst. der Lösung. 10 Pillen (Hämoglobin-Chininpillen) werden mit je 5 ccm verd. H_2SO_4 u. W. bis zum Zerfallen der Pillen stehen gelassen. Der Pillenbrei wird mit 10 ccm W. $^1/_4$ Stde. im Wasserbade erhitzt und dann filtriert, der Rückstand so lange mit W. gewaschen, bis das Ablaufende weder fluoresciert, noch blaues Lackmuspapier rötet, noch bitter schmeckt. Die so erhaltene Chininlsg. füllt man auf 100 ccm auf. — b. Die Best. des Chiningehaltes geschah mit Hilfe eines vom Vf. konstruierten, an anderer Stelle beschriebenen Universalextraktionsapp. (S. 85) durch Auswaschen der alkal. gemachten Lsg. mit Ä. Von der so erhaltenen äth. Lsg. wird der Ä. abdestilliert u. das zurückbleibende Chinin bei 100° bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknet. — c. Abgekürztes Verf. der Chininbest. 25 ccm der nochmals filtrierten, nach a hergestellten Lsg. werden mit 5 ccm NaOH u. 50 ccm Ä. durchgeschüttelt u. 40 ccm der äth. Lsg. abpipettiert. Der bis zum gleichbleibenden Gewicht getrocknete Verdunstungsrückstand dieser Lsg. entspricht dem Chiningehalt von 2 Pillen. (Apoth.-Ztg. **24**. 366—67. 19/5. Berlin. Pharmaz. Inst. d. Univ.) HEIDUSCHKA.

G. Hübener, *Methode zur Kautschukbestimmung in heißvulkanisierten Weichgummiwaren und andere Untersuchungen von vulkanisiertem Gummi.* Vf. berichtet zunächst über Verss., die früher (Chem.-Ztg. **33**. 144; C. **1909**. I. 952) von ihm angegebene Methode zur Best. des Kautschukgehaltes von Hartgummi auf weich vulkanisierte Gummiwaren auszudehnen. Aus den Ergebnissen dieser Verss. schließt Vf., daß die Kautschukverbb. im heiß vulkanisierten Gummi aus einem Gemisch von Zweifachschwefelkautschukmolekülen (I), Einfachschwefelkautschukmolekülen (II.), Kautschukmolekülen (III.) und S-Atomen bestehen. Durch Behandeln mit

Bromwasser werden diese übergeführt in ein Gemisch aus Schwefelkautschukmolekülen (I.), Bromschwefelkautschukmolekülen (IV.), Tetrabromkautschukmolekülen (V.)



und Schwefelsäuremolekülen. Durch Best. des Gesamtschwefels, Behandeln des Gummis mit Bromwasser und Extrahieren des erhaltenen Nd. mit CS_2 läßt sich entsprechend dem folgenden Schema der Einfluß der Vulkanisation auf das Gemisch genau erkennen:



1. Gesamtschwefel (direkte Best. im Ausgangsmaterial). 2. Freier Schwefel (Best. der durch Behandeln mit Bromwasser im Filtrat erhaltenen Schwefelsäure). 3. Gesamtvulkanisationsschwefel (aus der Differenz von Gesamtschwefel und freiem S). 3. u. 4. Gesamtkautschuk (Best. des Br im Nd., der beim Behandeln mit Bromwasser erhalten wird, durch Titration und Berechnung aus dem Vulkanisationsschwefel). 5. Freier Kautschuk (Best. des Tetrabromkautschuks durch Ermittlung der in CS_2 l. Anteile des Br-Nd.). 6. Vulkanisationsschwefel der ungesättigten Verbb. (durch Best. des Br-Gehaltes des nach der Extraktion des Br-Nd. mit CS_2 verbleibenden Rückstandes durch Titration). 7. Vulkanisationsschwefel der gesättigten Verbb. (aus der Differenz vom Gesamtvulkanisationsschwefel u. dem Vulkanisationsschwefel der ungesättigten Verbb.).

Enthält die Weich- oder Hartgummimischung Zusätze, die beim Behandeln mit Bromwasser Bromide bilden, so fällt der Gehalt an Reinkautschuk, der aus dem angelagerten Br bestimmt wird, zu hoch aus. Nach BUDDE werden sämtliche Br-Verbb. der in den Kautschukmischungen vorkommenden Zusätze durch ein Gemisch aus 1 Tl. A. und 1 Tl. CCl_4 gelöst. Nach den Verss. des Vf. wird bei der Extraktion des Br-Nd. mit A.-CCl_4-Gemisch zuweilen zu wenig Kautschuk gefunden. Er hat deshalb die früher (l. c.) angegebene Methode zur direkten Kautschukbest. in der folgenden Weise modifiziert:

2,5 g des mit einer Feile fein geraspelten Gummis werden in Filterpapier eingewickelt und im Soxhlet mit Aceton (meist genügen 4—5 Stdn.) extrahiert. Bei Ggw. acetonunl. Harze, die besonders in Hartgummimischungen vorkommen, muß der Acetonextraktion noch eine Extraktion mit Dichlorhydrin folgen. Der Rückstand wird bei 60° getrocknet u. gewogen. 0,2 g (bei kautschukarmen Mischungen entsprechend mehr) werden mit 100 ccm W. und 5—10 ccm Br auf dem Sandbade bei mäßiger Wärme stehen gelassen, bis der Kautschuk völlig aufgeschlossen ist, u.

Br sich zum größten Teil verflüchtigt hat. Alsdann vertreibt man durch kurzes Kochen das überschüssige Br vollkommen, filtriert durch ein SCHLEICHER u. SCHÜLLsches Weißbandfilter Nr. 590, wäscht mit h. W. aus, bringt Filter u. Nd. in einen 400 ccm Erlenmeyerkolben, setzt 0,1-n. $AgNO_3$-Lsg. im Überschuß (20 ccm genügen meist) und ca. 20 ccm konz. HNO_3 hinzu, dampft auf ca. 15 ccm ein, verd. mit W., fügt nach dem Abkühlen 5 ccm kalt gesättigter Eisenalaunlsg. hinzu u. titriert die überschüssige Silberlsg. mit 0,1-n. Rhodanammoniumlsg. zurück. Die verbrauchten ccm Silberlsg. multipliziert mit 0,008 geben die an Kautschuk gebundene Menge Br an und diese, multipliziert mit 0,425 und umgerechnet auf die 0,2 g des extrahierten Rückstandes entsprechende Menge Ausgangsmaterial gibt den Teil des Kautschuks an, der aus dem angelagerten Br bestimmt wird. Die Best. des Restkautschuks geschieht wieder aus der Differenz vom Gesamtschwefel und freiem Schwefel. Der Gesamtschwefel wird in bekannter Weise ermittelt. Zur Best. des freien S werden 0,2 g der ursprünglichen Substanz (bei schwefelarmen Mischungen entsprechend mehr) in der angegebenen Weise mit Bromwasser behandelt und im mit HCl angesäuerten Filtrat vom Br-Nd. H_2SO_4 als $BaSO_4$ gefällt. Der so ermittelte S vom Gesamtschwefel subtrahiert, ergibt den Vulkanisationsschwefel, aus dem nach der Gleichung $2S : C_{10}H_{16}$ = gef. S : x der Kautschuk berechnet wird. Werden in der Asche Metalle ermittelt, die schwerlösliche Sulfate bilden, so werden sie quantitativ bestimmt und der dem Sulfat entsprechende S dem freien S zugezählt.

Nach der angegebenen Methode wurden auch bei kompliziert zusammengesetzten Mischung zufriedenstellende Resultate erzielt. (Chem.-Ztg. **33**. 648—49. 15/6. 662—63. 22/6. Hagen i. W.) ALEXANDER.

Coppetti, *Analyse der Gewebe aus natürlicher Seide und ihren Nachahmungen.* Die Identifizierung von Seide- und Kunstseidefasern wird bedeutend durch Chargierung mit Metallsalzen erschwert, da diese viele Rkk. verschleiern. Vf. hat in der *Flußsäure* ein Mittel gefunden, das die Entfernung von Mineralsubstanzen gestattet, ohne die Gewebe anzugreifen. Man läßt die Gewebeproben in Handelsflußsäure 5—10 Min. liegen u. behandelt dann sukzessive mit sd. Seifenlsg., 5%ig. HCl, Na-Hypochloritlsg. u. HCl bei jedesmaligem guten Auswaschen. Reste von Farbstoffen kann man noch mit $KMnO_4$, dann SO_2 entfernen. Die schließliche Identifizierung der so präparierten Fasern aus Seide, verschiedenen Kunstseidesorten und mercerisierter Baumwolle mittels HNO_3, KOH, Chromsäure, Chromzink-Jod, SCHWEITZERs Reagens etc. u. Mk. ist im Original durch eine übersichtliche Tabelle erläutert. (Ann. Chim. analyt. appl. **14**. 47—51. 15/2. Analyt. Lab. d. Zollamts von Uruguay.) HÖHN.

Technische Chemie.

Ludwig Schucht, *Die Entwicklung der chemischen Tätigkeit auf dem Gebiete der Superphosphatfabrikation.* (Vortrag auf dem VII. Internat. Kongreß für angewandte Chemie in London am 1/6. 1909.) Eingehende Darst. der Entw. der Industrie der Superphosphate unter dem Einflusse chemischer Forschung und analytischer Kontrolle. (Chem.-Ztg. **33**. 589—92. 3/6; Ztschr. f. angew. Ch. **22**. 1185 bis 1190. 11/6.) RÜHLE.

W. Möller *Kunstdüngerindustrie.* Bericht über die Fortschritte in den Jahren 1905—1908 (Rohstoffe, Phosphatmüllerei, Phosphataufschluß, Kellerentleerung etc.). (Chem.-Ztg. **33**. 538—40. 20/5. 546—48. 22/5. 554—56. 25/5. 562—64. 27/5 571—74. 29/5. Memel.) BLOCH.

Paul Drawe, *Bestimmung von Kieselfluornatrium.* Zu dem Hinweise MÖLLERS (Chem.-Ztg. **33.** 563; vergl. vorsteh. Referat) auf SCHUCHTS (Ztschr. f. angew. Ch. **19.** 183; C. **1906.** I. 870) maßanalytisches Verf. zur Best. des technischen Kieselfluornatriums bemerkt Vf., daß die hierbei vorgeschlagenen Lösungsverhältnisse nicht richtig gewählt sind, u. schlägt vor, 2,5 g Substanz im 500 ccm-Kolben unter Erwärmen zu lösen und aufzufüllen. (Chem.-Ztg. **33.** 616. 8/6. [28/5.] Görlitz.) RÜHLE.

K. Friedrich, *Thermische Daten zu den Röstprozessen.* Der Vf. studierte (unter Mitwirkung von **A. Blickle**), bei welchen Tempp. die Entw. saurer Gase beim Rösten der praktisch besonders wichtigen einfachen *Sulfide* unter Atmosphärendruck nachweisbar einsetzt und welche Rolle hierbei die Korngröße spielt. Die Verss., welche nur Vor- und Orientierungsverss. sein und Vergleichsdaten liefern sollten, wurden an analysierten natürlichen und künstlichen Sulfiden in Form von Staub, Schliech oder Pulver, mit Luft und mit O ausgeführt. Beobachtet wurden auch die Tempp., bei welchen ein Aufleuchten, bezw. Durchglühen der M. oder eine Entzündung der Dämpfe eintrat. Auch wurde auf Sintern u. Dekrepitieren, sowie auf das Entweichen von Dämpfen Rücksicht genommen. Die Zerkleinerung geschah im Mörser, bei duktilen Sulfiden in Form von Feilspänen (Korn I = 0,1 mm, II = 0,1—0,2 mm Kantenlänge). Die Erhitzung (von 500—1000 mg) geschah in Reagenszylindern (aus Glas, bei höheren Tempp. aus Porzellanmasse) im Platinreagensrohrofen des Vfs. (220 Volt und 2 Ampère). Luft oder O (getrocknet) wurden durch ein Porzellanrohr auf die Oberfläche des Sulfids geleitet, die Tempp. mittels Thermoelement von LE CHATELIER mit Voltmeter von SIEMENS & HALSKE gemessen. Die entstandenen sauren Gase wurden durch blaues Lackmuspapier u. ihren stechenden Geruch nachgewiesen. Mit der ersten Gasentw. braucht noch nicht die Röstung einzusetzen; sie kann von eingeschlossenen Gasen und dergleichen herrühren; sie hält nur kurze Zeit an; es folgt darauf eine Periode, in welcher Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird und dann setzt erst bei wesentlich höherer Temp. wieder eine deutliche Gasentw. ein.

Die mit Schwefel, Auripigment (As_2S_3), Realgar, Antimonglanz (Sb_2S_3), Molybdänglanz (MoS_2), Zinnober (HgS), Schwefelkies (FeS_2), Magnetkies, Schwefeleisen, Kupfersulfür (Cu_2S), Wismutsulfid (Bi_2S_3), Manganblende (MnS), Schwefelsilber (Ag_2S), Zinkblende (ZnS), Bleiglanz (PbS), Nickelsulfiden (Millerit etc.) und Kobaltsulfiden erhaltenen Resultate sind im Original beschrieben und tabellarisch zusammengestellt. Herausgehoben sei: *Schwefel* (0,0016% Glührückstand) entzündet sich im O- und Luftstrom unter lautem Geräusch; bei 140° erste Andeutung eines Sublimats; Entzündungstemp. 270° im O-Strom, 348° im Luftrom; bei einer Mischung von 2% S mit Quarzpulver (Korngröße II) Entzündungstemp. in O und Luft etwa 260°. — Es dekrepitierten bei verhältnismäßig niedriger Temp.: *Zinkblende*, *Schwefelkies*, *Magnetkies*, *Bleiglanz* und *Millerit;* bei diesen trat die Gasentw. (Lackmusrötung) sehr zeitig auf, bei Zinkblende bei 40°, Schwefelkies bei 60°, Magnetkies 80°, Bleiglanz und Millerit 90°, Schwefel bei 110°. Vielleicht besteht ein ursächlicher Zusammenhang zwischen dem Dekrepitieren und der frühen Gasentw. — Sintern. Zum Sintern neigen Erze, die freien S, Auripigment, Realgar und Antimonglanz enthalten. Auch S-Ni-Gemische schm. leicht u. können den Fortgang der Röstung hemmen. Beim Molybdänglanz schm. das Oxydationsprod. leicht. Beim Bleiglanz wird durch Abscheidung von metallischem Blei Fritten verursacht. Langsames Erhitzen kann zu starkem Zusammenfritten führen, wenn bei niedriger Temp. leicht schmelzbare Körper entstehen (Bleiglanz). Gröberes Korn erheischt bei Röstung in bestimmter Zeit höheres Erhitzen als feineres Korn, wodurch die Gefahr einer Schmelzung erhöht ist. Bei verschiedenen Schwefelungsstufen erhöht sich der Röstpunkt mit steigendem Metallgehalt. Mit zunehmender Korngröße verschieben

sich die Reaktionspunkte nach oben (am wenigsten bei Zinnober), am meisten bei den Schwefelkobaltschmelzen (vgl. auch Schwefel und sein Gemisch mit Quarz). Dort, wo der Röstpunkt bei niedrigeren Tempp. gefunden wurde, dürfte die Reaktionsgeschwindigkeit eine höhere gewesen sein, als dort, wo die Röstung erst später einsetzte (Einfluß der *Korngröße* auf die *Reaktionsgeschwindigkeit*). (Metallurgie **6**. 169—82. 22/3. Metallograph. und metallurg. Lab. d. Bergakademie Freiberg i. S.) BLOCH.

L. Lehmann, *Über die Fortschritte auf dem Gebiete der künstlichen organischen Farbstoffe im Jahre 1908.* Gedrängte Zusammenstellung der Patentliteratur, der neuen Handelsfarbstoffe, Färbe- und Druckmethoden etc. (Chem. Ind. **32**. 328—35. 15/6. 362—71. 1/7.) HÖHN.

v. Soxhlet, *Über Melassefuttermittel.* Anleitung zur Berechnung der Zus. und der Preiswürdigkeit des Melasseträgers und für den Ankauf der Melassefuttermittel unter Anrechnung des mehr gelieferten Zuckers für fehlendes Protein und Fett. (Mitteilungen der Deutschen Landwirtschafts-Gesellschaft; Milch-Ztg. **38**. 255. 29/5. München.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 4c. Nr. 211237 vom 20/8. 1908. [25/6. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 198238 vom 5/9. 1907.)

Otto Kaysser, Dortmund, *Verfahren zur Beseitigung der zerstörenden Wirkungen der aus dem Leuchtgas in die Wasserfüllungen der Gasbehälter und Gasmesser übertretenden Cyanverbindungen.* Zur Beseitigung der zerstörenden Wirkungen des aus dem Leuchtgas in die *Wasserfüllungen* (*Sperrwasser*) nicht nur der großen *Gasbehälter*, sondern auch der großen *Gasmesser* der Gasanstalten und der kleinen bei den Abnehmern aufgestellten *Gasuhren* übertretenden *Cyanverbb.* wird gemäß dem Verf. des Hauptpat. das *übermangansaure Salz* als solches oder in Gemischen mit Zement in fein zerstäubter Form innig mit dem Leuchtgas gemischt oder den Wasserfüllungen der Gasmesser, Gasuhren oder besonders angeordneter Cyanreinigungsbehälter in Lsg. beigegeben.

Kl. 8k. Nr. 211566 vom 29/3. 1907. [7/7. 1909].

Otto Venter, Chemnitz, *Verfahren zum Reinigen und Klären der durch den Mercerisationsprozeß verunreinigten Natronlaugen durch Behandlung mit Kalk.* Um die beim *Mercerisieren der Baumwolle* verunreinigte Natronlauge wieder für den Prozeß verwendbar zu machen, werden die im wesentlichen aus *l. Stärke* u. *Dextrin* (beide vermutlich als Natronverbb.) bestehenden Verunreinigungen und ein Anteil der aus der Natronlauge entstandenen Soda durch Behandlung der Laugen mit einer die zum Kaustifizieren erforderliche Kalkmenge um ein Vielfaches übersteigenden Menge Ätzkalk entfernt, bezw. wieder in Natronlauge übergeführt.

Kl. 12h. Nr. 211196 vom 2/2. 1908. [25/6. 1909].

Zentralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen, G. m. b. H., Neubabelsberg, *Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung stetig brennender langer Lichtbögen, insbesondere für Gasreaktionen.* Diese *stetig brennenden langen Lichtbögen* werden dadurch erzeugt, daß die Frischluft in ein den Lichtbogen umschließendes, röhrenartiges Gefäß durch viele auf der ganzen Oberfläche des Ge-

fäßes verteilte Zuführungsstellen allseitig zugeführt wird. Es tritt dann an jeder Stelle des Lichtbogens nur so viel Luft in das Reaktionsgefäß ein, daß der Lichtbogen an keiner Stelle unter die für seine Erhaltung erforderliche Temp. abgekühlt wird, vielmehr wird die an der betreffenden Stelle zur Erhitzung der zugeführten Luft verbrauchte Wärme durch die in der Nähe der Zuführungsstelle im Lichtbogen selbst erzeugte Wärme gedeckt. Dabei ist das allseitig mit Öffnungen versehene oder poröse röhrenartige Gefäß von einem als Windkessel dienenden weiteren Gefäß umgeben, so daß die Frischluft zunächst in das äußere Gefäß strömt und von diesem dem Innengefäß, in welchem der Lichtbogen brennt, durch die Öffnungen oder Poren verteilt zugeführt wird.

Kl. 12h. Nr. 211273 vom 19/2. 1907. [25/6. 1909].

Albert Lessing, Nürnberg, *Kohlenelektrode mit eingeschraubter Metallpolklemme.* Diese Kohlenelektrode mit eingeschraubter Metallpolklemme ist dadurch gekennzeichnet, daß die Schraubengänge des Gewindes an der Klemme u. Kohle wesentlich schmäler sind als der zwischen ihnen befindliche glatte Teil. Hierdurch soll erreicht werden, daß sich die Schraubengänge vor dem Brennen der Kohle mittels Formstück einformen lassen, und daß dieses selbst ohne Beschädigung der weichen Gewindegänge leicht aus der Kohle entfernt werden kann, auch wird sich bei dem darauffolgenden Glühen des Kohlenklotzes der Gewindegang nicht verziehen können, weil der Abstand zwischen den einzelnen Gewindegängen eine breite Materialschicht stehen läßt.

Kl. 12h. Nr. 211300 vom 22/11. 1907. [28/6. 1909].

Konsortium für elektrochemische Industrie, G. m. b. H., Nürnberg, *Verfahren zur Erzeugung von aus Eisenoxyduloxyd bestehenden Elektroden für elektrolytische und andere Zwecke.* Zur Erzeugung dieser *Elektroden* aus Eisenoxyduloxyd verbrennt man Eisen oder mit Eisenoxyden gemengtes Eisen in Sauerstoff oder sauerstoffreichen Gasen und läßt das aus *Eisenoxyduloxyd* bestehende Verbrennungsprod. in Formen erstarren. Zur Ausführung dieses Verf. bedarf es keines erheblichen Apparates. Man bohrt z. B. in einen Magnesitstein ein rohrförmiges Loch, verstopft das eine Ende mit einem Eisen- oder Ferrosiliciumpfropf, steckt eine an einem Ende glühende Eisenstange in die Öffnung u. bläst durch in der Wandung des Steines angebrachte Löcher Sauerstoff ein. Das Eisen verbrennt, und das geschmolzene Fe_3O_4 füllt die Form an. Nach der Zerstörung der Form erhält man eine stabförmige, auf das Metall aufgeschmolzene Elektrode, oder man gießt in eine oben beschriebene Form fl. Eisen und leitet Sauerstoff bis zum vollkommenen Verbrennen des Eisens ein, oder man mengt Eisenspäne mit Eisenoxyduloxyd oder anderen Eisenoxyden und leitet in die passend vorgewärmte Beschickung Sauerstoff ein. Die Verbrennungswärme des Eisens ist so groß, daß man eine ziemliche Menge Hammerschlag etc. beimengen kann. Dieses schmilzt mit dem entstehenden Fe_3O_4 leicht zusammen, oder man verfährt nach einer der beschriebenen Weisen u. läßt das geschmolzene u. verbrennende, mit seinem Verbrennungsprod. gemischte Eisen durch ein abseits gerichtetes, mit Sauerstoff gefülltes Rohr in eine geeignete Form einlaufen. Auf dem Wege dahin verbrennt auch das im ersten Reaktionsraume etwa noch unverbrannte Eisen. Diese Methode kann vorteilhaft sein, wenn man mit kleinen Reaktionsräumen große Elektroden erzeugen will, oder man bringt Eisen in eine geeignete Form und richtet eventuell nach Initialzündung von oben her einen Sauerstoffstrom auf das Eisen, welches nunmehr rasch vollkommen zu Fe_3O_4 verbrennt, oder man schmilzt Eisen nach dem Thermitverf. und läßt es dann durch eine Sauerstoffatmosphäre in eine geeignete Form abfließen. Auf dem Wege dahin verbrennt es zu Fe_3O_4.

Kl. 12i. Nr. 211798 vom 13/9. 1908. [13/7. 1909].

Salzbergwerk Neu-Staßfurt, Neu-Staßfurt b. Staßfurt, *Verfahren zur Zersetzung von Kaliummagnesiumcarbonat behufs Gewinnung von Kaliumcarbonat.* Die bekannte Zerlegung des Kaliummagnesiumcarbonats in Kaliumcarbonat und reaktionsfähiges, dreifach gewässertes Magnesiumcarbonat wird nach vorliegendem Verf. zwecks Vermeidung der B. von Kaliumbicarbonat bei gewöhnlichem oder erhöhtem Drucke unter Zusatz von *Ätzkalilauge* zur Bindung der frei werdenden Kohlensäure vorgenommen gemäß der Gleichung:

$$2(KHCO_3 \cdot MgCO_3 \cdot 4H_2O) + 2KOH = 2K_2CO_3 + 2(MgCO_2 + 3H_2O) + 4H_2O.$$

Die Bindung der Kohlensäure erfolgt hiernach intensiver als durch die bereits zu gleichem Zweck verwendete feste Ätzmagnesia.

Kl. 12m. Nr. 211337 vom 13/1. 1906. [28/6. 1909].

Rodolfo Battistoni, Ancona und **Romolo Rotelli**, Venedig, *Verfahren zur Herstellung eines Bariumcarbid und Bariumcyanamid enthaltenden Bariumoxyds auf elektrischem Wege.* Das Verf. bezweckt die elektrolytische Herst. eines Gemisches von *Bariumcarbid*, *Bariumcyanamid* und hauptsächlich *Bariumoxyd*, welches sich vom Bariumcarbid u. Bariumoxyd durch seine Farbe, seine krystallinische Struktur, durch leichte Hydratisierung und die Entw. von Ammoniak, welche durch die Hydratisierung von Bariumcyanamid bekanntlich bewirkt wird, unterscheidet. Das Verf. besteht darin, daß man Bariumcarbonat, mit einer geringen, die vollkommene Verteilung des elektrischen Stromes in dem *Bariumcarbonat* gewährleistenden Menge (etwa 4%) fein verteilter Kohle innig gemischt, in einem elektrischen Ofen, welcher sowohl als Lichtbogen wie auch als Widerstandsofen arbeiten kann, zunächst erhitzt u. alsdann der elektrolytischen Wrkg. des Gleichstromes aussetzt. Die Kohle dient also hierbei lediglich als Stromleiter. Das Prod. kann ebensogut aus dem natürlichen Bariumcarbonat als auch aus künstlichem, von der Melasseentzuckerung mittels Baryt herrührendem Carbonat gewonnen werden. In diesem letzteren Fall soll die zur Operation nötige Kohle dem Bariumcarbonat hinzugesetzt werden, bevor dieses durch die Filterpressen durchgeführt wird. — Es ist ferner vorteilhaft, um die elektrolytische Zers. des Bariumcarbonats mit möglichst geringer Kraftverwendung zu ermöglichen, dem natürlichen oder künstlichen Carbonat 5—6% eines Gemisches von Alkalisalzen, von solchen z. B., welche man durch die Calcination der Mutterlaugen der Melasseentzuckerung gewinnt, zuzusetzen. Diese Salze wirken als Flußmittel beim Anfang der Operation, indem sie die Masse flüssiger und zur Elektrolyse geeigneter machen und bei dem weiteren Verlauf der Operation anscheinend in folgender Weise wirken:

$$1.\ Rk. = BaCO_3 + K_2CO_3 + Strom = BaCO_3 + K_2O + CO_2;$$
$$2.\ Rk. = BaCO_3 + K_2O = BaO + K_2CO_3;$$
$$3.\ Rk. = BaO + K_2CO_3 + Strom = BaO + K_2O + CO_2.$$

Das zuerst durch den Strom gebildete K_2O drängt das BaO aus seiner Verb. mit dem CO_2 und leistet so eine chemische Arbeit, welche von dem Strom sonst ausgeführt werden sollte. Dies hat also eine besondere Ersparnis an elektrischer Kraft zur Folge, da die elektrolysierende Wrkg. des Stromes auf K_2CO_3 beschränkt wird, welches sich stets erneuert und sich bekanntlich leichter als das $BaCO_3$ elektrolysieren läßt.

Kl. 12q. Nr. 211403 vom 24/5. 1907. [25/6. 1909].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof bei Mannheim, *Verfahren zur Darstellung einer krystallisierten Salicylosalicylsäure aus Salicylsäure oder ihren Salzen.*

Das bisher in reinem Zustande nicht bekannte *saure Anhydrid der Salicylsäure*, das aus 2 Mol. durch Abspaltung eines Mol. W. entsteht, wird nach vorliegendem Verf. in guter Ausbeute als einheitlicher Körper durch Einw. von Kondensationsmitteln auf die Salicylsäure erhalten. Dieses Anhydrid schm. bei 147—148° und hat die Zus. $C_{14}H_{10}O_5$. Es kommt dieser Substanz die Konstitutionsformel $OH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ zu, u. sie wird daher als *Salicylosalicylsäure* angesprochen. Dieselbe ist im krystallisierten Zustande geschmacklos, frei von jeder Reizwirkung auf den Magen und wird im Darm leicht und vollständig gespalten. Sie ist daher ein ausgezeichnetes Ersatzmittel der Salicylsäure als Heilmittel. In k. A. und Ä. ist sie recht wl., ll. dagegen in der Wärme. Von sd. Bzl. braucht sie ungefähr 6,5 Tle. zur Lsg., und beim Erkalten scheidet sie sich sofort in derben Krystallen fast vollständig aus. Durch vorstehende Eigenschaften unterscheidet sich die neue Substanz ganz prägnant von den bereits unter dem Namen Salicylosalicylsäure im Handbuch von BEILSTEIN, 3. Aufl., Bd. II, S. 1498 aufgeführten amorphen Substanzen und auch von dem HAASschen krystallinischen Säuregemisch (Inaug.-Diss. München **1905**. S. 15—16 u. 30—33), das in den organischen Solvenzien mit Ausnahme von Lg. ll. ist und aus der Benzollsg. durch Ausfällen mit PAe. in Flocken erhalten wird. In W. ist das neue Anhydrid auch beim Kochen außerordentlich wl., leicht wird es dagegen von k. wss. Alkalien aufgenommen. Beim Ansäuern wird es wieder unverändert abgeschieden. Sowohl durch längeres Erhitzen, als auch durch Kondensationsmittel wird die Substanz verändert. Der Darstellungsprozeß muß vorsichtig geleitet werden, um weitergehende Rkk. zu vermeiden. Die Patentschrift gibt 11 Beispiele zur Darst. des neuen Körpers.

Kl. 12q. Nr. 211679 vom 28/8. 1906. [10/7. 1909].
(Zus.-Pat. zu Nr. 203882 vom 23/8. 1906; vgl. C. **1908**. II. 1791.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von Alkylthiosalicylsäuren und deren Alkylestern.* Es wurde gefunden, daß es bei dem Verf. des Hauptpat. zum Zwecke der Darst. der Alkylthiosalicylsäuren und deren Ester nicht notwendig ist, von fertiger Thiosalicylsäure auszugehen; man kann sich vielmehr hierzu eines esterartigen Derivates der Thiosalicylsäure bedienen, nämlich des leicht zugänglichen *o-Xanthogensäureesters der Benzoesäure* (*Xanthogenphenylester-o-carbonsäure*), $C_6H_4(SCSOC_2H_5)COOH$. Behandelt man diesen in Ggw. von Alkalien mit alkylierenden Mitteln, z. B. mit Halogenalkylen oder mit den Alkylestern der Schwefelsäure, so erhält man — je nach den obwaltenden Arbeitsbedingungen — entweder die Alkylthiosalicylsäuren oder deren Alkylester. Dabei ist es ferner nicht notwendig, die Xanthogenverb., z. B. durch Ausäthern (bräunlich gefärbtes, nicht unzersetzt destillierbares Öl), zu isolieren, man kann vielmehr von der Lsg. derselben ausgehen, welche man durch Einw. eines Xanthogenats auf eine Lsg. von o-Diazobenzoesäure erhält. Auf diese Weise gelangt man in einer Operation von der Anthranilsäure zu der Alkylthiosalicylsäure, bezw. deren Ester, ohne eine Isolierung der äußerst luftempfindlichen Thiosalicylsäure. — *Methylthiosalicylsäuremethylester*, F. 66—67°, durch Alkylierung des oben genannten Xanthogensäureesters der Benzoesäure in alkal.-alkoh. Lsg. mittels Jodmethyls; behandelt man direkt die wie vorstehend angegeben erhaltene Lsg. desselben mit Ätzkali und methylschwefelsaurem Natrium bei 100—120°, so entsteht in geringer Menge Methylthiosalicylsäuremethylester, welchen man aus dem Reaktionsprod. mit Wasserdampf abtreibt; als Hauptprod. entsteht die *Methylthiosalicylsäure* (F. 168—169°). Die Alkylthiosalicylsäure und deren Alkylester sollen Verwendung finden zur Darst. von Schwefelfarbstoffen und für pharmazeutische Zwecke. Sie wirken nämlich, ähnlich der Salicylsäure, als Antipyretika, ihre Wrkg. ist jedoch bedeutend anhaltender und ihre subcutane Anwendung nicht schmerzhaft.

Kl. 12q. Nr. 211801 vom 13/2. 1908. [10/7. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung des p-Aminobenzoesäureisopropylesters.* Den bisher noch nicht bekannten, durch sein Anästhesierungsvermögen therapeutisch wertvollen *p-Aminobenzoesäureisopropylester* erhält man nach vorliegendem Verf., wenn man die *p-Aminobenzoesäure* oder ihre Salze mit *Isopropylalkohol* oder *Isopropylhalogeniden* verestert oder den *p-Nitrobenzoesäureisopropylester* (aus A. schwachgelb gefärbte Nadeln, F. 110° bis 111°), bezw. die entsprechenden *Azoverbindungen* (z. B. den durch Esterifizierung von *Benzoesäure-azo-β-naphthol* erhältlichen *Propylester*, $C_6H_4<\begin{matrix}N{=}N\cdot C_{10}H_6\cdot OH\\ COO\cdot C_3H_7\end{matrix}$, aus A. feine, verfilzte, rote Nadeln, F. 169°) reduziert. Der so erhaltene Ester (weiche, farblose, in W. wl., in den üblichen organischen Solvenzien ll. Nadeln, F. 85—86°, schwefelsaures Salz weiche, rosettenförmige Blättchen) zeigt die den bekannten p-Aminobenzoesäureestern eigentümliche anästhesierende Wrkg. in viel stärkerem Maße. Seine Löslichkeitsverhältnisse sind im Vergleich zu denen der bekannten Ester der p-Aminobenzoesäure überaus günstig. Während z. B. der in der Therapie verwendete Äthylester der p-Aminobenzoesäure doppelt so ll. ist als der Isopropylester, besitzt letzterer trotz der geringeren Löslichkeit das gleiche Anästhesierungsvermögen, so daß die Gefahr einer Resorption der an sich Blutgifte darstellenden Verbb. beschränkt wird. Von dem Äthylester unterscheidet sich der Isopropylester noch durch seine eigenartige Wrkg. auf das Herz insofern, als dessen Frequenz ohne Schwächung seiner Kraft verlangsamt wird.

Kl. 16. Nr. 211420 vom 14/8. 1907. [1/7. 1909].

Anna Lang geb. **Neupert**, Osnabrück, *Verfahren zur Herstellung eines Düngers.* Ein die gewöhnlichen Knochenmehle an Dungkraft bei weitem übertreffender, fast vollständig citratlöslicher, schnellwirkender und daher für Landwirtschaft, Gärtnerei und besonders für Weinberge sehr geeigneter Dünger wird nach vorliegendem Verf. dadurch erhalten, daß die sogenannten *Schläuche*, d. h. die Knochen, die in dem Horn des Rindviehs liegen, durch Dämpfen oder Kochen entfettet u. aufgeschlossen, dann getrocknet und schließlich zermahlen werden.

Kl. 18a. Nr. 211134 vom 31/3. 1907. [21/6. 1909].

Eugen Assar Alexis Grönwall, Axel Rudolf Lindblad und **Otto Stalhane**, Ludvika, Schweden, *Verfahren zum Reduzieren und Schmelzen von Eisenerzen in einem elektrisch beheizten Schachtofen.* Dieses Reduktions- und Schmelzverfahren für *Eisenerze* besteht in einer Vereinigung zweier an sich bekannter Maßnahmen, nämlich der Zuführung des elektrischen Stromes durch zwei aus dem gewonnenen Metall bestehende, ganz oder teilweise geschmolzene Elektroden, die in zwei durch einen Damm vollständig getrennten Abteilungen des Schmelzraumes liegen, und der Unterhaltung eines ständigen Kreislaufes der im Ofen erzeugten Gase von unten nach oben. Die Aufgabe des zirkulierenden Gases ist einerseits, als Beförderer der Wärme zu dienen, andererseits reduzierend auf das aufgeschichtete Erz zu wirken. Als Wärmebeförderer wirkt das Gas teils infolge seiner eigenen Wärmekapazität, teils aus dem Grunde, weil die Kohlensäure, welche in dem in den Ofen eingepreßten Gase enthalten ist, in dem unteren Teil des Ofens zerfällt und nach der Formel $CO_2 + C = 2CO$ Kohlenstoff aufnimmt. Bei dieser Rk. wird eine bedeutende Wärmemenge gebunden, welche frei wird, wenn das Kohlenoxyd im oberen Teil des Schachtofens wiederum teilweise nach der Formel $2CO = CO_2 + C$ zerfällt. Die Fähigkeit des Gases zum Weiterfördern von Wärme wird aus diesem Grunde besonders wirksam. Reduzierend wirkt das Gas infolge des Kohlenoxyds, welches sich im unteren Teil des Ofens bildet

und welches sodann in gleicher Weise, wie dies bei einem gewöhnlichen Hochofen der Fall ist, auf das Erz in den höheren Schichten reduzierend wirkt. Im Bedarfsfalle kann das Gas noch durch einen in geeigneter, bekannter Weise konstruierten Vorwärmer geleitet werden, bevor es in den unteren Ofenteil hineingepreßt wird. Die aus dem Ofen entweichenden Gase, welche nicht an der Zirkulation teilnehmen, können dann zum Heizen dieses Vorwärmers Verwendung finden.

Kl. 18b. Nr. 211611 vom 2/11. 1906. [6/7. 1909].

Felten & Guilleaume-Lahmeyerwerke, Akt.-Ges., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von hochwertigem Stahl durch Verfeinern von Martinstahl u. dgl.* Zur Darst. von hochwertigem Stahl durch Verfeinern von Martinstahl u. dgl., wobei die Frischarbeit und die nachfolgende Verfeinerungsarbeit in einem einzigen, mit durch Feuerung und Elektrizität beheizbaren Ofen (Flammofen, Birne u. dgl.) ausgeführt werden, wird nach vorliegendem Verf. während der letzteren Verfeinerungsarbeit jeder Gas- und Luftzutritt in das Ofeninnere verhindert und der Ofen als elektrischer Ofen mit praktisch indifferentem Gasraum betrieben, so daß jede Möglichkeit einer Wiederoxydation ausgeschlossen ist.

Kl. 78c. Nr. 210417 vom 21/5. 1908. [27/5. 1909].

Edouard Bouchaud-Praceiq, Paris, *Verfahren und Vorrichtung zur Sicherung gegen unerwartete Explosionen von Nitrosprengstoffen.* Erreicht wird dieser Zweck dadurch, daß ein jedes Geschoß, jede Pulverkiste, überhaupt jeder geschlossene Behälter mit einem Rohr oder Ballon aus Glas ausgerüstet wird, z. B. von der Größe eines gewöhnlichen Probiergläschens, das eine poröse, körnige, d. h. durchdringliche M. enthält, wie z. B. Sägespäne, welche M. derart gefärbt ist, z. B. mit Lackmus, mit gewissen Anilinfarbstoffen, daß die Färbung im Aussehen unter dem Einfluß der salpetrigen Dämpfe eine bemerkbare Veränderung erleidet. Diese Anzeigeröhren werden verbunden am einen Ende mit der Atmosphäre u. am anderen Ende durch ein Metallröhrchen von kleinstem Durchmesser, 1 mm genügt, mit der den Explosivstoff enthaltenden Kammer, indem das Metallröhrchen in diese durch ein später abzudichtendes, an einer geeigneten Stelle des Geschosses oder Behälters gebohrtes Loch eingeführt wird. Die sich entwickelnden *salpetrigen Dämpfe* durchstreichen die gefärbte empfindliche M., verändern die ursprüngliche Färbung derselben, und es entsteht dadurch die Möglichkeit, durch andauernde Beobachtung jederzeit optisch den Zustand der Beständigkeit oder der Veränderung des Explosivstoffes, der in den Geschossen oder Behältern eingeschlossen ist, festzustellen. Es ist vorteilhaft, das freie Ende des Anzeigerohres durch eine in der Ausdehnung veränderliche Kammer abzuschließen, z. B. durch einen Balg, wodurch die vollkommene Wasserdichtigkeit des Behälters gesichert wird, ohne daß eine Beeinträchtigung der Funktion des Anzeigers stattfindet.

Kl. 78c. Nr. 210558 vom 24/1. 1908. [2/6. 1909].

Castroper Sicherheitssprengstoff-Aktiengesellschaft, Dortmund, *Verfahren zur Abscheidung des aus Glycerin und Salpetersäure erhaltenen Dinitroglycerins.* Bei der Darst. des *Dinitroglycerins* aus Glycerin und Salpetersäure wird die bei der Nitrierung entstehende Lsg. von Dinitroglycerin in Salpetersäure zweckmäßig mittels Ammoniumcarbonat neutralisiert und auf diese Weise das Dinitroglycerin abgeschieden. In der dabei zurückbleibenden Salpeterlauge ist noch ein großer Teil des gebildeten Dinitroglycerins, sowie auch Mononitroglycerin gelöst. Diese beiden Körper hat man bislang durch Ausäthern zu gewinnen gesucht. Durch das neue Verf. soll die Gewinnung auf einfachere und gefahrlosere Weise dadurch bewirkt werden, daß die entstandene Salpeterlauge nach Konzentration und nach

Trennung von dem ausgeschiedenen Ammoniumsalpeter zwecks Gewinnung der darin noch gelösten Salpetersäureester (Mono- und Dinitroglycerin) mit dem zuerst abgeschiedenen Dinitroglycerin behandelt wird. Hierbei wirkt das Dinitroglycerin als Lösungsmittel für die Glycerinester u. entzieht der Ammoniumsalpeterlauge den Rest des Di- und Mononitroglycerins, so daß die Gesamtausbeute an nitriertem Öl ganz erheblich gegenüber den bisherigen Verff. gesteigert wird. Die jetzt verbleibende extrahierte Mutterlauge wird mit der Lauge der folgenden Operation vereinigt und weiter verarbeitet.

Kl. 89c. Nr. 210543 vom 22/10. 1908. [7/6. 1909].

Felix Langen, Cöln-Bayenthal, *Apparat zur Überwachung des Verkochens von Zuckersäften und Sirupen auf Grund der Siedepunktserhöhung.* Dieser App. zur Überwachung des Verkochens von Zuckersäften und Sirupen auf Grund der Siedepunktserhöhung ist dadurch gekennzeichnet, daß zwei oder mehrere Thermoelemente, die sich einerseits in der sd. Fl., andererseits in gesättigtem oder feuchtem Dampf von demselben Druck befinden, unter dem die Fl. siedet, derartig mit einem Galvanometer verbunden sind, daß an diesem ein der Siedepunktserhöhung der Fl. entsprechender Ausschlag entsteht. Dabei kann zur sicheren Vermeidung von Überhitzung des die kältere Lötstelle umgebenden Dampfes diese in einem geschlossenen Behälter angeordnet werden, der mit dem Brüdenraum des Kochapp. in Verbindung steht und in den dauernd gedrosselter Frisch- oder Abdampf eingeleitet wird, wobei diesem Dampf vor Eintritt in den Behälter auf beliebige Weise soviel Wärme entzogen wird, daß seine Gesamtwärme derjenigen eines gesättigten Dampfes von dem im Brüdenraum des Kochapp. herrschenden Drucke gleich ist. Des weiteren kann die während des Kochens einzuhaltende Siedepunktserhöhung, bezw. der dieser entsprechende Wassergehalt in der Weise am Kochapp. angegeben sein, daß in der jeweiligen Höhe, bis zu welcher der App. gefüllt ist, die bei dieser Füllung günstigste Siedepunktserhöhung, bezw. der Wassergehalt vermerkt ist.

Bibliographie.

Catalogue, International, of Scientific Literature, edited by the Royal Society of London. 6. annual issue (1906).
D: Chemistry. 1078 pg. Mark 37,50.

Clayton, E. G., Compendium of Food-Microscopy. With sections on Drugs, Water and Tobacco. London 1909. 8. 468 pg. with illustrations. cloth. Mark 11.

Clowes, F., and Coleman, J. B., Elementary Practical Chemistry. Part II: Analytical Chemistry, qualitative and quantitative. 6. edition. London 1909. 8. 258 pg. cloth. Mark 3,80.

Conrad, W., et de Lattre, J. G., Recherches sur la passivité de Métaux. Anvers 1908. 8. 28 pg. Mark 2,40.

Dannerth, F., Methods of Textile Chemistry. New-York 1909. 8. 172 pg. cloth. Mark 10.

Delbrück, M., Brauerei-Lexikon. Herausgegeben unter Mitwirkung von P. Lindner, W. Windisch u. a. (In etwa 12 Lieferungen.) Berlin 1909. gr. 8. mit Abbildung. — Lieferung 1: S. 1—80. Jede Lieferung Mark 2.

Dieterich, E., Neues pharmazeutisches Manual. 10., vermehrte Auflage, herausgegeben von **K. Dieterich**. Berlin 1909. Lex. 8. 800 SS. mit 1 Bildnis und 98 Figuren. Mark 16.

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie. (Neue Folge des „Physikalisch-chemischen Zentralblattes.") Herausgegeben von **H. Grossmann**. Berlin. gr. 8. — Band I: April 1909 bis März 1910 (12 Hefte). Mark 16.

Friend, J. N., Theory of Valency. London 1909. 8. XIV and 180 pg. with 6 figures. cloth. Mark 5,40.

Guttmann, O., Manufacture of Explosives. 20 Years' Progress. London 1909. 8. 92 pg. Mark 3,50.

Jahrbuch, Keramisches. Jahresbericht über die Fortschritte der gesamten Ton-, Glas- und Mörtelindustrie. Herausgegeben von **G. Keppeler** u. **M. Simonis**. 1908. Berlin 1909. 8. 350 SS. mit Figuren. Leinenband. Mark 8.

Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und verwandter Teile anderer Wissenschaften. Begründet von J. Liebig u. H. Kopp, herausgegeben von **W. Kerp** u. **J. Troeger**. Für 1902. Heft 6 u. 7. Braunschweig 1909. gr. 8. SS. 1153—1632. Mark 24.

Johnson, C. M., Rapid Methods for the chemical Analysis of special Steels, Steel making Alloys and Graphite. New-York 1909. 8. 228 pg. cloth. Mark 13,50.

Journal of Industrial and Engineering Chemistry published by the American Chemical Society. **W. D. Richardson**, Editor. New-York. roy. 8. — Year I: 1909 (12 nrs.). Mark 30.

Mahler, G., Über Ionen und Elektronen. Stuttgart 1909. 8. 32 SS. Mark 0,70.

Merck, Kl., Warenlexikon für Handel, Industrie und Gewerbe, herausgegeben von **A. Beythien** und **E. Dreszler**. 5. Aufl. Leipzig 1908. Lex. 572 SS. geb. Mark 10.

Die **Methoden** der Organischen Chemie. Handbuch für die Arbeiten im Laboratorium. Bearbeitet von K. Arndt, Bucherer, Dennstedt u. a., herausgegeben von **T. Weyl**. (2 Bände.) Lieferung 3. Leipzig 1909. gr. 8. XIX. und 209—355 SS. mit 70 Figuren. Mark 4,40.

Inhalt: **Krauss**, Polarisation. — **Hansen**, Destillation; Siedepunkt. — **Byk**, Spezifisches Gewicht; Brechungsindex; Fluorescenz organischer Verbindungen. — **Arndt**, Elektrochemische Methoden etc.

Band I (Allgemeiner Teil), jetzt vollständig, 374 SS. mit 257 Fig. Mark 10.

Perrin, Guide pratique pour l'analyse du Lait. Paris 1909. 8. 350 pg. cart. Mark 3.

Pring, J. N., Some Electrochemical Centres. Manchester 1908. 8. 150 pg. Mark 2.

Rasmusen, A., Om Torv og Torvindustrie. Christiania 1908. 8. 70 pg. Mark 1,50.

Wallach, O., Terpene und Campher. Zusammenfassung eigener Untersuchungen auf dem Gebiet der alicyclischen Kohlenstoffverbindungen. Leipzig 1909. gr. 8. XXI und 576 SS. Mark 18.

Weinstein, B., Physik und Chemie in gemeinverständlicher Darstellung. 2., umgearbeitete und erweiterte Auflage. (2 Bände.) Band I: Allgemeine Naturlehre u. Lehre von den Stoffen. Leipzig 1909. 8. 293 SS. mit Figuren. Mark 4,20.

Winther, A., Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiete der Organischen Chemie 1877—1905, geordnet nach dem Charakter der chemischen Verbindungen (3 Bände.) Band II. Gießen 1908. 4. 1688 SS. Leinenband. Mark 76.

Band I. 1390 SS. Leinenband. Mark 60.

Zeitschrift für Riech- und Geschmackstoffe. Revue internationale des Aromes. Ätherische Öle, Äther und Essenzen, künstliche und natürliche Riech- und Geschmackstoffe. Herausgegeben von **E. Deussen** und **G. Marpmann**. Leipzig. 4. 1. Jahrgang 1909 (24 Nrn.). Mark 6.

Schluß der Redaktion: den 12. Juli 1909.