

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 23.

8. Dezember.

Allgemeine und physikalische Chemie.

L. Gay, *Dampfspannungen flüssiger Gemische: Neuer Beweis und Verallgemeinerung der Formel von Duhem-Margules*. Mittels Betrachtungen über das chemische Gleichgewicht leitet Vf. die Dampfspannungsformel ab und zeigt, daß dieselbe für fl. Mischungen beliebiger Zus. gilt. Vgl. S. 103 u. 678. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 670—72. [26/10.*]) Löb.

G. Athanasiadis, *Einfluß der Temperatur auf die Polarisation in dem elektrolytischen Umformer*. Bei der Vergrößerung der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden (C gegen Al) wächst die Stärke des Polarisationsstromes einem Grenzwert zu, der u. a. von der Temp. des Elektrolyten abhängt. Dieser Grenzwert ist für verschiedene Elektrolyte verschieden. Die Potentialdifferenz, die zur Erzeugung einer bestimmten Intensität nötig ist, sinkt im allgemeinen mit steigender Temp. des Elektrolyten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 667—70. [26/10.*]) Löb.

J. Franck, *Über die Ionenbeweglichkeit der radioaktiven Restatome und die Masse des Gasions*. Die Frage, ob ein Ion nur ein mit einem Elementarquantum beladenes Molekül oder Atom ist, oder ob sich um dasselbe ungeladene Gasmoleküle als Trabanten herumlagern, ist verschieden beantwortet, aber nie entschieden worden. Jedenfalls scheint die Masse des primär ionisierten Moleküls auf die Ionenbeweglichkeit wenig Einfluß zu haben. Der Vf. nimmt, um das nochmals festzustellen, eine Unters. von radioaktiven Ionen in Luft und Wasserstoff vor, wo namentlich bei den Verss. in H_2 , die Massen sehr verschieden sind (1 : 100). Zwei runde Metallplatten sind durch einen mit Hähnen versehenen Glasring isoliert. Die Mittelstücke der Metallplatten sind zur Aktivierung oder Unters. herauszunehmen und luftdicht wieder einzusetzen. Das Stück der unteren Platte wird negativ geladen u. der Emanation von Radiothor ausgesetzt. Es gibt nach einigen Stunden durch Rückstoß die positiv geladenen radioaktiven Ionen des Th D ab, mit denen in der Weise gemessen wird, daß das Wechselstrompotential festgestellt wird, bei dem die obere Platte anfängt aktiv zu werden. Die Beweglichkeit der radioaktiven Ionen in Luft wird so zu 1,56 cm/sec für 1 Volt/cm gefunden, während sie für positive Gasionen in Luft 1,36 ist. In Stickstoff sind die Zahlen in der gleichen Reihenfolge 1,54 und ca. 1,6, in Wasserstoff für radioaktive Ionen 6,21 cm/sec pro Volt/cm u. für positive Gasionen in Wasserstoff im Mittel 6,02. Die Zahlen zeigen also, daß die Ionenbeweglichkeit zwischen den Mol. Geww. 2(H_2) und 208(Th D) von der Masse des dissoziierten Gases unabhängig ist. Nach der alten Theorie wäre diese Gleichheit nur durch Anlagerung von mindestens 20 H_2 -Molekülen an das Wasserstoffion zu erklären. Mit der SUTHERLANDSchen Annahme, daß das Gasion nur aus einem geladenen Atom besteht, ist das Resultat des Vfs. in Einklang zu bringen, da in SUTHERLANDS Gleichungen die Masse kaum eingeht, wohl aber

der Radius der Ionen, der bei Wasserstoff und Th D gleich sein kann. (Verh. d. Dtsch. Phys. Ges. 11. 397—405. 15/10. [September.] Berlin. Physik. Inst. d. Univ.)
W. A. ROTH-Greifswald.

V. L. Chrisler, *Absorption von Gasen durch die Anode in einem Glimmstrom*. Der Vf. verwendet Nickelkathoden, die kaum Gas abgeben, u. mißt die Geschwindigkeit, mit der sich der Gasdruck durch die anodische Absorption ändert. Die untersuchten Gase sind *Wasserstoff*, *Stickstoff* und *Helium*. Stets wird vor der Messung durch einen starken Reinigungsstrom in einer Heliumatmosphäre eine neue anodische Oberfläche gewonnen, dann erst das zu untersuchende Gas eingelassen und der Strom (ca. 1 Milliampère), nachdem Druckkonstanz eingetreten ist, geschlossen. Alsdann ist in Wasserstoff mit einer *Silberanode* die Druckabnahme in den ersten Minuten nahezu die vom FARADAYSchen Gesetz geforderte, falls man annimmt, daß jedes absorbierte Wasserstoffatom 96 540 Coulomb führt. Wenn die Metalloberfläche mit dem Gase gesättigt ist, hört die Absorption auf. Mit Natronglas als Anode ergeben sich schwankende Werte, wohl weil das an der Glaswand niederschlagene Natrium stört. Arbeitet man mit einer Glaskathode in Helium, so nimmt der Gasdruck etwa so zu, als ob Wasserstoff der von der Kathode kommende Stromträger wäre, während das Spektrum auf Stickstoff deutet. Die elektrochemische *Wertigkeit des Stickstoffs* kann also unter Umständen eins sein.

Führt man metallisches *Natrium*, *Kalium* oder ihre Legierung in größerer Menge als Anode ein, so entspricht die Absorption des Wasserstoffs lange dem FARADAYSchen Gesetz. *Quecksilber absorbiert* vor dem Stromschluß beträchtliche Mengen *Wasserstoff*; z. B. sinkt der Gasdruck bei einem Vers. in 7 Minuten von 2,41 auf 2,365 mm. Ist die Absorption beendet, und der Strom geschlossen, so entspricht die weitere Druckabnahme dem FARADAYSchen Gesetz. In Stickstoff wird die Gültigkeit des FARADAYSchen Gesetzes ebenfalls bei Verwendung von Natrium-, Kalium- und namentlich Natrium-Kaliumanoden mehrere Minuten lang beobachtet, wobei wieder jedes absorbierte Atom dieselbe Ladung trägt wie Wasserstoff. In Helium tritt bei Verwendung von Quecksilber- und Natriumanoden eine genau doppelt so große Druckabnahme ein, als sich für Wasserstoff berechnet. Da Helium einatomig ist, folgt aus der Abnahme, daß jedes Atom die gleiche Ladung hat wie ein H- oder N-Atom, während RUTHERFORD und andere Forscher dem He-Atom die doppelte Ladung zuschreiben. (Physikal. Ztschr. 10. 745—52. 1/11. [Juni.] Lincoln. The Brace Laboratory of Physics. University of Nebraska.)

W. A. ROTH-Greifswald.

J. Stark, *Zu den Beobachtungen des Herrn W. Wien über die positive Ladung der Kanalstrahlen*. W. WIEN schließt aus seinen Beobachtungen (Ann. der Physik [4] 27. 1025; C. 1909. I. 813), daß die Linienspektren die neutralen Atome zu Trägern haben und bei der Wiederanlagerung negativer Elektronen an die positiven Restatome emittiert werden, während der Vf. positiv geladene Atomionen für die Träger der Linienspektren hält, während das Bandenspektrum die neutralen Atome oder Moleküle zu Trägern hat. Der Vf. prüft W. WIENS Verss. nach und zeigt, daß WIENS Erklärung der Verss. auf einer unrichtigen Annahme beruht. Bei dem Stromkreis Erde—Kathode—Kanalstrahlenraum—Auffänger—Galvanometer—Erde ist die im Galvanometer beobachtete Stromstärke nicht immer mit der positiven Ladung identisch, welche die Auffängeröffnung in Strahlenform erreicht. Die Diskussion der Verss. entzieht sich einer kurzen Wiedergabe, ebenso die vom Vf. angestellten Kontrollverss. (Physikal. Ztschr. 10. 752—56. 1/11. [Sept.] Aachen. Phys.-Inst. d. Techn. Hochschule.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Oscar Loew, *Bemerkung über Osonbildung in einer Flamme*. Mit Rücksicht auf MANCHOT (S. 1621) weist Vf. darauf hin, daß er bereits Amer. Journal of

Science 49. (1870) in einwandfreier Weise über die Ozonbildung in der Flamme berichtet habe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4218—19. 6/11. [26/10.]) JOST.

Anorganische Chemie.

Hugo R. Kruyt, *Die dynamische Allotropie des Schwefels. III. Das System Schwefel-Benzoesäure und Nachschrift zu meiner ersten Abhandlung.* (II. Ztschr. f. physik. Ch. 65. 486; C. 1909. I. 1142.) Der Vf. untersucht theoretisch die prozessiven Isothermen eines *pseudoternären Systems mit dreifacher Entmischung*, u. zwar erstens, falls sich das Gleichgewicht nicht einstellt, zweitens, wenn dies wohl der Fall ist. Bei der Unters. des Systems Schwefel-Benzoesäure treten Erscheinungen auf, die sich nur durch die gegebene Theorie erklären lassen. Die Ermittlung der Schmelz- und Mischgrenzkurven ergab folgendes: F. der Benzoesäure 121,7°; Dreiphasengleichgewicht Benzoesäure mit zwei Flüssigkeitsschichten 118,5°; Dreiphasengleichgewicht zwischen drei fl. Phasen (2,2%, 2,8%, 82,6% Benzoesäure) bei 170°. — Der Vf. gibt weiter als Zusatz zur ersten Abhandlung (Ztschr. f. physik. Ch. 64. 513; C. 1909. I. 127) eine kritische Übersicht der neueren Veröffentlichungen über die dynamische Allotropie des S und stellt neue Unterss. über den Einfluß des S_{μ} auf den Umwandlungspunkt $S_{\text{rhomb.}} - S_{\text{monokl.}}$ in Aussicht. — Einzelheiten siehe im Original. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 321—42. 17/8 [April.] VAN'T HOFF-Lab. Utrecht.) BLOCH.

E. Cornec, *Kryoskopische Studie über die Neutralisation einiger Säuren.* Vf. verfolgt den Neutralisationsvorgang von SS., zumal von mehrbasischen, mit NaOH mittels der Gefrierpunktserniedrigung, um über den Grad der Basicität einer S. Aufschluß zu erhalten. Er findet, speziell für *Phosphorsäure*, Übereinstimmung zwischen kryoskopischen und rein chemischen Daten, während die Leitfähigkeitsmethode vielfach Abweichungen ergibt. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 676—78. [26/10 *].) LÖB.

A. Gookel, *Über die Radioaktivität von Zirkonpräparaten.* Der Vf. untersuchte natürliche Zirkonerde, reines Zirkonmetall und andere Zirkonpräparate verschiedener Reinheit. Die Aktivität wurde mit Hilfe der α -Strahlen gemessen. Es zeigte sich, daß reines Zirkon sowohl wie reines Zirkonoxyd nur sehr schwach aktiv sind, während natürliche Zirkonerde und Zirkonkrystalle eine mehr oder weniger starke Aktivität aufweisen. Immerhin ist die Aktivität der reinsten Präparate noch ca. dreimal so groß wie die durchschnittliche Aktivität von Graniten und ähnlichen Gesteinen. Die Innenseite des Untersuchungsgefäßes, in dem die Aktivität der natürlichen Zirkonerde gemessen wurde, bedeckte sich mit einem aktiven Beschlag. Die Art der Abklingung deutete auf *induzierte Thoriumaktivität* hin. Für die Ggw. von Th-haltigen Substanzen in der natürlichen Zirkonerde spricht auch der Charakter der ausgesandten Strahlen. Außer α -Strahlen werden noch in ziemlich hohem Betrag weiche β -Strahlen emittiert. (Chem.-Ztg. 33. 1121. 21/10. Freiburg, Schweiz.) BUGGE.

Albert Ritzel, *Über die Aufnahme des Uran X durch Kohle.* Der Vf. hat die *Adsorption* von Uran X durch gereinigte (Blut-) Kohle quantitativ verfolgt. Die Messung der Aktivität des U X geschah durch Best. der β -Aktivität mittels eines „ β -Elektroskops“, bei dem die in das Elektroskop eintretenden α -Strahlen durch Papier absorbiert werden. Da die Aktivität einer U X enthaltenden Lsg. als solche nicht gut gemessen werden kann (infolge der Absorption der β -Strahlen durch W.), wurde ein bestimmter Bruchteil der Lsg. eingedampft, das

ausgefallene Urannitrat bei 105—110° getrocknet, fein gepulvert und gut gemischt in die Cu-Schale des Elektroskops gebracht. Die Methode ist bis auf $\frac{1}{2}\%$ genau.

Die Verss. wurden folgendermaßen ausgeführt: 1 kg reinstes Urannitrat wurde in W. zu einer 0,55-n. Lsg. aufgelöst. Davon wurden 10 ccm eingedampft, und die Aktivität des Rückstandes gemessen. Dann wurden wieder 10 ccm Lsg. mit einer abgewogenen Menge zusammengebracht; die Kohle wurde abfiltriert und die Aktivität des Filtrates gemessen. Die Unters. der Verhältnissverhältnisse des U X zwischen Kohle und Urannitratlsg. ergab, daß die Kohle das U X anfangs sehr schnell aufnimmt, dann aber langsamer, bis nach ca. 10 Tagen das Gleichgewicht hergestellt ist. Für dieses Gleichgewicht gilt die Gleichung: $C_L = \text{Konst. } C_K$, worin C_L die Konzentration des U X in der Lsg. und C_K die Konzentration in der Kohle bedeutet. Man muß annehmen, daß zunächst eine Adsorption des U X stattfindet; dann diffundiert das U X in die Kohle hinein und wird absorbiert. Der Quotient $C_L : C_K$ hängt nur von der Urannitratkonzentration der Lsg. ab. Er wächst mit steigendem U-Gehalt und sinkt mit fallendem U-Gehalt und ist gleich 0, wenn die Konzentration des U gleich 0 ist. Tatsächlich wird reines W., mit dem man mit U X beladene Kohle schüttelt, nicht oder nur sehr wenig aktiv. Will man also U X möglichst vollständig abscheiden, so muß man mit einer sehr verd. Urannitratlsg. arbeiten.

Der Verteilungsvorgang ist reversibel. Es findet also unter bestimmten Bedingungen Rückwanderung des U X nach der Lsg. statt. Bei verschiedenen Urannitraten ist $C_L : C_K$ ebenfalls verschieden, wenn die Urannitratproben nicht schon vorher mit Kohle geschüttelt worden waren. Dies ist darauf zurückzuführen, daß frisches Urannitrat außer U X noch andere Radioelemente enthält, welche die Adsorption beeinflussen. Daß eine solche Beeinflussung tatsächlich stattfindet, bewiesen Verss., bei denen zum *Urannitrat Thoriumsulfat* zugesetzt wurde. In diesem Fall wird das U X merkwürdigerweise überhaupt nicht adsorbiert. Selbst winzige Mengen Th-Emanation, mit denen die U-Lsg. infiziert wurde, bewirkten eine sehr deutliche Änderung von $C_L : C_K$. Die Empfindlichkeit dieser Adsorptionsstörung kann von Bedeutung sein für die Erkennung neuer, bisher unbekannter Zerfallsprodd. Denn wenn zwei Uranpräparate von gleicher Aktivität, aber mit verschiedenem Adsorptionskoeffizienten für U X vorliegen, so muß das eine U-Präparat noch ein anderes aktives Element enthalten. Zugleich wirft die Aufindung der Adsorptionsveränderlichkeit durch Spuren aktiver Elemente ein Licht auf verschiedene bei Adsorptionsvorgängen beobachtete Unregelmäßigkeiten, die bisher nicht zu erklären waren.

Weitere Verss. beziehen sich auf die Verteilung des U X zwischen Kohle und einer Lsg., die kein U enthält. Der Vf. findet, daß bei Verwendung von *Salzsäure*, *Salpetersäure* und *Schwefelsäure* sich das Gleichgewicht schon nach kurzer Zeit einstellt. Es ist dann $C_L = \text{Konst. } (C_K - K')$, worin K' eine Konstante ist. Die Verschiedenheit der Zeitkurven von denen im ersten Teil der Arbeit erwähnten macht es nicht unwahrscheinlich, daß im zweiten Fall die Salzsäure mit dem U X unter B. eines Chlorids reagiert. Durch NaOH wird U X ebenfalls aus der Kohle herausgebracht, dagegen nicht durch W., Salzlgg. und Äther. Ähnliche Verhältnisse sind von LERCH (Ann. der Physik [4] 12. 745) bei der Unters. der induzierten Th-Aktivität beobachtet worden. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 724—61. 12/10. [7/9.*] Liverpool. MUSPRATT-Lab. der Univ.)

BUGGE.

Otto Hahn und Lise Meitner, *Über eine typische β Strahlung des eigentlichen Radiums*. Nur RaB, RaC und RaE₂ emittieren nach der bisherigen Annahme β -Strahlen; die des RaB und des RaE₂ sind sehr weich. Die Vf. untersuchen

RaE_2 -freies *Radium*, das sie durch Behandeln einer Ra-Lsg. mit H_2S und NH_4OH erhalten. Das Präparat gibt eine so weiche β -Strahlung ab, daß sie durch ein 0,045 mm dickes Al-Blättchen auf $\frac{1}{4}$ ihrer Stärke reduziert wird (Absorptionskoeffizient $> 300 \text{ cm}^{-1}$). Das Gleiche findet man an stark geglühten Ra-Präparaten. Die Präparate waren frei von Radioaktinium, das eine ähnliche Strahlung aussendet. Verschieden alte Ra-Präparate werden geglüht oder verschiedenen chemischen Rkk. unterworfen. Für all diese Präparate ergibt sich innerhalb geringer Abweichungen ein konstanter Wert für das Verhältnis zwischen der weichen β -Strahlung und der Strahlung für Ra im Gleichgewicht: Die Zahlen schwanken nur zwischen 1,18 und 1,29%; Mittel 1,23%. Die Vff. ziehen also den Schluß, daß die neue β -Strahlung dem *Radium selbst* zuzuschreiben ist. Die neue Strahlung ist etwa 5-mal so weich wie die des RaB, und mindestens 20-mal so weich wie die RaC-Strahlung. Der Absorptionskoeffizient der neuen Strahlung ergibt sich nach den sichersten Messungen zu 312 cm^{-1} . Die Strahlung wird durch die geringsten Mengen der durchdringenden Strahlung des aktiven Nd. sehr stark beeinflußt, bietet aber ein gutes Mittel, geringe Mengen des aktiven Nd. (bis zu 0,5% herab) im Ra nachzuweisen, indem man nämlich ohne Al-Folie und mit einer einzigen mißt.

Nach der Analogie mit früheren Resultaten schließen die Vff., daß *Radium*, das nicht nur α -, sondern auch β -Strahlen aussendet, eine komplexe Substanz ist, und daß das erste hypothetische Zerfallsprod., das dann als Muttersubstanz der Emanation als RaX zu bezeichnen wäre, keine sehr kurze Lebensdauer hat. Vielleicht ist das neue RaX dem Ra sehr ähnlich, und ebenfalls ein Erdalkalielement, so daß es schwer vom Ra zu unterscheiden und daher bisherigen Forschungen entgangen ist. Aussichtsvolle Verss., das neue *Radium X* darzustellen, sind im Gang. (Physikal. Ztschr. 10. 741—45. 1/11. [25/9.] Berlin. Chem. Inst. der Univ.)

W. A. ROTHE-Greifswald.

Alfred Stock und Hans Heynemann, *Die Flüchtigkeit der Bromide des Radiums, Bariums, Strontiums und Calciums*. Vff. haben die Sublimationstemp. der Bromide des Ba, Sr u. Ca im Vakuum der Quecksilberluftpumpe (0,02 mm) bestimmt. Die Substanzen wurden in einseitig geschlossenen, dünnwandigen Quarzröhren von etwa 8 mm Weite über die ganze, im elektrischen Widerstandsofen befindliche Länge auf gleiche Temp. erhitzt. Nach ganz allmählicher Steigerung hielt man die Temp. eine Stunde und mehr konstant; diejenige Temp., bei welcher im k. Teile des Rohres ein leichter, aber deutlicher Beschlag erschien, wurde als Verflüchtigungspunkt angenommen. Man fand sehr scharf für *Calciumbromid* ca. 720° , *Strontiumbromid* ca. 770° und *Bariumbromid* ca. 820° ; es steigen also die Sublimationstemp. mit den Atomgewichten, wie es die FF. wahrscheinlich auch tun. Um beträchtlichere Mengen der Bromide zu verflüchtigen, muß man ca. 50° über die Temp. des Sublimationsbeginnes hinausgehen. Es stand kein reines *Radiumbromid* zur Verfügung, sondern nur radiumhaltige BaBr₂-Präparate; die Versuchsdaten machen es wahrscheinlich, daß Radiumbromid unter 0,02 mm Druck erst oberhalb 900° merklich verdampfen würde.

Das bei den angestellten Verss. verwendete Bromid enthielt ca. $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{100}$, bezw. 6% Radiumbromid. — Das betreffende Salz wurde durch wiederholtes Eindampfen mit HBr in reines Bromid übergeführt; einen Teil behielt man zur Kontrollbest. der Aktivität zurück, während der Rest bei ca. 900° im Vakuum partiell verflüchtigt wurde. Vff. beschreiben eingehend die Arbeitsweise. Die Best. des Ra-Gehaltes geschah durch das mit einer Radiumbromidlsg. von bekanntem Gehalt geeichte Elektroskop; nachdem dessen Blättchen durch elektrische Ladung zum Divergieren gebracht waren, wurde die Geschwindigkeit bestimmt, mit der sie unter Einw. des Ra-Präparates zusammenfielen (HAHN, METNER). Die experimentellen Daten der 3 Verss. sind tabellarisch zusammengestellt. Bei dem Präparat mit 6%

Radiumbromid maß man die γ -Strahlen; α - u. β -Strahlen wurden durch ein Bleiblech absorbiert. — Aus den Verss. geht hervor, daß Radiumbromid schwerer flüchtig ist als Bariumbromid, so daß man durch partielles Verflüchtigen eines Bariumradiumbromidgemisches den Rückstand an Radiumsalz anreichern kann. Die Radiumkonzentrationen im Rückstand und im Sublimat unterscheiden sich um so mehr, je geringer die Menge des letzteren ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4088 bis 4093. 6/10. [21/10.]) JOST.

H. C. Cooper, L. I. Shaw und N. E. Loomis, *Über zwei Bleisilicate*. (Vgl. auch HILPERT, WEILLER, S. 1531.) Bei den Unterss. von MOSTOWITSCH (Metallurgie 4. 647) erwiesen sich die abgekühlten Schmelzmassen verschiedener Gemische von SiO_2 u. PbO stets als amorph. Vf. verwendeten gereinigten Quarz u. (statt PbO) reines Bleinitrat, das bei 357° vollständig in PbO und Stickgase dissoziiert und leicht zu reinigen ist. Die Gemische wurden im Pt-Tiegel geschmolzen, abgekühlt, gepulvert, nochmals geschmolzen, langsam gekühlt und sehr fein gepulvert. Bei schneller Abkühlung lieferten alle Gemische, mit weniger als ca. 80 Äquivalentprozent PbO klare, farbige Gläser; bei langsamer Abkühlung trat vollständige Krystallisation ein, wenn das Gemisch mehr als 60 Äquivalentprozent PbO enthielt. Kieselsäurereichere Mischungen krystallisierten nur zum Teil. Die sehr fein gepulverten Schmelzen erhitze man schließlich mehrere Stunden auf Temp., die 10 — 100° unterhalb ihres F. lagen; hierbei resultierten gesinterte, fast durchgängig krystallinische Prodd., die dem Kalkstein oder Sandstein ähnelten. — Wegen der auftretenden Unterkühlungen besitzen die Abkühlungskurven nur geringen Wert; doch war die allmähliche Erniedrigung des F. des PbO durch wachsende Mengen SiO_2 deutlich wahrzunehmen. — Dagegen zeigten die Erhitzungskurven wohldefinierte Knicke, nicht nur bei den FF. der verschiedenen Legg., sondern auch bei den eutektischen Punkten. Im Original werden die Gleichgewichtsverhältnisse durch eine Kurve veranschaulicht, aus der hervorgeht, daß die Gemische $2\text{PbO}:\text{SiO}_2$ u. $\text{PbO}:\text{SiO}_2$ bestimmte Verbh. repräsentieren. Das *Bleiorthosilicat* bildet farblose, hexagonale Tafeln, F. 746° . — *Metasilicat*; F. 766° . — Der F. des *Bleioxyds* wurde zu 888° bestimmt. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3991—93. 6/11. [1/10.] Syracuse. Univ.) JOST.

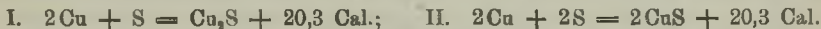
M. Zipkin, *Über den weißen Präcipitat*. (Vgl. SCHMIDT und KRAUSS, Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 45. 541; C. 1907. II. 1593.) Bei der Einw. von Jodäthyl auf unschmelzbaren Präcipitat, NH_2HgCl , wurde bei 4-monatlicher Einw. *Tetraäthylammoniumjodidquecksilberjodid*, $2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{J} + 3\text{HgJ}_2$, erhalten; gelbe Krystalle, F. 158° . Bei 6-stdg. Erhitzen der Komponenten direkt oder in Ggw. von A. auf dem Wasserbade resultierte als Hauptprod. *Ammoniumjodidquecksilberjodid*, $\text{NH}_4\text{J} + \text{HgJ}_2$, dem geringe Mengen der entsprechenden Äthylaminverb. und etwas Salmiak beigemischt waren. — Bei 6-stdg. Erhitzen von schmelzbarem Präcipitat, $(\text{NH}_2)_2\text{HgCl}_2$, mit CH_3J im Rohr im Wasserbade direkt oder mit Methylalkohol entsteht *Tetramethylammoniumjodidquecksilberjodid*, $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J} + \text{HgJ}_2$, gelbliche Blättchen, aus sd. Methylalkohol, F. 241 — 242° ; beim Umkrystallisieren blieb eine kleine Menge Salmiak ungel. Aus der Mutterlauge wurden beträchtliche Mengen von blaßgelben Nadeln, F. 110° , erhalten, die im Verhalten und Zus. mit dem früher (l. c.) aus unschmelzbarem Präcipitat erhaltenen, im wesentlichen aus Ammoniumjodidquecksilberjodid bestehenden Prod. übereinstimmen. Der schmelzbare und der unschmelzbare Präcipitat zeigen somit in dem Verhalten gegen CH_3J eine bemerkenswerte Übereinstimmung. — Bei 8-stdg. Erhitzen von *Oxydimercuriammoniumchlorid*, $\text{NH}_2\text{HgCl} + \text{HgO}$, mit überschüssigem CH_3J im Rohr auf dem Wasserbade konnten nur durch Auskochen mit Methylalkohol citronengelbe, blätterige Krystalle, F. 187 — 188° , er-

halten werden, die sich als Tetramethylammoniumjodidquecksilberjodid (l. c.) charakterisierten.

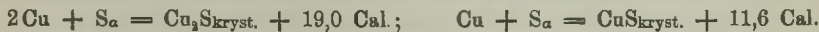
Durch Natriumthiosulfatlsg. wird bei gewöhnlicher Temp. aus dem schmelzbaren und dem unschmelzbaren Präcipitat, sowie aus dem Oxydimercuriammoniumchlorid der Stickstoff fast quantitativ als NH_3 abgespalten; die restierende ammoniakfreie Lsg. zeigt stark alkal. Rk, so daß wohl anzunehmen ist, daß in derselben das komplexe, Hg-haltige Ionen liefernde Doppelsalz von Mercurithiosulfat und Natriumthiosulfat enthalten ist. Obschon die B. von Quecksilberjodiddoppelsalzen der Tetraalkylammoniumjodide nicht in direktem Widerspruch zu den Formeln $\text{Cl}\cdot\text{NH}_2\text{Hg}$ oder $\text{Cl}\cdot\text{Hg}\cdot\text{NH}_2$, $\text{Cl}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Hg}\cdot\text{NH}_2\cdot\text{Cl}$ und $\text{Cl}\cdot\text{Hg}\cdot\text{NH}_2 + \text{HgO}$ für unschmelzbaren, schmelzbaren Präcipitat u. Oxydimercuriammoniumchlorid stehen, so würde doch ihre B. einfacher durch die Formeln $\text{Cl}\cdot\text{NH}_2\text{g}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{Cl}\cdot\text{NH}_2\text{g}_2 + 3\text{NH}_4\text{Cl}$ und $\text{Cl}\cdot\text{NH}_2\text{g}_2 + \text{H}_2\text{O}$ erklärt werden, besonders da bei der Alkylierung eine Abspaltung von NH_4Cl beobachtet wurde (s. o.). Umgekehrt scheinen die Verhältnisse bei der Einw. von Natriumthiosulfat zu liegen, da NH_4Cl u. Quecksilberchloridchlorammonium (Alembrothsals) hierdurch nicht unter Abspaltung von NH_3 zers. werden; da aber die betreffenden Verbb. von dem Natriumthiosulfat zunächst gel. werden, so ist eine molekulare Umlagerung unter entsprechender Ionenbildung nicht ausgeschlossen. (Apoth.-Ztg. 24. 661—62. 8/9. Marburg. Pharmaz.-chem. Inst. der Univ. von ERNST SCHMIDT.)

BUSCH.

H. v. Wartenberg, *Die Bildungswärmen von Cupro- und Cuprisulfid*. Für die Bildungswärme der Kupfersulfide aus den Elementen gab THOMSEN folgende Daten:



Die Addition von S an Cu_2S verlief wahrscheinlich ohne wesentliche Wärmetönung. Gelegentlich von Messungen über die Dissoziationsspannung des Cuprisulfids durch Frln. Wassuchnow stiegen aber Bedenken gegen die Richtigkeit obiger Zahlen auf. Acceptiert man sie nämlich, so verlangt das NERNSTSche Wärmethorem in Gestalt der Annäherungsformel, daß der Dampfdruck von CuS mit dem von festem S identisch sein müsse. In der Tat aber mußte CuS etwa 150° höher erhitzt werden als S, um denselben Druck zu zeigen. Nach Annahme von NERNST und vom Vf. mußte diese Divergenz auf einer Wärmetönung der Rk.: $4\text{Cu}_2\text{S} + 4\text{S}$ fest = 8CuS beruhen. Der Vf. ermittelte daher die Wärmetönung nicht auf nassem Wege (Fällung von Cupri- u. Cuprolsgg. mit Na_2S im Calorimeter) wie THOMSEN, sondern bei der direkten Vereinigung von gemischtem Kupfer- (mit 99% Cu) u. Schwefelpulver (mit 99,5% S) durch einen elektrisch erwärmten Platindraht in einem im Original abgebildeten App. Beim Cu_2S wurde ein Überschuß von Cu, beim CuS ein solcher von S angewandt u. die Wärmetönungen beim Cu_2S auf den nicht im Überschuß angewandten S, beim CuS auf das Cu bezogen. (Bei hohen Prozentgehalten an S erfolgt die Rk. mitunter sehr heftig.) Aus der Differenz $2\text{Cu} + \text{S}_\alpha$ und $2\text{Cu} + \text{S}_\gamma$ ergab sich die Umwandlungswärme $\text{S}_\gamma \rightarrow \text{S}_\alpha$ zu $\text{S}_\gamma = \text{S}_\alpha + 0,72$ ($\pm 0,19$ Cal.) in Übereinstimmung mit PETERSEN (Ztschr. f. physik. Ch. 8. 611; C. 92. I. 265). Die gefundenen Bildungswärmen sind:



Die Anlagerung von S an Cu_2S vollzieht sich demnach in der Tat mit einer wenn auch nicht beträchtlichen Wärmeentwicklung. (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 446—53. 3/9. [23/5].)

BLOCH.

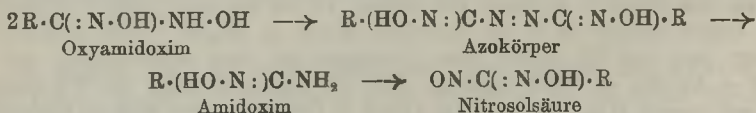
Maurice Barré, *Über die Umwandlungspunkte der Kupfer-Aluminium-Legierungen. (Studie über die Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur.)*

Die von etwa 500—750° aus der Änderung des elektrischen Widerstandes beobachteten Umwandlungspunkte liegen den von GUILLET (Revue de Métallurgie 1908. 413) beobachteten nahe. Ein singulärer Punkt bei etwa 200° ist noch nicht aufgeklärt. Die Veränderungen sind außer in der Nähe der Umwandlungspunkte reversibel. Ununterbrochene Erwärmung hat keinen merklichen Einfluß auf die Umwandlungspunkte. Wohl aber kann die Scheidung der Bestandteile der Legierung, selbst in kleinen Stücken, die Eigenschaften maßgebend beeinflussen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 678—81. [26/10.*]) LÖB.

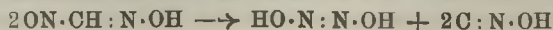
Organische Chemie.

Daniel Schenk, *Sulfurierung der aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffe und Verbindungen*. Der Vf. bespricht die Einführung der Sulfogruppe in aliphatische, aromatische u. hydroaromatische KW-stoffe, sowie in gewisse heterocyclische Substanzen. Die Sulfurierung durch Behandlung von Halogenderivaten mit Natriumsulfid führt anscheinend bei Ggw. von negativen Substituenten nicht immer zum Ziel. So entsteht aus *Diphenylmethylchlorid*, $(C_6H_5)_2CHCl$, mit einer Na_2SO_3 -Lsg. bei 120° oder bei mehrstünd. Kochen von *Diphenylmethylbromid* mit einer konz. was. Lsg. von Na_2SO_3 nicht die Sulfosäure, sondern quantitativ *Benzhydroläther*, $(C_6H_5)_2CH \cdot O \cdot CH(C_6H_5)_2$, wobei intermediäre B. von Benzhydrol anzunehmen ist. Durch Anhäufung der negativen Phenylgruppen ist das Halogenatom so labil geworden, daß die Umsetzung mit Na_2SO_3 hinter die verseifende Wrkg. des Lösungsmittels zurücktritt. (Pharmaz. Ztg. 54. 725. 15/9. Essen-Ruhr.) BLOCH.

Heinrich Wieland und **Hermann Hess**, *Über Methylnitrosolsäure und verwandte Verbindungen*. (Fortsetz. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1680; C. 1907. I. 1683.) — I. Teil. In der Gruppe der *Nitrosolsäuren* fehlte bisher noch die Stammsubstanz, die *Methylnitrosolsäure*, $ON \cdot CH : N \cdot OH$, deren Darst. auch im Hinblick auf ihre Beziehungen zum isomeren Dioxim des Kohlendioxys, $HO \cdot N : C : N \cdot OH$, von Interesse war. Für ihre Gewinnung nach dem Schema:



mußte zunächst das *Formoxyamidoxim*, $CH(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot OH$, synthetisiert werden; aus Formhydroxamsäurechlorid und Hydroxylamin ist dasselbe nicht zu erhalten, da diese Rk. zum Isonitrosomalonhydroxamsäureamidoxim, $H_2N \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(:N \cdot OH) \cdot OH$ (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1351; C. 1909. I. 1745), führt; schließlich gelang es aber, eine Lsg. der gesuchten Verb. auf Grund einer schon von NEF (LIEBIGS Ann. 280. 338) gemachten Beobachtung zu erhalten, der kurz angibt, daß sich die von ihm *Oxyisoretin* genannte Substanz neben Salmiak bildet, wenn man eine alkoh. Lsg. von *Formamidoxim* (*Isuretin*), $CH(:N \cdot OH) \cdot NH_2$, mit Hydroxylaminchlorhydrat erwärmt. Alle Verss., die Base als Salz einer Mineralsäure, z. B. in Form des bei Oxyamidoximen fast immer beständigen Chlorhydrats, abzuschneiden, schlugen fehl, da das betr. Salz leicht in *Knallsäure* u. $NH_2 \cdot OH, HCl$ zerfällt; dagegen gelang es, durch Einw. von alkoh. Kali auf Formoxyamidoxim die Methylnitrosolsäure in Gestalt ihres schönen, blauvioletten K-Salzes zu isolieren, aus welchem dann auch die äußerst zers. freie *Nitrosolsäure* abgeschieden werden konnte. Diese zerfällt sehr leicht in *untersalpetrige Säure* und *Knallsäure*:

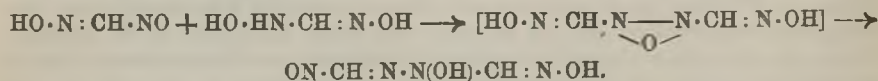


— eine Rk., die an die ganz analoge Dissoziation der Methylnitrosäure (WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 418; C. 1907. I. 797) in Knallsäure und salpetrige S., wie auch an die B. von Knallsäure, Stickstoff u. W. aus der Aminomethylnitrosäure (WIELAND, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 820; C. 1909. I. 1154) erinnert. Die freie Methylnitrosäure ist in Lsgg. tief smaragdgrün gefärbt, läßt sich aber nur in einer schwächer farbigen (gelben) dimolaren Form, $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{CH}-(\text{NO})_2-\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$, abscheiden; ähnlich wie bei anderen Nitrosoverb. gibt dieses Bisnitrosyl-derivat alle Rkk. der monomolaren S., z. B. mit Alkalien sofort deren blauviolette Salze. — Während im allgemeinen sekundäre aliphatische Nitrosoverb. nur vorübergehend existenzfähig sind, da sie sich rasch durch Enolisation in die isomeren Oxime zu verwandeln pflegen, gelang eine Überführung der Methylnitrosäure in das isomere *Dioxim des Kohlendioxyds* nicht; wahrscheinlich ist dies auf die bekannte Abneigung des Kohlenstoffatoms, zwei Gruppen mit je zwei Valenzen zu binden, zurückzuführen. Vermutlich würde sich deshalb auch der Körper $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{C}:\text{N}\cdot\text{OH}$, falls man ihn auf anderem Wege darzustellen versuchte, alsbald in seine tautomere Nebenform, d. h. in die Methylnitrosäure, verwandeln.

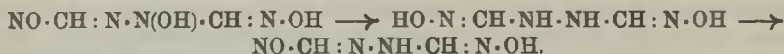
Zur Darst. des *Formoxyamidoxims* trägt man in eine k. gesättigte Methylalkoh. Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat *Formamidoxim* ein, erwärmt nur wenige Min. auf $50-60^\circ$ und saugt das beim Kühlen mit Eis ausfallende Ammoniumchlorid ab. Das noch stark salmiakhaltige Filtrat färbt sich mit FeCl_3 tief dunkelblau, gibt mit FEHLING'scher Lsg. einen hellrotbraunen flockigen Nd., der sich bald dunkel färbt, und reduziert AgNO_3 auch bei Abwesenheit von NH_3 sofort; mit NaOH tritt eine rote Färbung (Azork.) auf, die beim Erwärmen unter N-Entw. verschwindet; mit Soda oder NH_3 erhält man eine braungrüne, sich langsam vertiefende Färbung, u. beim vorsichtigen Ansäuern kann man dann durch Ausschütteln mit Ä. *Methylnitrosäure* extrahieren. Die Zerlegung des Oxyformamidoxims in $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ und *Knallsäure* geht besonders glatt mit äth. HCl ; beim Eindampfen hinterbleibt dann das Carbyoxim polymerisiert als *Metafulminursäure*. Mit Ag-Nitrat u. HNO_3 erhält man beim Erhitzen der wss. Lsg. einen aus Cyan- u. Knallsilber bestehenden Nd. Bei einem Kondensationsvers. mit Benzaldehyd wurde $\text{NH}_2\cdot\text{OH}$ abgespalten, und es entstand *Benzaldoxim*. — Die Umwandlung des Formoxyamidoxims in das *K-Salz der Methylnitrosäure* gelingt mit alkoh. Kali unter den vom Vf. genau angegebenen Bedingungen, zu $33-40\%$ der Theorie. Aus wenig 75% ig. A. scheidet sich das Salz in indigoblauen Prismen ab, die zu federbartartigen Aggregaten verwachsen sind und beim Zerreiben ein lilafarbenes, mit größter Heftigkeit explodierendes Pulver liefern; im Schmelzröhrchen zers. sich das Salz bei 194° mit lautem Knall, auch durch Stoß oder Schlag wird es zur Explosion gebracht; trotzdem läßt es sich lange Zeit unverändert aufbewahren. In A. ist es wl., in W. ll. mit im auffallenden Licht rotvioletter, im durchfallenden Licht blauvioletter, nicht besonders intensiver Farbe; die Lsgg., die zusammenziehend u. außerordentlich bitter schmecken, weisen im Spektrum eine kontinuierliche Absorption vom Rot bis zur Grenze zwischen Gelb und Grün auf. — Das in trockenem Zustande wie PbO_2 aussehende Ag-Salz, $\text{CHO}_2\text{N}_2\text{Ag}$, verpufft mit lautem Knall bei 102° ; in NH_3 löst es sich mit violetter Farbe, ohne reduzierend zu wirken. — Das Bleisalz bildet orangerote Nadelchen. — FeCl_3 färbt die verd. Lsgg. olivgrün. — Mit Phenol + Schwefelsäure erhält man die LIEBERMANN'sche Rk. — Beim Ansäuern der Salzlsgg. entsteht eine grüne Lsg. der *freien Säure*, die man mit Ä. ausschütteln kann. Sie scheidet Jod aus HJ ab, zers. sich aber rasch. Ihre *dimolare Form* erhält man in gelben Nadeln beim Zugeben der berechneten Menge HNO_3 der D. 1,15 zu einer etwa $2-3\%$ ig. Lösung des Kaliumsalzes. Die Bisnitrosoverbindung ist ziemlich wenig löslich, läßt sich aber aus warmem A., der sie mit grüner Farbe aufnimmt, partiell umkrystallisieren; sie verpufft bei 76° ; mit Alkalien entstehen die violetten

Salze der monomolaren Form; verd. HNO_3 spaltet in untersalpेत्रige Säure und Knalleäure.

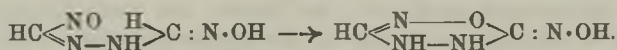
II. Teil: Methyloxyazaurolsäure und Methylazaurolsäure. — Wenn Ätzalkalien bei tiefer Temp. auf das *Formoxyamidoxim* einwirken, so kondensiert sich die entstehende Nitrosolsäure mit noch unverändertem Oxyamidoxim zur *Methyloxyazaurolsäure*, für welche Vff. nicht die symm. Azoxystruktur, sondern nachstehende asymm. Konstitution annehmen (vgl. hierzu WIELAND, LIEBIG'S ANN. 353. 78; C. 1907. I. 1665):



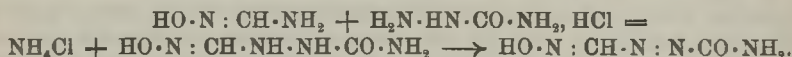
Das so in nahezu quantitativer Menge erhaltene orangerote, explosive K-Salz liefert dann die freie S., die im Aussehen und Verhalten der *Äthylloxyazaurolsäure* sehr ähnlich ist; doch läßt sie sich nicht unter Abspaltung von N_2O in ein cyclisches Oxyleukazon verwandeln. Die Reduktion der Oxyverb. zur Azaurolsäure verläuft weit weniger glatt, als bei anderen Oxyazaurolsäuren; hierin liegt der Grund, daß es V. MEYER nicht gelang, die Methylazaurolsäure durch Behandeln von *Methylnitrosolsäure* mit Natriumamalgam darzustellen; in der ersten Phase bildet sich hierbei das Oxyamidoxim, das sich dann in der alkal. Fl. in die Oxyazaurolsäure verwandelt. Die wirkliche *Methylazaurolsäure* erhält man jedoch nur, wenn man die Oxyazaurolsäure mittels H_2S zunächst zum *Hydrazoformoxim* reduziert und letzteres dann mit Bromdampf oxydiert:



Da man das Hydrazoformoxim sehr bequem aus *Formamidoxim* und *Hydrazin* gewinnen kann, ist die Methylazaurolsäure jetzt leicht darstellbar. Sie zeigt im Aussehen große Ähnlichkeit mit der Äthylazaurolsäure und auch der Methyloxyazaurolsäure, gibt ebensowenig wie letztere die Leukazonrk., wird aber von konz. HCl zu einer sehr beständigen cyclischen, leukazonartigen Substanz isomerisiert, die Vff. als *Isazaurolin* bezeichnen:



Aus *Formamidoxim* und *Semicarbazid* erhält man eine ungleichartig substituierte *Hydrazoverb.*, die man durch Oxydation in den entsprechenden Azokörper, das *Formoximazocarbonamid* verwandeln kann:



Im Unterschied zu den Azaurolsäuren zerfällt dieser Azokörper in alkal. Lsg. unter N-Entw.; Verss., ihn durch H_2O -Abspaltung in *Azocyan*, $\text{NC}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{CN}$, bezw. die *Hydrazoverb.* analog in *Hydrazocyan*, $\text{NC}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CN}$, zu verwandeln, haben keine positiven Resultate ergeben. — Aus *Formamidoxim* u. *Phenylhydrazin* entstand glatt das *Phenylhydrazoformoxim*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$, das sich zur entsprechenden *Azoverb.* oxydieren ließ. Letztere haben schon BAMBERGER und FREI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1085; C. 1902. I. 995) ebenfalls über die *Hydrazoverb.* durch Reduktion des Kupplungsprod. $\text{NO}_2\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ von Nitromethan mit Diazomethan gewonnen.

Behufs *Darst. der Methyloxyazaurolsäure* läßt man zu einer möglichst konz. wss. *Formoxyamidoximlsg.* bei -15° langsam konz. KOH zutropfen; die Fl., die

sich unter NH_3 -Entw. tiefrot gefärbt hat, wird nach einigen Stdn. rasch mit der berechneten Menge 60%ig. Essigsäure unter starker Kühlung ausgefällt. Man erhält dann 80% der Theorie an *Methyloxyazaurolsäure* in gelben Nadelchen, die sich aus 70–80° w. W., allerdings mit starkem Verlust, unlösen lassen u. bei 103° mit lautem Knall explodieren; sie sind in k. W., Alkoholen etc. zwl. u. werden beim Erwärmen mit Solvenzien partiell zers.; beim Übergießen mit konz. Mineralsäuren tritt Verpuffung unter Flammerscheinung ein; aus HJ wird Jod freigemacht; mit FeCl_3 zeigt sich allmählich eine dunkelorange-rote Färbung, mit Phenol + Schwefelsäure erhält man die *LIEBERMANNsche Rk.* — Das scharlachrote Ag-Salz ist in NH_3 l. u. wird von HNO_3 unter B. von Cyansilber zers.; das rotbraune Cu-Salz ist in NH_3 mit grüner Farbe l. — Das mit methylalkoh. Kali darstellbare K-Salz, $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_3\text{N}_4\text{K}_2$, ist getrocknet scharlachrot, in feuchtem Zustande orange-gelb; ll. in W. mit dunkelorange-roter Farbe, wl. in Methylalkohol; in der Explosivität steht es wenig hinter den Fulminaten zurück. — Das in sodaalkal. Lsg. mit $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$ dargestellte *Benzoylderivat* der S. krystallisiert aus Eg. in schwefelgelben Nadeln u. schm. bei 141° unter Zers. — Erwärmt man die Methyloxyazaurolsäure mit W., so entweicht etwa die Hälfte ihres N-Gehaltes; beim Eindampfen erhält man dann unter Entw. von CO_2 u. *Blausäure* eine N-ärmere, amorphe, gelbe S.

Von gekühlter starker HCl wird die Methyloxyazaurolsäure in N_2 und 2 Mol. *Formhydroxamsäure* zerlegt, die sich alsbald weiter zers. — Die Reduktion mit Natriumamalgam ergab nur kleine Mengen Azaurolsäure; es wurde deshalb zunächst durch 1-stdg. Einleiten von H_2S in eine Lsg. der Methyloxyazaurolsäure in verd. NaOH das *Hydrazoformoxim*, $\text{HO}\cdot\text{N}:\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$, dargestellt, das sich noch leichter und mit 90% der theoretischen Ausbeute aus *Formamidoxim* durch kurzes Erwärmen mit *Hydrazinhydrochlorid* in W. von 30–40° darstellen ließ. Dünne Prismen aus W. von 80°, die sich zwischen 136 u. 140° zers.; wl. in k. W., Eg., swl. in Alkoholen, Aceton, unl. in Ä., Bzl., sl. in wasserfreier Ameisensäure u. aus dieser durch Ä. wieder fällbar; l. in Mineralsäuren u. Ätzalkalien, nicht aber in Essigsäure u. Soda; die orange-gelbe alkal. Lsg. wird vom Luftsauerstoff dunkelrot gefärbt; mit FeCl_3 erhält man eine grüne, sich rasch in Braun verändernde Färbung. — Das in W. wl. Pikrat scheidet sich aus Sprit in goldgelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 226° ab. — Leitet man Bromdampf über eine wss. Lsg. der Hydrazoverb., so bildet sich *Methylazaurolsäure*, $\text{OH}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$, in leuchtend dunkelgelben Prismen, die bei 138° unter Detonation schm.; in den meisten Solvenzien leichter l. als die Oxyazaurolsäure, doch wl. in k. W. und A.; die alkal. Lsgg. sind dunkelblutrot gefärbt. Das in verfilzten Nadeln krystallisierende Na-Salz verwittert beim Trocknen zu einem braungelben Pulver. — Ba-Salz. Orangerote Krystalle. — Das rötlichbraune Ag-Salz ist in NH_3 ohne Reduktion ll., in HNO_3 wl. — Das in Essigsäure ll. dunkelbraune Cu-Salz wird von NH_3 mit rotbrauner Farbe gel. — Die Zersetzlichkeit der Methylazaurolsäure ist merklich geringer als die der Oxyazaurolsäuren; beim Verkochen der wss. Lsgg. werden 7% N_2 , CO_2 , NH_3 u. wenig Blausäure entwickelt, und es bildet sich zu 80–90% eine orangerote amorphe S.

Trägt man die Methylazaurolsäure in stark gekühlte konz. HCl ein, läßt dann, ohne weiter zu kühlen, die mit starker Selbsterwärmung verbundene Umlagerung eintreten und dampft ein, so erhält man das Chlorhydrat, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_3\text{N}_4$, HCl, des *Isoazaurolin* genannten *Isonitrosodihydrooxotriazins*; Prismen aus wenig A. + etwas Ä.; zers. sich bei 148–150° unter Gasentw.; sl. in W., ll. in Alkoholen; FeCl_3 färbt die wss. Lsg. gelbbraun. — Die aus dem Hydrochlorid + Na-Acetat erhaltene *freie Base* scheidet sich aus konz. Lsg. in Nadeln ab, die sich beim Trocknen gelblich und bei längerem Aufbewahren orange färben; beim Erhitzen zeigt sich bei etwa 85° Orangefärbung, u. bei 112–113° tritt dann Verpuffung mit lautem Knall

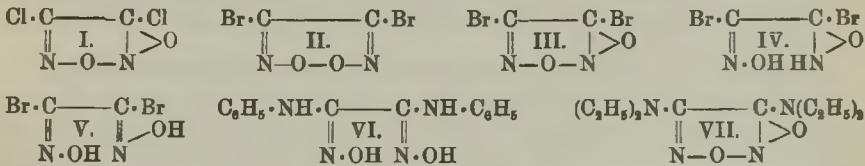
ein; in verd. Mineralsäuren ist die Base farblos, in Alkalien mit orangeroter Farbe l. (ans stärkerer NaOH fällt das Salz einer neuen S. in Nadeln aus); durch 2-stdg. Erhitzen mit konz. HCl auf 140° wurde das Isazaurolin fast nicht verändert. — Bei kurzem Erwärmen von *Formamidoxim mit salzsaurem Semicarbazid* in W. auf 60° erhält man 80% der Theorie an *Formoximhydrazocarbonamid*, HO·N : CH·NH·NH·CO·NH₂; Nadelchen, die sich bei 154° zers. und auch schon von h. W. verändert werden; die Löslichkeit ist fast die gleiche, wie bei dem isomeren Hydrazoformoxim; die gelben alkal. Lsgg. färben sich an der Luft dunkelrot; mit FeCl₃ entsteht eine dunkelblaue, rasch in Grün umschlagende Färbung; ammoniakal. Ag-Lsg. wird sofort reduziert. — Die Oxydation mit Bromdampf führt zum *Formoximazocarbonamid*, HO·N : C·N : N·CO·NH₂, das sich als orangerotes, sehr zers. Pulver abscheidet; sternförmig gruppierte, breite Nadelchen aus Ameisensäure, die sich bei 138° zers.; swl. in k. W., leichter, aber unter Zers., in h. W.; l. in Eg. u. Ameisensäure, sonst unl.; die zuvor erwärmte wss. Lsg. färbt sich mit FeCl₃ unter Entweichen von *Blausäure* intensiv grünbraun; mit Phenol + H₂SO₄ erhält man die *LIEBERMANNsche Rk.*; die Lsgg. in Soda u. Ätzalkalien sind tief orangerot (dunkler als die der azaurolsauren Salze) gefärbt und zers. sich beim Erwärmen unter Abspaltung von N₂, CO₂, NH₃ u. Blausäure; das braunrote Ag-Salz ist in NH₃ und HNO₃ ll. — *Phenylhydrazoformoxim*, HO·N : CH·NH·NH·C₆H₅, wurde zu 70–75% der Theorie durch kurzes Erwärmen von *Formamidoxim mit einer gesättigten Lsg.* von *Phenylhydrazinchlorhydrat* gewonnen; im Unterschied zu *BAMBERGER* u. *FREI* erhielten Vf. die Verb. stets in schwach orangegelben Blättern vom F. 113,5°. — FeCl₃ oxydierte zum *Phenylazoformoxim*, HO·N : CH·N : N·C₆H₅; gelbe Nadeln aus Lg., die bei 96° zu einer dunkelroten Fl. schm. und sich bei 140° zers. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4175–91. 6/11. [20/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

STELZNER.

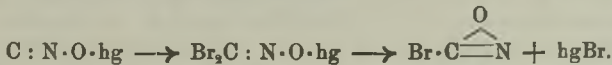
Heinrich Wieland, *Über die Einwirkung der Halogene auf Knallquecksilber.* (IV. Mitteilung über die Knallsäure; Fortsetz. von WIELAND u. HESS, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1346; C. 1909. I. 1745.) Seine Auffassung der *Knallsäure* als *Nitroacetonitril* hatte *KEKULÉ* im wesentlichen darauf gestützt, daß er bei der Behandlung von Knallquecksilber mit Chlor *Chloreycan* und *Chlorpikrin*, bei der im Prinzip anders verlaufenden Einw. des Broms aber „*Dibromnitroacetonitril*“ erhalten hatte. Im Anschluß an die Verss. von *HOLLEMAN* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 10. 77), der nachwies, daß die Rk. der Fulminate mit Chlor sehr kompliziert verläuft und nur kleine Mengen Chloreycan und Trichlornitromethan liefert, hat Vf. jetzt in eine wss. Suspension von *Knallquecksilber* unter guter Kühlung *Chlor* eingeleitet; da sich hierbei bald eine Oxydationswrkg. des Halogens geltend macht, bei der freie HCl auftritt, erhält man die Knallsäure zum großen Teil in Form ihrer früher beschriebenen Polymerisationsprodd.; daneben tritt in nur geringer Menge ein mit Wasserdampf flüchtiges Öl von unerträglich heftigem, kakodylartigem Geruch auf, das Vf. für das *Dichlorfuroxan* (I.) hält. Chloreycan war ebenfalls nachweisbar, dagegen kein Chlorpikrin. *HOLLEMAN*, der diese Verb. nur durch Reduktion zu *Methylamin* nachwies, dürfte wohl die Chlorverb. I. in Händen gehabt haben, die bei der Reduktion die gleiche Base liefern wird. — Das „*Dibromnitroacetonitril*“ *KEKULÉs* haben schon *SCHOLL* und *HOLLEMAN* als *Dibromglyoximhyperoxyd* erkannt, dessen Formel II. jedoch im Sinne der neueren Auffassung durch das Symbol III. des *Dibromfuroxans* zu ersetzen ist. Man stellt diese Verb. am besten dar, indem man 32 g Knallquecksilber in wenig W. suspendiert und dann unter Kühlen u. Schütteln allmählich Brom hinzugibt; mit Wasserdampf lassen sich dann 8 g der Bromverb. übertreiben; nebenbei entstehen beträchtliche Mengen *Bromcyan*, CO₂ und wohl auch *Brompikrin*, CBr₃·NO₂. Das *Dibromfuroxan* ist ein kräftiges

Oxydationsmittel, das Anilin zu Anilinschwarz, Hydrazin und sogar Ammoniak zu Stickstoff oxydiert; durch gleichzeitige Reduktion geht es hierbei unter Öffnung des Ringes in die Verbb. IV., bezw. V. über, die dann mit dem Rest der Basen Amidoxime der Oxalsäure, z. B. VI., liefern; nur mit Diäthylamin entstand neben Oxalbisdiäthylamidoxim das Bisdiäthylaminofuroxan (VII.). — Über die Einw. von Hydrazin auf Dibromfuroxan vgl. das folgende Ref.

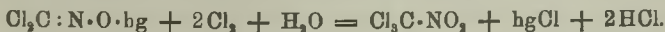
Erwärmt man Dibromfuroxan mit Anilin in wenig A. $1\frac{1}{2}$ Stdn., so kann man mit Ä. das Anilinschwarz ausfällen und dann mit verd. HCl das Oxaldianilidoxim (VI.) extrahieren. Breite Nadeln aus A., die sich bei 218° zers.; sie färben sich mit FeCl_3 braungrün und zers. sich in ihren alkal. Lsgg. rasch unter B. von Isotriil. — Als Dibromfuroxan mit alkoh. NH_3 1 Stde. auf 60° , dann 2 Stdn. auf 100° erwärmt wurde, entwich beim Öffnen des Rohres Stickstoff. Das Oxaldiamidoxim, $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{OH})\cdot(\text{HO}\cdot\text{N}\text{:})\cdot\text{C}\cdot\text{NH}_2$, war in Blättchen auskristallisiert, die an der Luft sofort verwitterten; aus W. schied es sich in breiten Nadeln vom Zersetzungspunkt 198° ab; ll. in h. W., swl. in k. W., A.; färbt sich mit FeCl_3 dunkelbraun. — Will man bei der Umsetzung des Dibromfuroxans das Ringsystem möglichst erhalten, so läßt man die Rk. mit Diäthylamin in absol. Ä. bei Zimmertemp. vor sich gehen, wofür allerdings 10–14 Tage erforderlich sind; hierauf schüttelt man den Rest des Diäthylamins, sowie dessen Hydrobromid mit W. u. dann das Oxalbisdiäthylamidoxim, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{OH})\cdot(\text{HO}\cdot\text{N}\text{:})\cdot\text{C}\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, mit verd. HCl aus. Platten aus Bzl.-Lg., die bei 71° schm. und sich gegen 100° zers.; ll., außer in W. und Lg.; l. in SS. und Alkalien; gibt mit FeCl_3 keine Farbenrk. — Im Ä. findet sich dann das Bisdiäthylaminofuroxan (VII.) als ein neutrales, weder in SS., noch in Alkalien l. Öl, das sich bei 115° zers. und nur durch rasches Übertreiben mit Wasserdampf gereinigt werden kann; es ist schwerer als W. und besitzt einen eigentümlichen, halb campher-, halb pyridinartigen Geruch.



Die Einw. der Halogene auf Knallquecksilber und das sich ganz analog verhaltende Knallsilber besteht wahrscheinlich zunächst in einer Addition, worauf dann unter Abspaltung von Metallbromid Bromformonitriloxid entsteht, welches sich alsbald zu Dibromfuroxan (III.) polymerisiert:



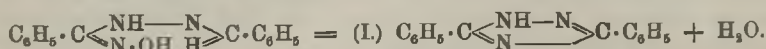
Bei der Einw. des Chlors macht sich gleichzeitig dessen stärkere Oxydationskraft geltend, wobei ein Teil des Fulminats zu CO_2 verbrannt wird. Das Trichlornitromethan könnte dann durch weitere Einw. des Halogens auf das Nitriloxid oder auch das Knallsäuredichlorid (Dichlorformoxim) entstehen:



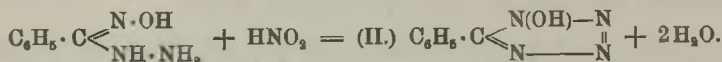
Das Chloreyan dürfte aus dem Dichlorid, wie dies auch SCHOLL annimmt, durch Abspaltung von unterchloriger S. hervorgehen: $\text{Cl}_2\text{C}:\text{N}\cdot\text{OH} = \text{Cl}\cdot\text{C}:\text{N} + \text{ClOH}$ (diese Rk. hätte eine Parallele in der B. von Nitrilen aus Aldoximen), falls ihre Stammsubstanz nicht etwa ein Polymeres der Knallsäure, in erster Linie die bereits eine CN-Gruppe enthaltende Cyanisonitrosoacetylhydroxamsäure, $\text{CN}\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{OH})\cdot$

C(:N·OH)·OH, ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4192—99. 6/11. [20/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.) STELZNER.

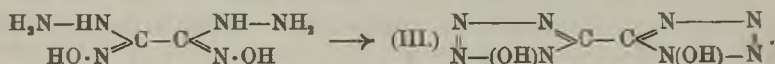
Heinrich Wieland, *Zur Kenntnis der Hydrazidoxime*. Bei der *Einw. von Hydrazinhydrat auf Dibromfuroxan* (vgl. das voranstehende Ref.) entstand das Hydrazin-analoge des Oxaldiamidoxims, die Verb. $H_2N \cdot NH \cdot C(:N \cdot OH) \cdot (HO \cdot N :)C \cdot NH \cdot NH_2$, in Form des Hydrazinsalzes. Da dieser erste Vertreter der „Hydrazidoxime“ infolge des gleichzeitigen Haftens von Hydrazin- u. Oximinoresten am gleichen C-Atom sich als sehr reaktionsfähig erwies, wurde auch das analoge *Benzhydrazidoxim*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot NH_2$, aus *Benzhydroxamsäurechlorid* und *Hydrazin* dargestellt u. untersucht. Die Hydrazidoxime besitzen ebenso die wie Amidoxime amphoteren Charakter: sie lösen sich in SS. und Alkalien. Gegen erstere sind sie ziemlich beständig, von den letzteren werden sie leicht unter N-Entw. zers. Das Benzhydrazidoxim zerfiel hierbei recht glatt in NH_3 , N_2 und Benzaldehyd, der sich mit noch unverändertem Hydrazidoxim zum Benzalderivat kondensierte. Diese an sich stabile Verb. anhydriert sich in Berührung mit SS. zum *C,C'-Diphenyltriazol*:



Vers., mittels salpetriger S. *Hydroxamsäureazide*, $R \cdot C(:N \cdot OH) \cdot N_3$, darzustellen und diese dann in *Isocyanatoxime*, $R \cdot N : C : N \cdot OH$, zu verwandeln, schlugen fehl, ebenso, wie es FORSTER (Journ. Chem. Soc. London 95. 184; C. 1909. I. 1316) nicht gelungen ist, solche Azide aus Hydroxamsäurechloriden und Na-Azid zu erhalten; nach dem Schema der Tetrazolsynthese aus Amidinen und Nitrit entstanden *Oxytetrazole*, die von Alkalien in N_2 , Nitril und untersalpetrige S. zerlegt wurden:



Analog verhielt sich das *C-Bisoxytetrazol* (III.) aus Oxaldehydhydrazidoxim:



Dieses zeigt ebenso wie das Phenyloxytetrazol den Charakter einer S. u. wird von Alkalien glatt in N_2 , untersalpetrige S. und *Dicyan* (bezw. Blausäure u. *Cyansäure*) gespalten. — Die Oxytetrazole sind also weit weniger beständig als die Tetrazole, doch teilen sie mit diesen die Abspaltbarkeit der Azogruppe in Form von Stickstoff. Ihrer Reduktion setzen sie starken Widerstand entgegen.

Benzhydrazidoxim wurde durch Eintropfen von in A. gel. Benzhydroxamsäurechlorid in eine alkoh. Hydrazinhydratlsg. von -15° dargestellt; hierbei schied sich innerhalb 10 Min. ein Krystallbrei ab, der nach dem Auswaschen mit W. rein war. Die sich bei 110° zers. Nadeln sind an freier Luft oder im Exsiccator gut haltbar, nicht aber in verschlossenen Gefäßen; sie sind wl. in W., A., Ä., Bzl., Chlf., zll. in Methylalkohol, ll. in Aceton; FEHLINGSche u. ammoniakal. Ag Lsg. reduzieren sie sofort; mit $FeCl_3$ färben sie sich intensiv kirschrot. — Aus 7%ig. HCl fällt das Hydrochlorid in zu Sternen gruppierten Nadeln aus. — Die alkal. Lsg. entwickelt bereits bei gelindem Anwärmen unter Gelbfärbung N_2 u. NH_3 u. scheidet dann rasch die nahezu theoretische Menge *Benzalbenzhydrazidoxim*, $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$, ab, das auch aus Benzaldehyd und Benzhydrazidoxim in Methylalkohol dargestellt werden konnte. Weiche, fächerförmig gruppierte Nadelchen aus A.; F. 120° unter Zers.; die $FeCl_3$ Rk. ist anfangs blau, geht aber rasch in Grün über. — Die Umwandlung in das *C,C'-Diphenyltriazol* (I.) wird am besten erreicht,

wenn man zur Lsg. der Benzalverb. in k. A. verd. HCl hinzufügt; Blättchen mit 1 Mol. H_2O aus 75% ig. A., die bei 105° wasserfrei werden u. dann bei 192° schm. — Gibt man Nitritlg. zu einer k. Lsg. von Benzhydrazidoxim in 2,5% ig. HCl hinzu, so zeigt sich an der Einfallsstelle eines jeden Tropfens ein gelber, alsbald wieder verschwindender Fleck, der von der Diazoverb. $HO \cdot HN \cdot C(C_6H_5) : N : N : N \cdot OH$ herühren dürfte; dann scheidet sich das *Bensoxytetrazol* (II) in Nadeln ab, die sich durch Krystallisation nicht gut reinigen lassen, da sich manchmal selbst die k. Lsgg. ohne erkennbare Ursache zers.; F. 121° unter lebhafter Zers.; bei der Spaltung mit Alkalien treten *Bensonitril* und *untersalpetrige S.* auf.

Eine mit *Hydrasinhydrat* versetzte methylalkoh. Lsg. von *Dibromfuroxan* schied nach mehrstdg. Stehen das *Hydrasinsalz des Oxaldehydrasidoxims* in Blättchen ab, die sich ihrer großen Zers. wegen nur schwer (am besten noch aus W. von 80°) reinigen lassen; Verss. zur Gewinnung des freien Hydrazidoxims scheiterten an dessen großer Wasserlöslichkeit u. Unbeständigkeit. Das Salz explodiert bei 108° mit Heftigkeit; zll. in W., in anderen Solvenzien unl.; färbt sich mit $FeCl_3$ intensiv dunkelblau; schon bei schwachem Erwärmen seiner salzsauren Lsg. tritt unter N-Entw. Geruch nach *Blausäure* auf, und der Abdampfückstand enthält dann reichliche Mengen *Oxalsäure*; Alkalien zers. das Salz ebenfalls schnell in der beim Benzhydrazidoxim beschriebenen Weise. — Die wl. *Benzalverb.* gibt mit $FeCl_3$ eine braungrüne Färbung. — Von salpetriger S. wird das Hydrazinsalz in *C-Bisoxytetrazol* (III.) verwandelt; gelbliche Blättchen aus A., breite Nadeln aus viel W.; explodiert bei 176° , sowie durch Reibung oder Stoß mit äußerster Heftigkeit; in seiner Sensibilität gleicht es dem Knallquecksilber, doch ist seine Brisanz wesentlich größer; in konz. H_2SO_4 l. es sich dagegen nur unter schwachem Aufschäumen; mit $FeCl_3$ färbt es sich braunrot; in organischen Solvenzien mit Ausnahme des A. ist es unl., in h. W. zll.; Alkalien zers. es unter Entw. von N_2 , CO_2 und NH_3 , wobei sich gleichzeitig untersalpetrige S. und *Blausäure* bilden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4199—4206. 6/11. [20/10] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)

STELZNER.

Millvoj S. Losanitsch, *Über Mononitroacetaldehyddiäthylacetal*. Vf. hat nach neuen Darstellungsmethoden des bisher nur wenig bekannten β -Nitroacetaldehyds, $NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CHO$ (MEISTER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 3435; C. 1907. II. 1398), gesucht; da Nitroalkohole bei der Oxydation vollständig verbrannt werden, und die freien β -halogenierten Aldehyde der Fettreihe sehr empfindlich sind, setzte er das β -Jodacetaldehydacetal, $J \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, mit Silbernitrit um. Die Rk. verläuft wenig glatt; daß aber das Prod. wirklich die Nitroverb. und nicht der isomere Salpetrigsäureester ist, konnte durch Reduktion zum Aminoacetal bewiesen werden.

Das nach HESSE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 1442; C. 97. II. 186) dargestellte β -Jodacetal wurde durch Schütteln mit $NaHSO_3$ und Quecksilber von färbenden Verunreinigungen befreit; es hatte dann den Kp_{10} 78° , bzw. $Kp_{14,5}$ 84° ; mit Mg reagierte es bei Ggw. von etwas Jod, mit Chinolin bei 180° . — Zur Gewinnung des β -Nitroacetaldehyddiäthylacetals, $NO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2$, wurde die Jodverb. mit $AgNO_3$ und trockenem Sand 3 Tage auf dem Wasserbad erwärmt, dann in Ä. aufgenommen und mehrfach fraktioniert. Schwach riechendes Öl, schwerer als W.; Kp_{14} $89-91^\circ$; mischbar mit organischen Solvenzien; die Lsg. in viel W. zeigt stark saure Rk. und schmeckt brennend; die alkoh. Lsg. färbt sich auf Zusatz von $NaOC_2H_5$ gelb, und Ä. fällt dann einen flockigen Nd.; mit metallischem Natrium entwickelt die Ä.-Lsg. lebhaft Wasserstoff und setzt eine gelbliche Na-Verb. ab. Die stark hygroskopischen Prodd. geben gelbe, wss. Legg., die sich mit $FeCl_3$ rot färben und sich beim Ansäuern durch Ölausscheidung trüben; der Na-Gehalt der Salze schwankte, in einigen Fällen schien die Formel $C_6H_4O_2NNa + C_2H_5ONa$ zuzutreffen. — In rauchender HNO_3 l. sich das Nitroacetal unter Selbsterwärmung

und bildet eine FEHLINGSche Lsg. in der Wärme reduzierende Fl.; ihr Eindunstungsrückstand liefert mit Phenylhydrazin *Glyoxalosazon*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot N : CH : CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$; letzteres bildete sich auch, wenn man das mit Essigsäure angesäuerte Gemisch von Nitroacetal und Phenylhydrazin einige Zeit sich selbst überließ. — Die Reduktion des β -Nitroacetalacetals gelingt am besten mit $Na + sd. A.$; sie ergibt ein Gemisch von Basen, das stark alkal. reagiert, nach Isonitril riecht und nur teilweise in W. l. ist; das darin vorhandene β -Aminoacetaldehyddiäthylacetal wurde als Pt-Salz nachgewiesen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 4044—49. 6/11. [11/10] Belgrad. I. Univ.-Lab.) STELZNER.

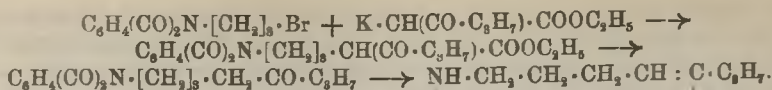
S. Gabriel, Über ζ -Aminoketone. (Forts. von Ber. Dtsch. Chem. Ges. **42**. 1259; C. 1909. I. 1695.) Während γ - und δ -Aminoketone weder im freien Zustande, noch in Form von Salzen bekannt sind, da sie sich sofort zu Pyrrolinen, bezw. Tetrahydropyridinen anhydrieren, liefern ε -Aminoketone Salze, aus welchen sie durch Alkali abgeschieden werden können; sie nehmen aber bei der Reduktion mit $A. + Na H_2$ auf und spalten dann ebenfalls leicht H_2O ab, wobei sich heptacyclische Imine $NH \cdot (CH_2)_5 \cdot CH \cdot R$ bilden. — In gleicher Richtung wurden jetzt die kettenhomologen ζ -Aminoketone untersucht.

I. ζ -Aminohexylmethylketon, $NH_2 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot CH_3$. Zur Gewinnung dieses Aminoketons wurde zunächst *Benzoyl- ε -jodamylamin*, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot (CH_2)_6 \cdot J$ (v. BRAUN, STEINDORFF, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **38**. 174; C. 1905. I. 506), mit *K-Acetessigester* 10 Stdn. in A. gekocht und dann der ölige ε -Benzoylaminoamylacetessigester, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot (CH_2)_6 \cdot CH(COCH_3) \cdot COOC_2H_5$, mit HBr bis zum Aufhören der CO_2 -Entw. erwärmt. — Das ζ -Benzoylaminohexylmethylketon, $C_6H_5CO \cdot NH \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot CH_3$, flache Nadelchen aus PAe., F. 69° , unl. in W., ll. in organischen Solvenzien, ließ sich nicht halogenfrei erhalten und gab auch bei der Verseifung mit HCl stark gefärbte Lsgg., aus denen kristallisierte Salze nicht abzuscheiden waren; zur Darst. des gesuchten benzoylfreien Aminoketons wurde deshalb nunmehr folgender Weg eingeschlagen: Nach VON BRAUN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**. 3584; C. 1904. II. 1406) gewonnenes *Pentamethylenchlorid* wurde mit *Phthalimidkalium* 3 Stdn. auf ca. 160° erhitzt; das nach dem Abblasen von unverändertem Dichlorid hioterbleibende Öl setzte Krystalle von *Pentamethylen-diphthalimid*, $C_6H_4(CO)_2N \cdot (CH_2)_5 \cdot N(CO)_2C_6H_4$, ab, während man durch Ä. das ε -Chloramylphthalimid, $C_6H_4(CO)_2 \cdot N \cdot (CH_2)_5 \cdot Cl$, herauslösen konnte. Da die schon bei $30-31^\circ$ schmelz. Krystalldrusen dieser Verb. schwer zu reinigen waren, wurden sie durch 3-stdg. Kochen mit NaJ in A. in das ε -Jodamylphthalimid, $C_{12}H_{14}O_2NJ$, verwandelt; beiderseitig zugespitzte, derbe Krystalle aus wenig A. oder Amylalkohol; F. $75-76^\circ$; setzt sich bei 7-stdg. Kochen mit Na -Malonester in A. zum öligen ε -Phthaliminoamylmalonester um, der von HJ zur Säure $C_6H_4(CO)_2N \cdot (CH_2)_5 \cdot CH(COOH)_2$ verseift wurde; rechteckige Tafeln aus 70 Tln. W.; F. 135° unter Schäumen, wobei sich CO_2 abspaltet u. die ζ -Phthaliminoönanthensäure, $C_8H_8O_2 \cdot N \cdot (CH_2)_6 \cdot COOH$, entsteht. Flache, zugespitzte Nadeln aus etwa 200 Tln. sd. W.; F. $115-115,5^\circ$; ll. in A., zwl. in Essigester; das mit PCl_5 oder Thionylchlorid erhaltliche Chlorid bildet eine radialfaserige, niedrighschm. Krystallmasse, die mit Na -Malonester in Bzl. den öligen ζ -Phthaliminoönanthylmalonester, $C_8H_8O_2 \cdot N \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot CH(COOC_2H_5)_2$, liefert. Dieser wurde mit HJ verseift, das Prod. mit NH_3 von Phthaliminoönanthensäure befreit und das Unl., d. h. das ζ -Phthaliminohexylmethylketon, $C_6H_4O_2 \cdot N \cdot (CH_2)_6 \cdot CO \cdot CH_3$, aus PAe. umgel.; Blättchen und Nadeln; F. 51° . — Die gleiche Verb. ließ sich bequemer wie folgt darstellen: ε -Jodamylphthalimid liefert bei 7-stdg. Kochen mit *K-Acetessigester* ein öliges Prod., dessen äth. Lsg. bei starkem Abkühlen Krystalle von Pentamethylen-diphthalimid absetzt; gel. bleibt der ε -Phthaliminoamylacetessigester, der beim 10 Min.

langen Kochen mit HJ Äthyljodid und CO_2 abgibt und hierbei — allerdings ebenfalls mit geringer Ausbeute — direkt das obengenannte Aminoketon liefert. Da die Abspaltung der Phthalsäure aus letzterem gleichfalls nur schwer gelingt — am besten noch dadurch, daß man zunächst durch Kochen mit Barytwasser die zugehörige Phthalaminsäure herstellt und diese alsdann mit HCl verseift, wobei etwa 60% gespalten werden, während sich der Rest in das Phthaliminoacetylacetessigester durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit verd. H_2SO_4 verseift. Das aus der alkalisierten Fl. mit Wasserdampf übertriebene Keton, ein aminartig riechendes Öl, wurde in das Chlorhydrat, eine hygroskopische Krystallmasse, verwandelt und letztere dann zur Darst. der folgenden Salze benutzt: Pt Salz, $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Hellgelbe, in W. unl. Schuppen aus 80%ig. A., die bei 167° schm. u. bei 171° aufschäumen. — Das schwerer l. Aurat, $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ONAuCl}_4$, fällt ölig aus und erstarrt nur langsam zu flachen, goldgelben Nadeln, die bei 80° fl. werden und bei 108° aufschäumen. — Mit PhenylsenföI vereinigt sich die Base zum *N-Phenyl-N'-ζ-acetohexylthioharnstoff*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NH}\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$; flächenreiche, körnige Krystalle aus A.; F. 77° .

II. ζ-Aminoönanthophenon, $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. — Die weiter oben erwähnte ζ-Phthaliminoönanthosäure ließ sich mit PCl_5 oder Thionylchlorid in das Chlorid überführen, welches dann bei $2\frac{1}{4}$ -stdg. Erwärmen mit Bzl. + AlCl_3 auf $60\text{--}80^\circ$ das ζ-Phthaliminoönanthophenon, $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_2 : \text{N}\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, lieferte. Flache Nadeln aus A.; F. $96\text{--}97^\circ$. — Zur Abspaltung des Phthalsäurerestes wurde zunächst durch Erwärmen mit NaOH und Fällen mit HCl die Phthalaminsäure, ein weißer Nd., hergestellt und diese dann nach dem Trocknen durch $2\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit 20%ig. HCl verseift. Das so neben regeneriertem Phthaliminoönanthophenon erhaltene Aminoketon $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}$ ist ölig, erstarrt aber bald infolge Aufnahme von CO_2 ; in wenig W. löst es sich mit stark alkal. Rk., beim Erwärmen zeigt es ausgeprägten Fettamingeruch. — Hydrochlorid, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}\cdot\text{HCl}$. Oblonge Blättchen aus verd. HCl; F. 120° . — Au-Salz, $\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON}\cdot\text{HAuCl}_4$. Verzweigte, zugespitzte Nadeln und Blättchen; F. 106° . — Pt-Salz, $(\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$. Spitzte Nadelchen, die bei 213° aufschäumen. — Bei der Reduktion des Ketons mit Na + A. bildete sich das ölige η-Phenyl-η-oxyheptylamin, $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CH}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, dessen gelbes, amorphes Pt-Salz, $(\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{ON})_2\text{H}_2\text{PtCl}_6$, gegen 206° unter Zers. schm. — Rauchende HJ verwandelt die Oxybase in das η-Phenyl-η-jodheptylamin, $\text{NH}_2\cdot(\text{CH}_2)_6\cdot\text{CHJ}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, dessen Hydrojodid, $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{NJ}\cdot\text{HJ}$, aus wenig lauwarmem Eg. in beiderseitig zugespitzten, zu Drusen vereinigten Nadeln ausfällt, die bei 109° unter Rötung schm. — Pikrat, $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NJ}$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gelbe, bei $84\text{--}85^\circ$ zu einer roten Fl. schm. Nadelchen. — Im Gegensatz zum ε-Aminocapronophenon zeigt das ζ-Aminoönanthophenon also keine Neigung, bei der Reduktion in ein cyclisches Imin überzugehen, sondern liefert eine Oxybase; wie sich das rein aliphatische ζ-Aminohexylmethylketon bei der gleichen Rk. verhält, soll noch geprüft werden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4050—58. 6/11. [7/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNER.

B. Gabriel, *Synthese des γ-Coniceins*. δ-Aminoketone sind (vgl. das voranstehende α) als solche nicht beständig, da sie unter Abspaltung von 1 Mol. H_2O leicht in α-Alkyltetrahydropyridine übergehen; es war deshalb zu erwarten, daß das von LOEFFLER und TSCHUNKE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 944; C. 1909. I. 1404) vor kurzem aus dem Coohydrin durch Dehydratation gewonnene γ-Conicein — nach WOLFFENSTEIN zuweilen der Hauptbestandteil des natürlichen Coniins — auf folgendem Wege aus *N-γ-Brompropylphthalimid* und *n-Butyrylessigester* synthetisch darstellbar sein würde:



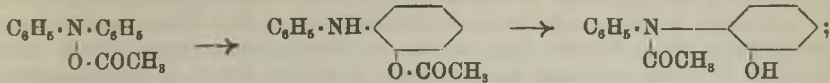
In einer Bzl.-Lsg. des Butyrylessigesters löst sich Kalium unter starker Entw. von Wärme; die gelbe Fl. liefert bei 24-stdg. Kochen mit Brompropylphthalimid den öligen γ -Phthaliminopropylbutyrylessigester, der bei 1-stdg. Erhitzen mit verd. H_2SO_4 gleichzeitig CO_2 , Phthalsäure und H_2O abspaltet und α -Propyltetrahydro-pyridin liefert, das sich mit γ -Conicein identisch erwiesen hat. Ausbeute an über das Au-Salz gereinigter Base 29% der Theorie. — Das Chlorhydrat zeigte die schon von HOFMANN an seinem aus Bromconiin gewonnenen Präparat beobachtete Erscheinung, daß es beim Eindampfen der wss. Lsg. als grünlicher Sirup hinterbleibt, der sich in W. mit roter Farbe löst. Diese Färbungen werden schwächer, wenn man die Base zweimal über das Au-Salz reinigt und dann mit Dampf überreibt. v. BRAUN und STEINDORFF (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 3094; C. 1905. II. 1259) sind der Ansicht, daß es sich hierbei um eine molekulare Veränderung der Base handelt, die unter anderem auch während der Dest. unter gewöhnlichem Druck eintreten kann, während Vf. sie auf spurenweise Verunreinigung mit Prod. zurückführt, die z. B. aus den Kautschukverb. in die Lsgg. gelangen können; übrigens verschwindet die rote Farbe des Chlorhydrats fast vollständig, wenn man die verd. Lsg. einige Tage stehen läßt. — In bezug auf die Erscheinungen beim Schmelzen der zur Charakterisierung des γ -Coniceins geeigneten Salze und Derivate teilt Vf. noch folgendes mit: Das Pt-Salz sintert bei 171° schwach, bei 185° stark, sinkt bei 187° zusammen und schm. bei 188° unter Schäumen; das Pikrat sintert bei 71° und ist bei $75,5^\circ$ klar geschmolzen; das Zinndoppelsalz sintert schwach bei 211° , schwärzt sich bei 214° , beginnt bei 229° zu schm., wird bei 232° fl. und schäumt bei 234° auf; das Benzoylprod. sintert bei 55° und wird bei 58° fl.; die p-Anisoylverb. sintert bei 73° und ist bei $75,5^\circ$ klar geschmolzen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4059—62. 6/11. [7/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) STELZNEE.

J. Habermann und H. Brezina, Beiträge zur Darstellung und Kenntnis des Essigesters. (Erste Mitteilung.) Die Vff. versuchten, die bei der Darst. des Essigesters übliche Schwefelsäure durch andere wasserentziehende Mittel, und zwar zunächst durch calciniertes Kupfervitriol zu ersetzen. So erhielten sie aus 400 g 96%ig. A., 240 g käuflichem Eg. und 160 g entwässertem CuSO_4 durch 24-stünd. Stehen u. darauffolgendes ca. 24-stünd. Kochen ein Prod., das fast restlos zwischen 70 u. 72° destillierte. Ein solches Prod. ist schon von anderer Seite beschrieben und als Mischung mehrerer Körper angesehen worden, von denen eines Äthyläther sein soll. Die Vff. halten das bei 70 — 72° destillierende Prod. für eine Verb. von je 1 Mol. Essigester und Äthylalkohol, welche schon beim Kp. vollständig in ihre Bestandteile zerfällt und auch schon bei gewöhnlicher Temp. durch Chlorcalcium zers. wird, wobei sich der A. mit dem Chlorcalcium verbindet. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 349—54. 5/10. Brünn. Deutsche techn. Hochschule. Lab. f. allg. Chem.)

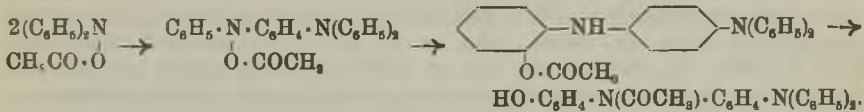
POSNEB.

Stephan Gambarjan, Diphenylamin und Acylperoxyde. Verss. von WIELAND und GAMBARJAN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2318; 39. 1499. 3036; C. 1903. II. 421; 1906. I. 1739; II. 1251), das *N*-Diphenylhydroxylamin, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{OH}$, durch Einw. von NO_2 auf Phenylmagnesiumbromid oder durch Oxydation von Diphenylamin mit PbO_2 zu gewinnen, schlugen fehl; wie Vf. jetzt festgestellt hat, ist H_2O_2 auf die Base ohne Wirkung, während sie mit CABOSchem Reagens nur ind-finierbare Prodd. liefert. Dagegen gelang es, mit Diacylderivaten des Wasserstoffperoxyds zu O-acylierten Diphenylhydroxylaminen zu kommen, die sich jedoch momentan

weiter verändern. So verwandelte sich das mit *Acetylsuperoxyd*, $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{COCH}_3$, erhältliche *O-Acetyldiphenylhydroxylamin* einerseits in das *N-Acetyl-o-oxydiphenylamin*, wobei als Zwischenprod. die *O-Acylverb.* des letzteren anzunehmen ist:



andererseits lieferte es eine wahrscheinlich als *N-Acetyl-o-oxyanilinotriphenylamin* aufzufassende Substanz, bei deren Entstehung — ähnlich wie bei der Umlagerung des Diphenylchloramins (Vf., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3507; C. 1908. II. 1824) — die folgenden Zwischenstufen durchlaufen werden dürften:



Als drittes Oxydationsprod. des Diphenylamins gewinnt man reichliche Mengen *Tetraphenylhydrazins*, das sich durch Kondensation von *O-Acetyldiphenylhydroxylamin* mit überschüssigem Diphenylamin gebildet haben muß:



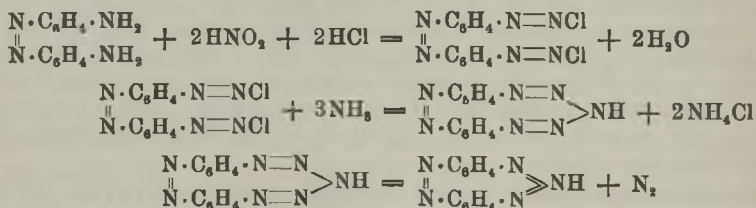
Bei der *Einw.* von *Benzoylsuperoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$, auf *Diphenylamin* wurde ausschließlich *N-Benzoyl-o-oxydiphenylamin*, $\text{HO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{COC}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, beobachtet. — Da man nach VANINO u. THIELE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1725; C. 96. II. 422) aus Benzoylsuperoxyd mit Phenylhydrazin u. Ammoniak Benzoylphenylhydrazin, bezw. Benzamid, und, wie Vf. feststellte, mit Anilin *Benzanilid* erhält, so erschien es möglich, daß die Superoxyde durch das Diphenylamin in ähnlicher Weise, wie durch Alkalien gespalten werden könnten; aus dem Dibenzyldihydroperoxyd hätten dann Diphenylbenzamid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, u. *Benzopersäure*, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{OH}$, entstehen sollen, von welchen letztere auf das Diphenylamin unter B. der obenerwähnten Prodd. einwirken mußte. Der Vers. zeigte jedoch, daß hierbei eine in orangeroten Nadeln vom F. 138–142° krystallisierende Substanz gewonnen wird, deren neutrale Reduktion *p-Oxydiphenylamin* liefert. — Ebenso wenig konnte bei der Umsetzung von Acetylsuperoxyd mit Diphenylamin Diphenylacetamid nachgewiesen werden. — Die weitere Möglichkeit, daß Diphenylamin von den Acylsuperoxyden direkt zu Tetraphenylhydrazin oxydiert wird, ließ sich durch den Nachweis ausschließen, daß die in diesem Falle freiwerdende S. das Tetraarylhydrazin in der Kälte weit langsamer spaltet, als dem tatsächlichen Reaktionsverlauf entspricht: Tetraphenylhydrazin wird zwar von Eg. schon bei Zimmertemp. zerlegt, doch entstand hierbei nur 1% der in Wirklichkeit nachweisbaren Menge an alkalilöslichem Produkt.

Das *Benzoylsuperoxyd*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$, gewinnt man zu 71% der Theorie, wenn man unter Turbinieren und Kühlen mit Eis mit dem doppelten Vol. Aceton verd. Benzoylchlorid zu einer Lsg. von Natriumsuperoxyd in ca. 10 Tln. Eiswasser hinzutropft. — Bei der *Umsetzung* mit *Diphenylamin* in Chlf. bildeten sich 48% der Theorie an *N-Benzoyl-o-oxydiphenylamin*, $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, das, aus A. oder Eg. umkrystallisiert, bei 214° schm.; ll. in b. Eg., sonst in organischen Solvenzien zwl., durch 8-stünd. Erhitzen mit methylalkoh. Kali auf 140° verseift, lieferte es *o-Oxydiphenylamin*, $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{ON}$, vom F. 69–70°. Letzteres gibt mit FeCl_2 in alkoh. Lsg. eine indigblaue, alsbald in Rotviolett umschlagende Färbung u. zeigt mit konz. H_2SO_4 + Nitrit die Diphenylaminrk.; bei der Dest. mit Zinkstaub erhält man *Diphenyl-*

amin und anscheinend auch Carbazol. — Zur *Darst. des Acetylsuperoxyds* ließ Vf. Acetanhydrid auf Natriumsuperoxyd bei -15° einwirken, wobei er die Umsetzung durch allmähliches Zufügen von Eis einleitete und unterhielt; beim Verdunsten des Ä. hinterblieb das Superoxyd in Form von Krystallen, die wegen ihrer Explosivität sehr vorsichtig auf Ton getrocknet werden müssen. — Zur *Einw. auf Diphenylamin* gelangte direkt die äth. Lsg., welche in einem dickwandigen Kolben unter intensiver Kühlung portionsweise mit einer gleichfalls äth. Lsg. der Base (75 g) vermischt wurde; unter Ausschluß des Luftsauerstoffs, der Verfärbung bewirken würde, bleibt die Fl. 3 Tage stehen; durch Ausschütteln mit *n*-Soda lassen sich ihr dann 13 g *N*-Acetyl-*o*-oxydiphenylamin u. mittels *n*-NaOH 7,7 g *N*-Acetyl-*o*-oxyanilino-triphenylamin (?) entziehen; gel. bleiben 15 g Tetraphenylhydrazin u. 10,6 g eines nicht krystallisierbaren zähen Öles. — Das *N*-Acetyl-*o*-oxydiphenylamin, $C_{14}H_{13}O_2N$, scheidet sich aus W. in fächerförmig angeordneten Nadeln ab; aus Bzl. oder PAe. + wenig Eg. umgel., schm. es bei $144-146^{\circ}$; zwl. in Ä., Bzl., PAe.; ll. in A., Chlf., Eg., wird aus der Lsg. in NaOH durch CO_2 gefällt und läßt sich der sodaalkal. Lsg. durch Ausäthern entziehen; beim Kuppeln mit Benzoldiazoniumchlorid entsteht ein orangegelber Farbstoff, der nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei $191-197^{\circ}$ schm. — Das gleiche Acetylderivat konnte auch durch 6-stünd. Erwärmen von *o*-Oxydiphenylamin mit Essigsäureanhydrid erhalten werden. Zur Verseifung wurde mit rauchender HCl 6 Stunden auf 130° erhitzt; Ausbeute 94,5% an *o*-Oxydiphenylamin, vom Kp., $189-194^{\circ}$. — Das *N*-Acetyl-*o*-oxyanilino-triphenylamin, $C_{18}H_{15}O_2N_3$, schm. nach dem Umkrystallisieren aus Eg. bei $218-220^{\circ}$; die Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit Nitrit blau, die alkoh. Lsg. mit $FeCl_3$ olivengrün. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4003—13. 6/11. [7/10.] Straßburg. Chem. Lab. d. Univ.)

STELZNER.

Fritz Buchner, *Über die Triimide der m- und p-Azo- und Azoxybenzole*. Im Anschluß an die von VAUBEL und SCHEUER (Ztschr. f. Farbenindustrie 5 61; C. 1906. I. 936) beschriebenen inneren Diazoiminoverb. oder Triimide der Benzidinreihe versucht Vf., die analogen Triimide der *m*- u. *p*-Azo- u. Azoxybenzole, bezw. der bromierten Phenole darzustellen. Im allgemeinen wurde eine genau abgewogene Menge der betreffenden Diaminoazo-, bezw. Diaminoazoxyverb. in Eg. gelöst und mit HCl u. einer eingestellten Nitritlsg. unter Vermeidung eines Nitritüberschusses diazotiert. Auf die diazotierte Base läßt man Ammoniak einwirken. Es gehen folgende Rkk. vor sich:



Zur Best. des Stickstoffs in den Triimiden wurde eine Kombination der KJELDAHLSchen mit der volumetrischen Methode benutzt, da beim Erhitzen mit konz. H_2SO_4 der Stickstoff teilweise entweicht.

m-Diaminoazobenzol wurde durch Diazotieren von *m*-Nitranilin, Kuppeln mit R-Salz u. Reduzieren mit Natronlauge u. granuliertem Zink oder durch Reduktion von *m*-Nitranilin mit alkoh. KOH u. Zinkstaub dargestellt. Es lieferte beim Diazotieren und Behandeln mit Ammoniak *m*-Diaminoazobenzol-triimid. Bei der Bromierung des *m*-Diaminoazobenzols mit einer eingestellten Lsg. von Kaliumbromat ent-

steht *Hexabrom-m-diaminoazobenzol*, $(\text{NH}_2)^2\text{Br}_3^{2,4,6}\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}=\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)^2\text{Br}_3^{2,4,6}$. Gelbbraune Nadeln aus Eg., F. 185—187°. Liefert beim Diazotieren u. Behandeln mit Ammoniak *Hexabrom-m-diaminoazobenzolazimid*.

m-Diaminoazoxybenzol wurde aus *m-Nitranilin* durch Reduktion mit Natrolauge und Zinkstaub in der Siedehitze dargestellt. Gelbe Nadeln aus A., F. 150°. Lieferte durch Diazotieren und Behandeln mit Ammoniak *m-Diaminoazoxybenzolazimid*. — *p-Diaminoazobenzol* wurde durch Diazotieren von Aminoacetanilid, Überführung mit Anilin in Acetylaminodiazaminoverb., Umlagerung in die Aminoazoverb. und Abspaltung der Acetylgruppe durch Erhitzen mit Schwefelsäure dargestellt. F. 235°. Lieferte beim Diazotieren und Behandeln mit Ammoniak *p-Diaminoazobenzolazimid*. Das schon bekannte Triimid der *p-Azoxyverb.* konnte auf diesem Wege nicht erhalten werden, weil die Darst. von *p-Azoxyanilin* nicht gelang. Weitere Bromverb. konnten ebenfalls nicht erhalten werden. [Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 355 bis 368. 6/10. Darmstadt.)
POSNER.

P. Danckwortt, *Über Kondensationen von Aldehyden und Oxyaldehyden mit Phenolen*. Für die Aufklärung der *Phloroglucin-Salzsäure-Reaktion des Lignins*, die früher ausschließlich auf das Vorhandensein von *Vanillin* zurückgeführt wurde, war eine systematische Unters. der *Kondensation von Aldehyden und Phenolen bei Ggw. von HCl* notwendig; über das molekulare Verhältnis, in welchem hierbei die Komponenten aufeinander einwirken, widersprachen sich die älteren Angaben (vgl. die Literaturzusammenstellung bei SCHORYGIN, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 39. 1094; C. 1908. I. 823) — augenscheinlich, weil bisher dem speziellen Einflusse der einzelnen Kondensationsmittel unter verschiedenen Versuchsbedingungen, sowie der Wirkung von Dauer und Temp. der Rk. nicht genügende Beachtung geschenkt worden ist. Vf. hat deshalb sämtliche Verss. in der Weise durchgeführt, daß er 1 Mol. Aldehyd mit 2 Mol. des Phenols in k. Eg. l. u. dann 150 g konz. HCl hinzufügte. Der nach einigem Stehen direkt oder nach Zugabe von W. ausfallende Nd. wurde gesondert von dem Prod. unters., das sich nach 2-stdg. Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbad bildete. Die Kondensationsprodd. waren durchgängig amorph und gaben mit NaOH farbige Lsgg.; ihre Eigenfarbe verstärkte sich mit konz. H_2SO_4 bedeutend, kehrte aber beim Waschen mit W. wieder zurück (Halochromie!). Eine vollständige Reinigung der nach LEBACH (S. 1245) zu den „*künstlichen Harsen*“ gehörenden Stoffe gelang nicht, doch erscheint es nicht zweifelhaft, daß bei der Kondensation von Phenolen und Aldehyden unter den angegebenen Bedingungen zunächst *Diphenylmethanderivate* entstehen, die sich dann — meist erst in der Wärme — mit einem zweiten Mol. des Phenols in *Abkömmlinge des Triphenylmethans* verwandeln.

Bromvanillin (F. 164°; in A., Chlf., Bzl. leichter als Vanillin l.; in Lg. und b. W. wl.) reagiert mit *Phenol* selbst bereits in der Kälte nach der Formel $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Br} + 2\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ unter B. eines roten, in A., Ä., Eg. l., in Bzl. wl. Pulvers, das von NaOH mit violetter Farbe aufgenommen wird. Mit mehrwertigen Phenolen verbindet es sich dagegen im Verhältnis 1:1 und erst in der Wärme im Verhältnis 1:2. — Das *Brenzcatechinderivat* war ein bröckliches, schwarzes Harz, ll. in A., Ä., Eg.; Lsg. in NaOH blaugrün, nach dem Ansäuern rot. — Das *Resorcinderivat* war gelblich, bezw. orangerot und in A. wl.; es gab mit NaOH eine rote Fl. — Das hellrosa *Pyrogallolprod.* löste sich in NaOH gelbrot. — Die rote, nach dem Waschen mit W. hellrosa *Phloroglucinverb.* bräunte sich an der Luft; sie ist in A., Eg. l., in Ä. u. Chlf. wl.; Lsg. in Alkalien rot.

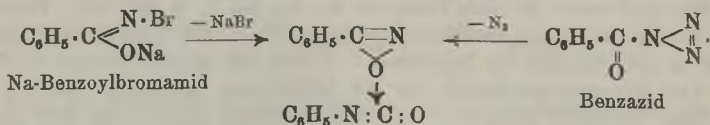
Der *p-Nitrobenzaldehyd* kondensiert sich, wie schon ROGOW (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1961; C. 1902. II. 115) bemerkte, mit Phenolen leichter als Benzaldehyd, so daß in allen Fällen bereits in der Kälte Triphenylmethanderivate entstanden. —

Das *Phenolderivat* ist ein rotes, in A., Ä., Eg., Bzl. l., in Chlf. wl. Harz; Lsg. in NaOH gelb. — *Brenzcatechin* gab rotbraune, in A., Eg. l., in Bzl. und W. wl. Flocken; Lsg. in NaOH braunrot. — Das *Resorcinderivat*, ein hell ziegelroter, in A. und Eg. wl., sonst unl. Körper, gab erst beim Schmelzen mit $ZnCl_2$ unter Anhydrierung der o-ständigen Hydroxyle eine Verb., die in alkoh. Lsg. fluoreszierte. — *Hydrochinonderivat*: Grünlichgrau, ll. in A., Ä.; die Lsg. in NaOH bräunt sich allmählich. — *Pyrogallolderivat*: Gelbbraun; wird von NaOH mit braunroter Farbe aufgenommen, sonst unl. — *Phloroglucinderivat*: Hellgelb, an der Luft bald grünlich werdend; l. in A., Eg., unl. in W., Ä., Chlf.; Lsg. in NaOH gelbrot, beim Erwärmen tiefrot. — Das *Prod. aus 5-Nitrovanillin und Resorcin* war kanariengelb; l. in A., Ä., Eg., Bzl.; Lsg. in NaOH tief rot.

Der *5-Brom-o-oxybenzaldehyd* wurde durch Zugeben von Brom zu einer alkoh. Salicylaldehydsg. dargestellt; gelbe Krystalle aus A.; F. 105°. Gab bei der Kondensation mit *Resorcin* in der Kälte ein orangegelbes, in A. u. Eg. l. Pulver, das von NaOH mit roter Farbe aufgenommen wurde; wie bei der Kondensation des Salicylaldehyds mit Dimethylphloroglucin (WEIDEL, WENZEL, Monatshefte f. Chemie 21. 62; C. 1900. I. 602) hatte auch in diesem Fall 1 Mol. Aldehyd mit 1 Mol. des Phenols reagiert. — Der durch Bromieren von m-Oxybenzaldehyd in Chlf. erhaltene *Brom-m-oxybenzaldehyd* schied sich aus W. in büschelförmigen Nadeln ab, die beim Trocknen leicht verstäuben und dann heftig zum Nießen reizen; F. 133°; l. in A., Ä., Bzl., Eg., unl. in k. W., Lg., Lsg. in NaOH gelb; die Kondensation mit *Resorcin* führte zu einem grünlichweißen, sich an der Luft bräunenden Stoffe, der in W., Eg., Ä. unl., in A. l. war und mit Alkalien eine rötliche Lsg. gab. — Das *Prod. aus 3-Brom-p-oxybenzaldehyd und Resorcin* ist fleischfarbig und l. sich in NaOH mit gelber, allmählich in Rot übergehender Farbe; in W., Ä., Eg. ist es unl. — Die *Verb. aus Brompiperonal und Resorcin* war ein violetter, nach dem Auswaschen mit W. rosafarbener Nd.; wl. in A., Eg., unl. in W., Ä., Chlf.; Lsg. in NaOH rot. — Zimtaldehyd und Hydrochinon kondensieren sich nach BAEYER und VILLIGER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35. 1310; C. 1902. I. 997) im Verhältnis 2 : 1; aus α -Bromzimtaldehyd und *Resorcin* erhielt Vf. ein rötlichviolettes Harz, das nach dem Schmelzen mit $ZnCl_2$ in alkoh. Lsg. fluoreszierte; l. in A., Eg., unl. in W., Ä., Bzl.; Lsg. in NaOH gelblich. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4163—71. 6/11. [19/10.] Jena. Techn.-chem. Inst. d. Univ.)

STELZNER.

Heinrich Wieland, *Die Beziehungen der Nitriloxyside zur Hofmann-Curtius-schen Reaktion (IV. Abhandlung über Nitriloxyside; Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 816; C. 1909. I. 1153)*. Die von ihm aufgefundenen *Beziehungen der Nitriloxyside zu den Isocyan säureestern* hatten den Vf. zur Annahme veranlaßt, daß diese Nitriloxyside bei den Rkk. von HOFMANN und CURTIUS die Rolle von Zwischenprodd. spielen könnten:

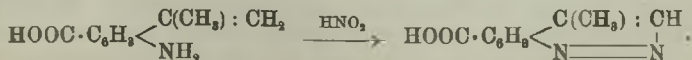


Diese Auffassung hat jedoch (vgl. auch SCHROETER, S. 352. 1429, u. STOERMER, S. 1330) der experimentellen Prüfung nicht stand gehalten: *Benzonitriloxysid* konnte weder durch HBr-Abspaltung aus dem *Benzoylbromamid*, noch durch Zers. von *Benzazid* erhalten werden; auch war bei Ggw. von HCl kein Hydroxylamin nachweisbar, das als Zersetzungsprodukt des Nitriloxysids hätte auftreten müssen. — Weiterhin zeigte es sich dann, daß sich das *Benzonitriloxysid* keineswegs leicht zu

Phenylisocyanat isomerisiert; letzteres entsteht zwar, wenn man die monomolare Verb. in Xylol erhitzt, doch geht die Umwandlung wenig glatt vor sich, da schon vor Erreichung der Isomerisationstemp. von etwa 110° der größte Teil des Nitriloxys sich zum dimolaren Diphenylfuroxan polymerisiert hat. — Vf. nimmt als Zwischenprodukte der HOFMANN-CURTIUSSchen Rk. jetzt ebenfalls die ungesättigten Komplexe $B \cdot C(:O) \cdot N <$ an, wie dies zuerst STIEGLITZ getan hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4207—9. 6/11. [20/10.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)
STELZNER.

F. W. Semmler, *Zur Kenntnis der Bestandteile ätherischer Öle. (Über Carvenen, $C_{10}H_{16}$, und über „Terpinen“.)* (Fortsetzung von Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4474; C. 1909. I. 290.) Zu den in der Zwischenzeit von AUWERS (S. 706. 707) u. WALLACH (S. 1240) veröffentlichten Mitteilungen bemerkt Vf. folgendes: Der von AUWERS aus dem *o*-Kresol dargestellte KW-stoff weicht in seinen physikalischen Konstanten von allen bisher bekannten Terpinenen ganz erheblich ab; besonders das auffallend niedrige Volumgewicht und die geringe Ausbeute an α, α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyladipinsäure beim Abbau deuten darauf hin, daß in der langen Kette von Operationen irgendwelche Umlagerungen eingetreten sind. — Gegenüber WALLACH weist Vf. darauf hin, daß die *Darstellung und Reduktion des Chlorcarvenens* sich vollkommen glatt vollzieht, wenn man genau nach seinen Angaben arbeitet. Er hat jetzt auf diesem Wege nochmals größere Mengen des KW-stoffs hergestellt und dabei ein Prod. vom Kp. 61,5—62,5°, D.²⁰ 0,845 und $n_D = 1,4905$ erhalten; eine Beimischung von *Cymol* müßte sich durch ein hohes Volumgewicht und einen niedrigen Brechungsindex verraten, was nicht der Fall ist; das Vorhandensein von $C_{10}H_{18}$ ist schon wegen des hohen Kp., dann aber auch durch die Ergebnisse der Elementaranalyse ausgeschlossen. Gegen das Vorliegen eines Gemisches isomerer Terpene $C_{10}H_{18}$ spricht das Resultat des Abbaus: 10 g *Carvenen* wurden mit alkal. $KMnO_4$ -Lsg. in der Kälte geschüttelt; hierbei blieben ca. 2½ g des KW-stoffs unangegriffen. Der Manganschlamm gab beim Ausäthern ca. 1 g indifferenten Prodd. ab; die Filtrate wurden unter Einleiten von CO_2 auf 100 ccm eingengt, ausgesalzen und ausgeäthert, wobei der Ä. jedoch nur 0,2 g aufnahm; dann wurde angesäuert und mit Essigester wiederholt ausgeschüttelt, der ca. 6 g saurer Prodd. löste. Diese bestanden aus der schon eingangs genannten α, α' -Dioxy- α -methyl- α' -isopropyladipinsäure. — Vf. zweifelt nunmehr nicht länger daran, daß in dem Carvenen das $\Delta^{1,9}$ -Dihydrocymol vorliegt, das WALLACH als α -Terpinen bezeichnet, u. dem er die B. des bei 155° schm. Nitrosits zuschreibt. — Alle Terpinene, die aus Terpeneol, Geraniol, Linalool, Terpinendihydrobromid usw. gewonnen werden, sind dagegen Gemische; ganz besonders unrein ist das aus Terpinhydrat durch Einw. von SS. erhältliche, und wenn AUWERS bei dessen Darst. wiederum, trotzdem er über Natrium dest., ein zu hohes Volumgewicht gefunden hat, so ist dies auf Anwesenheit von *Cineol* zurückzuführen, das gegen Na ebenfalls indifferent ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42 4171—74. 6/11. [Mitte Oktober.] Breslau. Techn. Hochschule.)
STELZNER.

Oskar Widman, *Zur Geschichte der Cinnolinverbindungen.* Das Erscheinen der Arbeit von STÖRMER und FINCKE (S. 1352) veranlaßt den Vf., an seine 1884 veröffentlichte Mitteilung über die *Einw. von salpetriger S. auf Aminocyclopropyl- und Aminopropenylbenzoesäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 722) zu erinnern, in der die B. von *Methylcinnolincarbonsäure* beim Diazotieren der letztgenannten S. beschrieben ist:



In einem Nachtrag bedauert STOERMER, diese Abhandlung, nach welcher das von ihm benutzte Verf. schon bekannt war, übersehen zu haben, da deren Titel einen Zusammenhang mit den Cinnolininen nicht vermuten ließ. — Die WIDMANSCHESCHE Arbeit ist übrigens auch von BUSCH und KLETT (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 25. 2847; C. 92. II. 720), sowie von BUSCH u. RAST (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 30. 521; C. 97. I. 760) nicht zitiert worden; auch im Lehrbuch von ANSCHÜTZ-SCHRÖTER ist sie nicht berücksichtigt worden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4216—18. 6/11. [6/10.] Upeala. Univ.-Lab. — Rostock.)

STELZNER.

Physiologische Chemie.

P. Filter und W. Laschke, *Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß von Temperatur und Aufbewahrungsart auf die Keimfähigkeit lagernder Sämereien*. Die mit verschiedenen Sämereien durchgeführten Verss. der Vf. haben gezeigt, daß eine längere Zeit einwirkende Temp. von 30° lufttrockene, hermetisch verschlossene Sämereien in ihrer Keimfähigkeit sehr ungünstig zu beeinflussen vermag. Die Ursache hiervon ist darin zu suchen, daß die Samen bei gesteigerter Temp. mehr W. verdunsten, und die so entstehende Feuchtigkeit infolge des luftdichten Verschlusses nicht entweichen kann. Beigabe von wasseranziehenden Mitteln (CaCl₂, etc.) kann die schädliche Wrkg. des Luftabschlusses bei erhöhter Temp. ganz oder teilweise aufheben. (Landw. Jahrb. 38. 759—66. 15/10. Berlin. Agrik.-chem. Vers.-Stat.)

MACH.

J. Wiesner, *Der Lichtgenuß der Pflanzen*. Die einleitenden Ausführungen des Vortragenden decken sich im wesentlichen mit dem Inhalte eines früheren Vortrages (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 502; C. 1908. II. 1084). Weitere Forschungsergebnisse sind, daß die Anpassung der Pflanze an das diffuse Tageslicht eine wesentlich andere ist als an das direkte Sonnenlicht, da die Organe vom diffusen Licht soviel als möglich aufnehmen, das stärkere, direkte Licht aber durch die verschiedenartigsten Schutzrichtungen (Blattstellung, Form der Laubkrone, Laubfall) nach Möglichkeit abwehren. Es werden schließlich die Beziehungen des Lichtgenusses zur Verbreitung der Gewächse auf der Erde, zu biologischen Prozessen (Wurzelsymbiose), zur Laubfarbe und zur Blattgestalt erörtert, worauf hier nur hingewiesen werden kann. (Naturw. Rundsch. 24. 493—96. 30/9. u. 509—15. Vortrag, gehalten auf d. Versamml. Dtsch. Naturf. u. Ärzte. Salzburg. 24/9.)

MACH.

B. Lépine und Boulud, *Über den Gesamtzucker des Plasmas und der Blutkörperchen*. Aus ihrem im Anschluß an frühere Verss. (C. r. d. l'Acad. des sciences 145. 742; C. 1908. I. 53) ausgeführten Analysen schließen Vf., daß, wenn man den Gesamtzucker des Blutes genau bestimmen könnte, man die Summe der Werte für Plasma und Blutkörperchen in Übereinstimmung mit dem Gesamtzucker des Blutes finden würde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 583—86. [11/10.*])

LÖB.

Oluf Thomsen, *Untersuchungen über die Blutanaphylaxie und die Möglichkeit ihrer Anwendung in der Gerichtsmédecin*. Vf. hat in einer früheren Arbeit gezeigt (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 1. 741; C. 1909. I. 1357), daß Extrakt aus eingetrockneten Blutflecken Anaphylaxie für das betreffende Serum hervorruft; die vorliegenden Verss. sind der Frage gewidmet, ob auf die gleiche Art sensibilisierte Meerschweinchen auch für die zellulären Elemente des Blutes, besonders für die roten Blutkörperchen, anaphylaktisch seien. Es wurde festgestellt, daß Sensibilisierung von Meerschweinchen mit Blut zwei ganz verschiedene Anaphylaxien erzeugt, eine für Serum und eine für gel. Erythrocyten. Nur mit

Serum sensibilisierte Meerschweinchen sind nicht anaphylaktisch für die homologen Erythrocyten, und die letzteren allein ergeben keine Anaphylaxie für das homologe Serum. Injektion von Serum oder Erythrocyten in ein mit Blut sensibilisiertes Tier ergibt keine Antianaphylaxie für die entsprechenden Erythrocyten, bezw. Serum. Die Anaphylaxie für Erythrocyten ist bis zu einem gewissen Grade artspezifisch und kann den forensischen Nachweis der Art der Blutspur ergänzen. Die anaphylaktisierende Wrkg. der Erythrocyten ist, wenigstens zur Hauptsache, dem Hämoglobin zuzuschreiben. Ungel. Erythrocyten erzeugen, ebenso wie reines Hämoglobin, eine Antianaphylaxie für aufgel. Erythrocyten. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Tl. 3. 539—57. 27/10. [10/9.] Kopenhagen. Staatl. Seruminstitut.)

PROSKAUER.

Julius Kiss, *Untersuchungen über die Fermentnatur des Komplementes*. Die Beobachtungen, welche bei der Hämolyse von Rinderblutkörperchen unter dem Einfluß von Meerschweinchenserum u. eines stark wirkenden Immunserums gemacht wurden, lassen die Fermentnatur des Komplementes erkennen. Die Erscheinungen, welche dafür sprechen, sind folgende: 1. Die Hämolyse ist innerhalb weiter Grenzen unabhängig von der Bindung des Komplementes. — 2. Für die Geschwindigkeit und Stärke der Hämolyse ist die Konzentration des Komplementes ausschlaggebend und nicht die absolute Menge desselben. — 3. Die Komplementwrkg. wird durch die Kochsalzkonzentration stark beeinflußt. — 4. Die Beeinflussung des Komplementes durch die Salzkonzentration folgt anderen Gesetzen, als die einiger anderer Blutgifte (HCl, KHO, Cyclamin). — Einer jeden Kochsalzkonzentration entspricht ein Minimum des Ambozeptors und des Komplementes. Die Zu- oder Abnahme dieser Minima erfolgt kontinuierlich mit der Zu- oder Abnahme der Salzkonzentration. Ein Überschuß der einen der beiden Komponenten verringert den Bedarf der anderen. Es gibt keine Anhaltspunkte für die Annahme einer chem. Bindung zwischen Ambozeptor u. Komplement. Die ausschließliche Anwendung der physiologischen Kochsalzlg. hat keine Berechtigung. Der Mechanismus der Hämolyse ist bei der Salzkonzentration der gleiche; die Unterschiede sind bloß quantitativer Natur. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therap. I. Teil. 3. 553—80. 27/10. [12/9.] Budapest. Hauptstädt. Bakteriolog. Inst.)

PROSKAUER.

August Auzinger, *Womit können wir den Säugling am besten ernähren, wenn die Muttermilch mangelt? Ein Wort zur modernen Säuglingsmilchfrage*. Der derzeitige Stand der Frage wird eingehend an Hand der einschlägigen Literatur besprochen u. dahin zusammengefaßt, daß als erstes Ziel einer wahrhaft hygienischen Milchversorgung die Beschaffung einer aseptisch gewonnenen, krankheitskeimfreien Vorzugemilch, die von dem Säugling roh genossen werden kann, gelten muß. (Milch-Ztg. 33. 493—95. 16/10. 505—7. 23/10. Berghof. [Oberbayern].) RÜHLE.

H. M. Vernon, *Die Bedingungen der Gewebeatmung. III. Teil. Die Wirkung von Giften*. (Vgl. Journ. of Physiol. 35. 53; 36. 81; C. 1908. I. 538.) Die Wrkg. verschiedener Gifte auf die Gewebeatmung wird am Gaswechsel ausgeschnittener Kaninchennieren studiert. Dabei wird die O-Absorption und die CO₂-Bildung gemessen, welche sich vollziehen, wenn das während ½ Std. mit RINGERScher Lsg. + Gift durchströmte Organ nachher mit O gestättigter RINGERScher Lsg. perfundiert wird. Die Beeinflussung der Atmung zeigt sich dabei einerseits in einer Wrkg. auf die O-Absorption, andererseits in einer Wrkg. auf die CO₂-Bildung, die causal voneinander verschieden sind. Eine Hemmung der O-Absorption wird verursacht durch NaHSO₃ (0,05—0,25%), NaF (0,1—1%ig) u. HCN. Diese Substanzen lähmen die Atmung, indem sie sich in loser Bindung an bestimmte oxy-

dierbare Gruppen (Aldehyde) anlagern. Diese Bindung kann wieder gelöst u. die früheren Respirationsverhältnisse wieder hergestellt werden. So kann die mit NaHSO_3 herabgesetzte Atmung durch NaHCO_3 wieder bedeutend erhöht werden. Eine solche vorübergehende Lähmung des Atmungsprozesses wird nicht verursacht durch Hydroxylamin, Phenylhydrazin u. Harnstoff.

Eine Verminderung der CO_2 -Bildung wird hervorgerufen durch Formaldehyd, SS. und Alkalien. 0,025—0,1% NH_3 oder $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_3$ reduzierten die CO_2 -Abgabe auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ des ursprünglichen Wertes. Hydrazinhydrat u. Hydroxylamin hatten in 0,05—0,20%ig. Lag. einen kleineren Effekt. Die toxische Wrkg. dieser 4 Alkalien schien demnach im Verhältnis zur Ionisation zu stehen. In gleicher Abhängigkeit von der Ionisation zeigte sich die Wrkg. von Milchsäure u. salpetriger S. 0,2—0,4% der ersteren hatten dieselbe Wrkg. wie 0,02—0,03% der letzteren. Vergiftung mit HgCl_2 reduzierte die CO_2 -Abgabe wie die SS. auf $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$.

Auf Grund dieser Befunde wird folgende *Hypothese der Gewebeatmung* aufgestellt. Die Gewebe enthalten eine Substanz, welche mit dem O der Umgebung ein organisches Superoxyd bilden. Dieses Superoxyd übermittelt seinen O mittels einer Peroxydase an Aminosäuren u. an Kohlenhydrate. Die Rk. wäre analog der Wrkg. von H_2O_2 , welches in Ggw. eines Aktivators SS. von der Formel: $\text{R} \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zu CO_2 , NH_3 u. einem Aldehyd $\text{R} \cdot \text{CHO}$ zu oxydieren vermag u. den Aldehyd zuletzt zu CO_2 und H_2O verbrennt (DAKIN, Journ. of Biol. Chem. 4. 63—76. 221. 227; C. 1908. I. 1165. 1259.) Gifte wie HCN , NaHSO_3 u. NaF hemmen die Atmung zeitweilig durch Bindung der Aldehydgruppen. Gifte wie Formaldehyd, SS. u. Alkalien hemmen die B. von CO_2 durch Vernichtung der Peroxydase. Das organische Peroxyd kann dann die Oxydation nicht bis zum Endstadium führen. Wiederherstellung des CO_2 -Bildungsvermögens ist identisch mit Regeneration der Peroxydase. (Journ. of Physiol. 39. 149—83. 21/10. Oxford. Physiol. Lab.)

GUGGENHEIM.

E. P. Cathcart, *Der Einfluß von Kohlenhydraten und Fetten auf den Eiweißstoffwechsel*. Durch Best. der hauptsächlichsten Harnbestandteile (Gesamt-N, Harnstoff, NH_3 , Harnsäure, Kreatinin u. Kreatin) verfolgte Vf. den Einfluß von Kohlenhydratnahrung (Tabioka, Zucker, Honig) und Fetten auf den Stoffwechsel nach vorausgegangener 40-std. Hungerperiode. Eine fett- und N-freie Kohlenhydratdiät ergab ein Sinken, Fettdiät ein deutliches Steigen des Harn-N. Während des Hungers ist *Kreatin* ein konstanter Bestandteil des Harns. Die Kreatinausscheidung sinkt sofort nach Eingabe von Kohlenhydraten und steigt bei Fettdiät. Die N-, resp. Kreatinausscheidung wird als Maßstab betrachtet für die Verwertung der bei dem endocellulären Proteinstoffwechsel entstehenden Proteinbausteinen zu neuen synthetischen, für den Körper nutzbaren Eiweißstoffen. Die Verwertung dieser Eiweißbausteine wird verbessert durch Kohlenhydrateingabe. Fette bewirken diese eiweißsparende Wrkg. erst nach einiger Zeit, welche vielleicht zu einer Umwandlung in Kohlenhydrate notwendig ist. (Journ. of Physiol. 39. 311—30. 22/10. Glasgow. Physiol. Lab.)

GUGGENHEIM.

J. N. Langley, *Über Muskelkontraktion mit hauptsächlichlicher Hinsicht auf das Vorkommen von „Rezeptivsubstanzen“*. IV. Teil. *Die Wirkung von Curare und einigen anderen Substanzen auf den Effekt des Nicotins auf den Sartorius und Gastrocnemius des Frosches*. Die bereits früher (Journ. of Physiol. 37. 167—212. 285—300; C. 1908. II. 1199. 1451) vertretene Theorie des Vfs. nimmt an, erstens, daß in der Nervenregion des Muskels mindestens zwei spezielle Rezeptivsubstanzen vorhanden sind, und daß Nervenimpulse nur Kontraktionen verursachen können, wenn sie auf eine Rezeptivsubstanz wirken. Zweitens sollten die Rezeptivsub-

stanzen mehr oder weniger leicht dissoziierbare Verbindungen bilden. Die Wrkg. des Nicotins, das sich mit diesen Rezeptivsubstanzen vereinigt, besteht nach dieser Theorie einerseits in einer Fernhaltung des Nervimpulses, andererseits in einer Kontraktion bewirkenden, chemischen Beeinflussung der kontraktiven Substanz. Die Wrkg. von Curare ist in gewisser Beziehung der Wrkg. von Nicotin antagonistisch (Journ. of Physiol. 33. 387). Das *Studium der Curarewrkg. im Zusammenhang mit der Nicotinwrkg.* bestätigt die Auffassung des Vfs. Danach entfalten Nicotin und Curare ihren Einfluß durch B. dissoziierbarer Verb. mit der Rezeptivsubstanz. Die untere Grenze der Giftwrkg. wäre diejenige Konzentration, welche nötig ist, um das mit der Rezeptivsubstanz normalerweise verbundene Salzion oder -molekül aus seiner Verb. zu verdrängen.

Die durch Nicotin erfolgende Muskelkontraktion ist die Summe der Wrkgg. des Nicotins auf die einzelnen Muskelemente. Wenn sich das Nicotin langsam mit der Muskelsubstanz vereinigt u. die Kontraktion in den Molekularmuskeln langsam genug erfolgt, so kann sich die Rezeptivsubstanz vollständig mit Nicotin absättigen, ohne daß eine ersichtliche Kontraktion erfolgt. Deshalb ist die Größe der Kontraktion durch Nicotin eine Funktion der Geschwindigkeit der Bindung des Nicotins und der Kontraktionsdauer. — Wenn die Rezeptivsubstanz mit Curare gesättigt ist (in einigen Fällen vor völliger Sättigung), so wird sie durch Nervenimpulse nicht affiziert.

Die Beobachtungen von EDMUNDS und ROTH (Amer. Journ. Physiol. 23. 28; C. 1908. II. 1619) und von DIXON und HAMILL (Journ. of Physiol. 38. 314—36; C. 1909. I. 1720) werden mit des Vfs. *Hypothese der Rezeptivsubstanzen des Muskels* in Einklang gebracht. Diese Hypothese wird zu einer *Theorie der Wrkg. chemischer Substanzen auf das Protoplasma* verallgemeinert. Diese ist in ihrem Wesen mit der EHLICHschen Seitenkettentheorie identisch. Sie nimmt im Protoplasma Atomgruppen in lockerer und festerer Bindung an. Letztere bestimmen den Charakter des Protoplasmamoleküls und können ohne fundamentale Änderungen des ganzen Mechanismus nicht abgespalten werden. Erstere bedingen als abspaltbare Rezeptivsubstanzen die normalen Funktionen des Protoplasmas. In weniger differenzierten Zellen zeigt sich das V. dieser Atomgruppen in der *B. von Antikörpern*. In höher differenzierten Zellen entwickeln sich diese Atomgruppen als spezielle Rezeptivsubstanzen für gewisse chemische Substanzen (Secretin, Adrenalin, Curare, Nicotin etc.). (Journ. of Physiol. 39. 235—95. 22/10. Cambridge. Physiol. Lab.) GUGGENHEIM.

Emil Abderhalden, Karl Kautzsch und Franz Müller, *Weitere Studien über das physiologische Verhalten von l- und d-Suprarenin. V. Mitteilung.* Im Anschluß an frühere Unterss. (vgl. S. 1066) versuchten Vff. festzustellen, worauf die Gewöhnung von Mäusen an große *l-Suprarenindosen* durch wiederholte Injektionen von d-Suprarenin beruht. Vff. konnten feststellen, daß das Serum von normalen u. vorbehandelten Mäusen, auf Froschaugen aufgetropft, einen Einfluß auf die Pupillenweite nicht ausübt. Durch Aufbringen eines Gemisches einer Lsg. von l-Suprarenin 1 : 10 000 und normaler u. erst mit d-Suprarenin vorbehandelter Tiere auf enucleierte Froschbulbi wurde in beiden Fällen eine annähernd gleich starke Pupillenerweiterung festgestellt. Bei der Unters., ob Hunde, denen wiederholt größere Dosen von d-Suprarenin zugeführt worden sind, in gleicher Weise eine Steigerung des *Blutdrucks* nach Zufuhr von l-Suprarenin zeigen, wie normale Hunde, konnten Vff. zeigen, daß durch Gewöhnung an größere Dosen von d-Suprarenin die Wrkg. des d- und l-Suprarenins auf den Blutdruck nicht merklich beeinflußt wird. Es gelang bei Hunden auch nicht, den Einfluß des l-Suprarenins durch unmittelbar vorausgehende Zufuhr von d-Suprarenin herabzumindern. Einzelheiten u. die Herzkurven sind im Original einzusehen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Laurent Bayaud, *Über den Einfluß der ultravioletten Strahlen auf die Entwicklung von Schimmelpilzen*. Der Vf. hat Kulturen niederer Pilze (*Phycomyces nitens*, *Rhizopus nigricans* und *Sterigmatocystis nigra*) der Einw. von ultravioletten Strahlen einer Hg Quarzlampe ausgesetzt. Die Pilze waren gleichförmig auf Orangensaftgelatine ausgesät, die in dünner Schicht auf einer Glasplatte mit feucht gehaltenem Filtrierpapier ausgebreitet war. Darauf wurde durch Quarzprismen u. -linsen senkrecht das Spektrum der Hg-Lampe geworfen. Es war also möglich, das Spektrum zu photographieren u. die Lage der Linien festzulegen. Man beobachtet bald in verschiedenen Teilen des Spektrums Wachstumsdifferenzen; auf lichtempfindlichem Papier läßt sich so ein „biologisches Spektrum“ sichtbar machen, das, soweit sich dies feststellen ließ, mit dem photographischen Spektrum zusammenfällt. Für die mittlere, ultraviolette Zone (3030—2480) ist die Einw. der Strahlen des Spektrums proportional dem Eindruck auf empfindlichem Ag-Salzpapier. Für die beiden äußeren Zonen nimmt die Wirksamkeit ab in dem Maße, in dem man sich dem Ende des Spektrums nähert. Die Strahlen von kleinen Wellenlängen beeinflussen die Kulturen noch deutlich, wenn eine Wrkg. der Strahlen auf photographisches Papier nicht mehr zu erkennen ist. Dagegen wird für Strahlen großer Wellenlänge (3130, 3300, 3600, 4040, 4350), die auf Ag-Citratpapier starke Eindrücke geben, die Einw. auf die Pilze fast gleich Null. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 634—36. [18/10.*]) BUDGE.

B. Burri und O. Allemann, *Chemisch-biologische Untersuchungen über schleimbildende Milchsäurebakterien*. Es ist bereits von BURRI u. THÖNI (Landwirtschaftl. Jahrbuch der Schweiz 1909. 227; Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 23. 23; C. 1909. I. 1721) mittels des *Bac. casei* ϵ nachgewiesen worden, daß die schleimbildenden Milchsäurebakterien nicht als selbständige Arten neben den nichtschleimbildenden stehen, daß vielmehr beide Formen ineinander überführbar sind. Zweck der Arbeit war, I. die chemischen Leistungen schleimbildender und nicht schleimbildender Stämme solcher Organismen vergleichend zu verfolgen, u. II. Aufschluß über die chemische Natur der Schleimsubstanz zu erhalten. — I. Als Nährboden wurde zentrifugierte frische Magermilch verwendet, die im Autoklaven bei 115° sterilisiert wurde. Zum Impfen wurde benutzt 1. *Bact. Güntheri*, 2. Säurebildender *Streptococcus*, 3. *Streptococcus* des gelben Galt, 4. *Bac. casei* ϵ und 5. *Bac. casei* δ . Die Kulturen standen 3—4 Monate bei 28—30°. Die Unters. erstreckte sich auf die Best. des löslichen N (der N der durch Kochen mit 1% Essigsäure nicht fällbaren Eiweißstoffe), des Zersetzungs-N (der N des durch Phosphorwolframsäure nicht fällbaren Teiles der N-Verb. der Milch), des NH_3 -N, der Art u. Menge der flüchtigen SS., des Säuregrades u. des Milchzuckers. Es zeigte sich, daß die erste Bakterienart Casein wenig angreift, stärker den Zucker unter B. von Rechtsmilchsäure, Essigsäure, Propionsäure und Ameisensäure, ähnlich verhält sich die zweite Bakterienart. Die dritte u. vierte greifen die Eiweißstoffe stark an, beträchtlich auch den Zucker unter B. von Milchsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Buttersäure u. Spuren Ameisensäure (3. Art), bezw. Milchsäure und einer anderen, nichtflüchtigen S., ferner von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Ameisensäure (4. Art). Die fünfte Bakterienart verhält sich ähnlich der ersten u. zweiten, die sämtlichen Vers. ergaben, daß sich die fadenziehenden Formen der verschiedenen

Milchbakterien hinsichtlich der chemischen Leistungen nicht von deren normalen Formen unterscheiden lassen.

II Die Verss. zur Darst. ausreichender Mengen von Schleimsubstanz wurden mit *Bac. casei* ϵ und δ ausgeführt. Als Nährboden diente einmal von Albumin und Fett befreite Käsereimolke, ein anderes Mal ein künstlicher eiweißfreier Nährboden. Um sicheres Eintreten des Schleimzustandes zu erreichen, mußte Kahlhefe zugesetzt werden; hervorgehoben wird, daß die Schleimbildung nicht an die Ggw. von *Mycodermazellen* gebunden ist, da einmal schleimbildend gewordene Milchsäurebakterien diese Eigenschaft auch bei Reinkultur lange bewahren. Die chemische Verarbeitung der Kulturen begann nach 3—4 Tagen, indem die viscoae Fl. zunächst filtriert u. dann mit etwa gleichen Raumteilen A.-Ä. (3 : 1) gefällt wurde; der Rohschleim wurde in mit HCl angesäuertem W. gel., filtriert u. wieder gefällt. Nach 3—4-maligem Umfällen stellte die Substanz ein filziges, nicht hygroskopisches, geschmack- und geruchloses Pulver dar. Neben diesem Verf. wurde auch das Verf. von KRAWKOW (vgl. IWANOW, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 1. 524) verwendet. Sämtliche Schleimpräparate bildeten geruch- und geschmacklose, weißliche, asbestähnliche Massen; bei 100° getrocknet enthielten sie (bezogen auf aschefreie Substanz): C: 45,21—45,99%, H: 6,68—7,34%, N: 6,81—9,80%, O: 37,57—40,21%. Diese Zahlen stimmen mit den von verschiedenen Seiten für Chitin und mit den von KRAWKOW u. IWANOFF (l. c.) für Bakterienmembran gefundenen Zahlen gut überein. Vf. gelangen somit zu dem Schlusse, daß die von ihnen gewonnenen Schleimpräparate aus einer chitinähnlichen, im Zustande hochgradiger Quellung befindlichen Substanz bestehen, so daß die Annahme verschiedener Autoren (vgl. KÖNIG, SPIECKERMANN u. SEILER, Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 9. 513; C. 1905. I. 1732), daß die Schleimbildung nicht als Gärung, sondern als Verquellung der Zellmembran aufzufassen sei, eine weitere Bestätigung erhält. Die B. von Oxalsäure und Schleimsäure bei der Oxydation der Schleimpräparate der Vf. mit konz. HNO₃ spricht für das Vorliegen einer galaktoseähnlichen Gruppe im Schleim. (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 18. 449—61. 15/10. [17/9.] Bern-Liebefeld. Schweizerische milchwirtschaftl. u. bakteriolog. Anst.)

RÜHLE.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

H. Bechhold, *Halbspezifische chemische Desinfektionsmittel*. In Ergänzung des Referates S 1683 sei hier aus den ausführlichen Veröffentlichungen des Vfs. noch folgendes mitgeteilt. Zu den Verss. wurde das *Tribrom-p-ä-o-kresol*, F. 162°, weiße, blumenkohlartige Aggregate, vom Vf. neu dargestellt; die Verb. ist in W. unl., ll. in W., wl. in k. Essigsäure, l. in A., Toluol und in der 10fachen Menge von Spiritus sap. kalin. Die reine Substanz l. sich in Natronlauge, während die nicht völlig gereinigte Substanz in der Lauge schwarz wird.

Neben der Entwicklungshemmung durch Halogennaphthole und -phenole wurde die Prüfung der „Minimalabtötung“ bestimmt; wegen der Einzelheiten dieser Prüfung sei auf das Original verwiesen. Vf bezeichnet diese Wrkg. auch die „molekulare Desinfektion“, d. h. wenn zur Entwicklungshemmung einer bestimmten Kultur 1000 Mol. Kresol erforderlich sind, so braucht man zur Erzielung der gleichen Wrkg. 1500 Mol. β -Naphthol, aber nur 14 Mol. Tribromnaphthol. Beschrieben werden die Verss. mit 10 verschiedenen Halogennaphtholen und Halogenphenolen.

Die *Brom-* und *Chlor- β -naphthole* erweisen sich als Desinfektionsmittel, welche die gebräuchlichen Desinficientia (Hg-Verbb. ausgenommen) weit übertreffen; sie

sind praktisch ungiftig und geruchlos. Die Desinfektionskraft dieser Verbb. erreicht gegen Staphylokokken, Streptokokken und Diphtheriebacillen ihr Maximum bei *Tribrom- β -naphthol*, gegen *Bacterium coli* bei *Dibrom- β -naphthol*. Gegen Paratyphus N, wahrscheinlich auch gegen Typhus, bleibt sie mit Einführung von Halogen ins Naphtholmol. bis zum Dibrom- und Dichlornaphthol die gleiche und sinkt mit dem Eintritt weiterer Chlor- und Bromatome in die Naphtholmolekel. Die Seifenlsgg. der untersuchten Halogen-naphthole unterscheiden sich in ihrer Desinfektionskraft nicht wesentlich von denen der Alkalilsgg.; nur *Dibrom- β -naphthol* wird in seiner Wrkg. gegen *Bacterium coli* durch Lysol als Lösungsmittel erheblich abgeschwächt.

Tetrabrom-p-diphenol u. *Tribromdikresol* erweisen sich als kräftige Desinfektionsmittel gegen Staphylokokken, stehen jedoch in ihrer Wrkg. gegen *Bacterium coli* hinter Lysol zurück. Auffallend ist die weit schwächere Wrkg. von *Tetrabrom-p-diphenol* gegenüber *Tetrachlor-o-diphenol*. Während Tri-, *Tetrabrom- β -naphthol*, *Tetrabrom-o-kresol* und *Tetrachlor-o-diphenol* sogar gegen Milzbrandsporen eine bedeutende Desinfektionskraft besitzen, erwiesen sie sich ebenso wie einige andere höhere Halogenphenole gegen Tuberkelbacillen als wirkungslos. Unter den geprüften Stoffen waren Tri-, *Tetrabromnaphthol* und *Tetrachlor-o-diphenol* auch sehr wirksame Eiterdesinficientia; mit 1% Tri- und *Tetrabromnaphthol* konnte binnen 8 Minuten völlige Sterilität der Hände erzielt werden.

Es wurden ferner 15 *Naphtholsulfosäuren* und *Bromderivate* derselben untersucht. Sie erwiesen sich als unwirksam gegen Staphylokokken. Nur vier derselben zeigten eine geringe Wrkg. gegen Schimmelpilze; in einem Falle war die Wrkg. des Bromderivats höher, im anderen Falle geringer als die der betreffenden Sulfosäure. Die untersuchten Verbb. zeigten in gewissem Sinne eine spezifische Wrkg. gegen die zur Prüfung benutzten Bakterien und Kokken. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 64. 113—42. 28/10. Frankfurt a. M. Inst. f. experim. Therap.) PROSKAUER.

Eugen Seel, *Zur Kenntnis einiger neuer Desinfektionsmittel*. Vf. behandelt die *Phenostabletten* (*Diphenyloxalester*), *Carbolsäuretabletten*, $3\text{C}_6\text{H}_5(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{OK})$, *Lysoltabletten* (Kresoltabletten) von der Zus. $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CH}_3) + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OK}) \cdot \text{CH}_3$, (*Paralysol*), *Metakalin*, aus p-Kresol u. p-Kresolkalium bestehend, *Segerin*, aus m-Kresol bestehend, die *Segerin-roh-Tabletten*, die ein Gemenge der 3 Kresole enthalten, und das *Belloform*. Es werden zum Teil Angaben über die chemischen Eigenschaften und den Desinfektionswert aus der Literatur, zum Teil eigene Verss. darüber mitgeteilt. Das *Belloform*, von der Teerproduktenfabrik „Biebrich“ hergestellt, ist arm an Kresolen (0,8—1% Phenole), enthält 8—15% KW-stoffe, 28 bis 42% Harz- und Fettsäuren, sowie sehr geringe Mengen Formaldehyd. Außerdem werden Mitteilungen gemacht über H_2O_2 , *Sublamin* ($\text{HgSO}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_4[\text{NH}_2]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), das *Isoform* (p-Jodoanisol) und das *Autan* in den verschiedenen Packungen. (Dtsh. Militärärztl. Ztschr. 38. 886—907. 5/11. Stuttgart.) PROSKAUER.

Wilhelm Henneberg, *Yoghurt und seine Bereitung*. Ausführliche Wiederholung des schon früher mitgeteilten Rezeptes (Ztschr. f. Spiritusindustrie 31. 425 bis 426; C. 1908. II. 1375) zur *Selbstdarstellung von Yoghurt*. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 32. 489—90. 21/10. Berlin.) BRAHM.

Charles Thom, *Probleme bei der Herstellung von Camembertkäse in den Vereinigten Staaten*. Die Darst. von Camembertkäse, sowie die Einrichtung der Käsereien wird eingehend besprochen u. Anleitung gegeben, die Schwierigkeiten, die der Einführung dieser Industrie in den Vereinigten Staaten erwachsen und hauptsächlich in klimatischen Einww. begründet zu sein scheinen, durch geeignete

Einrichtung der Käseereien zu überwinden. (U. S. Department of Agriculture, Bureau of Animal Industry, Bulletin 115. 23/10. [5/10.] 54 Seiten. Sep. v. Vf.)
RÜHLE.

Mineralogische und geologische Chemie.

O. Mügge, *Trigonale Hemiedrie*. Vf. macht darauf aufmerksam, daß die trigonale Hemiedrie von DUFET (Bull. Soc. franç. Minéral. 9. 136) bereits am *Disilberorthophosphat*, Ag_2HPO_4 , beobachtet worden ist, also nicht nur dem Benitoit zukommt, wie HLAWATSCH (S. 56) und PALACHE (S. 857) wollen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 636. 15/10.)
ETZOLD.

H. Thiene, *Über Apatit und Beryll von Tonkerhoek (Deutsch-SW-Afrika)*. Der *Apatit* bildet wasserklare, gelbe, blaßviolette, hellgrüne, hellblaue, schwach rosa- oder weinrote Säulen, hat D. 3,21 und enthält Fluor. — Der *Beryll* ist in wasserklaren, weingelben, blaßblauen oder blaßgrünen, dicken Tafeln vorhanden, hat D. 2,713 und enthält nicht selten regellos gelagerte Turmaline. (N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 97—101. 17/8. Jena.)
ETZOLD.

Leonhard Weber, *Über die Brechungsexponenten des Apatits von der Knappenwand*. Vf. dehnt die Unterss. BAUMHAUERS (Ztschr. f. Krystallogr. 45. 555; C. 1909. I. 313) auf das V. im Sulzbachtal aus und gelangt zu übereinstimmenden Resultaten, während ZIMÁNYI abweichende Angaben gemacht hat. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 594—96. 1/10.)
ETZOLD.

Franz Pupke, *Die optischen Anomalien bei Apatit*. Mn-Gehalt ruft wahrscheinlich abweichendes physikalisches Verhalten und so auch die optischen Anomalien des Apatits hervor. Die violetten, blaugrauen, rosa und grünen Krystalle sind optisch anomal und enthalten Mn. Da nun aber beim Erhitzen die Färbung schon bei einer Temp. verschwindet, bei der die Anomalien noch fortbestehen, und zwar gleich leicht in Luft, O u. H, so dürfte die Färbung nicht direkt durch den Mn-Gehalt bewirkt werden. Unter dem Einfluß des Radiums phosphorescieren die Mn haltigen Apatite sehr intensiv und färben sich grün, Mn-freie phosphorescieren nur schwach und bleiben in der Färbung unverändert. Vor der Bestrahlung geprühte Mn-haltige Apatite färben sich schneller u. intensiver als ungeprühte. Der Ehrenfriedersdorfer geprühte Apatit (vorher violett) wurde über Radium intensiv zeisiggrün. Auch gefälltes Mn-haltiges Calciumphosphat phosphorescierte nach der Bestrahlung deutlich. (Dissertation Bonn 1908. 47 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 29—30. 24/9. Ref. BRAUNS.)
ETZOLD.

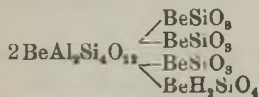
W. Wernadski, *Über den Worobieffit und die chemische Zusammensetzung der Berylle*. Von WOROBIEFF hinterlassene Messungen der Beryllkrystalle von Lipowka am Ural werden publiziert. Danach ist das Material dem Phenakit ähnlicher als dem Beryll, Habitus kurzsäulig, optisch einachsigt und schwach anomal. Da sich ein Cs-, Li- und H-Gehalt herausgestellt hat, wird die besondere Art *Worobieffit* aufgestellt. NENADKEWITSCH fand in demselben:

SiO ₂	Al ₂ O ₃	BeO	H ₂ O	Cs ₂ O	Li ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Summe
62,84	18,34	11,45	1,92	3,10	1,39	0,24	0,04	Sp.	Sp.	99,32.

In den Mineralien der massigen Gesteine und pegmatitischen Gänge überwiegt Cs charakteristischerweise Rb (Rb-freier Pollucit u. Worobieffit, Cs auch im Lepidolith, Petalit u. Triphylin). Lepidolithe, die umgekehrt mehr Rb als Cs enthalten,

werden vom Vf. als *Rubidiumlepidolith* abgetrennt; diese sind in jenen Gängen stets älter als die Cs-Mineralien, die sich wahrscheinlich aus Lagg. erst ausgeschieden haben, nachdem diese schon Rb-frei geworden. Aus den primären Cs- und Rb-haltigen Mineralien gelangen diese Elemente in Sulfate, Halite und Nitrate (Alaun, Steinsalz, Carnallit, Salpeter), in Borsäureabsätze, h. Quellen, Rb auch in Bauxite, Limonite, Wad, Siderite, vielleicht auch in Magnetite und Hämatite. Bei der sekundären Wanderung entfernt sich also das Cs zuweilen vom Rb, eine Trennung, die beim oberflächlichen Verwitterungsprozeß unter dem Einflusse der pflanzlichen Organismen noch weitere Fortschritte macht. Auf ihrer primären Lagerstätte werden Cs und Rb in meist K- und Li-reichen Alumosilicaten der Kaolinreihe beobachtet und sind hierbei häufig mit Körpern des auch für reine Cs-Mineralien (Leucit, Petalit) charakteristischen Typus $B_2Al_2Si_4O_{12}$ vergesellschaftet, in denen sie sich als isomorphe Beimischung finden.

Die natürliche Umwandlung der Berylle in Kaolin und weißen Glimmer unter Quarzausscheidung weist auf einen in ihnen enthaltenen Glimmer- oder Kaolinkern der Gruppe $Mg_2Al_2Si_2O_8$ hin. Zum gleichen Schluß führt der sehr seltene Übergang des Berylls in Orthoklas im Verlauf der während der letzten Erstarrungsstadien der Pegmatitgänge erfolgenden Veränderungen, sowie die charakteristische grüne Farbe des als isomorphe Beimischung in den Beryllen auftretenden Chromsilicats, die nur solchen vom Kaolintypus zukommt. Hiernach werden die Berylle als Additionsprodd. von Silicatgruppen und Beryllsalzen einer dem Pyrophyllit analogen und daher Pyrophyllitsäure genannten Kieselsonderdeäure aufgefaßt. Die PENFIELDsche Formel erhält also die nebensteh. Form. Außer diesem PENFIELDschen Silicat enthalten die alkalihaltigen Berylle noch:



Die Berylle sind isomorphe Mischungen dieser Verb. Vf. nennt die Cs-haltigen Worobieffit, die alkalifreien Aquamarin, die Li-haltigen (aber Cs-freien) Lithionberyll, die Na-haltigen (aber Li- und Cs-freien) Natronberyll. (Trav. de Musée géol. Pierre le Grand pres de l'Acad. d. sc. de St. Pétersbourg 2. 81—102; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 21—23. 24/9. Ref. Doss.)

ETZOLD.

P. Pilipenko, *Über den Apophyllit von der unteren Terzja, einem rechten Nebenflusse des Tomj (Sibirien)*. Im Melaphyr treten bis 2 Fuß große Geoden mit großen, zonal struierten Apophyllitkrystallen auf. Dieselben haben die unten stehende Zus., zu der bemerkt sei, daß 0,023% N auch im Melaphyr gefunden wurden. Bei hinreichend langer Zeitdauer wurde der Apophyllit bereits bei 180° wasserfrei. Die Ausscheidung des W. und der sich schon bei 100° bildenden, in H₂O l. und sauer reagierenden Sublimationsprodd. erfolgte von einzelnen über das Spaltblättchen wie unsichtbare Poren verstreuten Punkten aus. Dabei bilden sich Dissoziationsfiguren mit parallel zu (100) gehenden Strahlen, sowie parallel (110) verlaufende Gleitflächen, die augenscheinlich bequeme Austrittswege für die entstehenden Abspaltungsprodd. darstellen. Bei weiterem Erhitzen verbiegen sich (infolge Volumenvergrößerung?) die Gleitspalten wellenartig, wobei optische Anomalien auftreten.

SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	F	N	H ₂ O	Summe
52,12	0,26	24,56	5,23	1,73	0,02	16,63	100,55.

(Ann. géol. et min. d. l. Russie 10. 189—211; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 27 bis 29. 24/9. Ref. Doss.)

ETZOLD.

J. Antipow, Über einige Mineralien aus russischen Lagerstätten. Für das dem *Vogit* ähnliche Mineral (Verh. d. K. russ. min. Ges. 38. 38; C. 1902. II. 151) wird eine neue Analyse (1) gegeben und daraus die Formel $(U_2O_5)_2CuO + 2H_2O$ hergeleitet. Neuerdings ist die südöstlich von Andishan im Ferghanagebiet gelegene neue Uranerzlagerstätte, welche im devonischen körnigen Kalkstein Stockwerke bildet, vom Vf. genauer untersucht u. dabei folgendes gefunden worden: *Ferghanit* ist ein ziemlich verbreitetes, hellgelbliches, schuppenförmiges Mineral, in ideal reinem Zustand von der Zus. 2, der fast genau die Formel $V_2O_5(UO)_2 + 6H_2O$ oder $(VO)_2U_2 + 6H_2O$ entspricht. D. 3,31. Radioaktivität ca. 8, bezogen auf Uranoxyd = 1. Härte wenig über 2, Doppelbrechung gering, möglicherweise rhombische Symmetrie. — Ein grünlichschwarzes, dichtes, ziemlich zähes Mineral wird als turkestanischer *Volborthit* bezeichnet, hat Härte 4, D. 3,45 und Zus. 3, woraus die Formel $(VO)_4Ca_2Cu_3 + 2H_2O$ abgeleitet wird.

	U ₂ O ₅	V ₂ O ₅	MO ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CuO	CaO	Li ₂ O	P ₂ O ₅	H ₂ O	Unl.	Summe
1.	74,49	—	—	12,09	—	8,41	1,15	—	0,51	3,63	0,23	100,51
2.	77,00 ¹⁾	17,60	—	—	—	—	—	1,22	—	10,75	—	106,57
3.	—	41,03	0,23	2,80 ²⁾	1,10	29,45	20,40	—	—	4,55	—	99,56

¹⁾ oder 69,30 UO und alsdann Summe 98,87. ²⁾ incl. Al₂O₃.

(Berg- [Gorny-] Journal 4. 255—67; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 37—40. 24/9. Ref. Doss.)

ETZOLD.

P. Drawert, Bericht über eine Exkursion im mittleren Ural im Jahre 1900. In der LIPOWSKAchen Grube beim Dorfe Lipowaja wurde apfelgrüner, halb durchsichtiger *Skapolith* mit D. 2,615 u. Zus. 1 u. 2 gefunden. — In den Smaragdlagerstätten nordöstlich von Jekaterinburg tritt ein mattes, durchscheinendes, dichtes, u. Mk. faseriges Mineral mit Härte 3,5—4, D. 3,003, in HCl nicht vollkommen zersetzbar, vor dem Lötrohr nur in dünnen Splintern schmelzbar, im Kolben W. entbindend auf, das die Zus. 3 besitzt.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	Cl	H ₂ O	Summe
1.	63,30	24,38	0,44	—	—	9,28	—	2,58	99,98
2.	59,95	24,09	1,16	—	—	12,79	—	1,96	99,95
3.	36,31	47,08	13,32	Sp.	Sp.	Sp.	—	3,11	99,82.

(Sitzungsber. d. Naturf. Ges. a. d. Kasaner Univ. 1902—03. 11 SS.; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 41. 24/9. Ref. Doss.)

ETZOLD.

Richard Canaval, Über Lichterscheinungen beim Verbrechen von Verhauen. Vf. bespricht die verschiedenen Annahmen, welche zur Erklärung der namentlich in Kohlenbergwerken nicht seltenen Lichterscheinungen gemacht worden sind, und gelangt schließlich dazu, daß die *Phosphoreszenz des Quarzes* als verständlichste Ursache anzusehen sei. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 440—46. Okt.)

ETZOLD.

Paul Egenter, Die Marmorlagerstätten Kärntens. Eine geologische Beschreibung der einzelnen Vorkommen, die durch vom Zentralgranit hervorgerufene Metamorphose aus sedimentären Formationen hergeleitet werden. Die den unangenehmen Geruch des *Stinkmarmors* hervorbringende Substanz besteht zum Teil aus nachweisbarem H₂S. Daneben ist aber höchstwahrscheinlich eine noch stärker übel-

riechende organische Substanz vorhanden, welche einer Gruppe angehören muß, die eine große Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temp. hat. Vf. denkt an die Gruppe der Indolderivate, in der sehr stark riechende Stoffe wie das Skatol nahe Verwandtschaft mit intensiven Farbstoffen zeigen, und die zugleich nächst den Ptomainen zu den verbreitetsten Fäulnisprod. von Eiweiß gehören. Allerdings gelang es nicht, direkt oder im reinen Aussug mit Lg. oder A. irgend eine Spur einer organischen Substanz nachzuweisen. Selbst Marmore der höchstkrystallinischen Zone, die einst stark erhitzt waren, enthalten den riechenden Stoff noch in unverändertem Zustand. Erst die direkte Berührung mit den späteren Nachschüben der granitischen Intrusion hat in schmalen Zonen seine Veränderung bewirkt u. wahrscheinlich auf seine Kosten die eigenartigen zarten Farben entstehen lassen, welche auf den direkten Kontakt mit diesen Gängen beschränkt sind. (Ztschr. f. prakt. Geologie 17. 419—39. Okt. München.)

ETZOLD.

Baum, Eisen- und Titanvorkommen in Usambara (Deutsch-Ostafrika). Es ist anzunehmen, daß größere Eisenerzvorkommen vorhanden sind. Zwei Analysen vom Ausgeh-Enden eines Eisenerzganges (Schwefelkies u. Magnetkies; magnetische Auscheidungen aus basischen [amphibolitisch-dioritischen] Eruptivgesteinen) ergaben: I. 33,5% Fe, 38,9% S, 0,7% TiO₂, 2,1% Al₂O₃, 19,6% SiO₂, 3,9% MgO, Spuren Cu; II. 29,6% Fe, 35,9% S, 3,0% TiO₂, 1,9% Al₂O₃, 4,1% MgO, 25,2% Rückstand. Die ausgetrockneten Flußläufe enthalten Eisensand (Magnetkies u. Titaneisen) mit 23—39% Fe, 40—51% TiO₂, 30—35% S, Spuren CaO, Al₂O₃, SiO₂ und MgO. In der Umgebung derselben fanden sich braunrote Hügel aus Titanit mit bohnen großen, braunschwarzen Körnern von Titaneisen, welche, durch Verwitterung ausgewaschen, auch die Abhänge der Hügel geröllartig füllten. (Stahl u. Eisen 29. 1619—20. 13/10. Dortmund.)

GROSCHUPF.

H. E. Boeke, Das Binneitvorkommen von Wolframshausen am Südhars. Ein Beitrag zur Salzpetrographie. Vf. berichtet ausführlich über seine Unters. am Rinneit, deren hauptsächlichsten Resultate bereits Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 72 und Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1909. 632 (C. 1909. I. 938. 2010) bekannt gegeben worden sind. Zur Kennzeichnung der Salzgesteine wird eine Darst. auf den Strahlen eines sechszähligen Sternes vorgeschlagen, bezüglich deren auf das Original verwiesen werden muß. Die kristallographische Unters. macht die ditrigonal-akalenoedrische Symmetrie wahrscheinlich (1 : 0,5766). Ausgesucht reines Material ergab D.¹⁴ 2,3474. Habitus rhombendodekaederähnlich, dicktafelig oder kurzprismatisch. Hingewiesen sei noch auf die ausführlichen synthetischen Unters., die Löslichkeitsbest. und die Konstruktion des Binneitdiagrammes. (N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 19—56. 24/9. Leipzig.)

ETZOLD.

E. S. Simpson, Über einen Meteoriten aus dem Nuleridistrikt von Westaustralien. Das 1902 gefundene, strukturell an das Youngeisen erinnernde 120,2 g schwere oktaedrische Eisen hat D. 7,79 und besteht aus 0,84 Schreibersit, 99,16 Nickeleisen und einer Spur Lawrencit. Die Zus. ist:

Fe	Ni	Co	Mg	Cu	C	P	S	Si	Cl
93,57	5,79	0,41,	0,09	Sp.	0,01	0,13	Sp.	—	Sp.

(Western Australia Geol. Surv. Bull. Nr. 26. 24—26; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. I. 360. 17.8. Ref. v. WOLFF.)

ETZOLD.

Analytische Chemie.

W. Heike, *Zur Aufbewahrung der Ammoniummolybdatlösung*. Vf. ist der Ansicht, daß die Abscheidung von Molybdänsäure aus der zur *Fällung der H_2PO_4* dienenden Ammoniummolybdatlg. ein Vorgang physikalisch-chemischer Natur ist, der durch Erwärmung wesentlich beschleunigt wird. Daher führt Vf. die Abscheidung von Molybdänsäure auf die Erwärmung der Molybdatlg. durch die Wärmestrahlen des Lichts zurück, da wärmeerzeugende Rkk. in der Molybdänlg. nicht gut denkbar sind. Als einfaches Mittel, um die schädliche Wrkg. der Wärmestrahlen zu verhindern, empfiehlt er die Verwendung von grünen (durch Eisenoxydul gefärbten) Flaschen, worin sich nach seinen Beobachtungen die Molybdatlg. monatelang hält. Außerdem müssen die Flaschen an Orten aufbewahrt werden, die nicht allzugroßen Temperaturschwankungen ausgesetzt sind. Ein vorheriges Erhitzen u. Abfiltrieren, wie MEINECKE (Chem.-Ztg. 1896. 108—13; C. 96. I. 667) u. WAGNER vorschreiben, ist unnötig. (Stahl u. Eisen 29. 1446—47. 15/9. Freiberg i. S. Eisenhüttenlab. d. Kgl. Bergakademie.) ALEFELD.

H. Frerichs und W. Kroseberg, *Zur Prüfung der Magnesia usta auf Reinheit*. Obwohl das Deutsche Arzneibuch auf den Gehalt der Magnesia usta an Feuchtigkeit keine Rücksicht nimmt, geht aus den Unterss. der Vff. hervor, daß dieser je nach Aufbewahrung nicht unbeträchtlich und schwankend sein kann; trotzdem einige untersuchte Muster nach der qualitativen Unters. nicht zu beanstanden waren, zeigten sie erhebliche Schwankungen im Gehalt an Magnesiumoxyd. — Vf. empfiehlt, die alkalimetrische Prüfung folgendermaßen aufzunehmen: 0,5 g gebrannte Magnesia werden mit 30 ccm $\frac{1}{4}$ -n. HCl und ca. 20 ccm W. bis zur Lsg. schwach erwärmt; nach Zusatz von Methylorange sollen zur Erzielung einer gelbroten Färbung nicht mehr als 7,1 ccm $\frac{1}{2}$ -n. KOH verbraucht werden. Das entspricht einem Gehalt von 92,5% Magnesiumoxyd (vorhandenes CaO u. $CaCO_3$, bzw. $MgCO_3$ als MgO mitberechnet). Dieser Mindestgehalt kann durch zweckentsprechende Aufbewahrung leicht erhalten werden. (Apoth.-Ztg. 24. 679—80. 11/9.) BUSCH.

Hadank, *Colorimetrische Eisenbestimmung in keramischen Materialien*. Das Verf. bewährt sich besonders dort, wo der Eisengehalt eine gewisse Grenze nicht überschreitet (keramische Materialien, Zement, Schlackensand, Traß, Braunstein, technisches Sulfat, Ton etc.), und beruht auf der colorimetrischen Best. mittels Rhodanammonium. Man löst 1 g der genau abgewogenen Substanz (nach event. vorausgegangenem Aufschluß) in etwas verd. HCl, führt, wenn nötig, durch einige Körnchen $KClO_4$ und Erwärmen völlige Oxydation zu dreiwertigem Eisen herbei (Prüfung auf zweiwertiges mittels Ferricyankalium), bringt die Lsg. in einen 1 l-Meßkolben, füllt bis zur Marke auf, pipettiert 100 ccm heraus und bringt diese mit einigen ccm Rhodanammoniumlg. in den Vergleichszylinder des KÖNIGSchen App. (zu beziehen von Dr. ROBERT MUENCKE, Berlin, Luisenstr. 58). Sollte die rote Farbe zu dunkel sein, so entnimmt man nur 50 ccm und gibt weitere 50 ccm W. und Rhodanammoniumlg. zu. Bei Anwendung von 100 ccm Lsg. bekommt man den Gehalt an Fe in mg in der abgewogenen Menge von 1 g, indem man die über den Farbstreifen des App. angegebene Zahl mit 10, hat man nur 50 ccm angewendet, mit 20 multipliziert. Die über der Farbskala angegebenen Zahlen geben somit gleichzeitig Gewichtsprozent an. (Sprechsaal 42. 445. 29/7.) BLOCH.

Heinrich Wdowiszewski, *Zur Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren*. Vf. verteidigt die von ihm vorgeschlagene Verbesserung der Persulfat-

methode (Stahl u. Eisen 28. 1067; C. 1908. II. 828) gegen die Angriffe von H. KUNZE (Stahl u. Eisen 28. 1715; C. 1909. I. 44). (Stahl u. Eisen 29. 1442. 15/9.) ALEFELD.

H. Kunze, *Zur Manganbestimmung nach dem Persulfatverfahren.* Erwiderung auf vorstehende Polemik. (Stahl u. Eisen 29. 1443. 15/9.) ALEFELD.

H. Bollenbach, *Zur maßanalytischen Bestimmung des Bleies mit Kaliumpermanganat.* Das früher angegebene Verf. (Ztschr. f. anal. Ch. 46. 582; C. 1907. II. 1550) wird dahin abgeändert, daß an Stelle des BaSO_4 , welches, wohl weil es häufig Ca-haltig ist, die Titrationen ungünstig beeinflussen kann, 2–5 g des dieselben Dienste tuenden KNO_3 verwendet werden. (Chem.-Ztg. 33. 1142–43. 28/10.) RÜHLE.

H. E. Merwin, *Färbung in Titanlösungen mit Wasserstoffperoxyd mit besonderer Berücksichtigung der colorimetrischen Bestimmungsmethoden von Titan und Fluor.* Nach HILLEBRAND (Journ. Americ. Chem. Soc. 17. 718; C. 95. II. 844) bleicht Fluor die in Titansulfat mit H_2O_2 gebildete orangefarbige Lsg. nach WELLES. STEIGER (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 219; C. 1908. I. 1421) hat diese Bleichwrkg. zur Best. kleiner Mengen von Fluor angewendet. Der Vf. zeigt, daß große Mengen von Alkalisulfaten eine ähnliche bleichende Wrkg. wie F ausüben, u. daß sowohl Temperaturerhöhung, als auch Zusatz von freier S. die so gebleichten Färbungen intensiver machen. Endlich gibt er Analysenmethoden an, die sich auf diese Erscheinungen beziehen. — Bei der Best. von Titan nach WELLES colorimetrischer Methode muß eine Korrektur angebracht werden, wenn beträchtliche Mengen Alkalisalze zugegen sind, ebenso muß die Acidität der Lsg. berücksichtigt werden. Z. B. würden 20% Ti zu wenig gefunden werden (0,004 g statt 0,005 g TiO_2), wenn die Lsg. 6 g Alkalisulfat und 6 ccm gesamte freie S. enthält. In Gesteinsanalysen, bei welchen 6 g Pyrosulfat (äquivalent 4 g Sulfat + 2 g H_2SO_4) angewendet und die Schmelze in W. mit 10 ccm starker H_2SO_4 gelöst wurde, muß eine Korrektur von 3% zugefügt werden. Übersteigt TiO_2 0,02 g, so ist keine Korrektur nötig.

Best. des Fluors. Bei der NESSLERSchen Rohrmethode läßt sich der Prozentgehalt, der erhalten wird durch Division der Tiefe jeder durch F gebleichten Lsg. durch die Tiefe der Ausgangslösung, in Geraden auftragen, aus denen sich eine zur Analyse brauchbare Formel ableiten läßt. Ist z. B. der Gehalt r 142, und sind 0,5 ccm S. in der Lsg., so ist der Gehalt an F 0,0006 g, entsprechend der Formel: $\frac{r-100}{70,000}$; mit 3,5 ccm S. ist die Formel: $\frac{r-100}{22,000}$. Mit der ersten Formel können Gehalte von 0,00005–0,001 g F genau bestimmt werden innerhalb 0,00005 g, mit der zweiten Formel Gehalte zwischen 0,001 und 0,004 g innerhalb 0,00015 g. Verdoppelt man den Gehalt an Ti u. S. in der Probslg. und bringt sie auf 100 ccm, so können 0,01 g F bestimmt werden.

Zur Dest. des F in Gesteinen schm. man 2 g Pulver mit 8 g KNaCO_3 , nimmt mit h. W. auf, fügt, wenn ausgelaugt, ohne zu filtrieren, 3–4 g gepulvertes Ammoniumcarbonat zu, erwärmt einige Minuten, erhitzt dann auf dem Wasserbade bis das Ammoniumcarbonat zerstört u. das Volumen klein ist, filtriert von SiO_2 , Al_2O_3 u. Fe_2O_3 ab, fügt zum Filtrat, das nicht über 75 ccm Volumen haben soll, 3–4 ccm H_2O_2 , dann vorsichtig 10 ccm n. Titanlsg. (enthaltend 0,01 g TiO_2). Mit der S. in der Titanlsg. braucht man etwa 4 ccm starker H_2SO_4 , um die Alkalicarbonate zu neutralisieren. Zur Prüfung der Neutralität fügt man, wenn die Lsg. hellorange-gelbe Färbung annimmt, ein wenig Na_2CO_3 -Lsg. zu, bis zum Verschwinden der Färbung, dann 1–2 Tropfen S. zur Wiederherstellung. Ist weniger als 0,0025 g

(0,125%) F vorhanden, so fügt man zur neutralisierten Lsg. 3 ccm konz. H_2SO_4 , füllt auf 100 ccm auf, kühlt auf 22° , vergleicht mit einer 100 ccm-Lsg., die 0,01 g TiO_2 , 4 ccm H_2O , u. 2—3 ccm konz. H_2SO_4 enthält, und berechnet nach der vorstehend angegebenen Formel. Dieser Gehalt ist aber viel zu hoch wegen des Alkalisulfatgehaltes. Man bestimmt diese Größe in zwei 8 g-Portionen der angewendeten Carbonate (m) und hat dann die Formel: $F = \frac{r-m}{25,000} g (\pm 0,0002 g$ auf 1 g). Der wahrscheinliche Fehler ist hier nicht halb so groß, als bei den gebräuchlichen gravimetrischen Methoden. — Ist die erwartete Menge F zwischen 0,0025 u. 0,0120 g, so wird die Lsg. mit 12 ccm konz. H_2SO_4 angesäuert, u. man hat die Formel: $F = \frac{r-m-3}{6,300} g$. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 28. 119 bis 125. August. [Mai.] Petrograph. Lab. HARVARD Univ.)

BLOCH.

Hartig Franzen und G. Greve, *Über die quantitative Bestimmung der Ameisensäure*. Zur Best. der Ameisensäure in Bakterienkulturfl. mußte die Ameisensäure im Destillat in sehr verd. Lsg. bestimmt werden, weshalb die bisher zu diesem Zweck angegebenen Methoden nicht ohne weiteres anwendbar waren. Nach zahlreichen Vers., die im Original eingehend beschrieben sind, wurde folgende Methode als die beste gefunden. Zu einer Lsg. von 0,2—1 g Ameisensäure (als Salz) in 1 l W. wird das 15-fache der Ameisensäuremenge an Sublimat in h., wss. Lsg. zugegeben und bis zum Absetzen des Kalomelniederschlages auf $95-100^\circ$ erhitzt. Dann wird in der Hitze so lange Natronlauge zugesetzt, bis der braungelbe Nd. von HgO nicht mehr verschwindet. Dann läßt man den Nd. wieder bei 100° absetzen und neutralisiert nochmals in gleicher Weise. Dann wird noch 1 Stde. mit 20 ccm konz. Salzsäure erhitzt und auf einem Goochtiigel abgesaugt. Nach dem Trocknen bei $95-100^\circ$ wird das Kalomel gewogen. Zur Berechnung der Ameisensäure wird das Gewicht des Kalomels mit 0,097726 multipliziert. Für die quantitative Abdestillation der Ameisensäure wird im Original ein geeigneter App. beschrieben und abgebildet. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 368—89. 5/10. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

F. Reiß, *Die Bedeutung der Nitrate in der Milch*. I. (Bericht auf dem IV. Internationalen Kongresse für Milchwirtschaft zu Budapest am 6.—11/6. 1909.) Der Nachweis von Nitraten in der Milch ist noch kein Beweis dafür, daß eine Milchwässerung stattgefunden habe; von Bedeutung ist die Nitratk. nur in den Gegenden, in denen das W. meistens nitrathaltig ist. Die Entscheidung darüber, ob ein durch positiven Anfall der Nitratk. entstandener Verdacht begründet ist oder nicht, ist durch weitere chemische Unters., auch von Stallproben, zu erbringen. Die Tatsache, daß die Nitratk. außer durch HNO_3 auch durch andere oxydierende Stoffe ausgelöst wird, ist nicht von praktischer Bedeutung in der Milchkontrolle. (Vgl. Vf. Milch-Ztg. 37. 205; C. 1908. I. 2113 und Ztschr. f. Unters.-Nahrgr. u. Genußmittel 14. 580; C. 1908. I. 58). (Milch-Ztg. 38. 508—9. 23/10. Charlottenburg.)

RÜHLE.

H. Höft, *Zur Veränderung der Trockensubstanz von Formalinmilch bei längerer Aufbewahrung*. Selbst eine halbjährige Aufbewahrung von Milchproben, die mit 0,5 bis 1 ccm Formalin auf etwa 300—500 ccm Milch versetzt worden waren, verursachte in den meisten Fällen nur geringe Trockensubstanzveränderungen. Eine mehrmonatige Aufbewahrung von Milchproben ohne störende Veränderung des Gehaltes an Fett und an fettfreier Trockensubstanz erscheint somit durch Formalinzusatz möglich. (Chem.-Ztg. 33. 1133. 26/10. Kiel. Vers.-Stat. f. Molkereiwesen.)

RÜHLE.

Richard Kissling, Zur Wertbestimmung des Handelsparaffins. Nach Vf. vermag die von ihm abgeänderte SHUKOWSche Methode zur Best. des E. (vgl. Vf., Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 11. 216; C. 1904. II. 1263) Aufschluß über die Zus. eines Handelsparaffins zu geben. Bei der Arbeitsweise vom Vf. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 15. 46; C. 1908. I. 1429) soll man nach dem Schütteln minutlich die Temp. ablesen; bleibt sie mehrere Min. lang konstant, so ist der E. erreicht. Bei dieser Ablesungsart sind Irrtümer völlig ausgeschlossen, wie Vf. nochmals gegenüber SHUKOW (Chem. Rev. Fett- u. Harz Ind. 15. 112; C. 1908. I. 1909) betont. Die Zeitdauer, während deren die Temp. konstant bleibt, wird um so länger sein, je höher der Gehalt der betreffenden Probe an denjenigen KW-stoffen ist, von deren Vorwalten der E. des Handelsparaffins bedingt wird. Daher ist, je länger die Temp. konstant bleibt, um so weniger uneinheitlich die betreffende Paraffinprobe zusammengesetzt. Vf. teilt die Untersuchungsergebnisse einer Reihe von Paraffinsorten aus pennsylvanischem, indischem und galizischem Erdöl mit. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 16. 266—68. November.)
ROTH-Cöthen.

E. L. Kennaway, Über die Bestimmung von Purinbasen im Harn. Die Best. der Gesamtpurine (Harnsäure + Purinbasen) im Harn nach CAMMERER-ARNSTEIN (Ztschr. f. physiol. Ch. 23. 417; C. 97. II. 814) ist fehlerhaft, weil das Silber-Magnesium-Urat beim Kochen mit MgO 6—9% N in Form von NH₃ verliert. Die Ag-Salze der Purinbasen erleiden keinen N-Verlust beim Kochen mit MgO. Auf Grund dieser Tatsachen wird die Purinbest. nach CAMMERER-ARNSTEIN verbessert. Es wird zuerst die Harnsäure nach FOLIN und SCHAFFER (Ztschr. f. physiol. Ch. 32. 552; C. 1901. II. 507), Methode A, oder HOPKINS (Journ. of Path. and Bact. 1. 451), Methode B, bestimmt. Im Filtrat des Harnsäureniederschlags erfolgt die Best. der Purinbasen.

Experimentelles. Methode A. 100 ccm Harn werden mit (NH₄)₂SO₄ und 10 ccm 15%ig. NH₃ versetzt und vom Ammoniumurat, das nach FOLIN-SCHAFFER bestimmt wird, abfiltriert. Ein aliquoter Teil des Filtrates wird mit 10 ccm 20%ig. NH₃ und 10 ccm Magnesiamixtur versetzt. Von den ausgeschiedenen Phosphaten wird abfiltriert. Zu 100 ccm des Filtrates werden 10 ccm ammoniakal. AgNO₃-Lsg. gegeben, 12 Stdn. stehen gelassen und nach CAMMERER-ARNSTEIN bestimmt. — **Methode B.** 100 ccm Harn wurden mit 10 g (NH₄)₂SO₄ und 5 ccm 25%ig. NH₃ versetzt u. nach 12 Stdn. in eine 250 ccm Maßflasche filtriert. Die Harnsäurebest. erfolgte nach HOPKINS. Die salzsaure Harnsäuremutterlange und die Waschwässer werden zu dem in der 250 ccm-Maßflasche befindlichen Filtrat gegeben, wodurch event. mit der Harnsäure ausgefällte Purinbasen wiedergewonnen werden. Aus der Mischung in der Flasche werden die Phosphate mit 10 ccm 20%ig. NH₃ u. 10 ccm Magnesiamixtur ausgefällt. In 240 ccm des Filtrates werden die Purinbasen mit 20 ccm ammoniakal. NH₃-Lsg. gefällt u. nach CAMMERER-ARNSTEIN bestimmt.

Mit diesen beiden Methoden wurden vergleichende Bestat. ausgeführt. Sie geben nur bei Anwendung größerer Urinmengen genaue Resultate. Methode B lieferte etwas höhere Zahlen. (Journ. of Physiol. 39. 296—310. 22/10. London. LISTER Inst. of Prevent. Med. u. Physiol. Lab. d. Univ.)
GUGGENHEIM.

F. Wittels und N. Welwart, Über den Nachweis von Gallensäuren, Lävulose, Glucuronsäure und Pentosen im Harn. Die Gallensäurerk. von JOLLES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2766; Ztschr. f. physiol. Ch. 57. 30; C. 1908. II. 1293) versagt vollständig und ebenso sind die Abänderungen, die JOLLES (Chem.-Ztg. 33. 1043) an der SELIWANOWSchen Probe auf Lävulose, an der Probe von TOLLENS auf Glucuronsäure und an der BIALSchen Pentoserk. vornimmt, von zweifelhaftem Werte. (Chem.-Ztg. 33. 1133. 26/10.)
RÜHLE.

E. Runne, *Titration von Alkaloidsalzen*. An Stelle der gewichtsanalytischen Wasserbest. läßt sich die richtige Zus. eines Alkaloidsalzes durch eine schnell auszuführende maßanalytische Prüfung erzielen; die S. kann man, soweit es salzsaure Salze sind, durch Titration mit AgNO_3 messen. Unabhängig von der Art der S. ist man bei der Titration mit Lauge, worüber Vf. in vorliegender Mitteilung berichtet. (Literatur vgl. Original.) Als Indicator kann nur ein solcher angewendet werden, der durch das bei der Titration frei werdende Alkaloid unverändert bleibt. Vf. hat vergleichende Verss. mit *Phenolphthalein* und *Poirriersblau* angestellt. Bei der Titration, die mit $\frac{1}{10}$ -n. NaOH ausgeführt wurde, wurde dem als Lösungsmittel benutzten A. etwas Alkali zugesetzt, auf je 50 ccm ein, bzw. zwei Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Lauge, weil ein Gemisch aus 50 ccm A. und 7,5 ccm W. bei Poirriersblau durch zwei, bei Phenolphthalein durch drei Tropfen $\frac{1}{10}$ -n. Lauge gerötet wurde. Von den Indicatoren wurden 3—5 Tropfen verwandt. Die Menge des Lösungsmittels wurde entsprechend der Löslichkeit des Alkaloidsalzes u. der Reaktionsprodd. in A. gewählt, da sich die Umschläge besser beobachten lassen, wenn kein Nd. entsteht. Die Titrationsen mit Poirriersblau wurden in einem Gefäß mit engem Hals ausgeführt, da weingeistige schwach alkal. Lsgg. desselben durch den Sauerstoff der Luft bald wieder blau gefärbt werden.

Aus den Verss. ergibt sich, daß *Morphin* sich mit keinem der beiden Indicatoren weder in wss., noch in alkoh. Lsg. prüfen läßt. Bei der Doppelnatur desselben als Base und Phenol wird es schwer sein, für dasselbe einen geeigneten Indicator zu finden. — Die wss. Lsgg. von salzsaurem *Cocain* phosphorsaurem *Kodein* und schwefelsaurem *Chinin* lassen sich mit Phenolphthalein nicht titrieren, die ersten beiden Salze nicht, weil das in Freiheit gesetzte Alkaloid zu früh eine Rötung hervorruft, das letzte nicht wegen seiner Schwerlöslichkeit. Beim salzsauren Chinin tritt zwar im richtigen Augenblick ein Umschlag ein, die Färbung ist dann aber nur sehr schwach. Das auffallende Chinin hüllt nämlich das zugesetzte Phenolphthalein ein, denn wenn man die eben rosa gefärbte Fl. von neuem mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt, erhält man eine starke Rotfärbung. Die alkoh. Lsgg. von schwefelsaurem Chinin, salzsaurem Chinin und Cocain lassen sich mit Phenolphthalein ganz gut titrieren, weniger gut die von Kodeinphosphat; doch darf man dabei nur bis zum ersten schwachen Rosa titrieren, um richtige Resultate zu erhalten. Mit Poirriersblau lassen sich die alkoh. Lsgg. von Salzen des Chinins, Cocains und Kodeins sehr gut titrieren. Der Umschlag beim Kodeinphosphat ist kein so plötzlicher, wie bei den anderen Salzen, da die Phosphorsäure stört; es tritt die violette Übergangsfarbe auf; man muß hier bis zum Auftreten der rein roten Farbe titrieren. — Vergleicht man den Umschlag des Phenolphthaleins mit dem von Poirriersblau bei den verschiedenen Titrationsen, so ist letzterem wegen des schärferen Farbenunterschiedes beim Neutralisationspunkt für den vorliegenden Zweck der Vorzug zu geben. (Apoth.-Ztg. 24 662—63. 8/9. Braunschweig. Pharmaz. Inst. der Techn. Hochschule von H. BECKURTS.) BUSCH.

Technische Chemie.

W. Appellus, *Die Wasserreinigung nach dem Permutitverfahren*. Besprechung der theoretischen Grundlagen des Verfs. und seiner Anwendungsfähigkeit in großen und kleinen Betrieben. (Vgl. BASCH, S. 1595.) (Ledertechnische Rundschau, Technischer Teil von: „Die Lederindustrie“ 1909. Nr. 38. 23/9.; Collegium 1909. 361 bis 365. 23/10. Freiberg i. Sa. Lab. d. Deutsch. Gerberschule.) RÜHLE.

Ross C. Purdy und **J. K. Moore**, *Über das pyrochemische und physikalische Verhalten von Tonen*. Die Vf. besprechen die Vorgänge beim Brennen u. Schmelzen

des Tons u. haben eine Klassifizierung der Tone auf Grund ihres pyrochemischen Verhaltens, der Porosität und des spezifischen Gewichts vorgenommen. Sie unterscheiden 1. Feuerfeste Tone Nr. 1; sie zeigen eine verhältnismäßig geringe Abnahme der Porosität von SK 010 bis SK 11, etwa um 7—15%; das spezifische Gewicht bleibt von SK 010 bis SK 3 ziemlich konstant, um von da an langsam abzunehmen. Der F. liegt über SK 26. 2. Feuerfeste Tone Nr. 2, sind weniger feuerfest u. zeigen bis SK 11 eine größere Porositätsabnahme; bezüglich des spez. Gewichts verhalten sie sich ähnlich wie 1; zu feuerfesten Prodd. sind sie kaum geeignet. 3. Feuerfeste Tone Nr. 3; sie schmelzen selten höher als SK 16 oder 17, sind bei SK 11 fast dicht gebrannt und zeigen von SK 1 bis SK 11 eine ziemlich starke Abnahme des spezifischen Gewichts. 4. Tone für Pflastersteine u. dgl.; sie sind bei SK 9 fast dicht gebrannt und zeigen von SK 1 an eine außerordentlich starke Abnahme des spezifischen Gewichts, z. B. von 2,5 bei SK 010 bis zu 1,8 bei SK 9; eine Beziehung zwischen mechanischer u. chemischer Analyse, pyrochemischem Verhalten und Widerstandsfähigkeit der gebrannten Steine gegen Abnutzung ließ sich nicht auffinden. 5. Gemeine Ziegeltoner; sie sintern bei niedriger Temp., etwa SK 13, zeigen öfters Unstetigkeit in der Abnahme der Porosität und des spezifischen Gewichts; letzteres nimmt von SK 08 an ganz beträchtlich ab, z. B. von 2,6 bei SK 08 bis 1,4 bei SK 3; bei der Sinterungstemperatur tritt Blasenbildung und oft Aufblähen ein.

Weder eine rationelle chemische, noch mineralogische Analyse läßt mit Sicherheit auf das pyrochemische Verhalten des Tones schließen. (Transact. Americ. Ceram. Soc. 9. 204—314; Sprechsaal 42. 429—30. 22/7.) BLOCH.

Rohland, Über einige neue Versuche mit Tonen. Das sogenannte Ermatten der Tone hat folgende Ursache: Werden Tone im lufttrockenen Zustand in plötzliche und kurz dauernde Berührung mit W. gebracht, so wird durch das in die Poren eindringende W. die Luft ausgetrieben, und der Zusammenhang zwischen den einzelnen Tonteilchen wird zerstört, es findet partieller oder lokaler Zerfall statt. Rascher findet der Zerfall statt, wenn der Ton mit Ä. in Berührung gebracht wird, überhaupt kein Zerfall findet in Chlf., Bzl., Toluol etc. statt. Für die Größe des Zerfalls ist nicht das spezifische Gewicht der Fl. maßgebend, sondern ihre Viscosität. Ä. mit der kleinsten Viscosität ruft am raschesten den Zerfall hervor. — Über den Tongeruch u. -geschmack vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 59. 325; C. 1909. I. 1614. — Bezüglich der Verflüssigung des Tones ist jede Tonart wegen des Zusatzes und seiner Konzentration individuell zu behandeln; besonders ist auf die organischen Substanzen Rücksicht zu nehmen. Am besten eignen sich dazu sehr stark plastische, meist dunkelbraun oder hellbraun gefärbte Tone. (Sprechsaal 42. 469 bis 470. 12/8. Stuttgart.) BLOCH.

Otto Johannsen, Ein Beitrag zur Geschichte des Eisens. Nicolas Bourbons Gedicht von der Eisenhütte. Eine Wiedergabe des Gedichts in deutscher Übersetzung nebst lateinischem Text und historischer Einleitung. (Stahl u. Eisen 29. 1610—13. 13/10. Brebach a. d. Saar.) GROSCHUFF.

Henri Rousset, Das Bleichen der Mehle. Vf. gibt eine Zusammenstellung der verschiedenen, für das Bleichen der Mehle empfohlenen Verff. Das bleichende Agens und die Wrkg. desselben auf die chemische Zus. der verschiedenen Vermahlungsprodd. wird eingehend geschildert. (Revue générale de Chimie pure et appl. 12. 308—16. 17/10. Aisne. Landwirtsch. Versuchsstation.) BRAHM.

E. Lühder, Die Beseitigung von Infektionen bei dem kontinuierlichen Gärverfahren. Vf. versuchte festzustellen, ob bei der Einführung des kontinuierlichen

Gärverf. eine Infektion der Betriebshefe sich durch Reinigungsgärungen beseitigen läßt, ohne die Hefe zu erneuern. Sämtliche Maischen erhielten während des Kühlens im Vormaischbottich einen geringen Zusatz von H_2SO_4 , wodurch der Gesamtsäuregehalt um $0,2-0,6^\circ$ erhöht wurde. Auch HCl-Zusatz wurde gewählt. Vf. konnte zeigen, daß eine total infizierte Betriebshefe durch Behandeln mit einer starken Dosis H_2SO_4 oder HCl derartig regeneriert werden kann, daß wieder normale Gärungserscheinungen auftreten. Vf. konnte auf Grund seiner praktischen Verss. zeigen, daß die Methoden, die bisher in der Preßhefenfabrikation mit Erfolg zur Reinigung von infizierten Hefen angewandt wurden, auch in Kartoffelbrennereien durchaus brauchbare Resultate ergaben. (Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 485—87. 21/10. 496—97. 28,10. Inst. f. Gärungsgewerbe. Techn. wissensch. Lab.) BRAHM.

Bücheler, *Das kontinuierliche Gärverfahren mit Mineralsäuerung*. Kurze Mitteilung, daß auch in der Versuchs- u. Lehrbrennerei zu Weihenstephan nach einem kontinuierlichen Gärverf. mit bestem Erfolge gearbeitet wird, ebenfalls unter Verwendung von H_2SO_4 . (Ztschr. f. Spiritusindustrie **32**. 511. 4/11. Weihenstephan.) BRAHM.

Eduard Moufang und Louis Vetter, *Zur Verarbeitung verregneter Gerste*. Vf. teilen die Resultate von Verss. mit, aus denen hervorgeht, daß auch mit verregneter Gerste unter Anwendung der Heißwasserweiche lichte Biere erzeugt werden können. Anf über Verss. stark verregnete Gerste zu veredeln, finden sich Angaben, deren Einzelheiten im Original einzusehen sind. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 571—73. 30/10. Lutterbach, Els. Brauerei TH. BOCH & Co. Chem. Lab.) BRAHM.

J. H. Schulze, *Die in der Kampagne 1908—1909 untersuchten Malze*. Zusammenstellung der Analysenresultate von Gersten- u. Weizenmalzen in der Kampagne 1908—1909. (Wchschr. f. Brauerei **26**. 573—75. 30/10. Berlin. Versuchs- u. Lehrbrauerei. Analyt. Lab.) BRAHM.

L. E. Andés, *Sonnenblumenöl*. Vf. berichtet über Verss. mit hellgelbem, ungarischem Sonnenblumenöl, das als Speiseöl bezeichnet war. Bei langsamem Erhitzen des Öles bis auf $183-185^\circ$ machte sich ein rüböartiger Geruch bemerkbar, bei 190° trat Dämpfeentw. u. Schaumbildung auf, bei 250° entfärbte sich das Öl. Eine Verdickung des Öles scheint auch bei längerem Erhitzen auf höhere Temp. nicht einzutreten. Anstrichproben auf Glas ergaben: Rohes Öl ist nach 80 Stdn. unverändert. 2 Stdn. auf 300° erhitztes Öl beginnt nach 80 Stdn. zu trocknen und ist nach 86 Stdn. ziemlich trocken. Eine Mischung aus gleichen Teilen in 5 Stdn. trocknendem Leinölfirnis und rohem Sonnenblumenöl trocknete in 56 Stdn. Das Trocknen erfolgte immer erst, wenn die dünne Schicht des Firnisses oder Öles das Maximum an Sauerstoff aufgenommen hat. Während ein mit Blei (nach LIVACHE) u. einem Mangansalz behandeltes Leinöl in 5 Stdn. trocknete, trocknete ein ebenso behandeltes Sonnenblumenöl in 7 Stdn., die früher genannte Mischung von Leinölfirnis und rohem Sonnenblumenöl in 56 Stdn. Bei der Behandlung nach LIVACHE färbte sich das Sonnenblumenöl innerhalb weniger Stdn. sehr dunkel, nach vierwöchentlichem Stehen in unverschlossener Flasche trat ziemliche Satzbildung ein, das Öl verdickte sich, die Farbe war lichter. Eine Probe dieses trocknenden Öles nahm beim Erhitzen bei etwa 150° eine blaßgelbe Färbung an, die bald in eine dunkelbraune übergang. Das Öl trocknete aber erst nach 36 Stdn. Eine durch Beimischen von Bleiweiß zu rohem Sonnenblumenöl bereitete Ölfarbe trocknete fast ebenso langsam wie das Öl allein. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. **16**. 275—76. November.) ROTH-Cöthen.

O. Mohr, *Selbsterhitzung und Selbstentzündung von Steinkohlen*. Eine Übersicht über die bisherigen wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiete. Jedenfalls ist bei höheren Kohlenhaufen eine dauernde gründliche Temperaturkontrolle notwendig. (Wchschr. f. Brauerei 26. 561—65. 23/10.) LEIMBACH.

L. Kalbfuß, *Über Probevergasungen und Wertbestimmung von Carburierölen verschiedener Herkunft*. Die Unters. ist unternommen worden, um das wirtschaftlich günstigste Gasöl herauszusuchen. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 933—36. 23/10. Gaswerk Darmstadt.) LEIMBACH.

Artur Forshaw, *Der Leuchtwert von Kohlenoxyd und Wasserstoff im Glühlichtbrenner*. Die Hauptergebnisse der vorliegenden experimentellen Unterss. werden folgendermaßen zusammengefaßt: Wenn man Wasserstoff in einem gewöhnlichen Brenner verbrennt, und zwar mit einem Verhältnis Luft : Wasserstoff = 0,5, d. h. mit dem höchsten, ohne Zurückschlagen der Flamme erreichbaren Luftzuschlag, so geht die erreichte Lichtausbeute pro Volumeneinheit ständig zurück mit zunehmendem Gaskonsum. Die Lichtverteilung ist bei einem solchen Brenner vollkommen verschieden für Wasserstoff u. Kohlenoxyd. In einem gewöhnlichen Brenner gibt CO stets eine bedeutend bessere Lichtausbeute als Wasserstoff. Verbrennt man durch geeignete Anordnung den Wasserstoff mit mehr Luft, so ist die höchste erreichbare Lichtausbeute 11,7 Kerzen pro cbf bei einem Verhältnis von Luft : Gas = 1,7. Vergleicht man das mit dem besten Resultat für CO, bei dem 17,3 Kerzen pro cbf bei einem Verhältnis Luft : Gas = 1,9 erhalten wurden, so ergibt sich für CO eine Überlegenheit von 48%, an Lichtausbeute, während der Heizwert nur um 13% höher ist. Die Anwendung von Kegeln innerhalb des Strumpfes wirkt beruhigend auf die Verbrennung u. konz. die Leuchtkraft. (Journ. f. Gasbeleuchtung 52. 940—45. 23/10. Leeds. Feuerungs- und Beleuchtungstechn. Abteil. der Univ.) LEIMBACH.

Patente.

Kl. 12q. Nr. 216075 vom 29/10. 1908. [4/11. 1909].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von 1,8-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure*. Das Verf. besteht darin, daß man 1,8-Diaminonaphthalin in Form seines sauren Sulfats, bezw. ein Gemisch von 1,8-Diaminonaphthalin mit einer zur B. des sauren Sulfats hinreichenden Menge Schwefelsäure, zweckmäßig im Vakuum, bei Temp. über 100° dem sogenannten Backprozeß unterwirft. Das Prod. wird in Sodalg. aufgelöst; aus der Lsg. fällt beim Ansäuern die 1,8-Diaminonaphthalin-4-sulfosäure in glänzenden Blättchen aus.

Kl. 12q. Nr. 216083 vom 8/11. 1907. [4/11. 1909].

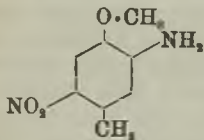
Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonimiden*. Aminoanthrachinone werden mit Anthrachinonsulfosäuren erhitzt, und zwar zweckmäßig in Ggw. von Alkalicarbonat. $\beta\beta$ -Dianthrachinonimid, aus Anthrachinon- β -sulfosäure und β -Aminoanthrachinon, ist in A. unl., in Anilin, Nitrobenzol, Chinolin swl. Die Lsg. in konz. Schwefelsäure ist grünblau, auf Zusatz von Formaldehyd olivfarben, während die konz. schwefelsaure Lsg. des α,β - und des α,α -Dianthrachinonimids auf Zusatz von Formaldehyd von Grün in Blau umschlägt.

Kl. 12q. Nr. 216269 vom 26/6. 1908. [9/11. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von *o*- und *peri*-Thiophenolcarbonsäuren. Die *o*- u. *peri*-Cyanarylsulfinsäuren gehen bei längerer Einw. saurer Reduktionsmittel unter Abspaltung von Ammoniak in die Thiophenolcarbonsäuren über; während der Reduktion der Sulfingruppe wird also gleichzeitig die Cyangruppe verseift. Man gewinnt Thiokresolcarbonsäure, $\text{CH}_3 : \text{COOH} : \text{SH} = 1 : 4 : 3$, aus Cyantoluolsulfinsäure, $\text{CH}_3 : \text{CN} : \text{SO}_2\text{H} = 1 : 4 : 3$, Thioxylencarbonsäure, $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{COOH} : \text{SH} = 1 : 3 : 4 : 5$, aus Cyanxyloisulfinsäure, $\text{CH}_3 : \text{CH}_3 : \text{CN} : \text{SO}_2\text{H} = 1 : 3 : 4 : 5$, Chlorthiokresolcarbonsäure, $\text{CH}_3 : \text{Cl} : \text{COOH} : \text{SH} = 1 : 3 : 6 : 5$ (farblose Blättchen [aus Eg. oder A.], F. 235°), aus Cyanchlortoluolsulfinsäure, $\text{CH}_3 : \text{Cl} : \text{CN} : \text{SO}_2\text{H} = 1 : 3 : 6 : 5$, Thionaphtholcarbonsäure, $\text{COOH} : \text{SH} = 1 : 2$, aus Cyannaphthalinsulfinsäure, $\text{CN} : \text{SO}_2\text{H} = 1 : 2$, Thionaphtholcarbonsäure, $\text{COOH} : \text{SH} = 1 : 8$, aus Cyannaphthalinsulfinsäure, $\text{CN} : \text{SO}_2\text{H} = 1 : 8$. Die Lsgg. der erwähnten Prodd. in warmer, konz. Schwefelsäure sind rot, bezw. dunkelbraunoliv, bezw. blau, bezw. hellbraun, bezw. dunkelbraun. Zur Darst. der *o*-Cyanarylsulfinsäuren geht man am besten von den *o*-Cyanarylsulfochloriden aus, welche durch längeres Rühren mit Zinkstaub und W. in feinsten Verteilung bei gewöhnlicher Temp. in die Zinksalze der entsprechenden Sulfinsäuren übergehen. Diese Zinksalze sind mehr oder weniger l. in W.; Mineralsäuren scheiden aus ihnen die freien Cyansulfinsäuren als weiße, in W. wl. Pulver ab, die aber in der Luft leicht in Cyansulfosäuren übergehen; einen charakteristischen F. zeigen sie nicht. Ihre Alkalisalze sind unschwer l. in W.

Kl. 22a. Nr. 215371 vom 2/5. 1908. [8/11. 1909].

Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin, Verfahren zur Darstellung eines wasserunlöslichen Monoazofarbstoffes. Es hat sich gezeigt, daß die Diazoverb. des Nitroaminokresolmethyläthers nebenstehender Konstitution durch Kombination mit β -Naphthol einen Farbstoff liefert, der mit Vorteil in der Lackfarbenfabrikation Verwendung finden kann, da er eine leuchtend blaurote Nuance besitzt, unl. in W. und in



Öl ist und sehr gute Lichtechtheit aufweist.

Kl. 22a. Nr. 215859 vom 24/12. 1908. [4/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 210471 vom 9/7. 1908; C. 1909. II. 242.)

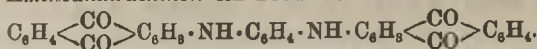
Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Verfahren zur Herstellung von bordeauxrote bis violettrote Farblacke liefernden Monoazofarbstoffen. An Stelle der gemäß dem Hauptpatent zu verwendenden α -Naphtholsulfosäuren wird β -Naphtholdisulfosäure-(2,3,6) benutzt. Man gelangt so zu Farbstoffen, welche bei ähnlicher Nuance ebenfalls von hervorragender Lichtechtheit sind u. sich überdies von den α -Naphtholsulfosäurekombinationen durch bessere Streichfähigkeit u. daher auch vollkommeneren Deckkraft vorteilhaft auszeichnen.

Kl. 22b. Nr. 215294 vom 26/7. 1907. [2/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 175069 vom 10/1. 1905; C. 1906. II. 1465.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, Verfahren zur Darstellung von Dianthrachinonylphenylendiaminen. Wenn man die nach dem Hauptpatent erhältlichen Halogenarylidanthrachinone weiter mit Aminoanthrachinonen behandelt, gelangt man zu Prodd., bei denen zwei Aminoanthrachinonreste durch einen Benzolkern verknüpft sind u. die überraschenderweise auch wertvolle Küpenfarbstoffe darstellen. Das Verf. unterscheidet sich von dem des Hauptpatents dadurch, daß man für diesen Prozeß etwas energischere Reaktionsbedingungen, z. B.

längeres Erhitzen, höhere Temp. etc., anwendet. So erhält man z. B. aus *p*-Dichlorbenzol u. α -Aminoanthrachinon ein Prod. von der Zusammensetzung:



Es krystallisiert aus heißem Nitrobenzol in kleinen Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure gelbgrün l. Durch W. werden rotviolette Flocken gefällt. Mit alkal. Hydrosulfit entsteht eine orangerote Küpe, welche Baumwolle in den gleichen Tönen anfärbt. Beim Waschen und Seifen geht die Färbung in ein sehr echtes Violett über.

Kl. 22a. Nr. 215747 vom 23/8. 1908. [2/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 193438 vom 27/1. 1907; frühere Zus.-Patt. 195 085. 195 291. 198 816. 208 471. 209 078; C. 1909. I. 1627.)

Gesellschaft für chemische Industrie in Basel, Verfahren zur Herstellung von Monobromtrichlorindigo. Zwecks Gewinnung von Monobromtrichlorindigo wird Trichlorindigo in der Wärme bei Ggw. von indifferenten Verdünnungs- oder Lösungsmitteln mit oder ohne gleichzeitige Anwendung von Halogenüberträgern mit Brom behandelt. Der Monobromtrichlorindigo bildet kupferglänzende, violettbraune Kryställchen, die sich in konz. Schwefelsäure mit rein blauer, in rauchender Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe lösen. In Anilin ist er in der Kälte kaum, ziemlich leicht dagegen in der Wärme mit rein blauer Farbe l. Seine Lsg. in Nitrobenzol ist blauviolett gefärbt. Baumwolle wird aus alkal. Küpe in reinen blauen Tönen angefärbt, die sich außer durch gute Wasch- u. Chlorechtheit durch eine vorzügliche Lichtechtheit auszeichnen.

Kl. 22r. Nr. 215787 vom 26/4. 1908. [2/11. 1909].

Joseph Candidus Heckman, Avalon, Penns. Verfahren zur Herstellung eines roten Farbstoffes aus minderwertigem Hoch- oder Stahlofenstaub. Der Hoch- oder Stahlofenstaub wird mindestens 12 Stdn. lang der Einw. von im Verhältnis von 1 : $\frac{1}{5}$ bis 1 verd. Schwefelsäure ausgesetzt und das so erhaltene breiige Gemisch calciniert. Der in der Hauptsache aus pulverisiertem Eisenerz u. Kalk bestehende Flugstaub der Sumpfpöfen kann dem zu verarbeitenden Hoch- oder Stahlofenstaub zugesetzt oder für sich nach dem vorbeschriebenen Verf. bearbeitet werden. Der Farbstoff liefert, wenn mit geeigneten Ölen, wie Leinöl, Terpentin o. dgl. gemischt, einen überaus dichten Anstrich von leuchtender Farbe und hohem Glanz u. eignet sich insbesondere als Überzug für Eisenteile.

Kl. 22r. Nr. 215860 vom 26/4. 1908. [2/11. 1909].

Joseph Candidus Heckman, Avalon, Penns., Verfahren zur Herstellung eines roten Farbstoffes aus Gruben- oder Vitriolschlamm. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß der vorher getrocknete Vitriolschlamm mindestens 12 Stdn. lang der Einw. von Schwefelsäure ausgesetzt wird, die im Verhältnis von 1 : $\frac{1}{5}$ bis 1 verd. ist, worauf die so erhaltene breiige M. der Calcination unterworfen wird. Der Farbstoff wird in bekannter Weise vor seiner Verwendung mit geeigneten Ölen, wie Leinöl, Terpentin o. dgl. gemischt. Die so erhaltene Farbe eignet sich besonders als Anstrich für Eisenteile.

Kl. 22b. Nr. 215349 vom 21/11. 1908. [3/11. 1909].

Josef Schmitz, Düsseldorf-Bilk, Verfahren zur Herstellung von Dicköl durch Erhitzen von Pflanzenölen unter Luftabschluß. Die beim Erhitzen des Leinöls verdampfenden u. an den kälteren Wandungsteilen des Kessels sich niederschlagenden Destillationsprodd. werden durch saugfähige Stoffe aufgenommen und festgehalten.

Schluß der Redaktion: den 22. November 1909.