

Chemisches Zentralblatt.

1909 Band II.

Nr. 24.

15. Dezember.

Apparate.

Franz Wolfson, *Ein neues Verfahren, chemische Substanzen unter Druck zu erhitzen*. Man überzieht die Substanzen auf galvanischem Wege mit einer Metallhülle, deren Dicke nach der Erhitzungstemp. und dem zu erwartenden Innendruck bemessen wird. Soll z. B. ein Gemenge zweier fester oder eines festen und eines fl. Körpers erhitzt werden, so verknietet man beide, nötigenfalls unter Benutzung von Paraffin oder einer anderen indifferenten Substanz, in der Wärme, formt eine viereckige Platte, macht die Oberfläche, etwa durch Einreiben mit Graphit, leitend und hängt die Platte als negative Elektrode in die wss. Lsg. eines Metallsalzes (CuSO_4), während als positive Elektrode eine Metallplatte (Cu) dient. Nach beendeter Rk. öffnet man die erkaltete Platte im Schraubstock durch Anfeilen, Abstoßen oder Anätzen einer Ecke. Das Verf. gestattet unter anderem völligen Luftabschluß und Ausnutzung der Kontaktwrgk. des Umbüllungsmateriales. (Chem.-Ztg. 33. 1077. 9/10. Leipzig) HÖHN.

F. Krafft, *Das Sieden als Überwindung der Schwere und die Vakuumdestillation*. Der Vf. wendet sich gegen C. VON RECHENBERG (S. 406), welcher völlig übersehen hat, daß das Sieden nicht nur als Überwindung äußeren wägbaren Druckes erscheint, sondern, daß die *Siedetemperatur* auch als eine Funktion der Schwere, des Mol.-Gew., erscheint, auch unter verschwindend kleinen Drucken, wie vom Vf. u. seinen Mitarbeitern seit 1883 experimentell erwiesen ist. VON RECHENBERG hat nicht eine einzige Kontrollbest. ausgeführt. Die Bedeutung höherer Dampfsäulen als Sieden unter einem gewissen Druck ist vom Vf. selbst festgestellt und berücksichtigt worden. So ist vom Vf. der Kp. des *n. Heneicosans*, $\text{C}_{31}\text{H}_{44}$, zu 129° nicht unter 0 mm Druck, sondern bei einer Dampfsäule von 70 mm angegeben, während der Kp. 101° angegeben ist, wenn der übergelagerte Dampf minimal ist. Auch bezüglich des Kp. von *Glycerin bei niedriger Temp.* und des Kp. von *Quecksilber* im Vakuum des Kathodenlichtes äußert sich der Vf. Es ist vom Vf. niemals behauptet worden, daß z. B. ein Druck von nur 0,001 mm sein könne, wo die Dämpfe einer sd. schwer flüchtigen Substanz sich befinden. Es hat sich immer mehr die Auffassung bestätigt, als unterschieden sich die *Dämpfe* hochmolekularer Substanzen von den Dämpfen sehr kleiner, flüchtiger, diffusionsfähiger und rasch fortschreitender Moleküle genau so, wie sich Kolloide von Krystalloiden unterscheiden, wenn man annimmt (vgl. auch Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 1334; C. 96. II. 7), daß auch kolloidale Dämpfe in sehr kleinen geschlossenen Bahnen rotieren. Da das Mol.-Gew. des Heneicosans, $\text{C}_{31}\text{H}_{44}$, mit 296 18,5-mal schwerer als das des Methans, CH_4 , und 148-mal schwerer als das des H ist, so sind graduelle Eigenschaften im Verhalten der Gase von vornherein wahrscheinlich. Die Dämpfe hochmolekularer Kohlenstoffverb. halten auffallend nach Art von Kolloiden zusammen und diffundieren schwer im Vakuum. Der Kp. hängt von äußeren Umständen ab; der des H_2O (Mol.-Gew. 18) liegt z. B. nicht zwischen dem des H_2 (Mol.-Gew. 2) und dem

XIII. 2.

des O (Mol.-Gew. 2), sondern weit höher, weil das W. kolloidalen Charakter in dem vom Vf. früher ausgesprochenen Sinn hat. Ähnlich verhalten sich andere Hydroxylverb., wie Glycerin, Glykol und A. (letzterer z. B. gegenüber dem Ä.) im Dampfzustand wie gasförmige Kolloide. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80, 242—61. 28/8. [8/7.] Heidelberg.)

BLOCH.

Goldschmidt, *Bürette mit selbsttätiger Nullpunkteinstellung*. (Stahl u. Eisen 29. 1445. 15/9. — C. 1907. II. 1265. 1266.)

ALEFELD.

E. Røngade, *Über eine neue Galvanometerform mit photographischer Registrierung*. Der App., der speziell bei der thermischen Analyse Verwendung finden soll, besitzt eine Einrichtung, mittels deren die von dem Spiegel des Galvanometers reflektierten Strahlen auf einen rotierenden Registrierzylinder fallen, der mit photographischem Papier überzogen ist. Man erhält auf dem Papier eine Kurve, deren Abszissen proportional den Zeiten, deren Ordinaten proportional den Ausschlägen des Galvanometers sind. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 945—47. 5/10. [24/8.]

LÖB.

Ferdinand Henrich, *Über einen Apparat zur Herstellung von Edelgas aus Gasgemischen mit Hilfe eines elektrischen Stickstoffbogens*. In dem vom Vf. beschriebenen App. (vgl. Fig. 63) werden N und Methan im elektrischen Hochspannungsbogen durch Verbrennung mit O entfernt. Dabei wird die zur Absorption der gebildeten Stickoxyde dienende Fl. zugleich zum Kühlen des Glasgefäßes verwendet. — Das Gasgemisch wird mit überschüssigem O bei E in das Glasgefäß A eingeführt. Die Elektroden (Messingdrähte mit Pt-Spitzen in Glasröhren) werden durch Gummischläuche in seitlich eingeschmolzene Statzen eingesetzt. Die Absorptionsflüssigkeit (5% NaOH) fließt kontinuierlich aus C durch c in A hinein, indem sie sich an der Spitze von A verteilt und, mantelförmig den N-Bogen umgebend, an der inneren Rohrwand herabfließt. Aus A gelangt die Fl. über Bb nach D, von wo aus sie von Zeit zu Zeit mittels Luftpumpe oder O-Bombe mit Reduzierventil wieder in das Gefäß C befördert wird. Das Rohr b ist in B durch Gummischlauch eingesetzt u. kann leicht darin auf und ab bewegt werden. Damit die Lauge das Rohr A gut benetzt, behandelt man vor Benutzung des App. den spitzen Teil von A mit heißer konz. HNO₃ oder Bichromatschwefelsäuremischung. Das weitere Funktionieren des App. ist aus der Fig. ersichtlich. (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 749—51. 1/10. [12/8.] Erlangen.)

BUGGE.

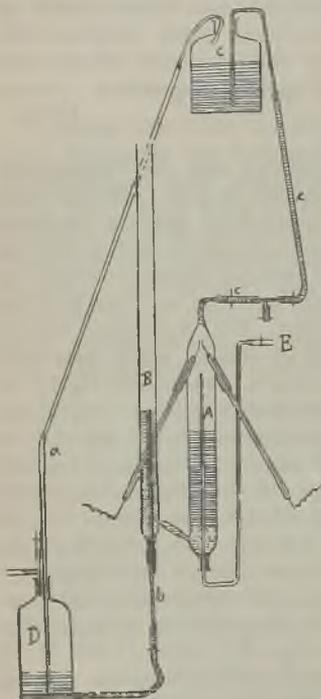


Fig. 63.

B. Suzuki, *Eine einfache Entwässerungs-, Härtungs- und zugleich Auswaschungs-vorrichtung für mikrotechnische Zwecke*. Der App. (Abbildungen im Original) ermöglicht die automatische, sukzessive Durchtränkung von mkr. Objekten mit A. etc.

in stetig steigender Konzentration und läßt sich auch gut zum Auswaschen von Schnitten verwenden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 211—19. 21/9. [4/4.] Kyoto.)

HÖHN.

R. Kowler, *Einfache Wässerungsvorrichtung für fixierte Objekte*. Der Apparat (Abbildung im Original) besteht aus einem S-förmig gekrümmten, in der Mitte kammerartig erweiterten Glasrohr, das durch Gummischlauch mit der Wasserleitung verbunden wird. Die mittels eines Schließes zu öffnende Kammer ist nach oben u. unten durch eingeschm. Glassiebe abgeschlossen. Zu beziehen von der Glastechnischen Werkstätte OTTO TESCHNER, Jena. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 259—60. 21/9. 24/5. Jena. Physiolog. Inst.)

HÖHN.

L. Schmitz, *Rührvorrichtung für den Pensky-Martens-Flammpunktbestimmungsapparat*. Vf. beschreibt eine durch Wasserturbine (Elektromotor oder dergl.) mechanisch angetriebene Rührvorrichtung. (Chem.-Ztg. 33. 1107. 16/10.) ALEFELD.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Arthur Binz, *Über den chemischen Unterricht an Handelshochschulen*. Die Ausführungen des Vf. beziehen sich auf Art und Bedeutung des chemischen Unterrichtes an Handelshochschulen, besonders für die Schulung künftiger Fabrikanten (WALLACH-Festschrift 187—200. Okt.)

BUSCH.

W. C. Mc C. Lewis, *Die Oberflächenspannung kolloider und emulsoider Partikel und ihre Abhängigkeit von der Grenzfläche der letzteren*. (Vgl. S. 1519 und 1520.) Die Verdichtung von Feuchtigkeit auf einem geladenen Kern (vgl. LODGE, Modern Views of Electricity) legt eine Beziehung zwischen Oberflächenspannung und elektrischer Spannung nahe. Vf. findet durch Gleichsetzen des capillaren u. des elektrischen Druckes, welche an der Oberfläche eines Kolloid- oder Emulsionsteilchens herrschen, für den Radius des Teilchens den folgenden Ausdruck:

$$r^3 = \frac{e^2}{16 \pi \sigma K},$$

worin e die elektrische Ladung, σ die Grenzflächenspannung, K die DE., r den Radius des Teilchens bedeutet, und zeigt (an Emulsion von Kohlenwasserstoff in W.), daß, wenn dieser Ausdruck (ein Mittel, σ für eine sehr stark gekrümmte Oberfläche experimentell zu bestimmen, fehlt bisher) richtig ist, die Oberflächenspannung σ eines solchen Teilchens nur ein geringer Bruchteil der Spannung ist, die auftritt, wenn die Phasen durch eine ebene Grenzfläche getrennt sind. Das Gleiche folgert Vf. aus energetischen Betrachtungen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 91—93. August. London. Chem. Lab. Univ. College.)

GROSCHUFF.

Ada Prins, *Flüssige Mischkristalle in binären Systemen*. (Vgl. auch DE KOCK, Ztschr. f. physik. Ch. 48. 129; C. 1904. II. 204.) Vf. leitet zunächst die Haupttypen der fl. Mischkristalle ($T X$ -Diagramme) binärer Systeme aus der $P T X$ -Raumfigur von SMITS (S. 1405) ab, indem er durch die Raumfigur verschiedene Flächen konstanten Druckes legt. Der Inhalt entzieht sich der auszugsweisen Wiedergabe. Vf. teilt dann thermische und mkr. Verss. zur Aufnahme verschiedener binärer Zustandsdiagramme mit fl. Mischkristallen mit. Unter dem F. der fl. Krystalle und ihrer Mischungen versteht Vf. in Anlehnung an BAKHUIS ROOZEBOOM (Heterog. Gleichgewichte I., S. 142—154) den Punkt, wo die trübe Phase klar wird, unter dem Umwandlungspunkt den, wo die feste Phase in die trübe übergeht (im fol-

genden mit U. bezeichnet; ferner bedeutet in den Gleichungen und den Figuren *L* die klare, *f.* Mischung, *F* fl. Mischkrystalle, *M* feste Mischkrystalle, *S* gewöhnliche feste Krystalle, *A* und *B* die beiden Komponenten). Ihre Best. geschah mit ANSCHÜTZ'schem Thermometer oder Eisen-Konstantan-Thermoelement unter Verwendung von ca. 400–500 mg der Mischung in kleinen Röhrchen, die mittels Kork in gewöhnlichen, in ein Sesamölbad aufgehängten Reagensröhrchen befestigt waren. Zur mkr. Prüfung waren die Objektgläser durch einen warmen Ölstrom oder einen kleinen elektrischen Nickelinwiderstandsofen heizbar (Beschreibung s. im Original, ausführlicher in der Diss. des Vfs.) eingerichtet; die Temp. der Substanz konnte gleichzeitig direkt mit einem Thermoelement gemessen werden.

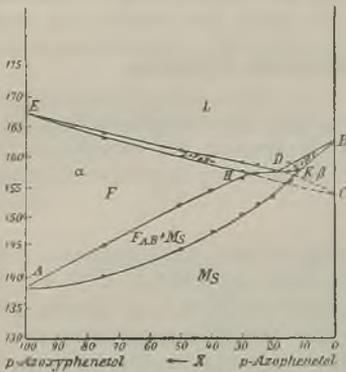


Fig. 64.

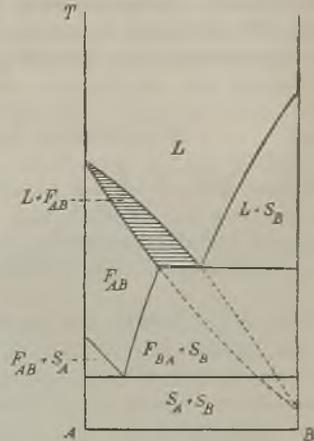


Fig. 65.

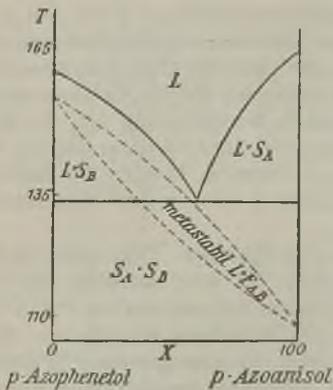


Fig. 66.

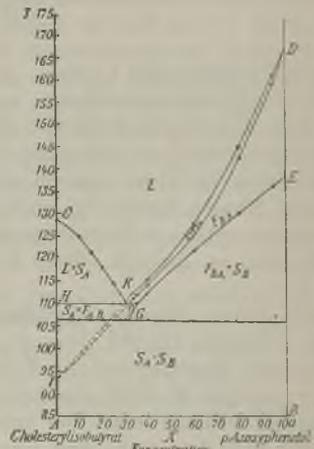
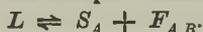


Fig. 67.

p-Azophenetol und p-Azoxyphenetol. (Vgl. Fig. 64.) Durch Zusatz von *p-Azoxyphenetol* wird der *F.* des *p-Azophenetols* (162,4°) erniedrigt; es scheiden sich

dabei feste Mischkristalle (β -Kristalle) aus. Ebenso wird der F. des p-Azoxyphenetols (167,3°; dichroitische Tröpfchen, welche zu einer gelbbraunen Fl. mit hellen und dunklen, fortwährend sich bewegenden Streifen zusammenfließen; U. in dichroitische, monosymm. Nadeln bei 138,4°) erniedrigt; dabei scheiden sich flüssige Mischkristalle (α -Kristalle) ab. Die α - und β -Kristalle sind nicht isomorph und bilden daher bei D (157,4°) ein Eutektikum. Die α -Kristalle wandeln sich zwischen A und dem Eutektikum D enantiotrop in β -Kristalle um; die Umwandlung beginnt auf der Linie AH u. ist auf der Linie AK beendet. KDH ist eine Dreiphasenlinie für die Umwandlung ($F + M_s \rightleftharpoons L$). Bei p-Azophenetol und den Mischungen mit weniger als 18% Azoxyphenetol gelingt ebenfalls die Ausscheidung von fl. α -Kristallen; diese sind jedoch metastabil u. in bezug auf die β -Kristalle monotrop. C (zwischen 150 und 155°) ist daher als ein metastabiler F. aufzufassen. Die β -Kristalle wandeln sich weiterhin in γ -Kristalle um (reines p-Azophenetol bei 93,7°). — Das von BOGOJAWLENSKI und WINOGRADOW (Ztschr. f. physik. Ch. 60, 433; C. 1908. I. 86) gegebene Diagramm ist infolge Vernachlässigung der Phasenlehre nicht korrekt. Dies gilt auch für die Mischungen von p-Azoanisol und p-Azoxyanisol, sowie von p-Azophenetol und p-Azoanisol. Das Diagramm Fig. 2 (l. c.) ist durch Fig. 65, das Diagramm Fig. 3 durch Fig. 66 zu ersetzen. Die fl. Kristalle sind als „Kristalle“ und nicht als „Flüssigkeiten“, welche kristallinisch sind, aufzufassen; man darf darum auch nicht amorph-fl. u. kristallinisch-fl. gegenüberstellen. Die TX -Figuren sind identisch mit denjenigen, welche das Verhalten einer Mischung von isodimorphen, festen Mischkristallen darstellen.

Cholesterylisobutyryl und p-Azoxyphenetol. Es ist nicht statthaft, aus Farbänderungen allein auf einen U. zu schließen. Die Farbänderungen bei Cholesterylisobutyryl (hergestellt von JAEGER aus dem Säureanhydrid und A.) rühren nicht von der B. fl. Kristalle her, sondern von der merkwürdigen Sphärolithstruktur desselben. Im TX -Diagramm (vgl. Fig. 67) scheidet sich längs der Linie CK (bei 30%) bei Abkühlung festes Cholesterylisobutyryl ab; längs DK scheiden sich fl. Mischkristalle ab. HKN ist eine Dreiphasenlinie für die Umwandlung:



Auf GE fängt die Abscheidung von festem p-Azoxyphenetol, auf NG von festem Isobutyryl aus den fl. Mischkristallen an. Unterhalb der Temp. von G ist das ganze Gemenge ein Konglomerat der beiden reinen Komponenten. KDN ist das stabile, KIN das metastabile Koexistenzgebiet der fl. Mischkristalle und der isotropen Fl. Das reine Cholesterylisobutyryl (F. 128,8°) bildet keine oder nur sehr rasch verschwindenden fl. Kristalle.

Cholesterylpropionat und p-Azoxyphenetol. Cholesterylpropionat (F. 112,7°; U. 96,2°) bildet mit p-Azoxyphenetol eine lückenlose Reihe fl. Mischkristalle. Im festen Zustand bilden die beiden Komponenten keine Mischkristalle miteinander; daher scheidet sich beim Abkühlen aus den fl. Mischkristallen erst die eine Komponente, dann das Eutektikum beider (ca. 83° und 18% p-Azoxyphenetol) in fester Form aus. Während des Überganges der trüben in die klare Fl. treten lebhaft grüne und rote Farben, am lebhaftesten in den an p-Azoxyphenetol reichen Gemischen auf. Bei raschem Abkühlen (also bei starker Unterkühlung) tritt kurz vor dem Festwerden vorübergehend ein violetter Schimmer auf, der wahrscheinlich von der Spärolithstruktur herrührt. Aus den Farbenercheinungen allein können keine Schlüsse auf metastabile Modifikationen gezogen werden. — **p-Azoxyphenetol und p-Methoxyzimtsäure.** Das Diagramm ist dem vorigen Beispiel sehr ähnlich. Die Reihe der fl. Mischkristalle zeigt ein Minimum (etwa 20% p-Methoxyzimtsäure und 158,2°). Die beiden festen Komponenten bilden ein Eutektikum (ca. 33% u. 126°). p-Methoxyzimtsäure (schwach blau gefärbt): F. 185,5°; U. 170,6°. — **p-Azoxyanisol**

und *p*-Azoxyphenetol geben ebenfalls eine kontinuierliche Reihe fl. Mischkrystalle; die festen Modifikationen bilden, ohne sich zu mischen, ein Eutektikum (ca. 38% und 97,2%). *p*-Azoxyanisol: F. 135,5°; U. 118,5°. — *p*-Azoxyphenetol u. Cholesterylbenzoat geben eine kontinuierliche Reihe fl. Mischkrystalle mit einem Minimum (ca. 25% Cholesterylbenzoat und 156°) und im festen Zustand ein Eutektikum (ca. 52% u. 112°). (Ztschr. f. physik. Ch. 67. 689—723. 12/10. [24/4.] Amsterdam. Anorg.-chem. Lab. der Univ.) GROSCHUFF.

M. Albanese, *Einfluß der Elektrolyte auf die Viscosität der Kolloide*. (Arch. italien. de Biolog. 50. 387—401. 21/4. Pavia. — C. 1908. II. 1970.) PROSKAUER.

H. A. Wilson, *Die Wirkung eines magnetischen Feldes auf die elektrische Leitfähigkeit der Flamme* (vgl. S. 1717). Der Vf. hat die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit einer Bunsenflamme im magnetischen Feld untersucht, wenn dessen Richtung senkrecht zu dem Strom in der Flamme und zur Bewegungsrichtung der Flammengase steht. Die aus 12 kleinen Bunsenbrennern brennende Flamme war etwa 14 cm lang. In 10 cm Entfernung waren in der Flamme zwei Pt-Elektroden angebracht, von denen die negative zur Verstärkung des Stromes etwas K_2CO_3 enthielt. Der Potentialgradient in der Flammenstrecke wurde mittels zweier Pt-Drähte gemessen, die mit einem elektrostatischen Multicellularvoltmeter mit erhöhter Kapazität verbunden waren. Die Flamme befand sich zwischen den Polen eines starken Elektromagneten. Es zeigte sich, daß die prozentuale Widerstandsänderung für ein bestimmtes Magnetfeld nicht sehr mit dem Strom variierte. Während in der einen Richtung des Feldes der Widerstand um einen Betrag wächst, der schneller zunimmt als das Feld, wird bei entgegengesetzter Richtung der Widerstand bei kleinen Feldern vermindert, bei Feldern über 4000 jedoch etwas vergrößert. Die erhaltenen Versuchszahlen gestatten die Berechnung der Geschwindigkeit eines negativen Ions in der Flamme. Für 1 Volt pro cm ergibt sich $K = 9600$ cm/sec., eine Zahl, die mit andern Messungen übereinstimmt. Die Wrkg. eines Magnetfeldes auf den Widerstand der Flamme kann anscheinend dargestellt werden als die Summe zweier Ausdrücke, von denen der eine dem Quadrat des Feldes, der andere dem Feld proportional ist. Der erste Ausdruck hat den theoretisch erwarteten Wert, während der zweite viel zu groß ist. (Proc. Royal Soc. London, Serie A. 82. 595—98. 18/9. [24/6.*] London. King's Coll.) BUGGE.

H. Perkins, *Die Diskontinuität der Entladungen in einer Geisslerschen Röhre*. Über die in dieser Abhandlung beschriebenen Verss. ist S. 168 u. S. 331 referiert worden. (Le Radium 6. 294—98. Oktober. [20/8.] Paris. Fac. des Sciences. Lab. des Recherches Physiques.) BUGGE.

André Lancien und Lonis Thomas, *Experimentelle Untersuchungen über biologische Radioaktivität*. Von verschiedenen Forschern ist nach der elektrischen und photographischen Methode eine Radioaktivität von Tieren und Pflanzen festgestellt worden. Die Vff. untersuchten daher (Methoden: piezoelektrischer Quarz und Al-Blattelektroskop), ob Tiere oder Pflanzen imstande sind, Gase zu ionisieren. Verss. mit Fröschen, Meerschweinchen u. Kaninchen führten zu negativen Resultaten. Auch Herz, Leber, Nieren etc. der toten Tiere riefen keine Ionisation hervor. Injizierte man den Tieren eine verd. Lsg. von Ra-haltigem $BaBr_2$ in W., so zeigten sie sich radioaktiv. Durch die Absorption des Ra-Salzes wird das Blut sehr dunkel, in Herz u. Lungen ist Blutandrang zu konstatieren, und an den Injektionsstellen des Körpers treten rhythmische Bewegungen auf. — Nach DARGUET („Nature“, Nov. 1908, Febr. 1909) soll man auf einer in paraffiniertes, schwarzes Papier einge-

wickelten photographischen Platte Eindrücke erhalten, wenn man sie zwischen Kopf und Körper eines enthaupteten Tieres legt. Die Vf. können dies Resultat nicht bestätigen.

Verss. mit Pelargonium, Agaven, Mimosen, Orchideen etc., deren Blätter, Blüten etc. untersucht wurden, ergaben negative Resultate. Die Atmungsluft der Pflanzen ließ ebenfalls keine Ionisation erkennen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 590—97. Okt. Bordeaux.)
BUGGE.

A. Byk, *Spektroskopie und Refraktometrie*. (1. Okt. 1908 bis 1. April 1909.) Zusammenfassender Bericht. Besprochen werden folgende Gebiete: Serienspektren, Festlegung der Normalspektren, Technik der Spektralanalyse, Emissionsspektren, Absorptionsspektren, Stöchiometrie der Refraktion und Dispersion. (Fortschr. d. Chemie, Physik u. physik. Chemie 1. 172—79. 1/7.)
BUGGE.

Robert A. Houstoun, *Über den Mechanismus der Absorptionsspektren von Lösungen*. Nach DRUDE entspricht ein *Absorptionsband* einer bestimmten Art von *Elektronen*, die um ihre mittlere Lage schwingen und durch andere Elektronen in dem Felde nicht beeinflußt werden. Legt man diese Annahme zugrunde, so kann man einen mathematischen Ausdruck für $p \cdot \frac{e}{m}$ entwickeln, in dem p die Zahl der Elektronen pro Molekül färbender Substanz, e die Ladung und m die Masse eines Elektrons bedeutet. Der Vf. hat diese Formel auf eine große Anzahl wohldefinierter Absorptionsbanden, für welche Daten vorliegen, angewandt (Messungen von KALANDEK, KATZ, HOUSTOUN und RUSSEL etc.). Für die *Anilinfarbstofflösungen* in W., A., Chlf. ergeben die Resultate für $\frac{e}{m}$ den Wert 1.8×10^7 ; es handelt sich also offenbar, wie DRUDE annahm, um Elektronen. Wenn das Lösungsmittel Bzl. oder Ä. ist, sind die Werte für $\frac{p \cdot e}{m}$ niedriger. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß in diesen Fällen der Farbstoff *kolloidal* gel. ist (vgl. SHEPPARD, S. 74). Für anorganische Salze lassen die Werte von $\frac{p \cdot e}{m}$ auf Ionen schließen; nur beim $KMnO_4$ ergeben sich Schwierigkeiten. Diese Resultate lassen darauf schließen, daß man eine allgemeinere Theorie annehmen und zugleich die Lichtzerstreuung durch Körner in Betracht ziehen muß. (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 82. 606—11. 18/9. [25/6.] Glasgow, Univ.)
BUGGE.

A. de Gramont, *Untersuchungen über die Dissoziationsspektren im sichtbaren Gebiet und im Ultraviolett*. Der Vf. hat früher gefunden, daß der Entladungsfunkens eines Kondensators von 0,002—0,02 Mikrofarad alle dem Funken ausgesetzten Verb. in ihre Elemente dissoziiert und daher die Spektren sämtlicher in der Verb. enthaltenen Elemente liefert (vgl. z. B. C. r. d. l'Acad. des sciences 126. 1135; C. 98. I. 1154 und frühere Arbeiten). Der Vf. faßt nunmehr alle seine sich über viele Jahre erstreckenden Unterss. in einer Reihe von Abhandlungen zusammen und gibt in der ersten hier vorliegenden Arbeit eine ausführliche Beschreibung der App., die ihm zur Erzeugung des Funkens und zur spektrophographischen Aufnahme dienten. (Ann. Chim. et Phys. [8] 17. 437—77. August.)
SACKUR.

Max Trautz, *Bemerkungen zu der Arbeit des Herrn Gernez: „Untersuchungen über Triboluminescenz“*. (Vgl. GERNEZ, Ann. Chim. et Phys. [8] 516; C. 1909. I. 816.) Der Vf. weist nach, daß eine Anzahl von Beobachtungen und Schlüssen von GERNEZ von ihm schon in früheren Arbeiten gemacht worden sind (vgl. TRAUTZ,

als angenähertes Maß der Abnahme ihrer freien Energie dienen kann, — daß aber zwischen innerer Reibung und der Abnahme der freien Energie keine einfache Beziehung zu bestehen scheint. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 795—813. 12.8. Kiew. Polytechnikum. Chem. Lab.)
V. ZAWIDZKI.

Anorganische Chemie.

Maurice Coste, *Über die Umwandlungen des Selen.* Bei gewöhnlicher Temp. kann das Se in 3 Formen existieren, 1. als gefälltes oder glasiges, in dünner Schicht rotes Se, 2. als kristallisiertes rotes Se, 3. als metallisches, in dünner Schicht schwarzes Se. Das metallische Se besitzt in Pulverform die D.¹⁷ 4,80, schm. auf dem MAQUENNESchen Block bei 219° und ist wl. in CS₂, Toluol, Nitrobenzol, Chinolin und Anilin. Beim raschen Abkühlen einer solchen Lsg. scheidet sich rotes Se ab. Glasiges Se, D. 4,302, geht in Berührung mit Chinolin oder Anilin bei gewöhnlicher Temp. in kristallinisches rotes Se über. Wenn man bei dem durch SO₂ gefällten Se bisweilen eine rasche Schwärzung beobachtet, so rührt dies daher, daß die Fl., in welcher die Fällung vorgenommen worden war, nicht völlig entfernt wurde. Diese schwarze M. schm. selbst bei 250° nicht u. hinterläßt beim Erhitzen im Vakuum auf 600° einen schwarzen Rückstand.

Die D. des roten, durch Berührung mit CS₂ bei gewöhnlicher Temp. kristallinisch gewordenen Se beträgt 4,455. Dieses Se ist wenig beständig, es geht zwischen 105 und 107,5° innerhalb gewisser Zeit in metallisches Se über und schm. auf dem MAQUENNESchen Block bei 144°, um sich dann rasch unter Wiedererstarren in metallisches Se zu verwandeln. — Die Umwandlung des glasigen Se in die metallische Modifikation beginnt in Toluol bei 98° und ist bei 100° in einer Stde. vollendet. Spuren von Silberselenid enthaltendes Se geht bei 100° bereits in 30 Minuten in metallisches Se über. Während reines glasiges Se in Stäbchenform zahlreiche innere Höhlungen besitzt, welche bei der Best. der D. unrichtige Werte geben, fehlt diese Erscheinung bei dem etwas Ag enthaltenden Se. Die Ggw. von As verzögert die Umwandlung. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 674—75. [26/10.*].)

DÜSTERBEHN.

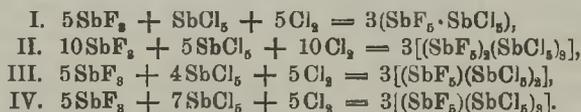
J. C. Thomlinson, *Die Thermochemie der Halogene.* (Vgl. Chem. News 99. 40. 59. 133. 185; C. 1909. I. 898. 902. 1308. 1738.) Aus den thermochemischen Daten ihrer Verbb. mit C, H und O soll das thermochemische Äquivalent der Halogene ermittelt werden, d. h. der Betrag von Wärme, welcher an ein chemisches Äquivalent eines Elements gebunden ist, wenn es während der Rk. abgegeben oder aufgenommen wird. Als thermochemisches Äquivalent für H war gefunden worden 7,689, für O 52,933 und für C —9,005 cal. Für das in CCl₄ und COCl₂ als zweiwertig angenommene Chlor ergibt sich aus den Bildungswärmen dieser Verbb. das thermochemische Äquivalent 7,509 cal. und 5,581 cal., im Mittel 6,540 cal., für das in HCl einwertig angenommene Cl 14,311 cal., für das in Chlormonoxyd vierwertig angenommene Cl —9,001 cal. Für das einwertige Jod in HJ beträgt das thermochemische Äquivalent —17,729 cal., für das vierwertige Jod in J₂O₅ —1,632, für das zweiwertige Jod in der Jodsäure —5,120 cal. Für einwertiges Brom 0,751 cal., für vierwertiges Br —13,700 cal. Die mit diesen Werten berechneten Bildungswärmen der Verbb. stimmen mit den experimentell gefundenen gut überein. (Chem. News 100. 185—86. 15/10.)
LEIMBACH.

• **Otto Ruff**, *Über Verbindungen des Antimonpentachlorids mit Antimonpentasulfurid.* Ein Beitrag zur Valenztheorie. (Bearbeitet mit J. Zedner, Knoch und Graf.) Die Verbb. (SbF₅)₅(SbCl₅); (SbF₅)₂(SbCl₅); (SbF₅)(SbCl₅); (SbF₅)₂(SbCl₅)₂;

$(\text{SbF}_5)(\text{SbCl}_5)_2$ und $(\text{SbF}_5)_2(\text{SbCl}_5)_3$ haben sich entweder als solche isolieren, oder wenigstens als selbständige Phasen gegenüber ihren Schmelzen kennzeichnen lassen. Hierdurch wird der stufenweise Verlauf der Rk.: $\text{SbCl}_5 + 5\text{HF} \rightleftharpoons \text{SbF}_5 + 5\text{HCl}$ bestätigt (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4312; C. 1907. I. 391). Die 6 Verb. sind Doppelverb., nicht etwa gemischte Halogenide, bezw. Fluorchloride; sie stellen eine noch unbekannt Verbindungform dar und finden ihre Parallele in der Kombination von Titanetrafluorid und Titanetrachlorid (RUFF, IPSEN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 1780; C. 1903. II. 99), sowie z. B. in den Verb. $\text{AgJ} \cdot (\text{AgNO}_3)_2$; $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HgCl}_2$; $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$; $\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$; $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ u. in einer Anzahl der verschiedensten Mineralien. — Für die Frage nach der Art der Valenzbetätigung ergeben sich aus der Existenz der Verb. einige Gesichtspunkte. Die Unters. über die Verbindungsformen des SbF_5 mit Br, J, S und SbF_3 (l. c.) hatte zu dem Schluß geführt, daß das SbF_5 als negativer Komplex, etwa von der Stärke des elementaren Cl, reagiert. Da nun Cl u. Br keine beständige Verb. bilden können, andererseits aber Antimonpentafluorid mit Br eine wenig beständige Verb. eingeht ($\text{SbF}_5 \cdot \text{Br}$), so liegt die Affinität des SbF_5 zwischen derjenigen des elementaren F und Cl.

In ähnlicher Weise läßt sich die Affinität des Antimonpentachloridmoleküls schätzen. Dieses reagiert nicht mit Br, bildet aber mit Jod eine wenig beständige Verb., aus der schließlich unter Rückbildung von SbCl_5 ein Antimonpentachloridjodchlorid, $\text{SbCl}_5 \cdot 3(\text{JCl})$, und ein unbeständiges Antimonchlorojodid, bezw. SbCl_5 u. Chlorjod hervorgehen. Das Jod erscheint mithin als der dem SbCl_5 gegenüber positivere Teil; man kann danach die Affinität des SbCl_5 -Moleküls negativer schätzen, als die des Jod-, und ähnlich stark, wie diejenige des Br-Moleküls. Die Verschiedenheit in der Affinität zwischen SbF_5 und SbCl_5 muß demnach ähnlich sein wie zwischen F und Br oder Cl und Jod. Wegen der Größe dieser Affinität, die nur wenig geringer ist, als diejenige des F-, bezw. Cl-Moleküls selber; ist die Bezeichnung der Valenzen als Rest- oder Nebervalenzen wenig glücklich; vielmehr dürften sie an den mit F, bezw. Cl gesättigten Molekülen nicht als Rest bleiben, sondern durch die Verb. des F, bezw. Cl mit Sb erst erzeugt werden. Vf. veranschaulicht dies durch Vorgänge bei der elektrostatischen Ladung. — Die Dreizahl der gebundenen Pentachlorid-, bezw. Pentafluoridmoleküle in den Grenzformen (Ein- oder Anlagerungsverb. nach WEBNER) macht für die Antimonpentahalogenide die Zahl 8 als maximale Koordinationszahl wahrscheinlich.

Für die meisten Verss. verwendete man als Ausgangsmaterial die Verb. $(\text{SbF}_5)_2\text{SbCl}_5$ (aus SbF_3 und fl. Chlor), aus der fluorreichere Verb. durch Zugabe von SbF_5 , fluorärmere durch Zugabe von SbCl_5 bereitet wurden. Letztere Verb. erhält man auch einfach durch Schütteln berechneter Mengen SbF_5 und SbCl_5 mit fl. Cl im Überschuß:



Nach vollendeter Umsetzung (1—2 Tage) öffnete man das Schießrohr bei -40° und entfernte den Cl-Überschuß durch allmähliches Erwärmen auf ca. 90° . — Beim Antimonpentafluorid erzielt man Krystallisation durch Abkühlen auf -10 bis -15° ; Das Krystallisieren beginnt nach ca. 6 Stdn., ist aber erst nach 1—2 Tagen beendet. Der F. der weißen Krystallmasse, $+7^\circ$, kommt sowohl in der Schmelzkurve, als auch, wenigstens bei kurz vorher geschm. Material, in der Erstarrungskurve scharf zum Ausdruck. Anscheinend geht der Krystallisation eine Umwandlung der bei Zimmertemp. stabilen, fl. Form in eine bei niedrigerer Temp. beständige, zweite fl. Modifikation voraus.

Antimonpentachlorid erhält man frei von gel. Chlor, wenn man bei gewöhnlicher Temp. einen trockenen CO_2 -Strom durchleitet; F. $-2,8^\circ$ (korr.). Beim Erhitzen im geschlossenen Gefäß auf ca. 90° geht etwas Cl_2 in den Dampfraum und verdichtet sich beim Abkühlen auf dem SbCl_5 , ohne sich mit dem Zersetzungsprod. wieder zu verbinden. Dadurch wird dann bei erneutem Schmelzen in der Zeittemperaturkurve ein Beginn des Schmelzens bei -38° vorgetäuscht. Der von KAMMERER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 8. 507) angegebene F. von -6° ist kein eigentlicher F., sondern ein Haltepunkt, und bezieht sich auf ein bei Atmosphärendruck mit Cl_2 nahezu gesättigtes SbCl_5 . — Vf. beschreibt eingehend den Gang der Analyse der SbF_5 - SbCl_5 -Verbb. — Zur Erlangung eines einheitlichen Bildes von dem Existenzgebiet etwa vorhandener Verbb. wurden Temperaturzeiterstarrungs- und Schmelzkurven an einer großen Zahl SbF_5 - SbCl_5 -Mischungen aufgenommen. Sehr störend ist die große Empfindlichkeit der Materialien gegen Feuchtigkeit und ihre Reaktionsfähigkeit mit Glas; desgleichen die Neigung der Schmelzen zur Unterkühlung, die B. von Mischkristallen und von bei Schmelztemp. schon stark dissoziierenden Komplexen mit sehr geringer Schmelzwärme, sowie die kleine Reaktionsgeschwindigkeit, mit der die B. dieser Komplexe erfolgt. Immerhin gelang es, die Werte bei Wiederholungen innerhalb $1-2^\circ$ zu reproduzieren.

Es wurden 4 Versuchsreihen ausgeführt. Bei den verschiedenen Schmelzen war die Erstarrung, besonders in der Nähe von ca. 50 Mol.-% SbF_5 , nur durch starke Unterkühlung zu erreichen. Die aus den einzelnen Erstarrungs- u. Schmelzkurven entnommenen Werte sind in einer Tabelle zusammengestellt u. zur Zeichnung eines im Original abgebildeten Zustandsdiagrammes verwertet. Im Zustandsdiagramm erkennt man zwei ausgesprochene Maxima, den Verbb. $(\text{SbF}_5)_3\text{SbCl}_5$ u. $(\text{SbCl}_5)_3\text{SbF}_5$ entsprechend. Minima gehören zu dem Eutektikum SbF_5 mit $(\text{SbF}_5)_2\text{SbCl}_5$; $(\text{SbCl}_5)_2\text{SbF}_5$ mit SbCl_5 ; $(\text{SbF}_5)_2(\text{SbCl}_5)$ mit $(\text{SbF}_5)_3(\text{SbCl}_5)_2$, und schließlich $\text{SbF}_5\text{SbCl}_5$ mit $(\text{SbF}_5)_2(\text{SbCl}_5)$. Andere ausgezeichnete Punkte des Diagrammes deuten hin auf die Verbb. $(\text{SbF}_5)_2\text{SbCl}_5$; $(\text{SbF}_5)_3\text{SbCl}_5$; $(\text{SbF}_5)_2(\text{SbCl}_5)_2$ (?); $\text{SbF}_5\text{SbCl}_5$; $(\text{SbF}_5)_3(\text{SbCl}_5)_2$ und $(\text{SbF}_5)_2(\text{SbCl}_5)_2$. Von diesen konnten die Verbb. $\text{SbF}_5\text{SbCl}_5$; $(\text{SbF}_5)_2(\text{SbCl}_5)_2$ und $\text{SbF}_5\text{SbCl}_5$ isoliert und analysiert werden. $(\text{SbF}_5)_3\text{SbCl}_5$ ist wl. in fl. Cl_2 u. kann durch Ausziehen der Schmelzen mit diesem fl. Gase gewonnen werden. $\text{SbF}_5\text{SbCl}_5$ kristallisiert deutlich verschieden von den Nachbarverbb. $\text{SbF}_5\text{SbCl}_5$ und $(\text{SbF}_5)_2\text{SbCl}_5$ lassen sich einheitlich verdampfen und wieder kondensieren. Für die Verb. $(\text{SbF}_5)_3\text{SbCl}_5$ konnten außer den Andeutungen in den Schmelzkurven keinerlei weitere Kennzeichen gefunden werden; einige Beobachtungen können sogar gegen die Existenz dieser Verb. gedeutet werden.

Mit Ausnahme von $(\text{SbF}_5)_3\text{SbCl}_5$ zerfallen alle Verbb. schon beim Schmelzen zum großen Teil wieder, weshalb in den Schmelzen ein Gleichgewicht aller möglichen Verbb. anzunehmen ist. Welche von ihnen zur Abscheidung kommt u. inwieweit, hängt von ihrer Konzentration und Löslichkeit ab, aber auch von der Bildungsgeschwindigkeit aus den übrigen. — Bei langsamem Erhitzen der isolierten Verbb. im Schmelzröhrchen fand man Temp. beendeten Schmelzens, die um einige Grade höher lagen, als die entsprechenden der Schmelzkurve: $(\text{SbF}_5)_3\text{SbCl}_5$ ca. 81° ; $(\text{SbF}_5)_2\text{SbCl}_5$ ca. 66° ; $\text{SbF}_5\text{SbCl}_5$ ca. 27° ; $(\text{SbF}_5)_2(\text{SbCl}_5)_2$ ca. 62° ; $\text{SbF}_5\text{SbCl}_5$ ca. 81° . Dies liegt sowohl an der größeren Einheitlichkeit der Substanz, wie an der verschiedenen Beobachtungsweise. — Erhitzt man bei Atmosphärendruck eine Mischung von Chlorid und Fluorid, so schm. sie zunächst und entwickelt dann Cl_2 , letzteres bei um so niedrigerer Temp., je mehr SbCl_5 vorhanden ist; bei $\text{SbF}_5(\text{SbCl}_5)_2$ schon von etwa 90° ab, bei $(\text{SbF}_5)_3\text{SbCl}_5$ erst oberhalb 160° . Mit steigender Temp. wird die Cl_2 -Entw. stärker; bei SbCl_5 -reicheren Gemischen setzen sich in den kühleren Teilen des App. Kryställchen von $\text{SbF}_5\text{SbCl}_5$ an, und zwischen 165 und 215° destilliert eine Fl., die SbCl_5 und SbF_5 enthält, und event. (je nach Zus.) in der

Vorlage zu einem Krystallbrei erstarrt. Der Rückstand im Kolben ist fast Cl-frei und enthält Verb. von SbF_5 und SbF_3 , die erst oberhalb ca. 380° übergehen. Die Beobachtungen von SWARTS (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1895. 874) weichen in einigen Punkten von denen des Vfs. ab.

Arbeitet man im hohen Vakuum, so lassen sich alle Mischungen destillieren, ohne daß ein Rückstand hinterbleibt. Aus den Dämpfen scheiden sich aber primär von den 6 Verb. nur 2 wieder ab, und zwar die beiden Grenzverb. $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ und $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$. Sekundär erfolgt wieder Umsetzung, wodurch die Krystalle porzellanartig getrübt werden und ihre scharfen Umrisse verlieren. Namentlich bei Mischungen mit etwa 40—43% Cl setzen sich die primär ausgeschiedenen Grenzformen wieder zu festen Verb. von ähnlicher Zus. wie die der Ausgangssubstanz um. — Molekulargewichtsbest. führte man aus an den Verb. $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$; $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ und $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_3$, u. zwar nach der Siedemethode in Sulfurylchlorid. Die tabellarisch zusammengestellten Zahlen zeigen, daß die einzelnen Verb. durch das Sulfurylchlorid um so stärker gespalten werden, je mehr SbCl_5 sie enthalten; immerhin ist der hochmolekulare Charakter deutlich zu erkennen. $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$ ist in verd. Lsg. ziemlich weitgehend dissoziiert; aber schon in 10%ig. Lsg. wird fast n. Mol.-Gew. erhalten. Die Verb. $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ u. $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ liefern selbst in konz. Lsgg. nur Werte, die nicht viel mehr als etwa $\frac{1}{3}$ der theoretischen Molekulargröße entsprechen. Für das Sulfurylchlorid bestimmte man die Siedepunktkurve an Hexachloräthan.

An den Verb. $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$; $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$; $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ u. $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ ermittelte man die D.D. im Pyknometer; als einzige Fl., die hierbei Verwendung finden konnte, erwies sich Nitrobenzol. Es ergab sich D.₂₀ für $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$ zu 3,08, für $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$ zu 2,79, für $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ zu 2,82, und für $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ zu 2,73. SbF_5 hat D.^{22.7} 2,993, SbCl_5 D.^{22.7} 2,340. — Die chemischen Eigenschaften der Verb. sind bis auf ihr Verhalten gegen Br u. gegen Arsen trifluorid mit Br kaum wesentlich verschieden von denjenigen, welche man für Mischungen aus SbF_5 und SbCl_5 erwarten kann. Sämtliche Verb. sind stark hygroskopisch, rauchen an feuchter Luft, zerfließen rasch zu einer farblosen dicken Fl., lösen sich in W. um so klarer, je höher ihr Gehalt an SbF_5 ist, u. je geringer die auftretende lokale Temperaturerhöhung. Mischungen mit höherem SbCl_5 -Gehalt scheiden Antimonensäure aus. Alle Verb. lösen sich in Sulfurylchlorid, und, wenn sie weniger als 66 Mol.-% SbF_5 enthalten, auch in fl. Cl. Mit organischen Lösungsmitteln, abgesehen von Nitrobenzol, in dem sie wl. sind, treten sie rasch, zum Teil sehr heftig in Rk., z. B. mit Alkohol, Aceton, Äther, Benzol, Petroläther, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff. Sehr heftig ist auch die Rk. mit NH_3 und mit Phosphor. Mit Schwefelchlorür entsteht Chlorschwefel mit 70% Cl; mit Nitrosylchlorid Nitrosylfluorid-Antimonpentaffluorid und Nitrosylchlorid-Antimonpentachlorid. Je nach F-Gehalt reagieren die Verb. mehr oder weniger heftig mit den Chloriden des Si und P unter B. der entsprechenden Fluoride; mit HCl-Gas erhält man HF; mit Glas erfolgt Rk. nur bei Zutritt von Feuchtigkeit oder bei höheren Temp. Br gibt mit $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$ u. $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$ unter Lsg. schwache Wärmeentw.; mit $(\text{SbF}_5)_2 \cdot (\text{SbCl}_5)_2$; $(\text{SbF}_5) \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ und $\text{SbF}_5 \cdot (\text{SbCl}_5)_3$ dagegen beobachtet man erhebliche Abkühlung unter Verflüssigung. Durch AsF_3 und Br entsteht bei keiner der Verb. mehr AsF_5 (wie bei SbF_5); das Endprod. der Rk. von SbF_5 , AsF_3 und Br ist wahrscheinlich nicht, wie früher angenommen, SbF_4Br , sondern $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbBr}_5$.

$(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$, rein, nur durch Zusatz berechneter Mengen SbF_5 zu SbCl_5 oder einer der übrigen Verb., läßt sich im Vakuum bei 110 — 115° unzers. destillieren, stark doppeltbrechende Krystallmasse. — $(\text{SbF}_5)_2 \cdot \text{SbCl}_5$, aus SbF_3 und fl. Cl in Glasapp.; doppeltbrechende, wahrscheinlich monokline Kryställchen. — $(\text{SbF}_5)_2$.

($SbCl_5$)₂, nicht rein; durch Überleiten von Cl_2 über SbF_3 bei Zimmertemp. — $SbF_5 \cdot SbCl_5$, aus der Schmelze molekularer Mengen SbF_5 und $SbCl_5$; glasklare Krystalle; F. ca. 27° unter vorherigem Sintern. — (SbF_5)₂($SbCl_5$)₃ (Fluochlorid von SWARTS); aus SbF_3 , $SbCl_5$ u. fl. Cl im Bohr bei 40—50°; doppeltbrechende Dome u. Platten; F. ca. 62° unter vorherigem Sintern. — In analoger Weise erhält man (SbF_5)₂($SbCl_5$)₃; quadratische Säulen mit aufgesetzten Pyramiden. — $SbF_5(SbCl_5)_3$, kurze, prismatisch entwickelte (auch tafelförmige) Krystalle verschiedenster Form, wahrscheinlich monoklin; F. ca. 80—81° unter vorangehendem Sintern; läßt sich leicht reinigen durch Sublimation bei ca. 60° im guten Vakuum. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4021—44. 6/11. [2/10.] Danzig. Anorg. u. Elektrochem. Lab. d. Techn. Hochschule.)

JOST.

Ernst Wilke-Dörfurt, Über das sogenannte amorphe Silicium. Nach HEMPEL, VON HAASY (Ztschr. f. anorg. Ch. 23. 32; C. 1900. I. 501) gewinnt man besonders reaktionsfähiges amorphes Silicium, wenn man bei schwacher Rotglut Fluorsiliciumgas durch metallisches Natrium leitet und das Reaktionsprod. mit Na und Aluminium zusammenschmilzt. Vf. stellte fest, daß das Verf. zur Darst. größerer Mengen Rohprod. geeignet ist; der zur Reinigung erforderliche Schmelzprozeß erfordert jedoch eine unbequem hohe Temp. Infolgedessen wurde versucht, aus dem Rohprod. durch Auslaugen mit W. und Behandeln mit SS. (BERZELIUS und WÖHLER) das Si zu gewinnen. Die häufig beobachteten großen Verluste an Si, welche hierbei eintreten, sind darauf zurückzuführen, daß das entstehende Si sowohl mit H_2SO_4 , wie mit W. reagiert. Schwefelsäure oxydiert das Si teilweise zu Kieselsäure und wird dabei selbst zu Schwefel reduziert, der das Endprod. in sehr lästiger Weise verunreinigt. — Kocht man das Si mit W. unter Rückfluß und leitet CO_2 hindurch, das schließlich in einem mit KOH gefüllten Eudiometer absorbiert wird, so sammelt sich in diesem H_2 an; das Si wird dabei weitgehend oxydiert; der Si-Gehalt sank von 96,7% auf 34,3%. Selbst das W. der Flußsäure wirkt oxydierend. — Dementsprechend enthielt das nach dieser Methode hergestellte Si stets 3—4% SiO_2 .

Beim Zusammenschmelzen von Natrium, Aluminium und Kieselfluornatrium erhält man einen Metallregulus, der beim Behandeln mit SS. eine weniger reaktionsfähige Form des Si liefert; raucht man diese jedoch mit HF ab, so resultiert die reaktionsfähige, braune Siliciumart. Das auf diese vorteilhafte Art dargestellte Si bildet ein braunes, staubfeines Pulver; es reagiert mit konz. Salpetersäure unter Feuererscheinung. Dabei entweichen Stickoxyde, und es entsteht ein unl., weißer Stoff, der mit w. NaOH reichlich NH_3 entwickelt (Nitrid?). Durch Erhitzen geht das Si in eine sehr viel trägere Form über, die mit HNO_3 nicht reagiert. — Die mit Hilfe von Al zunächst erhaltene blaugraue Si-Art reagiert weder mit H_2SO_4 , noch mit HNO_3 , nur schwach mit W. — Auf Grund der mit diesen beiden Si-Arten gemachten Erfahrungen erklärt Vf. verschiedene in der Literatur vorhandene Angaben und Widersprüche. — Trocknet man das Präparat durch Erhitzen in H_2 - oder CO_2 -Atmosphäre, so bewirkt der Wassergehalt teilweise Oxydation. — Bei den Verss. von MOISSAN, SIEMENS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 2540; C. 1904. II. 401) dürfte es sich um reaktionsfähiges und krystallisiertes Si gehandelt haben.

Zur Erklärung von Widersprüchen mit VIGOUROUX (C. r. d. l'Acad. des sciences 120. 94. 367. 1161; Ann. Chim. et Phys. [7] 12. 1. 153) nimmt man zweckmäßig nicht verschiedene Modifikationen des Si an, sondern eine verschieden feine Verteilung ein und derselben Art. Man gelangt je nach den Darstellungsbedingungen (Temp.) zu verschiedenen Arten amorphen Siliciums, die in dem Maße leichter reagieren, sich also im chemischen Verhalten um so weiter von der krystallisierten Form entfernen, je feiner sie verteilt sind. Die Eigenschaften der Si-Präparate

von VIGOUROUX erklären sich aus ihrer Darst. Vergleicht man die verschiedenen Zustände des Si mit denen anderer Körper (pyrophore Metalle etc.), so kann man, statt amorphes Si anzunehmen, von krystallisiertem in fein und feinst verteilter Form sprechen. Von einer amorphen Modifikation des Si kann erst die Rede sein, wenn es gelingt, diese Form des Elements in kompakter M. durch Unterkühlen geschmolzenen Siliciums zu erhalten. — Die Best. der D. scheiterte, weil das staublockere Pulver von keiner der verwendeten Fll. völlig benetzt wurde. — Ein weiterer Grund für die Annahme nur einer Form in verschiedenen feiner Verteilung ist die Existenz der blaugrauen Art, die in Farbe und Verhalten zwischen krystallisiertem und reaktionsfähigem Si steht. (WALLACH-Festschrift 671–84. Oktober.) JOST.

E. Vigouroux und F. Ducelliez, *Über eine reduzierende Wirkung des Siliciums*. Die Vf. erhitzen amorphes Silicium zusammen mit Kaliumdisulfat, um erateres von noch beigemengten Spuren Al zu befreien. Es trat oberhalb der Dunkelrotglut unter Entw. saurer Dämpfe eine heftige Rk. ein, welche zu gelben, etwas zerfließlichen Krystallen von Kaliumsulfid und einer dunkeln Substanz führte, die den größten Teil des Si und Al enthielt. Will man diese Abtrennung von Al aus dem Si durch Schmelzen mittels KHSO_4 vornehmen, so muß man also unterhalb der Rotglut bleiben. Si wirkt hier reduzierend auf KHSO_4 ähnlich dem Kohlenstoff. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 868–69. 20/8.–5/9. [15/7.]) BLOCH.

R. W. Wood, *Die ultrarote Absorption, Fluorescenz und magnetische Drehung des Natriumdampfes*. Der Vf. gibt die Wellenlängen der von ihm beobachteten Linien im BALMERSchen Spektrum des Na. Von den 48 Linien liegen 22 Linien zwischen 2419,0 und 2414,5 A.-E.! Die von KAYSER angegebene Interpolationsformel, die bei den früher bekannten 7 Linien genügte, versagt bei der Extrapolation auf die neuen Linien.

Photographien zeigen, wie mit steigender D. des Dampfes die höheren Glieder der BALMERSchen Reihe auftreten, u. die niederen in den sie begleitenden Bandenspektren verschwinden. Diese Bandenspektren unterscheiden sich von dem die D-Linien begleitenden darin, daß sie nicht wie jenes deutlich zweiteilig sind mit einer hellen Partie in der Mitte, sondern daß sie sich zu beiden Seiten der BALMERSchen Linie gleichmäßig ausbreiten. Das Bandenspektrum, das zu der Linie 3303 A.-E. gehört, zeigt die Fluorescenzerscheinungen wie die Bandenspektren der sichtbaren Region (vgl. Philos. Magazine [6] 15. 581–601; C. 1908. I. 2010). Die sichtbaren und die unsichtbaren Fluorescenzspektren sind voneinander gänzlich unabhängig.

Die verschiedenen Linien der BALMERSchen Serie dürften verschiedenen Ursprung haben, und zwar müssen diejenigen Teilchen, welche die höheren Glieder emittieren, nur in geringen Mengen vorhanden sein, da zu ihrer Beobachtung Dampf von abnorm großer D. nötig ist. Dem Vf. erscheint es am wahrscheinlichsten, daß Atome, die ein Elektron verloren haben, die D-Linien emittieren, solche, die 2, 3 etc. abgegeben haben, die weiteren Linien, deren Bandenspektren mit abnehmender Wellenlänge immer einfacher werden.

Für die ersten beiden ultravioletten Glieder der BALMERSchen Reihe hat die magnetische Rotation das gleiche Vorzeichen wie für die D-Linien; quantitative Messungen sind hier mit großen Schwierigkeiten verbunden. (Philos. Magazine [6] 18. 530–35. 1/10. [Juli.] JOHNS HOPKINS Univ.) W. A. ROTZ-Greifswald.

Alexej Wasiljew, *Die Hydrate des Magnesium- und Zinknitrats*. Außer den Hexahydraten $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sind die Literaturangaben über

niedere Hydrate derselben Salze recht widersprechend. Vf. hatte das *Bihydrat*, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen von MgCO_3 in konz. HNO_3 (97%) und Erkalten derselben in kurzen, sternartig verwachsenen Säulen, F. 127°, erhalten. Durch Auflösen von Zinkoxyd in Salpetersäure (D. 1,4) wurden gut ausgebildete Rhomben des *Tetrahydrats*, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, F. 45,5°, erhalten, und beim Abkühlen einer Lsg. von ZnO in konz. HNO_3 (97%) hatten sich kurze, quadratische Säulen des *Bihydrats*, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ausgeschieden. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 744—48. 12/8. Kasan. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Alexej Wasiljew, *Untersuchung der Wechselwirkung zwischen den Hydraten der Nitrats des Zinks und Magnesiums nach der Methode der Kühlgemische*. Vf. hatte nach der Schmelzmethode die eutektischen Temp. und die Zus. der eutektischen Gemische der Systeme: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bestimmt. Für das erste System $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beobachtete er F. 55° und die Zus. entsprechend der Formel $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4,12\text{H}_2\text{O}$. Ebenso für das System $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ F. 35,4°, Zus. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5,5\text{H}_2\text{O}$ und für das System $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ F. 38,4° und Zus. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3,138\text{H}_2\text{O}$. Nach der FLAWITZKischen Regel berechnet sich die Zus. jener eutektischen Gemische zu: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4,193\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5,496\text{H}_2\text{O}$ u. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3,173\text{H}_2\text{O}$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 748—53. 12/8. Kasan. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Alexej Wasiljew, *Über Kryoacetate der essigsäuren Salze des Kaliums, Natriums und Lithiums*. Kaliumacetat bildet die Doppelverb. $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, F. 112°. Das eutektische Gemisch des Systems $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ schm. bei 7,9° und hat die Zus. $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 8,6\text{CH}_3\text{COOH}$. Die Doppelverb. $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ zers. sich unterhalb ihres F. Das eutektische Gemisch des Systems $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ schm. bei 12,1° u. hat die Zus. $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 16,55\text{CH}_3\text{COOH}$. Lithiumacetat bildet nur die Doppelverb. $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$. Das eutektische Gemisch des Systems $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$ schm. bei 9,77° u. weist die Zus. $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 9,98\text{CH}_3\text{COOH}$ auf. Nach der FLAWITZKischen Regel berechnet sich aus der Erniedrigung der Erstarrungstemp. der Komponenten jener Gemische folgende Zus. der Eutektika: $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot 8,56\text{CH}_3\text{COOH}$ und $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 9,44\text{CH}_3\text{COOH}$. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 753—57. 12/8. Kasan. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Mary Cunningham und Frederick Mollwo Perkin, *Studien über Kobaltinitrite*. (Kurzes Ref. nach Proceedings Chem. Soc. s. C. 1909. I. 1351.) *Methylaminkobaltinitrit*, $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{Co} = (\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3$, entsteht als tiefgelber, krystallinischer Nd., wenn man fast gesättigte Lsgg. von Methylaminchlorhydrat und Natriumkobaltinitrit mischt; zers. sich beim Erhitzen ohne bestimmten F., sl. in W.; die trockne Substanz ist relativ beständig; in Ggw. von wenig Feuchtigkeit tritt aber schnelle Zers. ein, wobei vielleicht etwas Nitromethan entsteht; durch organische Fl., außer Essigsäure, wird es sofort zers.; die Zers. durch starke Mineralsäuren ist sehr lebhaft. — *Äthylaminkobaltinitrit*, $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3\text{Co} = (\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3$, orangefarbene Nadeln; der Methylverb. sehr ähnlich. — *Diäthylaminkobaltinitrit*, $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{N}_3\text{Co} = [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3$, orangegelbe Krystalle, ll. in Essigsäure. — *Anilinkobaltinitrit*, $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{Co} = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3$, gelbes Krystallpulver, zll. in W., sehr unbeständig. — *p-Toluidinkobaltinitrit*, $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{Co} = (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3$, orangegelbe Nadeln. — *p-Bromanilinkobaltinitrit*, $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_3\text{Co} = (\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{NH}_2)_3\text{Co}(\text{NO}_2)_3$, orangegelbe Nadeln, wl. in W. — Die Nitroaniline liefern keine Kobaltinitrite; Methyl- und Dimethylanilin

werden beim Zusammengeben einer wss. Salzlsg. mit wss. Natriumkobaltinitrit in Nitrosokörper verwandelt.

Fügt man reines Natriumkobaltinitrit zur Lsg. eines Kaliumsalzes, so erhält man *Trikaliumkobaltinitrit*, $K_3Co(NO_2)_6$, nur, wenn das K-Salz im Überschuß vorhanden ist; anderenfalls entsteht *Dikaliumnatriumkobaltinitrit*, $K_2NaCo(NO_2)_6$. — Reines *Natriumkobaltinitrit* stellt man dar, indem man 50 g Kobaltnitrat bei 45–50° unter Umrühren in einer Lsg. von 150 g $NaNO_3$ in 150 ccm W. auflöst, dann 25 ccm Eg. hinzufügt, die Lsg. filtriert und nach dem Durchleiten von Luft zur Entfernung der freien HNO_2 das Salz mit 150 ccm 95%ig. A. fällt; das lufttrockene, schwach orange gelbe Krystallpulver hat die Zus. $Na_2Co(NO_2)_6$ u. ist sll. in W. — *Silberkobaltinitrit*, $Ag_3Co(NO_2)_6$, orange gelber Nd. — *Thalliumkobaltinitrit*, $Tl_3Co(NO_2)_6$, scharlachfarbig. — *Bleikobaltinitrit*, $Pb_2[Co(NO_2)_6] \cdot 4H_2O$, orange gelbes Pulver, swl. in W.; vor dem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 enthält das Salz ca. $11H_2O$. — *Harnstoff* u. *Hydroxylamin* entwickeln mit Natriumkobaltinitrit Stickstoff; mit *Semicarbazid* entsteht ein Nd. von Ammoniumkobaltinitrit. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1562–69. Okt. London. Borough Polytechnic Inst. Chemical Department.)

FRANZ.

S. H. C. Briggs, *Die Monochromate von Nickel und Kobalt*. Durch eine Modifikation von SCHULZES Methode (Ztschr. f. anorg. Ch. 10. 148; C. 95. II. 887) wurden die Monochromate von Ni und Co in unl. schwarzen Krystallen erhalten, analog den Chromaten von Cu, Zn und Cd. Zus. und Eigenschaften des Nickelchromats entsprechen der Formel $NiCrO_4$; es muß aber eine polymere Formel haben, da es trotz seiner Unlöslichkeit aus Lsgg. von Ni-Ionen durch Chromationen nicht gefällt wird. — Kobaltchromat wurde in wasserfreier Form als $CoCrO_4$ und als Dihydrat, $CoCrO_4 \cdot 2H_2O$, erhalten; letzteres entspricht dem SCHULZESchen Cadmiumchromatdihydrat. — Zur Darst. von *Nickelmonochromat*, $NiCrO_4$, erhitzt man eine Dichromatlg. aus 6,5 g Nickelcarbonat, 10 g CrO_3 in 10 ccm W. mehrere Stdn. im geschlossenen Rohr auf 260°. Grauschwarzes Pulver, u. Mk. glänzende, kohlschwarze Krystalle; wird von W. selbst beim Kochen nicht beeinflusst, auch h. verd. HNO_3 ist fast ohne Einw. Nur sehr langsam l. in konz. HNO_3 , etwas leichter in Königswasser, etwas l. in wss. NH_3 ; zers. sich sofort beim Schmelzen mit $KNaCO_3$.

Kobaltchromat, $CoCrO_4$, bildet sich bei viel niedrigerer Temp. als die Ni-Verb. Man erhitzt eine Dichromatlg. aus 12,4 g Kobaltcarbonat, 20 g CrO_3 u. 20 ccm W. 4 Stdn. auf 185° im Rohr; Ausbeute 1,5 g. Grauschwarzes, krystallinisches Pulver, viel löslicher als das Ni-Chromat; ll. in h. verd. HNO_3 . — Verss. zur Darst. komplexer Kobaltichromate durch Oxydation einer Lsg. von Kaliumkobaltoozalat mit H_2O_2 (analog den komplexen Kobaltioxalaten) blieben erfolglos. Oxydiert man eine Lsg. von 45 g krystallinischem Kobaltacetat in 100 ccm W. durch langsamen Zusatz von 90 ccm H_2O_2 (20 Vol. O) und gibt bei gewöhnlicher Temp. eine Lsg. von 72 g $K_2Cr_2O_7$ in 108 ccm W. zu, so scheidet sich unter Sauerstoffentw. ein wahrscheinlich zum größten Teil aus dem Doppelchromat, $K_2CrO_4 \cdot CoCrO_4 \cdot 2H_2O$, bestehender Nd. ab. Nach diesem tritt die *Verb.* $CoCrO_4 \cdot 2H_2O$ in bronzefarbigem, zugespitzten Prismen oder irisierenden, bronzefarbigem Blättchen auf, aber nur in kleinen Mengen und immer mit dem Doppelsalz vermischt, von dem sie durch Dekantation mit der Mutterlauge teilweise abgeschieden werden kann. — Durch 2-stg. Erhitzen von 30 g krystallinischem Kobaltacetat, 12 g CrO_3 u. 22 g krystallinischem Magnesiumchromat mit 90 ccm W. unter Rückfluß erhält man die *Verb.* $CoCrO_4 \cdot CoO \cdot 2H_2O$ als sammetschwarzes, aus gut entwickelten Krystallen bestehendes Pulver. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 325–29. 14/9. [1/7.] Cleckheaton. Privatlab. des Vfs.)

HÖHN.

Frederick Soddy und Alexander S. Russell, *Die γ -Strahlen von Uran und Radium*. (Vgl. Physikal. Ztschr. 10. 249; C. 1909. I. 1535.) Aus 50 kg reinstem Uranyltrat wird das UX in Abständen von ca. 3 Monaten gewonnen; jede Abscheidung macht, da sie mit einer Reinigung verbunden ist, das Ausgangsmaterial besser. Die Verss. der Vf. scheinen für die *Unabhängigkeit der β - u. γ -Strahlen voneinander* zu sprechen. Das Verhältnis zwischen γ - und β -Strahlung ist für Ra 50-mal so groß als für UX. Für Pb-Schichten, die dünner als 1 cm sind, werden die γ -Strahlen des UX nicht nach dem Exponentialgesetz absorbiert. Für dickere Pb-Schichten ist der *Absorptionskoeffizient der γ -Strahlen des Urans* nur ca. 1,2-mal so groß als für die des *Radiums*; das in der vorläufigen Mitteilung angegebene Verhältnis 2,5 ist falsch. Auch die β -Strahlen des U sind fast so durchdringend als die entsprechenden Ra-Strahlen. Bei den quantitativen Messungen mit γ -Strahlen sind viele Schwierigkeiten zu überwinden u. ist noch nicht alles klargestellt. Die γ -Strahlenionisation ist nicht bei allen Versuchsanordnungen eine konstante Größe, ohne daß die Ursache der Schwankung klar ist.

Man erhält die größte *Ausbeute an UX* in der Mutterlauge, wenn ca. $\frac{2}{8}$ des in Lsg. befindlichen Uranyltrats beim Abkühlen auskristallisiert (D. der Lsg. in der Hitze 2,02); dies Verf. wird wiederholt u. schließlich das U mit überschüssigem $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ gefällt. Der *Gang der Trennung* wird ausführlich geschildert. Die Verunreinigungen, welche zum Schluß mit dem UX gefunden werden, bestehen bei der ersten Abscheidung etwa zur Hälfte aus Al u. ähnlichem, zur anderen Hälfte aus einer dem U ähnlichen Substanz (der Wolframgruppe?); bei den späteren Abtrennungen nimmt der letztere Körper relativ zu; er ist in einem Überschuß von $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ weniger leicht l., als Urancarbonat. Die Methoden werden beschrieben, um das das UX enthaltende Material in dünnen, kohärenten Schichten zu erhalten. Keine der vielen vorgenommenen Manipulationen hat die Fähigkeit des U, UX zu bilden, vermindert. Die UX-Films leuchten stark.

Ra gibt nach zwei unabhängigen Versuchsreihen etwa 10^6 -mal soviel γ -Strahlen ab als U. Mißt man die γ -Strahlen von Ra und von UX nicht durch 1 cm Pb, sondern nur durch 0,6 cm Al hindurch, um auch eine etwaige weiche γ -Strahlung des UX nicht auszuschließen, so ist das Verhältnis von γ -Strahlung beim UX nur 18-mal so groß wie beim Ra, statt 50-mal. Doch ist die Frage, ob eine weiche, primäre γ -Strahlung beim UX existiert, noch nicht entschieden. Das Intensitätsverhältnis 1 : 50 ist ein starkes Argument für die Ansicht, daß auch die γ -Strahlen eine *primäre Erscheinung* sind, die den Zerfall des UX-Atomes (in Aktinium?) begleitet. Die *Zerfallskonstante der γ -Strahlen* ist $0,028-0,029$ (Tag) $^{-1}$.

Bei Messung der Absorption von γ -Strahlen muß die Versuchsanordnung genau angegeben werden. Ist die absorbierende Substanz der Boden des Elektroskops, oder befindet sich — bei Substanzen geringer D. — die absorbierende Substanz auf einem 1,26 cm dicken Pb-Blech als Basis, so ist Absorptionskoeffizient: D. für die γ -Strahlen des UX im Mittel 0,0536 (0,0440—0,0668), falls die absorbierende Schicht einer Bleischicht von mehr als 1 cm Dicke entspricht.

Die regelmäßigen Schwankungen der durch γ -Strahlen (des Ra oder UX) erzeugten Ionisation bis zu 12% sind auch von anderen Forschern beobachtet worden. Die Ursache scheint das Vorhandensein oder Fehlen einer Ladung auf dem Blattsystem zu sein. Die Absorption der γ -Strahlen des Ra wird unter verschiedenen Bedingungen gemessen. Kleine Abweichungen vom Exponentialgesetz werden durch eine äußere sekundäre Strahlung verursacht, die Messing leichter durchdringt als β -Strahlen, aber von Blei leicht absorbiert wird. Bei der Verwendung eines *Elektroskops aus Blei*, das genau beschrieben wird, fallen diese u. andere Störungen fort. Die aktiven Präparate liegen 13 cm unter der fast 1 cm dicken Bleibasis; die absorbierenden Substanzen werden direkt auf das Präparat gelegt. Für die

γ -Strahlen von Radium ergibt sich so das Verhältnis zwischen Absorptionskoeffizient und Dichte zu 0,0399 (0,0388—0,0416), wobei d zwischen 2,6 u. 8,8 liegt; für die γ -Strahlen des Uranium X ergibt sich dasselbe Verhältnis zu 0,047 (0,0465—0,0472). Die beiden Zahlen stehen in Verhältnis 1:1,181. Nach Ausschluß einiger unsicherer Materialien schwankt letztere Zahl nur um ca. 3%. Blei fällt heraus, es gibt die am meisten schwankenden Werte, vielleicht wegen seiner relativ hohen natürlichen Radioaktivität. (Philos. Magazine [6] 18. 620—49. 1/10. [Juni-August.] Glasgow. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

W. Wilson, Über die Absorption homogener β -Strahlen durch Materie und über die Änderung der Absorption der Strahlen mit der Geschwindigkeit. Als Strahlungsquelle benutzte der Vf. Radium, das β -Strahlen von verschiedener Geschwindigkeit aussendet. Die Ergebnisse der im Original ausführlich beschriebenen Verss. sind folgende: Die Absorption homogener β -Strahlen durch Materie erfolgt nicht nach einem Exponentialgesetz, sondern, wie die Ionisationsmessungen lehren, linear. Als absorbierende Substanzen kamen Al, Cu u. Sn zur Anwendung. Wenn andere Beobachter für die Absorption der β -Strahlen einen exponentiellen Verlauf festgestellt haben, so rührt dies von der Heterogenität der untersuchten Strahlen her. — Uran X, Radium E und Aktinium senden heterogene Bündel aus, deren Absorption im ganzen nach einem Exponentialgesetz stattfindet, während die Absorption der einzelnen ausgewählten Strahlengruppen einem linearen Gesetz folgt. — Die Geschwindigkeit der β -Strahlen nimmt, wenn sie durch Materie gehen, ab. Die Änderung der Absorption der β -Strahlen mit der Geschwindigkeit wurde experimentell untersucht. Sie scheint keinem einfachen Gesetz zu gehorchen. (Proc. Royal Soc. London, Serie A, 82. 612—28. 18/9. [24/6*] Manchester, Univ.) BUGGE.

N. Kurnakow und S. Shemtschushny, Elektrische Leitfähigkeit und Fließdruck isomorpher Gemische des Bleis mit Indium und Thallium. Das Blei ist als Lösungsmittel bemerkenswert durch seine Fähigkeit, feste Legg. mit Hg, Tl, Bi und In von beträchtlicher Konzentration zu bilden. Die einfachsten Zustandsdiagramme kommen nach früheren Unterss. der Vff. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 32. 830; 38. 1146; 39. 657; 40. 122; C. 1907. I. 1243; 1908. II. 1990) den Legierungen Pb-In, Pb-Tl und Pb-Hg zu. Deshalb wurden auch diese Legierungen zu dem Zwecke gewählt, um die von Vff. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 1078; 39. 211; 40. 1067; C. 1907. I. 1727; II. 677; 1908. II. 1990) aufgestellten Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit, der Härte und der Konstitution weiter zu verfolgen.

Elektrische Leitfähigkeit der Blei-Indium-Legierungen. Beide Metalle kristallisieren im regulären System und bilden feste Legg. in allen Mischungsverhältnissen. Ihr Erstarrungsdiagramm gehört dem ersten Typus der ROOZEBOOMschen Klassifikation der Mischkrystalle an, bildet also eine kontinuierliche Kurve, die die FF. der beiden Komponenten verbindet. Demnach müßte auch das Diagramm der Leitfähigkeiten dieser Legierungen eine kontinuierliche Kurve mit einem charakteristischen Minimum darstellen. Die Ergebnisse der ausgeführten Leitfähigkeitsmessungen gibt folgende Tabelle wieder, in welcher bedeuten: K_{25} 10^4 die spezifische elektrische Leitfähigkeit, α_{25-100} den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes und P_f die korrespondierenden Fließdrucke:

Atom-% Pb	0	10	20	40	50	60	90	95	100
$K_{25} 10^4$	10,088	6,055	4,119	3,598	3,133	3,062	3,528	3 936	4,651
α_{25-100}	0,1438	0,275	0,245	0,228	0,225	0,233	0,275	0,344	0,424
P_f in kg pro qmm	10,60	14,74	—	21,0	23,72	21,02	11,52	—	3,06.

Es folgt aus derselben, daß die B. einer ununterbrochenen isomorphen Mischungs-

reihe mit einer sukzessiven Leitfähigkeitserniedrigung beider Metallkomponenten verbunden ist; die Leitfähigkeitskurve weist ein flaches Minimum auf, das zwischen 50—60 Atom-% Pb liegt. Ganz analog verläuft auch die Kurve der Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes.

Elektrische Leitfähigkeit der Blei-Thallium-Legierungen. Diesbezügliche Messungen gibt folgende Tabelle wieder:

Atom-% Pb . . .	0	3,0	4,5	5,0	10,0	20,0	25,0	30,0
$K_{95} 10^4$	5,480	4,366	4,990	5,105	4,979	4,191	3,557	3,145
α_{25-100}	0,3478	0,3427	0,3397	0,3371	0,3340	0,3278	0,3219	0,3191
P_f in kg pro qmm	7,20	(10,00)	(23,35)	23,90	—	—	16,80	—
Atom-% Pb . . .	33,3	40,0	50,0	60,0	75,0	90,0	95,0	100
$K_{95} 10^4$	2,932	2,707	2,610	2,668	2,815	3,654	4,079	4,651
α_{25-100}	0,3185	0,3172	0,3178	0,3198	0,3223	0,3297	0,3367	0,3424
P_f in kg pro qmm	20,00	—	22,00	—	21,86	21,30	18,90	16,40.

Die Leitfähigkeitskurve dieser Legierungen zeigt in dem Konzentrationsintervall von 20—100 Atom-% Pb, entsprechend dem Gebiete der β -festen Legg., eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Diagramm der Pb-Zn-Legierungen. Bei 20 Atom-% Pb tritt aber in derselben ein Knick auf, und die Kurve verläuft bei 10 Atom-% Pb geradlinig. Dies ist das Gebiet der mechanischen Gemische der β -Mischkristalle mit den α -Mischkristallen. Weiter, im Gebiete von 10—0 Atom-% Pb, weist die Leitfähigkeitskurve bei 5 Atom-% Pb ein Maximum und bei 3 Atom-% Pb ein sehr scharfes Minimum auf, was von Vff. mit dem Auftreten einer neuen festen Phase, der γ -Mischkristalle, in Zusammenhang gebracht wird. — Die Kurve der Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes verläuft ganz analog.

Fließdrucke der Pb-In u. Pb-Tl-Legierungen. Schon die ausgedehnten Arbeiten von SPRING (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences [2] 45. 746; 49. 323) deuteten darauf hin, daß zwischen der Härte fester Stoffe u. den Drucken, bei denen sie fließbar werden ein gewisser Zusammenhang besteht. Messungen der Vff., deren Ergebnisse in folgender Tabelle zusammengestellt sind, wiesen aber nach, daß die Fließdrucke P_f direkt proportional den BRINELLSchen Härtezahlen H sind. Der Proportionalitätsfaktor $K = \frac{P_f}{H}$ beträgt im Durchschnitt 2,30, so daß die Messung der Fließdrucke ein neues Verf. zur Härteuntersuchung plastischer Stoffe liefert:

Element	Na	In	Tl	Pb	Sn	Bi	Cd	Zn
Fließdruck P_f in kg/qmm	0,25	3,06	5,8	8,8—10,6	10,5	21,0	31,0	75,0
Härte H nach BRINELL	—	1,19	2,9	3,8—4,2	4,6	9,2	15,1	32,7
$K = \frac{P_f}{H}$	—	2,57	2,00	2,1—2,51	2,28	2,28	2,05	2,29

Weiterhin bestimmten Vff. mittels der GAGARINSchen Kreschpresse die oben angeführten Fließdrucke der Legierungen des Pb mit In und Tl. Die Diagramme dieser Fließdrucke erwiesen sich als Umkehrungen der korrespondierenden Leitfähigkeitsdiagramme, insofern, als die in ihnen vorkommenden Maxima genau den Minima der letzteren entsprachen. Demnach bilden die Fließdrucke eine sehr wichtige Größe zur Charakteristik plastischer Substanzen. So wurde unter anderem vermutet, daß Blei mit Thallium eine Atomverb. $PbTl_3$, entsprechend 66,6 Atom-% Tl eingeht, die ihrerseits isomorphe Gemische mit dem Überschub ihrer beiden

Komponenten bilden sollte. Nun ergab sich aber aus den Unterss. der Vf., daß sowohl das Maximum der Fließdrucke wie auch das Minimum der Leitfähigkeiten nicht 66,66, sondern etwa 50 Atom-% Tl entspricht, daß sich also diese Punkte keineswegs mit dem Dystektikum der Erstarrungskurve decken. Auf Grund dieser Tatsachen kommen Vf. zum Schlusse, daß es überhaupt keine Verb. $PbTl_2$ gibt, sondern daß die ausgezeichneten Punkte der Leitfähigkeits- u. Fließdruckdiagramme auf die B. einer neuen γ -festen Lsg. hinweisen, deren Existenz von thermischen Methoden nicht angezeigt wird. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 149—83. 8/10. Petersburg. Chem. Lab. d. Polytechnikums.)

V. ZAWIDZKI.

Lüppo-Cramer, *Einige Beobachtungen an Silberhaloid-Gele.* (Vgl. S. 1614.) Die Ggw. von $PbBr_2$ verhindert die photochemische Veränderung und verzögert die freiwillige Zustandsänderung der *Silberbromid-Gele*. Ähnliche Wrkg. auf die Gelstruktur üben $PbCl_2$, $HgCl$, $HgCl_2$, auf *Silberchlorid-Gele*, $CdBr$ u. AgJ auf $AgBr$ -Gele aus, während Zn-, Cu-, Fe- u. Ur-Salz, sowie $Pb(NO_3)_2$ keinen merklichen Einfluß zeigt. Zusatz von $PbBr_2$ bleicht bereits gedunkeltes $AgBr$ selbst im Sonnenlicht wieder zu rein weißem $AgBr$ aus. Dagegen wird *kolloides Silber* für sich allein durch $PbBr_2$ mit überschüssigem Br, nicht bromiert. Die Komplexbildung zwischen den Haloiden von Ag u. Pb ist also sowohl bei der Gelbildung wie bei dem Verhalten gegen Licht von Einfluß. Ausgesprochene Lösungsmittel, wie Ferrocyanalkium, Rhodankalkium, auch Farbstoffe, verändern die Struktur der Silberhaloid-Gele ebenfalls rasch. — Die Unterschiede der *Anfärbung von Chlorsilber und Bromsilber* mit demselben Farbstoff können sehr bedeutend werden. So färbt *Pinachrom* $AgBr$ rot, $AgCl$ rein blau (bereits ausgefälltes $AgCl$ rotviolett). (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 103—4. August. Frankfurt a. M. Wiss. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G.)

GROSCHUFF.

F. Flawitzki, *Untersuchung der eutektischen Mischung der Nitrate des Ammoniaks und Silbers nach der Schmelzmethode.* Eutektische Gemische können entweder nach der Erstarrungs- oder nach der Schmelzmethode untersucht werden. Nach der ersten ergibt sich die Zus. des Eutektikums aus der Lage des Durchschnittspunktes zweier Erstarrungskurven, nach der zweiten aus der Analyse der abfließenden Schmelze. Die letztere Methode ist insofern genauer, als die den Erstarrungspunkt stark erniedrigenden fremden Beimengungen mit den ersten Mengen der abfließenden Schmelze entfernt werden. Vf. hatte nach dieser Schmelzmethode die Zus. des eutektischen Gemisches von $AgNO_3$ mit NH_4NO_3 bestimmt und gefunden, daß dieses Gemisch bei $102,4^\circ$ schm. und 30,90 Mol.-% $AgNO_3$ enthält ($AgNO_3 + 2,232 NH_4NO_3$). Diese Zahlen unterscheiden sich von denjenigen, die ZAWIDZKI (Ztschr. f. physik. Ch. 47. 724; C. 1904. I. 1237) nach der Erstarrungsmethode gefunden hat (101,5° und 30 Mol.-% $AgNO_3$). Weiter zeigt Vf., daß entsprechend seiner Regel (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37. 862; C. 1906. I. 313. 1217; II. 742), daß in eutektischen Schmelzen die Erniedrigung der FF. der Komponenten (T_0 , T_1) umgekehrt proportional deren chemischen MM. (M_0 , M_1) ist, für das

obige Gemisch: $n_0 = \sqrt{\frac{M_1 T_1}{M_0 T_0}} = 2,283$, statt des beobachteten Wertes 2,232 folgt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 739—43. 12/8. Kasan. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

Moritz Kohn, *Berichtigung einer irrigen Angabe betreffend die Löslichkeitsverhältnisse des Kupferjodürs.* Die Angabe von BERTHEMOT, daß das *Kupferjodür* in k. *Kaliumbromidlsg.* unl. sei, ist unrichtig; es löst sich bereits in k. Lsgg. von KBr , und die Löslichkeit nimmt mit der Konzentration der KBr -Lsg. beträchtlich

zu. 1000 ccm enthielten: 2-n. KBr-Lsg. bei 19,5° 1,4666 g Cu_2J_2 ; 3-n. KBr-Lsg. bei 19,5° 3,4094 g, bei 23° 3,5949 g Cu_2J_2 ; 4-n. KBr-Lsg. bei 22° 7,1263, bzw. 6,9768 g Cu_2J_2 . — Die ursprünglich farblosen Lsgg. färben sich im Laufe einiger Tage grünlich, dann gelb und schließlich fast braun, während das damit in Berührung befindliche überschüssige Cu_2J_2 eine lichtgrüne Farbe annimmt. Die so veränderten Lsgg. enthalten freies Jod, dessen Nachweis aber nicht mehr gelingt, wenn man mit dem gleichen Vol. W. verd.; dabei erfolgt neben Ausscheidung von Cu_2J_2 Entfärbung der Fl. Der Cu_2J_2 -Gehalt der noch nicht durch Ausscheidung von Jod veränderten Lsgg. ist nahezu der gleiche wie in den durch Jodausscheidung deutlich verfärbten Lsgg. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63, 337—39. 14/9. [7/7.] Wien. II. Chem. Univ.-Lab.) HÖHN.

Ludwig Weiss und Max Landecker, *Untersuchungen über die quantitative Bestimmung der Erdsäuren*. Hauptzweck der umfassenden Unters. war die Ausarbeitung von Methoden zur Best. und Reindarst. der Erdsäuren (*Niob- und Tantal-säure*). Die Vff. gehen zunächst auf die Gewinnung der reinen Erdsäuren ein, dann auf ihre Best. und Trennung, führen einige Unterss. von technisch verwendeten Tantal-, Niob- und Titanmineralien an und geben zum Schluß eine übersichtliche Beschreibung der Erdsäuren in analytischer Hinsicht. — Die zur Verfügung stehende *Niobsäure* war frei von Tantal-, Schwefel- und Kieselsäure, enthielt aber Titan, Zinn, Eisen und Ammoniak, letzteres vom Ausglühen mit Ammoniumcarbonat zwecks Entfernung anhaftender H_2SO_4 herrührend. Diese Methode läßt übrigens keine vollkommene Entfernung der H_2SO_4 erreichen und ist mit Verlusten verbunden; *Niobsäure* läßt sich auch durch Kochen mit H_2SO_4 nicht vollständig ausfällen und ist dann schlecht filtrierbar. Zweckmäßig stumpft man die S. durch NH_3 in geringem Überschuß ab; die *Niobsäure* setzt sich dann in weißen, gut abfiltrierbaren Flocken rasch zu Boden, und der mit $\frac{1}{2}\%$ ig. NH_3 ausgewaschene Nd. ist schon nach einmaligem Glühen schwefelsäurefrei. Beim Auswaschen mit reinem W. gehen gefällte Niob-, Tantal- und Titansäure trüb durchs Filter, mit $\frac{1}{2}\%$ ig. NH_3 nicht. Muß man die Ndd. mit säurehaltigem W. nachwaschen, so benutzt man ca. 1%ig. Essigsäure, da die gefällten, wasserhaltigen Erdsäuren in Mineralsäuren verhältnismäßig ll. sind. HCl löst stärker als HNO_3 , diese stärker als H_2SO_4 ; in Überchlorsäure sind die Körper unl. — Tantal- und Niobsäurepräparate des Handels erwiesen sich größtenteils als äußerst unrein.

Reinigungsverfahren. Die Reinigung der Erdsäuren, besonders die Entfernung des Eisens, nach ROSE und MARIIGNAC ist unvollkommen, weil u. a. die HCl Niob- und Tantalsäure in beträchtlicher Menge mitlöst, ferner beim Kochen der Monosulfatschmelze mit W. keine völlige Fällung der SS. erzielt wird, und beide SS. beim Auswaschen hartnäckig Fe zurückhalten. Die Vff. suchten vor allem die Entfernung des Eisens aus der *Niobsäure* rationell und möglichst quantitativ zu gestalten. — Frisch gefällte Niob- und Tantalsäure sind ll. in NaOH , erstere wird durch viel überschüssige Lauge als Natriumnibobat zum Teil wieder ausgefällt. Na_2CO_3 löst beide SS. in frisch gefälltem Zustand leicht auf (Tantalsäure schwerer als *Niobsäure*) und behält sie auch bei großem Überschuß vollkommen in Lsg. In NaHCO_3 und $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sind die SS. unl.; sie werden auch in NaOH und Na_2CO_3 unl. nach vorherigem Erwärmen auf ca. 100°, wl. schon nach mehrstündigem Stehen bei Zimmertemp., ohne mit wss. Lsg. bedeckt zu sein. Aus diesem Grund bietet die Trennung größerer Mengen der Erdsäuren vom Fe durch Extraktion der Fällung mit h. Sodalg. Schwierigkeiten; ferner hält der Eisenhydroxydrückstand hartnäckig die Alkaliverbb. der Erdsäuren zurück. Aus der alkal. Lsg. fällt man die Erdsäuren vorteilhaft mit Essigsäure aus h. Lsg., oder man fügt bei Verwendung einer Mineralsäure nachträglich NH_3 bis zur alkal. Rk.

zu. — Eine weitere Methode zur Trennung von Fe beruht auf dem verschiedenen Verhalten zu Oxalsäure und Weinsäure, bezw. einem Gemisch derselben. Frisch gefällte Niob- und Tantal säure sind sil. in Oxal- und Weinsäure und aus der Lsg. in Oxalsäure allein durch die gewöhnlichen Reagenzien fällbar, widerstehen aber in weinsaurer oder oxalweinsaurer Lsg. im Gegensatz zum Fe sogar dem Fällungsvermögen des Schwefelammoniums. Man leitet zweckmäßig in die ammoniakalisch gemachte, erwärmte, oxalweinsäure Lsg. H_2S bis zur Sättigung ein; das FeS läßt sich dann bedeutend leichter filtrieren als das mit $(NH_4)_2S$ direkt gefällte. Dampft man das Filtrat ein, so entstehen bei genügender Konzentration stark seidglänzende, asbestartige Fasern, Doppelverb. von Niob-, bezw. Tantal säure mit Oxalsäure, die beim Glühen rein weiße, eisenfreie Blättchen der Erdsäuren hinterlassen. Diese zur Trennung von Fe bestbewährte Methode ermöglicht aber die Trennung von Al nicht; ferner bietet die Zerstörung der Oxal- und Weinsäure Übelstände.

Die beiden Erdsäuren lösen sich in gefälltem oder getrocknetem, jedoch nicht in geglühtem Zustand leicht in wasserstoffperoxydhaltigen SS.; Niobsäure ist leichter, Tantal säure schwerer l. als Titansäure (die Lösbarkeit der letzteren in H_2SO_4 wird durch Zusatz von Perhydrol bedeutend begünstigt). Diese Lsgg. des Nb und Ta sind zum Unterschied von der Pertitansäurelsg. farblos, enthalten jedenfalls auch höhere Oxydationsstufen, da sie durch die gewöhnlichen Reagenzien nicht gefällt werden. H_2O_2 bringt sogar die abgesehenen Erdsäuren rasch und völlig in Lsg., wenn gleichzeitig NH_3 , $NaOH$, Na_2CO_3 , NH_4Cl , Natriumphosphat oder eine S. zugegen ist. Die Lösungsfähigkeit ist am größten bei Niobsäure, geringer bei Titansäure, noch geringer, aber immer noch sehr groß bei Tantal säure. Aus diesen Lsgg. sind die SS. erst nach Zerstörung des H_2O_2 wieder fällbar. — Auf diese Eigenschaften in Verb. mit der quantitativen Fällbarkeit der Niob- und Tantal säure durch SO_2 aus stark saurer Lsg. gründet sich eine quantitative Trennung der Niob- und Tantal säure von allen anderen Elementen, ausgenommen Ti. Man kocht die z. B. mit Monokaliumsulfat hergestellte Schmelze der unreinen Erdsäuren mit h. W., wobei Tantal- und Niobsäure (unvollständig), Zinnsäure und die Sulfate von Pb, Ba, Sr und eventuell Ca im Rückstand bleiben; aus diesem löst man die Erdsäuren mit w. $H_2SO_4 + H_2O_2$ heraus. In die erwärmte, stark saure Fl. gibt man unter Umrühren tropfenweise schwefelige S., bis der Nd. sich zu Boden setzen will — Kriterium der quantitativen Fällung ist flockiges Aussehen und rasches Absetzen des Nd. — und erwärmt nicht ganz bis zum Sieden. Mischt man geglühte Niob- und Tantal säure mit Fe_2O_3 , schließt mit $KHSO_4$ auf, fällt die wss. Aufschwemmung der Schmelze mit SO_2 und wäscht mit h. SO_2 -haltiger H_2SO_4 , so ist der Nd. eisenfrei. Zur Trennung der Erdsäuren von Zinn kocht man die Lsg. der $KHSO_4$ -Schmelze ca. $\frac{1}{2}$ Stde. mit SO_2 , wobei das Zinn mit den Erdsäuren völlig als Metazinnsäure gefällt wird, und entfernt diese mit w. Schwefelammonium. — Titan wird aus saurer Lsg. durch SO_2 für sich allein nicht gefällt, wohl aber bei Ggw. von Niob und Tantal.

Trennung der Niob- und Tantal säure von Titan. Die bisherigen Verff. zu dieser Trennung sind höchst mangelhaft. Die Rkk. des Titans werden durch Niob sehr stark, durch Tantal weniger stark verschleiert. — Schm. man Titan- + Niobsäure mit Soda, so geht bei Extraktion der Schmelze mit W. ein beträchtlicher Anteil des Ti mit in Lsg., wahrscheinlich infolge B. einer Nb-Ti-Verb. während der Schmelzoperation. Eine Niobsäure-Sodaschmelze ist klar l. in h. W., eine Titanschmelze gibt an h. W. keine Spur Titan ab; auch geht selbst beim Kochen kein Titan in Lsg., wenn man die klare Niobatlg. zum Natriummetatitanatrückstand gibt. Beim Ansäuern mit H_3PO_4 bleibt eine alkal. Niobatlg. klar; bei Zusatz einer mit H_2O_2 erhaltenen schwefelsauren Pertitanatlg. fällt die Niobsäure aus, die gelbe Pertitanatlg. wird nicht verändert; schm. man aber ein

Gemenge von Titan- und Niobsäure mit Soda, löst in H_3PO_4 und setzt $H_2SO_4 + H_2O_2$ zu, so fällt auch beim Erwärmen oder tagelangen Stehen keine Niobsäure aus. Durch Zugabe einer oxydierenden Substanz läßt sich die B. der Niobtitanverb. verhindern, und man hat durch Schmelzen mit Soda und Salpeter ein Mittel zur quantitativen Trennung von Niob- und Tantsäure von Titan: Man schm. Soda im Platintiegel, setzt die zu trennenden SS., dann nach Aufhören der CO_2 -Entw. etwas Natronsalpeter zu, erhitzt noch 8—10 Sekunden, behandelt die erkaltete Schmelze mit h. W. und filtriert; das Filtrat enthält nur noch wenig Titan. Beim Einleiten von H_2S in der Kälte fällt alles Ti aus, während Niobat und Tantalat in Lsg. bleiben. Man wäscht mit Natriumpolysulfidlg., löst die beiden Titanndd. (Metatitanat und H_2S -Nd.) in w. $H_2SO_4 + H_2O_2$, reduziert mit SO_2 und fällt $Ti(OH)_4$ durch NH_3 . Die Titan-, Niob- und Tantalhydroxydndd. dürfen nur in getrocknetem Zustand und möglichst vom Filter getrennt gegläht, bezw. verascht werden, weil sonst leicht Reduktion erfolgt. — In Tantsäure lassen sich schon geringe Mengen Titansäure daran erkennen, daß sie sich beim Glühen citronengelb färbt und beim Erkalten nie rein weiß wird.

Beim Schmelzen mit Soda und Natriumsuperoxyd geben Niob- u. Tantsäure in W. ll. Schmelzflüsse. Titansäure schm. unter starkem Schäumen zu einer tiefroten Fl., die beim Erkalten weiß wird; der Schmelzfluß gibt mit sd. W. einen starken Nd. von Natriumtitanat, doch ist das Filtrat stets titanhaltig. — Beim Schmelzen von Titansäure mit Soda und Borax (2:1) und Behandeln mit h. W. hinterbleibt alle Titansäure als weißes Pulver; die entsprechende Niobschmelze ist ll. in h. W., die Tantschmelze sl. in k. W. Eine Trennung ist jedoch hierdurch nicht möglich, da das Nb, weniger das Ta, selbst bei Ggw. großer Mengen Titansäure diese vollständig in Lsg. hält. Die Soda-Boraxmischung l. sehr viel Niob- u. Tantsäure und ist für Mineralien, z. B. Rutil, ein ausgezeichnetes Aufschließungsmittel. — Mit Borax liefern die SS. farblose Gläser, swl. in k. W. — Niobsäure liefert beim Schmelzen mit $KCN + KOH$ (6:1) in h. W. sl. Niobat, Tantsäure etwas schwerer l. Tantalat, Titansäure völlig unl. Titanat. Bei einem Gemenge der SS. bleibt in fast allen Fällen das Ti völlig unl., und selten ist es nötig, die SS. zur völligen Befreiung von Ti ein zweites Mal zu schm. Man schm. $KCN + KOH$ (6:1) im Silbertiegel, gibt nach Aufhören des Schäumens das Säuregemisch zu, erhitzt noch $\frac{1}{2}$ Min., behandelt die erkaltete Schmelze mit h. W., kocht auf, l. das abfiltrierte grauweiße Metatitanat in $H_2SO_4 + H_2O_2$, reduziert mit SO_2 u. fällt mit NH_3 . Das niobat- oder tantalathaltige Filtrat säuert man mit HCl an, prüft mit H_2O_2 auf Ti u. wiederholt, wenn nötig, die Schmelzung nach Fällung mit SO_2 . Eventuell gel. Ag fällt mit HCl aus; man kocht bis zur völligen Vertreibung der HCl , l. die gefällten SS. mit H_2O_2 auf und filtriert vom $AgCl$ ab. — Eine weitere Trennung des Ti von Nb und Ta wird wahrscheinlich durch Schmelzen mit Soda und Natriumsulfit ermöglicht. Niob- und Tantsäure liefern weiße, in h. W. l. Prodd., Titansäure bleibt ungel., geht aber bei Ggw. der beiden Erdsäuren zum Teil mit in Lsg., allerdings in wesentlich geringerer Menge als bei der Sodaschmelze. Durch Einleiten von CO_2 in die alkal. Lsg. fällt das Titan innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde. als weißer Nd. aus, das Filtrat ist frei von Titansäure.

Durch Kochen mit konz. H_2SO_4 u. Eingießen in W. lassen sich die Erdsäuren nicht von Ti trennen; sie fallen bei längerem Stehen wohl titanfrei, aber nicht quantitativ aus. — Beim Behandeln der Monokaliumsulfatschmelze mit k. W. fallen Niob- und Tantsäure nur unvollständig aus, mit h. W. fällt auch Titansäure aus. — Die Schmelzen mit $NaHSO_4$ verhalten sich ähnlich, sind aber leichter l. in W. — Tantsäureschmelzen mit NH_4HSO_4 fallen beim Kochen mit W. quantitativ aus, die Titanschmelze bleibt auch bei 2-stdg. Kochen klar, doch wird bei Ggw. von Tantsäure Titansäure mit niedergezogen. — Schweflige S. fällt in h., s. Lsg.

Titan ebenfalls nur in Ggw. der Erdsäuren; öftere Wiederholung der Fällung ermöglicht jedoch unter bestimmten Vorsichtsmaßregeln eine Trennung. Beim Stehen einer k., H_2O_2 -haltigen Lsg. der 3 SS. mit überschüssiger SO_2 über Nacht entsteht ein titanfreier, weißer Nd. — Hydroxylamin reduziert h. Pertitanatlg., ohne sie zu fällen; Perniobsäurelg. fällt es beim Kochen, aber nicht quantitativ. — H_2S fällt aus k., schwefelsaurer Lsg. beide Erdsäuren gemengt mit S, während Ti in Lsg. bleibt.

Trennung der Erdsäuren voneinander. Die Methoden von MARIIGNAC u. ROSE sind nicht quantitativ. — Frisch gefällte Niobsäure ist ll. in w. Oxalsäure, Tantal säure schwerer; der Unterschied ist noch größer, wenn beide SS. bereits einige Zeit gefällt sind, genügt aber nicht zur Trennung. — Verss. mit Essigsäure + H_2O_2 , sowie NH_4HSO_4 führten zu keinem Resultat. — Durch Schmelzen von Niob säure mit Soda und Salpeter entsteht eine weiße, in h. W. ll. Schmelze; die Lsg. bleibt beim Einleiten von CO_2 klar. Die entsprechende Tantal schmelze ist viel schwerer l. in h. W.; der krystallinische Rückstand l. sich erst bei Zugabe von mehr W. beim Kochen. Durch Einleiten von CO_2 entsteht ein weißer, alles Ta enthaltender Nd. Zur Trennung der beiden Erdsäuren schm. man mit möglichst wenig Soda und einer Messerspitze Salpeter, der nicht völlig in Nitrit übergehen darf, erwärmt die Schmelze mit wenig w. W., wäscht das zurückbleibende Nantalat mit w. $NaHCO_3$ -Lsg., l. in H_2SO_4 + H_2O_2 und fällt mit SO_2 . Aus dem niobhaltigen Filtrat fällt man den Rest des Ta durch Einleiten von CO_2 u. kurzes Aufkochen. Die Trennung hängt sehr von Schmelz- und Lösungstemp., Soda- und Wassermenge etc. ab, liefert aber bei Einhaltung bestimmter Bedingungen gute Resultate.

Analyse von erdsäurehaltigen Mineralien. Die untersuchten australischen u. amerikanischen Tantalite enthielten Ta, Nb, Ti, Sn, Mn, Fe, Al u. Ca. Man schließt mit $KHSO_4$ auf, fällt mit SO_2 , befreit den Rückstand mit gelbem Schwefelammonium vom Sn, mit Na_2CO_3 + $NaNO_3$ vom Ti und trennt die Erdsäuren wie oben. Australischer Tantalit enthält im Mittel:

Ta_2O_5	65,67% = 0,1485	} Säuren =	MnO	4,78% = 0,0673	} Basen =
Nb_2O_5	9,15% = 0,0405		FeO	12,32% = 0,1711	
TiO_2	6,20% = 0,0775		CaO	1,32% = 0,0236	
SnO_2	0,17% = 0,0011				
				0,2676	0,2620

Dieser Tantalit enthält also auf 1 Mol. Basen 1 Mol. SS. = $MO \cdot Ta_2O_5$ und dürfte jedenfalls ein Metatantalat des Eisens sein.

Amerikanischer Tantalit:

Ta_2O_5	49,57% = 0,1121	MnO	19,86% = 0,2797
Nb_2O_5	20,12% = 0,0890	FeO	3,11% = 0,0432
TiO_2	6,53% = 0,0816	Al_2O_3	1,65% = 0,0161
SnO_2	0,37% = 0,0024	CaO	1,47% = 0,0262

Summe der sauren Bestandteile inklusiv Al_2O_3 , mit Ausnahme von TiO_2 = 0,2096, der Basen mit Ausnahme von CaO = 0,3229. Der Tantalit enthält also auf 3 Mol. Basen 2 Mol. SS, $3MO \cdot 2Ta_2O_5$, und ist wahrscheinlich ein Gemisch von Tantalat und Metatantalat des Mangans. Ca und Ti (Verhältnis 1 : 3) dürften als Calciummetapolytitanat, $CaO \cdot 3TiO_2$, vorliegen.

Qualitativer Nachweis der Erdsäuren. Von den angeführten Bkk. sind folgende neu: 1. Reaktionen des Tantals. Geglühtes Tantaloxyd wird durch Schmelzen mit $KHSO_4$ leicht und völlig zers. — Bkk. von wss. Alkalitantalatlgg.: Perchlorsäure fällt Tantal säure quantitativ in gut filtrierbaren Flocken. Phosphor-

säure fällt auch in großem Überschuss nicht, die anscheinend ein komplexes Salz enthaltende Lsg. trübt sich auch beim Erhitzen mit Mineralsäuren nicht, etwas mit Essigsäure. Phosphorige u. unterphosphorige S. verhalten sich wie H_3PO_4 , Kieselfluorwasserstoffsäure fällt nicht, da Tantsäure in ihr all. ist. Verhalten zu CO_2 s. oben; Essigsäure fällt beim Kochen quantitativ Tantsäure. NH_4Cl u. NH_4NO_3 fallen beim Kochen Tantsäure zum Teil, Ammoniumacetat in genügender Menge quantitativ. Alle diese Fällungen unterbleiben in Ggw. von Weinsäure, Oxalweinsäure oder H_2O_2 . — Frisch gefälltes Tantalhydroxyd in salzsaurer Lsg.: $NaOCl$ fällt Tantsäure quantitativ, H_2S fast quantitativ in der Kälte, namentlich in schwefelsaurer Lsg. H_2O_2 und H_2SiF_6 s. oben. Phosphorsäure l. gefällte Tantsäure nicht. Galläpfeltinktur erzeugt keine hellbraune Fällung, Gerbsäure in W. oder Glycerin weder Färbung, noch Fällung. Ferrocyanium fällt rotbraun, Ferricyanalkium, Rhodankalium und Ammoniummolybdat farblos. $Zn + HCl$ geben keine gefärbte Lsg., diese reduzierte Lsg. wird durch die vier letzten Reagenzien farblos gefällt. — Tantsäure ist unschmelzbar, h. u. k. rein weiß. Die Boraxprobe ist in Oxydations- u. Reduktionsflamme farblos, in letzterer auch bei Ggw. von Sn oder SnO_2 .

2. Reaktionen des Niobs. Alkaliniobatslgg. verhalten sich gegen Perchlorsäure, Phosphorsäure, phosphorige u. unterphosphorige Säure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Oxal-, Wein-, Essigsäure, Ammoniumsalze wie Tantalate. Verhalten zu CO_2 s. oben. — Frisch gefälltes Niobhydroxyd in salzsaurer Lsg. verhält sich gegen $NaOCl$, H_2S , SO_2 (H_2O_2 s. oben), Galläpfeltinktur, Gerbsäurelsg. in W. u. Glycerin, H_2SiTl_6 , H_3PO_4 , Ferricyanalkium, Rhodankalium u. Ammoniummolybdat wie Tantal. Ferrocyanalkium fällt einen graugrünen Nd. (Unterschied von Ta), Zn u. HCl erzeugen eine schmutzigeblaue Färbung, die direkt in Farblos übergeht. Aus der reduzierten Lsg. fallen Ferricyanalkium, Rhodankalium u. Ammoniummolybdat keine gefärbten Ndd. (Ztschr. f. anorg. Ch. 64. 65—103. 22/9. [27/7.] München. Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

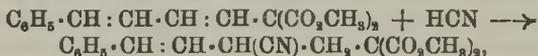
Fr. Doerincel, Über die Darstellung kolloidaler Goldlösungen mittels Wasserstoffperoxyds. Versucht man, die Reduktion von Goldchlorid durch Wasserstoffperoxyd in alkal. Lsg. zur Darst. kolloidaler Goldlsgg. zu verwenden, so erhält man auch bei minimalen Goldkonzentrationen stets blaue, stark getrübe Suspensionen. Arbeitet man jedoch in (durch $H AuCl_4$) schwach s. Lsg., so tritt zwar die Reduktion erst nach einiger Zeit ein, aber man erhält Lsgg., die im durchfallenden Licht vollkommen klar sind u. nur im auffallenden Licht schwach getrübt erscheinen. — Man setzt 2 ccm einer Lsg. von 6 g $AuCl_4 \cdot 3H_2O$ in 1 l W. zu 100 ccm dest. W. und gibt unter Rühren ca. 5 Tropfen MERCK'sches H_2O_2 zu; nach ca. 1 Min. geht die gelbe Farbe der Fl. in einen bläulichen Ton über, u. in einigen Sek. färbt sich die Lsg. dann tiefweinrot. Die Lsgg. zeigen stets schwache diffuse Zerstreuung. Im auffallenden und durchfallenden Lichte völlig klare Lsgg. erhält man bei Anwendung von 4—5 ccm der ZSIGMONDY'schen Keimflüssigkeit (LIEBIG'S Ann. 301. 29; Ztschr. f. anal. Ch. 40. 697; C. 98. II. 270. 471), die man bei Herst. größerer Mengen der kolloidalen Lsg. vor dem H_2O_2 zusetzt. Die Lsgg. haben gegenüber den nach ZSIGMONDY dargestellten einen mehr violetten Ton. — Die Keimflüssigkeit ermöglicht auch die Darst. guter Goldhydrosole mit H_2O_2 in alkal. Lsg.; fügt man zu obiger Goldchloridlsg. ca. 3 ccm 0,18-n. Kaliumcarbonatlsg., so erhält man bei der Reduktion durch H_2O_2 mit 8 ccm und mehr Keimlsg. klare rote, mit ca. 1 ccm Keimlsg. blaue Hydrosole. Die Reduktion mit H_2O_2 erfolgt stets in der Kälte, bei Siedehitze erhält man meist stark getrübe Hydrosole. — Die Farbe der Lsgg. ist übrigens kein Kriterium für die Teilchengröße. Es lassen sich rote, klare Goldhydrosole herstellen, deren Teilchen sämtlich ultramkr. sichtbar sind, aber nach

dem FARADAYSchen Verf. gelegentlich auch reine blaue, die keine im Ultramikroskop sichtbaren Teilchen enthalten.

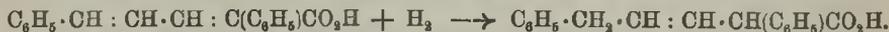
Die ohne Keimlsg. 2—3 Min. dauernde Reduktion mit H_2O_2 erfolgt bei Ggw. von Keimen in ebensoviel Sekunden. Diese Beschleunigung der Rk. bei Ggw. von Keimen ermöglicht es, die Teilchenzahl bei gegebenem Gehalt der Lsg. an Gold in weiten Grenzen zu variieren. Die Auszählung der Teilchen bei verschiedener Keimmenge bestätigte die Ansicht ZSIGMONDYs (Ztschr. f. physik. Ch. 56. 65; C. 1906. II. 854) über die Art der Keimwrkg. — Bestst. der Goldzahl wurden für Gelatine, Gummi arabicum u. Dextrin vorgenommen. Die Schutzwirkg. gegenüber den mit H_2O_2 reduzierten Lsgg. ist viel geringer, als gegen die nach ZSIGMONDY dargestellten Lsgg. Mit 1—0,05 mg Gelatine wird der Farbton mehr violett, mit 0,03—0,01 mg blau. — Versetzt man nach der Reduktion mit H_2O_2 die Lsgg. mit so viel K_2CO_3 -Lsg., daß ihr Titer dem der ZSIGMONDYschen Lsgg. entspricht, so stimmen die Goldzahlen für Gelatine u. Gummi arabicum mit letzteren gut überein, doch ist die Schutzwirkg. von Dextrin für die mit H_2O_2 reduzierten Lsgg. ca. 100-mal größer wie für die mit Formaldehyd dargestellten. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 344 bis 348. 14/9. [30/7.] Göttingen. Inst. f. anorg. Chemie d. Univ.) HÖHN.

Organische Chemie.

F. Willy Hinrichsen, *Zur Kenntnis der organischen ungesättigten Verbindungen.* (Vgl. LIEBIGs Ann. 336. 168; C. 1904. II. 1728.) Die Ansicht des Vfs. über den Reaktionsverlauf bei *Anlagerungen an konjugierte Doppelbindungen* sind die folgenden: Man hat zunächst zwischen den folgenden Gruppen von Erscheinungen zu unterscheiden, wobei ausschließlich aus C-Atomen bestehende ungesättigte Ketten in Betracht kommen sollen: I. Die Bestandteile der zu addierenden Verb. sind unter sich elektrochemisch verschieden. Dann wird die gegenseitige Anziehung der entgegengesetzt polaren Atome oder Atomgruppen bewirken, daß die Anlagerung zu möglicher Nähe der addierten Gruppen, also zu 1,2-Stellung, führt (Anlagerung von HCN, p-Toluolsulfinsäure, $KHSO_3$, NH_3 , Na-Malonester, Na-



Äthylat, Benzylmercaptan und Hydroxylamin). II. Die Bestandteile des zu addierenden Moleküls sind elektrochemisch gleich. Dann können zwei Möglichkeiten bestehen: a) Die gegenseitige Abstoßung der beiden zu addierenden gleichen Atome wird durch die in der addierenden Verb. vorhandenen Affinität unterstützt. Dann tritt Anlagerung an den Enden des Systems, also in 1,4-Stellung ein:



Der H tritt dabei an diejenigen C-Atome, die negative Gruppen tragen.

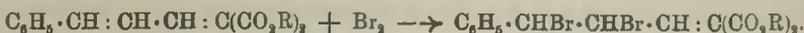


Die beiden Br-Atome vereinigen sich mit den beiden C-Atomen, welche mit den meisten H-Atomen verbunden, also am positivsten sind. Bei der Addition von Stickdioxid an Diphenylbutadien überwiegt die gegenseitige Abstoßung der beiden stärker negativen NO_2 -Gruppen die abstoßende Wirkg. der beiden Phenylgruppen, es erfolgt auch hier die Addition in 1,4-Stellung:



b) Die im Molekül der addierenden Verb. bereits vorhandenen Atomgruppen

wirken der gegenseitigen Abstoßung der zu addierenden gleichen Atome entgegen. Dann tritt auch hier die Addition nur an einer Doppelbindung, also in 1,2-Stellung ein:



Sind die hinzutretenden und die im Molekül bereits enthaltenen Bestandteile entgegengesetzt polar, so kann unter Umständen auch hier die Anlagerung nur an einer Doppelbindung vor sich gehen:



Es kann also die Anlagerung in 1,4-Stellung nur unter ganz bestimmten Bedingungen eintreten, in der überwiegenden Mehrzahl der bisher untersuchten Fälle geht aber die Anlagerung an einer Doppelbindung vor sich. Der Vf. kritisiert daraufhin THIELES Theorie der Partialvalenzen. Der Grund dafür, daß N_2O_4 sich an *Diphenylbutadien* in 1,4-, Br dagegen in 1,2-Stellung anlagert (vgl. STRAUS, S. 619), liegt darin, daß die gegenseitige Abstoßung von NO_2 -Gruppen erheblich größer ist als die von Br-Atomen, womit die leichte Dissoziierbarkeit von N_2O_4 in 2NO_2 in Einklang steht. Die Annahme von STRAUS, daß zwischen der Anlagerung von H u. von Br in der Natur der Elemente liegende grundsätzliche Unterschiede bestehen, indem H atomistisch, Br molekular in Wrkg. tritt, erscheint hinfällig, weil sowohl H als Br, je nach den Umständen, in 1,2- oder 1,4-Stellung aufgenommen werden können. (Chem.-Ztg. 33. 1097—98. 14/10.) BLOCH.

Albert Ernest Dunstan und Ferdinand Bernard Thole, *Die Beziehung zwischen Viscosität und chemischer Konstitution*. IV. Teil. *Viscosität und Hydratation in Lösung*. (Vgl. DUNSTAN, STUBBS, Journ. Chem. Soc. London 93. 1919; C. 1909. I. 271.) Die *Viscosität-Konzentrationskurven* der Gemische von Wasser mit *Methylalkohol* oder *Äthylalkohol*, u. *Propylalkohol*, *Essigsäure* haben bei 20° , 25° u. 30° das Maximum der Viscosität bei konstanter Konzentration, was für die Existenz von Hydraten spricht. Hierzu kommt noch, daß der Temperaturkoeffizient im Maximum der Viscosität das Maximum hat und für die reinen Fll. kleiner ist als für die Mischungen, so daß die Kurven mit zunehmender Temp. flacher werden. Da nun allgemein assoziierte Fll. viel größere Viscositätstemperaturkoeffizienten haben als monomolekulare, so liegt in dem Verhalten des Temperaturkoeffizienten eine weitere Stütze für die Annahme von Hydraten in diesen Lsgg. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1556—61. Okt. East Ham. Technical College. Phys. Chemistry Lab.) FRANZ.

Paul Gaubert, *Über die flüssigen Krystalle der Verbindungen des Cholesterins und Ergosterins mit Harnstoff*. Außer mit früher namhaft gemachten Verbb. (Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 62; C. 1909. I. 1974) bilden Cholesterin u. Ergosterin auch mit den normalen u. zusammengesetzten Harnstoffen Verbb. mit doppeltbrechender Phase. Man erhält letztere Prodd. durch Erwärmen ihrer Komponenten auf dem Objektträger. Die Eigentümlichkeiten der doppeltbrechenden Phase treten besonders deutlich auf, wenn man das Cholesterin im Überschuß verwendet. Mit dem Thiosinamin, dem Thio- und Phenylsulfoharnstoff entstehen sehr langgestreckte, rhombenförmige, völlig denen des Cholesteringlykolats u. Ergosterinbutyrats gleichende fl. Krystalle. Mit normalem Harnstoff bilden sich beim Abkühlen zunächst kleine Sphärolithe, welche von O. LEHMANN beschriebene optische Eigentümlichkeiten zeigen und oft zu größeren Tropfen verschmelzen. Die entsprechenden Ergosterinverbb. stimmen mit denen des Cholesterins überein, nur sind sie zähflüssiger u. schwerer schmelzbar. Die festen Krystalle aller dieser Verbb. ordnen sich auf dem Objekt-

träger zu Bündeln u. mehr oder weniger regelmäßigen Sphärolithen. Am größten und regelmäßigsten sind die Sphärolithe bei der Verb. des Cholesterins mit dem *Monobenzylharnstoff*, dabei zeigen die sehr zarten Fasern den Wechsel der Doppelbrechung unter dem Einfluß der Wärme besonders deutlich. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 608—10. [11/10.*]) ETZOLD.

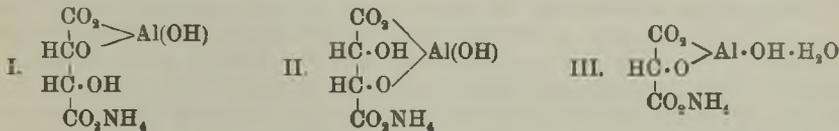
Jos. Hanuš und Ot. Quadrat, *Über einige komplexe aluminorganische Verbindungen*. Eine Reihe organischer Oxyverb. haben die Fähigkeit, in wss. Lsg. mit Aluminium komplexe Verb. einzugehen und infolgedessen die Ausscheidung dieses Metalls durch NH_3 zu verhindern. Es wurde festgestellt, in welchem Maße die Ausfällung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ von der Menge der anwesenden Oxyverb. abhängig ist, ferner wurden die Befunde ROSZKOWSKIS (Ztschr. f. anorg. Ch. 14. 1; C. 97. I. 600) beim Ersatz der wirksamen OH-Gruppe durch andere Gruppen bestätigt und einige der Komplexverb. isoliert. — Verwendet wurden $\frac{1}{2}$ -n. Lsgg. der Oxyverb., eine Lsg. von Aluminiumsulfat mit 0,0271 g Al in 5 ccm, die zur Vorbeugung der Hydrolyse mit 100 ccm n. H_2SO_4 auf 1 l angesäuert war, u. eine Lsg. mit 0,1513 g NH_3 in 5 ccm. Man ermittelte die Mengen von Oxyverb., die verursachen, daß ein bestimmtes Volumen der Al-Lsg. mit einem bestimmten Volumen NH_3 -Lsg. aufhört zu opalescieren, also nicht mehr gefällt wird, durch Versetzen von 20 ccm Al-Lsg. mit verschiedenen Volumen Oxysäurelsg. (2, 10, 12, 14 etc. ccm), Auffüllen auf 85 ccm, Aufkochen, raschen Zusatz von 15 ccm NH_3 -Lsg. und Beobachtung des Becherglases, in dem die Fl. klar geblieben ist, gegeneine schwarze Unterlage. Die zur Zurückhaltung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ erforderlichen Mengen von organischen Oxyverb., die sich bis auf 0,8% genau eingrenzen lassen, sind in molekularen Proportionen folgende:

Oxyverb.	Gefund. Grenzverhältnis Al : Oxyverb.	Nähert sich dem Verhältnis
Tartronsäure	4 : 2,99	4 : 3
Apfelsäure	4 : 3,02	4 : 3
Weinsäure I.	4 : 2,52	4 : 2,5
(Al-Lsg. angesäuert) II.	4 : 2,48	4 : 2,5
(Al-Lsg. ungesäuert) III.	4 : 2,50	4 : 2,5
Weinsaures K-Na	4 : 2,52	4 : 2,5
Weinsaures NH_4	4 : 2,52	4 : 2,5
Zuckersäure	5 : 2	5 : 2
Citronensäure	4 : 1,5	4 : 1,5

Die Fähigkeit der OH-Verb., das Al bei NH_3 -Zusatz in Lsg. zu halten, steigt also sowohl mit der Zahl der OH-Gruppen als auch mit der der Carboxyle. Milchsäure verhindert auch in großem Überschuß die Ausscheidung des $\text{Al}(\text{OH})_3$ nicht; es müssen also mindestens 2 Carboxyle u. eine OH-Gruppe vorhanden sein. Auch bei Verb. mit 2 OH- und eine CO_2H -Gruppe ist die Tendenz zur B. komplexer Al-Verb. schwächer entwickelt; es gelang nicht, bei dem Verhältnis 3 Atome Al : 32 Mol. Glycerinsäure das Al vollständig in Lsg. zu halten. Der Nd. löst sich aber beim Stehen mit dieser Lsg. binnen 2 Tagen und ist dann nicht mehr durch NH_3 fällbar. Von Glycerin sind zur Zurückhaltung von 1 Atom Al mindestens 300 Mol. nötig; dabei kann jedoch das Glycerin auch rein mechanisch, durch seine Viscosität (vgl. MÜLLER, Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 311; C. 1908. I. 1369) wirken, so daß man nicht unbedingt Komplexbildung annehmen muß. Die Fähigkeit zur B. gegen NH_3 beständiger Komplexverb. beginnt in stärkerem Maß erst bei Stoffen, die neben einer alkoholischen OH-Gruppe mindestens 2 Carboxyle enthalten. — Die den in der Tabelle angeführten Gangverhältnissen entsprechenden Lsgg. sind nicht

beständig; sie bleiben zwar bei Zimmertemp. klar, beginnen aber bei längerem Kochen zu opalescieren und setzen allmählich einen Nd. ab. — Ersetzt man in den obigen Oxysäuren Hydroxyl durch andere Gruppen oder macht das Carboxyl unwirksam, so erfolgt auch bei Zusatz großer Überschüsse dieser Verb. quantitative Fällung des $\text{Al}(\text{OH})_3$. Untersucht wurden Amino-, Brom- und Methoxybernsteinsäure, Weinsäureanhydrid und Äpfelsäurehydrazid. Brombernsteinsäure löst allmählich etwas Nd., da sie in neutraler oder schwach ammoniakal. Lsg. sukzessiv in Äpfelsäure übergeht. Daß sich die Carboxyle an der Rk. beteiligen, erhellt auch daraus, daß, wenn man die Dissoziation des weinsäuren NH_4 durch Zusatz von NH_4 -Ionen (NH_4Cl) stark herabdrückt, die Lsg. durch NH_3 fällbar wird.

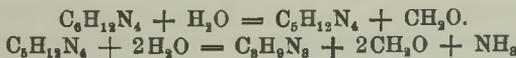
Zur Isolierung des *Aluminiumweinsäurekomplexes* versetzt man eine h. Lsg. von 13,93 g Aluminiumnitrat und 6,024 g Weinsäure in 200 ccm W. mit 150 ccm Ammoniak, dampft auf 300 ccm ab, fällt mit dem gleichen Vol. 96%ig. A. u. wäscht den weißen Nd. mit 50%ig. A. Die Verb. hat die Zus. I. oder II. Ihre wss. Lsg. wird durch NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ oder Natriumphosphat nicht gefällt. Erst wenn die Lsg.



mit einer der anwesenden Weinsäure entsprechenden Menge $\frac{1}{10}$ -n. NaOH 18 bis 20 Min. erhitzt wird, beginnt sie zu opalescieren und scheidet bei weiterem Kochen einen bis zu 78,8% des vorhandenen Al enthaltenden Nd. ab. — Die *Tartronsäurekomplexverb.* (III.) wird wie die Weinsäureverb. isoliert und hat dieselben Eigenschaften. — Die *Äpfelsäureverb.* ist wegen zu feiner Verteilung nicht filtrierbar, die *Citronensäureverb.* bildet ölige Tropfen oder viscose Massen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 63. 306—17. 14/9. [7/7.] Prag. Analyt. Lab. der böhm. Techn. Hochschule.)

HÖHN.

Peter Knudsen, *Über elektrolytische Reduktion der Aldehydammoniake in schwefelsaurer Lösung.* Wie der Vf. gefunden hat, können *Aldehydammoniake*, z. B. die Ammoniakverb. des Formaldehyds und Acetaldehyds durch *elektrolytische Reduktion* nur in sauren Elektrolyten, Legg. in H_2SO_4 oder in sauren Ammoniumsulfaten, unter zweckmäßiger Benutzung von Bleikathoden in *Amine* übergeführt werden. *Hexamethylentetramin* gibt ein Gemisch von *Mono-, Di- und Trimethylamin*, wobei die Mengen der einzelnen Basen von den Versuchsbedingungen abhängig sind. Der Reaktionsverlauf ist in der Weise zu erklären, daß das Kondensationsprod. durch SS. zunächst nach folgenden Gleichungen aufgespalten wird:



(vgl. CAMBBIER, BROCHET, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 13. 392; C. 95. II. 30. DUDEN, SCHARFF, LIEBIGS Ann. 288. 218; C. 95. II. 1039), und das entstandene Trimethylentriamin, $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3$, oder die durch weiteren Zerfall daraus entstehenden Spaltungsprodd., $\text{CH}_2\text{:NH}$, zu Methylaminen reduziert werden. — Das Hexamethylentetramin wird in H_2SO_4 bei 12° in 3 Stdn., bei 18° in einer Stunde der Hauptmenge nach hydrolysiert. Entsprechend obigen Gleichungen kann nur ungefähr die Hälfte des Hexamethylentetraminmoleküls in *Amine* umgewandelt werden, während neben diesen 3 Mol. Formaldehyd und 1 Mol. NH_3 erhalten werden müssen. Die Verss. bestätigen diese Annahme. Die einem Mol. Trimethylentriamin entsprechende Ausbeute von 3 Mol. Monomethylamin wird nicht erreicht, da stets gleichzeitig die entsprechende sekundäre u. tertiäre Base entstehen. Die Endprodd. der Reduktion

sind im wesentlichen abhängig von der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes d. h. von der Stromdichte, indem mit der Erhöhung der letzteren auch die Ausbeute an Monomethylamin unter Zurückdrängung des Di- und Trimethylamins wächst. Ähnlich wie bei der Reduktion in HCl (DRP. 175071; C. 1906. II. 1539) wird auch in H_2SO_4 die Ausbeute der verschiedenen Basen durch Zusatz von Formaldehyd zu der Lsg. beeinflusst, indem hierdurch stets eine Verminderung an Methylamin bewirkt wird. Um aber entweder die sekundäre oder tertiäre Base als Hauptprod. zu erhalten, muß man gleichzeitig auch die Stromdichte variieren, und zwar begünstigt die Ggw. von Formaldehyd bei Anwendung hoher Stromdichten die B. von Dimethylamin, während bei niederen Stromdichten unter gleichen Bedingungen hauptsächlich Trimethylamin entsteht. — Bei der Reduktion in Ggw. von viel Ammoniumsulfat ist die Ausbeute an Base, und zwar auf Kosten der sekundären und tertiären etwas verringert.

Die elektrolytische Reduktion eines Gemisches von $(NH_4)_2SO_4$ u. Formaldehyd gibt auch in Abwesenheit von Hexamethylentetramin Amine. Das Endergebnis ist bei gleichbleibender Stromdichte im wesentlichen abhängig von dem Verhältnis der Formaldehydkonzentration zur Konzentration des NH_4 -Salzes. Die Gasamtausbeute an Aminen ist eine geringe. — Methylamin und Formaldehyd geben bei der Reduktion in H_2SO_4 Dimethylamin neben erheblichen Mengen Trimethylamin. — Ein Teil des Formaldehyds wird stets bei der Elektrolyse zu Methylalkohol reduziert, und zwar wird unter den innegehaltenen Versuchsbedingungen die größte Ausbeute bei höheren Stromdichten erhalten.

Der *Acetaldehydammoniak* gibt bei der Reduktion in H_2SO_4 als Hauptprod. das *Monoäthylamin* neben *Diäthylamin*. Die Stromdichte ist nur insofern von Einfluß, als man bei kürzerer Reduktionszeit größere Gesamtausbeuten erhält. — *Hydrobenzamid* wird in H_2SO_4 zu *Benzylamin*, *Benzalmethylamin* zu *Benzylmethylamin* reduziert.

Die Aufspaltungsgeschwindigkeit des *Hexamethylentetramins* durch H_2SO_4 wird in der Weise ermittelt, daß gewogene Mengen der Base in H_2SO_4 gel. werden, u. bei konstanter Temp. von Zeit zu Zeit die vorhandene freie S. bestimmt wird. Die Hauptmenge der Base wird bei 18° innerhalb der ersten Stunde, bei 12° in 3 Stdn. hydrolysiert. In beiden Fällen ist die Hydrolyse nach 24 Stdn. nicht vollkommen beendet. — Zur Reduktion des Hexamethylentetramins wird diese Base in W. gel. und zu der Lsg. 50%ig. H_2SO_4 hinzugefügt. Als Anodenflüssigkeit dient 40%ig. H_2SO_4 . Temp. $12-18^\circ$. Nach beendigter Elektrolyse wird der Methylalkohol in saurer Lsg. abdestilliert, hierauf werden die Basen aus alkal. Lsg. abdestilliert, in HCl aufgefangen und wie unten angegeben getrennt. Die zahlenmäßigen Angaben über Stromdichte, Ausbeuten etc. müssen hier, wie auch bei den weiteren Verss. im Original eingesehen werden. — Zur Reduktion der Base in Ggw. von Ammoniumsulfat wird eine konz. Lsg. wss. der Base in eine wss. Lsg. von $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$ eingetragen, deren anfängliche Zus. der Formel $(NH_4)H_2SO_4$ entspricht. Anodenlsg. $(NH_4)_2SO_4$ (1:2). Temp. $11-18^\circ$. — Bei der elektrolytischen Reduktion von Gemischen von Formaldehyd (40%ig.) u. $(NH_4)_2SO_4$ in W., bezw. $(NH_4)_2SO_4 + 50\%$ ig. H_2SO_4 werden Mono-, Di- u. Trimethylamin erhalten. — Methylamin (25%ig. Lsg.) gibt bei der Reduktion in Ggw. von Formaldehyd (40%ig.) und 50%ig. H_2SO_4 Di- und Trimethylamin. — Zur Trennung der salzsauren Salze des Mono-, Di- und Trimethylamins wird das oben erhaltene Gemisch mittels absol. A. von NH_4Cl befreit, getrocknet und mit k. Chlf. digeriert, wobei das HCl-Salz des Monosamins ungel. bleibt. Das tertiäre Amin wird dann von dem sekundären durch Überführung des letzteren in seine Nitroverb. und Aufarbeiten in bekannter Weise getrennt. — Der bei der Reduktion erhaltene Methylalkohol wird aus den nach Entfernung des Formaldehyds (nach LEFFMANN, Chem.-Ztg. 29. 1086; C. 1905. II.

1467) erhaltenen Lsgg. mittels des spezifischen Gewichtes bestimmt. — Bei der Reduktion von entwässertem *Aldehydammoniak* in 50%ig. H_2SO_4 bei 10° wird ein Gemisch von salzsaurem *Mono-* und *Diäthylamin* erhalten, das wie oben mittels Chlf. getrennt wird. Hydrobenzamid gibt bei der Reduktion in 78%ig. ätherhaltiger H_2SO_4 bei 4° das *Benzylamin*. — Wird Benzaldehyd mit 33%ig. alkoh. Methylaminlsg. gemischt, die Anhydrobase bei -10° in ätherhaltige 50%ig. H_2SO_4 eingetragen und die Lsg. bei 0° elektrolysiert, so erhält man *Benzylmethylamin*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3994—4003. 6/11. [1/10.] Bremen. Chem. Lab. d. Technikums.)
SCHMIDT.

Otto Diels und Carl Seib, *Über Chloralurethan*. Das *Chloralurethan*, $CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, läßt sich nach MOSCHELES (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 24. 1803) unter Entziehung von 1 Mol. W. in das *Anhydrochloralurethan*, $CCl_3 \cdot CH : N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, überführen. HANTZSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 1248) hat dann angegeben, daß aus dieser Verb. bei der Einw. von Na-Äthylat unter Austritt von 1 Mol. HCl das *Dichloräthylenurethan*, $CCl_2 : C : N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$, erhalten wird. Diese Verb. sollte das Ausgangsmaterial für die Unterss. der Vff. bilden; es zeigte sich jedoch, daß sie eine völlig andere Zus. besitzt, als HANTZSCH ihr zuschreibt. Bei der Einw. von Na-Äthylat auf die obige Anhydroverb. tritt keine HCl-Entziehung ein, sondern eine Anlagerung von A. unter B. des *Äthyläthers des Chloralurethans*, $CCl_3 \cdot CH(O \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. In analoger Weise gibt Methylalkohol den *Methyläther*, $CCl_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Das Anhydrochloralurethan neigt zu Additionsrkk., wie die B. des *Chloraldiurethans*, $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_2H_5)_2$, mittels Urethan und die der Verb. $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ mittels Malonester zeigen. Letztere Verb. wird durch HBr in Äthylbromid, CO_2 u. die *Aminosäure*, $CCl_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$, gespalten. Bei der B. des Anhydrochloralurethans aus Chloralurethan, Acetanhydrid und KOH ist als Zwischenprod. eine *Acetylverb.* $CCl_3 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ anzunehmen, die bei der gleichzeitigen Behandlung mit KOH und Acetanhydrid unter Abspaltung von Essigsäure das Anhydroprod. liefert. Diese Vermutung wird experimentell bestätigt, da das Chloralurethan sich leicht acetylieren, u. die erhaltene Acetylverb. sich in das Anhydrochloralurethan überführen läßt. Während Chloralurethan u. Anhydrochloralurethan sich mit HCN nicht umsetzen, gibt die eben erwähnte Acetylverb. mit KCN unter gleichzeitiger Abspaltung von HCl das *Nitril*, $CCl_3 : C(CN) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Dieses wird durch HBr leicht verseift und gibt eine Verb., der wahrscheinlich die Zus. $CCl_3 : C(NH_2) \cdot CO_2H$ zukommt.

Das *Chloralurethan* wird aus Choral u. Urethan in Ggw. von rauchender HCl dargestellt. — Schüttelt man diese Verb. bei 0° mit NaOH und fügt allmählich Acetanhydrid hinzu, so erhält man das *Anhydrochloralurethan*, das zweckmäßig aus A. oder Aceton umkrystallisiert wird. — Erwärmt man eine alkoh. Lsg. der Anhydroverb. mit alkoh. Na-Äthylat einige Minuten gelinde auf dem Wasserbade, so entsteht der *Äthyläther des Chloralurethans*, $C_7H_{13}O_2NCl$. Krystallrosetten, F. 37° ; Kp.₁₃ 134° , kaum l. in W., ll. in Ä., PAe., Bzl., Chlf.; besitzt Nelkengeruch; gibt beim Erhitzen Chloral und NH_3 . — *Methyläther des Chloralurethans*, $CCl_3 \cdot CH(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$. Aus der Anhydroverb. in Methylalkohol mittels methylalkoh. Na-Methylat bei 50° . Krystallrosetten, F. 64° ; Kp.₂₂ 137° . — Beim Erwärmen von Urethannatrium mit der Anhydroverb. in Ä. wird das *Chloraldiurethan*, $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$, gewonnen. Nadelförmige Krystalle (aus Aceton), F. 172° . Dieselbe Verb. wird erhalten, wenn man auf geschmolzenes Urethan Cl in Ggw. von etwas J in direktem Sonnenlicht einwirken läßt oder zu einer Lsg. von Urethan in Chloral einige Tropfen konz. H_2SO_4 hinzufügt. — Aus Anhydrochloralurethan und K-Malonsäurediäthylester in Ä. bei 0° entsteht das *Additionsprod.*, $CCl_3 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$. Öl von aromatischem Geruch, Kp.₁₃ $198-199^\circ$. —

Beim Erhitzen des Malonesteradditionsprod. mit Eisessigbromwasserstoff (bei 0° gesättigt) im Rohr auf ca. 95–100° wird die *Aminosäure*, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ in Form ihres HBr-Salzes erhalten. Die aus dem Salz durch aufeinanderfolgende Einw. von 33%ig. KOH u. 50%ig. Essigsäure oder mittels Na-Acetat gewonnene freie S. krystallisiert aus Acetessigester, schm. bei 189° unter Zers., ist wl. in W., all. in A., Ä., Methylalkohol.

Beim Kochen von Chloralurethan mit Acetylchlorid wird die *Acetylverb. des Chloralurethans*, $\text{CCl}_3 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, erhalten. Krystalle aus A. + PAe, F. 47–49°, Kp.₁₅ 165°, meist ll.; gibt mit k. NaOH das Anhydrochloralurethan. — Beim Schütteln der Acetylverb. mit einer gesättigten wss. KCN-Lsg. bei 0° entsteht das *Nitril*, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{CN}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$. Nadeln aus w. A. durch w. W. gefällt, F. 113–114°, meist ll. — Läßt man auf das Nitril bei 0° gesättigte HBr im Rohr 17 Stdn. unter Kühlung durch eine Kältemischung einwirken, so erhält man neben CO_2 , NH_4Br und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ die *Aminosäure*, $\text{CCl}_3 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (?), als fast geruchloses, zähfl. Öl, das an der Luft oder in Berührung mit W. zu einer Krystallmasse erstarrt. Durch Umkrystallisieren der letzteren aus W. erhält man sechseiteige Täfelchen von der Zus. $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{NCl}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, die bei 80° zu sintern beginnen und bei 113° schm. Aus A. umkrystallisiert, beginnt die M. bei 50° zu sintern u. schm. unscharf gegen 70°. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Prod., das sowohl W. wie A. anzieht und damit krystallisierende Additionsverb. liefert. Sowohl das ursprüngliche Öl, wie das W.- und das A.-Additionsprod. geben mit Alkalien in der Kälte, schneller beim Erwärmen eine tiefviolette Färbung, die bald in Kirschrot, dann Purpurrot u. schließlich in helles Eosin übergeht. Gleichzeitig scheiden sich Krystalle (Halogenalkali) ab. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42, 4062–72. 6/11. [16/10.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) SCHMIDT.

F. Carlo Palazzo, *Über die Polymerisation der Knallsäure. IV. Mitteilung über die Knallsäure.* (III. Mittlg. vgl. Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1908. 1. Hälfte. 95–100.) Vf. bespricht eingehend die Arbeit von WIELAND u. HESS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1346; C. 1909. I. 1745), der gegenüber er auf seine eigenen früheren Arbeiten (Vf. und TAMBURELLO, Giornale di Scienze Naturali ed Economiche 26; C. 1907. I. 26; Vf., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. I. 545; C. 1907. II. 135, sowie Verh. Ges. Dtsch. Naturf. u. Ärzte 1908. II. Teil. 1. Hälfte. 95–100) hinweist. Die Arbeit enthält rein theoretische Betrachtungen über die Konstitution der freien Knallsäure, den Mechanismus der Polymerisation der Knallsäure, sowie des Formaldehyds, doch lassen sich diese Erörterungen im Auszuge nicht wiedergeben. (Gazz. chim. ital. 39. II. 249–67. 9/10. [Mai.] Palermo. Chem. Inst.)

ROTH-Cöthen.

Adolf Rollett, *Zur Kenntnis der Linolsäure.* Es gelang Vf., den reinen *Methylester* der *Linolsäure* und aus diesem reine *Linolsäure* darzustellen. — *Linolsäuremethylester.* Die aus 1 kg Mohnöl durch Verseifung erhaltenen Fettsäuren werden in 1500 ccm Lg. gel. unter Eiskühlung tropfenweise Br zugesetzt, die aus verschiedenen Bromierungsprod. abfiltriert, aus Lg. umkrystallisiert. Gewonnen ca. 530 g Tetrabromid, F. 114–115°. — 100 g Tetrabromid werden mit 100 g granuliertem Zink und 150 ccm Methylalkohol zum Sieden gebracht und 150 ccm einer 5-n. methylalkoh. HCl tropfenweise zugesetzt, noch 1 Std. gekocht; das beim Abkühlen sich ausscheidende Öl wird mit PAe. (Kp. 30–50°) ausgeschüttelt. Das nach dem Verdampfen des PAe. hinterbleibende hellgelbe Öl hat Kp.₁₁ 207–218°, Kp.₁₅ 211–212°, Kp.₅₅ 221–224°; das Destillat ist wasserklar, Ausbeute 94% der Theorie, Jodzabl 172,8, Zus. $\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$, D_4^{18} 0,8886. Der Methylester ist demnach frei von Oxydationsprod.; wie auch frei von beigemengter S. — *Linolsäure aus dem Methylester.* 40 g Methylester wurden mit 400 ccm 5%ig. äthylalkoh. NaOH versetzt,

die Lsg. über Nacht stehen gelassen, der erstarrte Kolbeninhalt in ca. 400 ccm W. gel., mit verd. H_2SO_4 angesäuert, mit PAe. ausgeschüttelt, der Rückstand nach Verjagen des PAe., ein hellgelbes Öl, destilliert. Kp_{16} 229—230°, Kp_{14} 228°, Ausbeute 97% (auf das Tetrabromid berechnet 91%); Jodzahl 178,3, 179,1; Zus. $C_{18}H_{33}O_2$, Mol.-Gew. 280; D_4^{18} 0,9026. Die Substanz war demnach völlig rein. — Das bei der Bromierung gewonnene kristallisierte Tetrabromid hatte F. 114—115°, Ausbeute ca. 50%. Außerdem entsteht ein sirupartiges Bromadditionsprod. Das sirupartige Bromadditionsprod. regeneriert beim Reduzieren dieselbe Linolensäure, wie das kristallisierte Tetrabromid. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat entsteht aus reiner Linolensäure neben der von HAZURA beschriebenen *Sativinsäure* (171—173°) in geringer Menge ein noch nicht näher definiertes Prod., das nur durch h. Bzl. sich entfernen läßt. Diese Tatsachen, insbesondere die beiden isomeren Bromadditionsprodd., die derselben Linolensäure entsprechen, finden in den aus den zwei Doppelbindungen der Linolensäure sich ergebenden sterischen Verhältnissen ausreichende Erklärung. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 410—21. 15/10. [5/8.] Berlin. Physiol. Inst. der Univ.) RONA.

Adolf Rollett, *Zur Kenntnis der Linolensäure und des Leinöls. Linolensäurehexabromid.* 100 g Fettsäuren, gewonnen durch Verseifung von Leinöl (Jodzahl ca. 190) wurden in 200 ccm Eg. gel., bromiert, das Bromadditionsprod. aus Bzl. umkristallisiert. Die weiße, schön kristallisierte Substanz schm. bei 180—181°, Ausbeute 10,8%. — *Linolensäuremethylester.* 80 g Hexabromid wurden mit 80 g Zink und 200 ccm Methylalkohol zum Sieden gebracht, 200 ccm 7,5-n. methylalkoh. HCl langsam hinzugefügt, das Reaktionsprod. weiter wie beim Linolensäuremethylester (siehe vorstehendes Ref.) verarbeitet, im CO_2 -Strom destilliert. Ausbeute 91%, Kp_{14} 207°, Jodzahl 257,5, Zus. $C_{18}H_{33}O_2$. — *Linolensäure*, 24 g Ester werden k. verseift (vgl. vorstehendes Referat), im CO_2 -Strom destilliert. Kp_{17} 230—232°, Ausbeute 88%, Jodzahl 267,4, Zus. $C_{18}H_{30}O_2$, Mol.-Gew. 278, D_4^{18} 0,9141. — Beim Bromieren nimmt die Linolensäure 6 Atome Brom auf, 2 davon teilweise allerdings nur langsam, und ergibt dabei ca. 20% eines festen und ca. 80% von sirupartigen Additionsprodd. Durch naszierenden H läßt sich sowohl aus den festen, wie auch aus den fl. Bromadditionsprodd. Linolensäure regenerieren. Bei der Oxydation der Linolensäure mit Kaliumpermanganat resultiert *Linusin-* u. *Isolinusinsäure*. 14 g Linolensäure wurden mit 6 g KOH in die Kaliseife übergeführt, in 3 l W. gel., mit 1 l 3%ig. $KMnO_4$ -Lsg. oxydiert. Beim Filtrieren der entfärbten Lsg. hinterbliebene Linusinsäure, aus W. umkristallisiert (1,1 g), schm. bei 201—203°. Das mit KOH alkal. gemachte Filtrat wird auf dem Wasserbad auf ca. 120 ccm eingedampft, das Filtrat angesäuert, der Nd. (Isolinusinsäure) aus W. und aus A. umkristallisiert. F. 173 bis 175°. Zur Annahme einer *Isolinolensäure* (HAZURA) oder einer β -*Linolensäure* (ERDMANN, BEDFORD und RASPE) im Leinöl oder der durch Reduktion aus dem Hexabromid erhaltenen Linolensäure liegt kein ausreichender Grund vor. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 422—31. 15/10. [5/8.] Berlin. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

Thomas Percy Hilditch, *Der Einfluß konjugierter ungesättigter Gruppen auf die optische Aktivität.* II. Teil. Säuren mit zwei benachbarten Äthylenbindungen. (Teil I.: Journ. Chem. Soc. London 95. 331; C. 1901. I. 1562.) Die polarimetrische Unters. der Menthylester u. Brucinsalze der Sorbinsäure, Muconsäure, Piperinsäure und Cinnamalmalonsäure, sowie der entsprechenden partiell und total reduzierten SS. ergab für die Verbb. mit zwei konjugierten Äthylenbindungen innerhalb der einzelnen Gruppen die größten Abweichungen von den aus den Fettsäurereihen abgeleiteten normalen Molekularrotationen der Menthylester und Brucinsalze. Daß die α,β -Äthylenensäuren etwas größere Abweichungen zeigen als die β,γ -Säuren, die

sich in ihrer Rotation übrigens nicht wesentlich von den gesättigten unterscheiden, läßt sich aus der Konjugation mit dem Carbonyl der Carboxylgruppe und der größeren Annäherung der ungesättigten Gruppe an das α . System erklären. Von der Regel, daß die gesättigten Verbb. die geringste Anomalie aufweisen sollen, bildet der Adipinsäurementhylester eine Ausnahme (vgl. das folgende Ref.). Die verhältnismäßig große Wrkg. der Muconsäure, die trotz des großen Einflusses der Phenylgruppe auf die Rotation die Wrkg. der Piperinsäure übertrifft, läßt wieder die Bedeutung des symm. Baues des konjugierten Systems für die Größe der Rotation erkennen.

Experimentelles. Die Menthylester wurden gewöhnlich aus den mittels Thionylchlorid dargestellten Säurechloriden durch 5–6-stdg. Erhitzen mit Menthol auf 100° erhalten. Die angeführten Drehungswerte beziehen sich auf $c = 5$ in Chlf. bei ca. 15°; wegen der Werte für $c = 2,5$ sei auf das Original verwiesen. — *Muconsäuredimenthylester*, $C_{26}H_{44}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH : CH : CH : CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, tetraedrische Krystalle aus Methylalkohol, F. 168°, $[\alpha]_D = -93,40^\circ$ ($c = 2,5$). — *β, γ -Hydromuconsäuredimenthylester*, $C_{28}H_{44}O_4 = C_{11}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, aus der S. und Menthol durch 10-stdg. Erhitzen im Rohr auf 130° in geringer Ausbeute erhalten, rhomboedrische Krystalle aus Methylalkohol, F. 79°, ll. in organischen Lösungsmitteln, $[\alpha]_D = -81,52^\circ$. — *α, β -Hydromuconsäuredimenthylester*, $C_{26}H_{44}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, Nadeln aus PAe., F. 83°, l. in den meisten organischen Fl., $[\alpha]_D = -88,80^\circ$. — *Adipinsäuredimenthylester*, $C_{26}H_{46}O_4 = C_{10}H_{19} \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, Nadeln aus Petroläther., F. 61°, $[\alpha]_D = -83,80^\circ$. — *Piperinsäurementhylester*, $C_{29}H_{38}O_4 = CH_2 \langle (O)_2 \rangle C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 83°, ll. in organischen Mitteln, $[\alpha]_D = -53,02^\circ$. — *β, γ -Hydropiperinsäurementhylester*, $C_{29}H_{38}O_4 = CH_2 \langle (O)_2 \rangle C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, aus den Komponenten durch 24-stdg. Erhitzen auf 130° dargestellt, gelbliches Öl, Kp.₂₅ 263°, ll., $[\alpha]_D = -42,22^\circ$. — *α, β -Hydropiperinsäurementhylester*, $C_{29}H_{38}O_4 = CH_2 \langle (O)_2 \rangle C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, farbloses Öl, Kp.₂₅ 270–273°, verharzt an der Luft, $[\alpha]_D = -45,92^\circ$. — *Piperonylbuttersäurementhylester*, $C_{31}H_{32}O_4 = CH_2 \langle (O)_2 \rangle C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, aus dem in der Kälte mit trockenem HCl gesättigten Gemisch von S. und Menthol bei 15-stdg. Erhitzen auf 130° dargestellt, farbloses Öl, Kp.₃₀ 248–251°, wenig beständig gegen Luft, $[\alpha]_D = -39,68^\circ$. — *Essigsäurementhylester*, $[M]_D = -158,2^\circ$. — *Propionsäurementhylester*, $[M]_D = -156,6^\circ$. — *Buttersäurementhylester*, $[M]_D = -161,2^\circ$. — *n-Valeriansäurementhylester*, $[M]_D = -161,9^\circ$. — *n-Capronsäurementhylester*, $[M]_D = -164,4^\circ$. — *Menthol*, $[\alpha]_D = -48,84^\circ$.

Die Brucinsalze wurden zur Polarisation aus äquivalenten Mengen S. u. Brucin in Chlf. dargestellt u. dann aus der Lag. isoliert. *Muconsaures Brucin*, $C_{59}H_{88}O_{12}N_4 = (C_{29}H_{36}O_4N_2) \cdot C_6H_6O_4$, Prismen mit $8H_2O$, F. 164–168° (unscharf), wl. in Aceton, zl. in W., Chlf., $[\alpha]_D = -9,52^\circ$. — *β, γ -Hydromuconsaures Brucin*, $C_{61}H_{80}O_{12}N_4 = (C_{25}H_{26}O_4N_2) \cdot C_6H_6O_4$, kubische Krystalle mit $8H_2O$, F. 113°, ll. in W., $[\alpha]_D = -38,50^\circ$. — *α, β -Hydromuconsaures Brucin*, $C_{52}H_{80}O_{12}N_4 = (C_{28}H_{36}O_4N_2) \cdot C_6H_6O_4$, kleine Oktaeder mit $5\frac{1}{2}H_2O$, F. 166°, wl. in Aceton, zl. in Chlf., $[\alpha]_D = -38,04^\circ$. — *Adipinsaures Brucin*, $C_{53}H_{82}O_{12}N_4 = (C_{25}H_{36}O_4N_2) \cdot C_6H_{10}O_4$, Tafeln, F. 204° (Zers.), ll. in k. W., $[\alpha]_D = -42,80^\circ$. — *Piperinsaures Brucin*, $C_{25}H_{36}O_8N_2 = C_{25}H_{36}O_4N_2 \cdot C_{12}H_{14}O_4$, rechtwinklige Tafeln mit $1\frac{1}{2}H_2O$ aus W., F. 144°, $[\alpha]_D = -5,02^\circ$. — *β, γ -Hydropiperinsaures Brucin*, $C_{85}H_{88}O_8N_2 = C_{25}H_{36}O_4N_2 \cdot C_{12}H_{12}O_4$, Prismen mit $3H_2O$ aus W., F. 73°, $[\alpha]_D = -29,08^\circ$. — *α, β -Hydropiperinsaures Brucin*, $C_{85}H_{88}O_8N_2 = C_{25}H_{36}O_4N_2 \cdot C_{11}H_{12}O_4$, quadratische Tafeln mit $4H_2O$, F. 70°, $[\alpha]_D = -25,10^\circ$. — *Piperonylbuttersaures Brucin*, $C_{85}H_{40}O_8N_2 = C_{25}H_{36}O_4N_2 \cdot C_{12}H_{14}O_4$, Nadeln mit $4\frac{1}{2}H_2O$, F. 73–75°, $[\alpha]_D = -28,26^\circ$. — *Sorbinsaures Brucin*, $C_{29}H_{34}O_6N_2 = C_{23}H_{28}O_4N_2 \cdot C_6H_6O_2$, Prismen mit $1\frac{1}{2}H_2O$, F. 167°, $[\alpha]_D = -25,50^\circ$.

— β, γ -Hexensaures Brucin, $C_{28}H_{36}O_4N_2 \cdot C_6H_{10}O_2$, Prismen, F. 183° (nach dem Dunkelwerden bei 175°), $[\alpha]_D = -44,72^\circ$. — Capronsaures Brucin, $C_{39}H_{60}O_6N_2 = C_{29}H_{38}O_4N_2 \cdot C_6H_{12}O_2$, kubische Krystalle mit $3H_2O$, F. 66°, etwas zerfließlich, $[\alpha]_D = -48,39^\circ$. — Cinnamalmalonsaures Brucin, $C_{58}H_{82}O_{11}N_4 = (C_{28}H_{36}O_4N_2)_2 \cdot C_{12}H_{10}O_4$, cremefarbiges Pulver mit $5H_2O$, zers. sich bei 110° unter Aufschäumen, ill. in W., $[\alpha]_D = -9,84^\circ$ ($c = 2,5$). — Phenylpropenylmalonsaures Brucin, $C_{58}H_{84}O_{12}N_4 = (C_{28}H_{36}O_4N_2)_2 \cdot C_{11}H_{12}O_4$, cremefarbige Krystalle mit $4H_2O$, F. 96–99° (unter Aufschäumen), $[\alpha]_D = -50,52^\circ$. — Phenylpropylidenmalonsaures Brucin, $C_{58}H_{84}O_{11}N_4 = (C_{28}H_{36}O_4N_2)_2 \cdot C_{11}H_{12}O_4$, monokline Prismen mit $3H_2O$, F. 68°, $[\alpha]_D = -44,08^\circ$. — Essigsäures Brucin, $[M]_D = -258,0^\circ$. — Propionsäures Brucin, $[M]_D = -248,1^\circ$. — Buttersäures Brucin, $[M]_D = -247,4^\circ$. — *n*-Valeriansäures Brucin, $[M]_D = -247,4^\circ$. — Capronsaures Brucin, $[M]_D = -246,8^\circ$. — Brucin, $[\alpha]_D = -121,50^\circ$. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1570–77. Oktober. Jena. Univ.) FRANZ.

Thomas Percy Hilditch, *Der Einfluß konjugierter ungesättigter Gruppen auf die optische Aktivität*. III. Teil. *Die normale Reihe der fetten zweibasischen Säuren*. (Vgl. vorsteh. Ref.) Die Drehungswerte für die Menthylester und Brucinsalze der Reihe der gesättigten zweibasischen SS. von der Oxalsäure bis zur Sebacinsäure zeigen einen angenäherten Parallelismus. In beiden Reihen findet man bei der Oxalsäure die größte Abweichung von der mittleren Molekularrotation der Fettsäurereihen, die man wohl zunächst auf die Konjugation der beiden Carbonylgruppen zurückführen kann. Die Größe der Abweichung aber, die nur von der der Muconsäure (vorst. Ref.) übertroffen wird, scheint einen besonderen Erklärungsgrund nötig zu machen, als welcher wohl die Symmetrie der Molekel anzusehen ist. Eine zweite maximale Anomalie liegt bei der Adipinsäure, deren Ursache in der sterischen Konjugation der beiden δ -ständigen ungesättigten Gruppen zu suchen ist; einige andere Fälle des Einflusses δ -ständiger ungesättigter Gruppen auf die Rotation hat RUPE (LIEBIGS Ann. 327. 166; C. 1903. I. 1393) beobachtet.

Experimentelles. Oxalsäurementhylester, $C_2H_2O_4 = (C_{10}H_{19})_2C_2O_4$, weiße Oktaeder, F. 67°, $[\alpha]_D = -104,00^\circ$ ($c = 5$ in Chlf.). — Malonsäurementhylester, $C_3H_4O_4 = C_2H_2O_4(C_{10}H_{19})_2$, Nadeln aus Methylalkohol, F. 62°, $[\alpha]_D = -79,24^\circ$. — Bernsteinsäurementhylester, $C_4H_4O_4 = C_4H_4O_4(C_{10}H_{19})_2$, rhombische Krystalle, F. 63°, $[\alpha]_D = -81,90^\circ$. — Glutarsäurementhylester, $C_5H_4O_4 = C_5H_6O_4(C_{10}H_{19})_2$, farbloses Öl, $Kp_{20} 240–243^\circ$, das langsam zu Nadeln erstarrt, $[\alpha]_D = -80,26^\circ$. — Pimelinsäurementhylester, $C_7H_4O_4 = C_{10}H_{19} \cdot CO_2 \cdot (CH_2)_5 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, fast farbloses Öl, $Kp_{20} 248–252^\circ$ (unter Zers.), $[\alpha]_D = -78,31^\circ$, verharzt an der Luft. — Suberinsäurementhylester, $C_8H_5O_4 = C_{10}H_{19} \cdot CO_2 \cdot (CH_2)_6 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, farbloses Öl, $Kp_{20} 257–259^\circ$, schm. nach dem Erstarren bei 38–39°, $[\alpha]_D = -73,56^\circ$. — Azelainsäurementhylester, $C_{10}H_5O_4 = C_{10}H_{19} \cdot CO_2 \cdot (CH_2)_7 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, zähes Öl, $Kp_{20} 254–256^\circ$, $[\alpha]_D = -72,68^\circ$. — Sebacinsäurementhylester, $C_{10}H_5O_4 = C_{10}H_{19} \cdot CO_2 \cdot (CH_2)_8 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19}$, zähes Öl, $Kp_{20} 256–258^\circ$, $[\alpha]_D = -67,08^\circ$.

Oxalsaures Brucin, $C_{48}H_{64}O_{12}N_4 = (C_{28}H_{36}O_4N_2)_2 \cdot C_2H_2O_4$, kubische Krystalle mit $4\frac{1}{2}H_2O$, F. 140° (unter Wasserverlust), schm. nach dem Wiedererstarren bei 202°, zl. in h. W., $[\alpha]_D = -3,00^\circ$. — Malonsaures Brucin, $C_{49}H_{66}O_{12}N_4 = (C_{28}H_{36}O_4N_2)_2 \cdot C_6H_4O_4$, kleine Krystalle mit $3H_2O$, F. 102°, ll. in W., $[\alpha]_D = -52,76^\circ$. — Bernsteinsaures Brucin, $[\alpha]_D = -65,30^\circ$. — Glutarsaures Brucin, $C_{51}H_{70}O_{12}N_4 = (C_{28}H_{36}O_4N_2)_2 \cdot C_6H_8O_4$, mikrokrystallinisches Pulver mit $4H_2O$, F. 114° (Zers.), ll. in W., $[\alpha]_D = -50,62^\circ$. — Pimelinsaures Brucin, $C_{55}H_{84}O_{12}N_4 = (C_{28}H_{36}O_4N_2)_2 \cdot C_7H_{12}O_4$, sehr zerfließliche Krystalle mit $4H_2O$, F. 104°, $[\alpha]_D = -42,74^\circ$. — Suberinsaures Brucin, $C_{56}H_{86}O_{12}N_4 = (C_{28}H_{36}O_4N_2)_2 \cdot C_8H_{14}O_4$, cremefarbige Krystalle mit $4\frac{1}{2}H_2O$, F. 102°, $[\alpha]_D = -45,70^\circ$. — Azelinsaures Brucin, $C_{56}H_{88}O_{12}N_4 = (C_{28}H_{36}O_4N_2)_2 \cdot C_8H_{16}O_4$, Prismen mit $3H_2O$, F. 96°, l. in W., $[\alpha]_D = -45,16^\circ$. — Sebacinsaures

σ -Dimethyl- β -iminodipropionsäureäthylester, $C_{13}H_{21}NO_4$, Kp.₁₅ 150—151°, D.¹⁸₄ 1,0028, D.²⁷₄ 0,9950, n²⁰ = 1,4380. — σ -Phenyliminodiessigsäuremethylester, $C_{12}H_{15}NO_4$, Kp.₁₇ 220—221°, D.¹⁶₄ 1,1705, D.²⁵₄ 1,1622, n¹⁸ = 1,5111. — σ -Phenyliminodiessigsäureäthylester, $C_{14}H_{19}NO_4$, Kp.₁₇ 195—196°, D.²⁰₄ 1,1059, n²⁰ = 1,4976. — *Symm.* σ -Methyl- σ -phenyliminodiessigsäureäthylester, $C_{15}H_{21}NO_4$, Kp.₁₈ 182—183°, D.¹⁶₄ 1,0811, D.²⁴₄ 1,0730, n¹⁹ = 1,4899.

Nitrosoiminodiessigsäureäthylester, $C_8H_{14}N_2O_6$, Kp.₁₅ 164—165°, D.²⁰₄ 1,1684, n²⁰ = 1,4527. — Nitroso- σ -methyliminodiessigsäuremethylester, $C_7H_{13}N_2O_6$, Kp.₂₈ 180 bis 181°, D.¹⁵₄ 1,2293, D.²⁵₄ 1,2383, n¹⁹ = 1,4598. — Nitroso- σ -methyliminodiessigsäureäthylester, $C_9H_{19}N_2O_6$, D.²⁰₄ 1,1409, D.¹⁴₄ 1,1462, n²¹ = 1,4513. — Nitroso- σ -äthyliminodiessigsäureäthylester, $C_{10}H_{18}N_2O_6$, Kp.₁₆ 173°, D.²²₄ 1,1169, n²² = 1,4516. — Nitroso- σ -isobutyliminodiessigsäureäthylester, $C_{13}H_{23}N_2O_6$, Kp.₁₇ 179°, D.¹⁹₄ 1,0807, n^{19,5} = 1,4520. — Nitroso- α -propioimino- β -buttersäureäthylester, $C_{11}H_{20}NO_6$, D.¹⁴₄ 1,1135, D.²⁵₄ 1,1082, n²¹ = 1,4563. — Nitrioltriessigsäuremethylester, $C_6H_{15}NO_6$, Kp.₁₃ 167°, D.^{16,5}₄ 1,2130, D.^{27,5}₄ 1,2018, n²⁰ = 1,4500. — Nitrioltriessigsäureäthylester, $C_{12}H_{21}NO_6$, Kp.₁₇ 184°, D.^{16,5}₄ 1,1118, D.^{25,5}₄ 1,1182, n^{19,5} = 1,4440. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 909—20. 28/8. Moskau. Univ.-Lab.)

FRÖHLICH.

James Colquhoun Irvine und Robert Gilmour, *Die Konstitution von Glucose-derivaten*. Teil II. *Kondensationsderivate der Glucose mit aromatischen Aminen*. (Teil I: Journ. Chem. Soc. London 93. 1429; C. 1908. II. 936.) Die Kondensationsprodd. der Glucose mit *p*-Toluidin, *p*-Phenetidin, β -Naphthylamin u. Anthranilsäure sind den Glucosaniliden sehr ähnlich, so daß sie wohl auch die γ -oxydische Konstitution haben werden. Ein chemischer Beweis hierfür konnte bei der sehr geringen Beständigkeit der Körper gegen hydrolytische Wrkgg. nicht geführt werden, doch läßt die Veränderung der Rotation während der Kondensation, sowie die Mutarotation der Produkte die Analogie mit den Aniliden deutlich erkennen. — *Glucose-p-toluidid*, $C_{18}H_{19}O_6N$, entsteht bei 1-stdg. Kochen von 60 g Glucose mit 120 g *p*-Toluidin in 1 l 83%ig A.; nach dem Abdestillieren von 800 ccm A. und Mischen des Rückstandes mit 4 Vol. Ä. erhält man feine Nadeln mit 1 H₂O, F. 115 bis 120° (unscharf). Die erhaltenen Prodd. sind stets linksdrehend; die zuerst durch Ä. abgetrennten Fraktionen haben immer eine größere Rotation als die später folgenden; in Methylalkohol führt jedoch die Mutarotation in jedem Falle zu dem annähernd konstanten Wert: $[\alpha]_D = -45^\circ$ ($c = 2,500$ in Methylalkohol); diese Form des Toluidids wird als β -Toluididhydrat angesehen. Verwendet man bei der Darst. nur zwölfmal soviel 83%ig. A. als Lösungsmittel wie Zucker u. fällt man dann das Prod. mit trockenem Ä., so erhält man Tafeln mit $\frac{1}{2}$ H₂O aus wasserfreiem Methylalkohol, F. 117—119°; die ersten Fraktionen dieser Substanz enthalten einen Überschuß an der l-Form, während die folgenden mehr d-Form enthalten, als dem Gleichgewicht der Rotation entspricht. Die Anfangsdrehungen der beiden Hydrate liegen bei $[\alpha]_D = \text{ca. } -95^\circ$. Beim Umkrystallisieren aus W. oder verd. Methylalkohol geht diese Form in das Hydrat mit 1 H₂O über. Durch langes Kochen mit Essigester werden beide Hydrate in das wasserfreie Toluidid verwandelt, das man am besten aus den Komponenten unter Ausschluß von W. erhält; es bildet Prismen aus Methylalkohol, $[\alpha]_D^{20} = +181,9^\circ$ ($c = 2$ in Methylalkohol); bildet, in verd. A. gel., die Hydrate zurück; die sehr schnelle Mutarotation führt wieder zu $[\alpha]_D = -45^\circ$ als Endpunkt. Durch das lange Kochen mit Essigester wird l-Form in d-Form umgelagert; das wasserfreie Toluidid enthält überschüssige rechtsdrehende α -Form, während die β -Form links dreht u. leicht Hydrate bildet. Im Verlaufe der Kondensation nimmt die ursprüngliche Rechtsdrehung zuerst zu u. geht schließlich in eine starke Linksdrehung über; hieraus kann gefolgert werden, daß zuerst die

wasserfreie α -Form entsteht. Durch längeres Kochen mit wasserhaltigem Ä. wird das Toluidid hydrolysiert.

Glucose-p-phenetidid, $C_{14}H_{21}O_6N$, wie das Toluidid dargestellt, bildet Krystalle mit $1H_2O$, die bei 95° erweichen und zwischen 110 – 120° unter Zers. schm.; bei 60° verlieren sie im Vakuum $\frac{1}{2}H_2O$; die wasserfreie Substanz konnte nicht erhalten werden. Die Anfangsdrehung $[\alpha]_D = -96,1^\circ$ ($c = 3,4660$ in Methylalkohol) geht schnell in den konstanten Wert $[\alpha]_D = -38,3^\circ$ über. Eine Verschiebung des Gleichgewichtes zugunsten der d-Form gelang nicht. Die polarimetrische Unters. der Kondensationsrk. ergab ein ähnliches Resultat wie beim Toluidid. — *Glucose- β -naphthylamid*, $C_{16}H_{19}O_5N$, bildet Nadeln mit $1H_2O$, F. 117° ; das beobachtete Maxima der Anfangsdrehung wurde zu $[\alpha]_D^{20} = -111^\circ$ ($c = 2,5$ in Methylalkohol) gefunden, die Enddrehung liegt immer bei $[\alpha]_D^{20} = -48,1^\circ$. Bei längerem Kochen mit Ä. steigt die Linksdrehung des ungel. Materials; hieraus, u. aus der Änderung der Drehung während der Kondensation folgt die Existenz einer rechtsdrehenden α -Form. — α -Naphthylamin konnte nicht mit Glucose kondensiert werden. — Beim Kochen einer alkoh. Lsg. von Glucose und Anthranilsäure tritt völlige Zers. ein. Bei gewöhnlicher Temp. zeigt die alkoh. Lsg. eine anfangs nur sehr langsame Abnahme der Rechtsdrehung, woraus die B. einer rechtsdrehenden Substanz folgt, die sich in eine linksdrehende umlagert. Nach dem Eintritt der Linksdrehung krystallisiert *Glucose-o-carboxyanilid*, $C_{15}H_{17}O_7N$, Nadeln mit $1H_2O$, F. 128 – 130° , wl. in W., ll. in A.; ll. in wss. Na_2CO_3 ; aus der alkoh. Lsg. fällt Natriumäthylat (2 Mol.) das Salz $C_{15}H_{15}O_7N \cdot Na$; das Ausbleiben der B. einer Dinatriumverb. läßt vermuten, daß im *Glucosid* das Metall die glucosidische Stellung einnimmt. Alle erhaltenen Prodd. zeigen Rechtsdrehung, die schnell abnimmt; der Endwert der Mutarotation ist wohl wegen der leicht eintretenden Hydrolyse nicht ganz konstant $[\alpha]_D^{20} = +11,1^\circ$ ($c = 2,500$ in Methylalkohol). Nach dem Kochen mit Essigester beobachtet man als Anfangsdrehung $[\alpha]_D = +87,4^\circ$; die rechtsdrehende Form (α -Form) wird also zuerst gebildet und ist die weniger l. Form. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1545–55. Oktober. Univ. of St. Andrews. United College of St. Salvator and St. Leonard. Chem. Research Lab.) FRANZ.

Heinrich Baumhauer, *Krystallographisch-optische Untersuchungen*. Bezüglich der in der Hauptsache optischen Untersuchungen am Zinndioxyd (Zinnstein) Zirkon ($a:c = 1:0,64204$), Anatas, Wulfenit, Phosgenit u. Schwefel sei auf das Original verwiesen. — *Kaliumlithiumplatincyänür*, $KLiPtCy_4 \cdot 3H_2O$ (der Wassergehalt ist noch nicht definitiv bestimmt). Rhombische Säulen. $0,71507:1:0,44410$. — *Rubidiumlithiumplatincyänür*, $RbLiPtCy_4 \cdot 3H_2O$ (Wassergehalt noch nicht definitiv bestimmt). Dem vorigen isomorph, $0,71473:1:0,44767$. Läßt man einen Tropfen u. Mk. eintrocknen, so erscheinen zunächst randlich farblose Tafeln oder langgestreckte Prismen der labilsten Modifikation γ , alsdann helgelbe Täfelchen der sich optisch dem monoklinen System nähernden Modifikation β , und beide werden schließlich von der intensiv gelben stabilen Modifikation α aufgezehrt. Betupft man den Rückstand des Tropfens wieder mit W., so findet der umgekehrte Vorgang statt, indem die Modifikationen β u. γ sich bilden. Die verschiedenen Modifikationen dürften chemisch gleich zusammengesetzt sein, sich also nicht durch verschiedenen Krystallwassergehalt unterscheiden. Vier beigegebene Tafeln zeigen die Dispersionskurven vieler vom Vf. untersuchter Körper. (Ztschr. f. Krystallogr. 47. 1–21. 21/9. Freiburg i. S.) ETZOLD.

G. A. Voerkelius, *Über die Entstehung der Blausäure aus Ammoniak und Holzkohle, sowie aus Di- und Trimethylamin*. Zweck der Unters. war Aufklärung der Rkk. im Überhitzer bei der Herst. der HCN aus *Schlempe* nach dem Dessauer

Verf. von BUEB (vgl. OST, Ztschr. f. angew. Ch. 19. 609; C. 1906. I. 1766). Es wurde das Verh. von *Ammoniak* gegen Holzkohle bei 1000—700°, von *Trimethylamin* bei 1000—600° und von *Dimethylamin* bei 1000—600° studiert. Beschreibung der Arbeitsweise u. Abbildung der Versuchsanordnung s. Original. Die in Tabellen und Diagrammen niedergelegten Resultate sind im wesentlichen folgende: Beim Überleiten von *Ammoniak* und Wasserstoff über Holzkohle bei Temp. über 700° erhält man HCN, NH₃, N u. H, kein CH₄. Das Verhältnis NH₃:HCN wechselt, es entsteht also nicht reines NH₄CN. Die Ausbeuten an HCN und unzers. NH₃ steigen mit wachsender Verdünnung u. Strömungsgeschwindigkeit, das Temperatur-optimum liegt bei ca. 1000°. Verd. mit Leuchtgas fördert die Cyanbildung mehr als die mit H. Die Reaktionsfähigkeit der Holzkohle nimmt mit der Zeit ab. Abgesehen von hypothetischen Zwischenrkk. finden die folgenden umkehrbaren Prozesse statt:



Eine erschöpfende Theorie über die B. von HCN aus NH₃ ist noch nicht möglich.

Trimethylamin setzt sich bei 800—1000° zu 98% in HCN u. CH₄ um:



Die Rk. wird durch Konzentration und Strömungsgeschwindigkeit nicht beeinflußt, auch kaum durch Erhöhung der Temp. über 1000°. Bei nicht zu geringer Strömungsgeschwindigkeit und Vermeidung von Kontaktsubstanzen läßt sich die theoretische Menge HCN gewinnen, da ihre Zerfallsgeschwindigkeit bei 1000° noch sehr klein ist. Durch Erhöhung der Temp. oder Berührung des h. Gases mit Fe, Chamotte oder anderen porösen Materialien zers. sich ein Teil der HCN. Bei 800—1000° setzen sich ca. 2% des Trimethylamins nach der Gleichung:



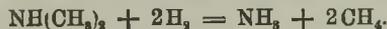
um. Bei 710° werden nur noch 78% HCN erhalten. Bei 600° zerfällt das Trimethylamin vielleicht unter B. von Tetramethylhydrazin:



Dimethylamin zerfällt bei 820—1120° anscheinend quantitativ nach:

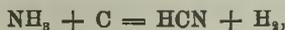


bei Verdünnung mit mehr als 50% H zum Teil nach:



Mit wachsender Verdünnung steigt der Anteil der 2. Rk., bei 97% H entsteht kein HCN mehr, nur noch NH₃. Dimethylamin gibt wie Trimethylamin bei 620° kein HCN mehr, bei 720° weniger als bei höheren Temp.

Für die Vorgänge im Überhitzer bei der *Herst. von Blausäure* nach dem Des-sauer Verf. ergibt sich folgendes: Ein Teil des NH₃ reagiert nach:



am günstigsten bei 1000°; ein Teil des NH₃ zerfällt in die Elemente, Ggw. von N und H vermindert diese Dissoziation. Das Temperaturoptimum für die B. von HCN aus Trimethylamin liegt bei 900°, aus Dimethylamin (50% H) bei 800°. Um aus dem Schlempestickstoff möglichst viel HCN zu erhalten, müßte bei der Zersetzungsd. der Schlempe auf eine möglichst große Ausbeute an *Trimethylamin*

hingearbeitet werden, da nur dieses sich bei den im Überhitzer gegebenen Bedingungen nahezu quantitativ in HCN umsetzt. Die trockene Dest. des Betains, das hauptsächlich die Methylamine zu bilden scheint, ist näher zu studieren. Da NH_3 u. HCN bei den Tempp. des Überhitzers nicht stabil sind, müssen die h. Gase vor Berührung mit Katalysatoren bewahrt u. schnell abgekühlt werden. Die Zers. der HCN kann vermindert werden durch Überziehen der Steine des Überhitzers mit Kohlenstoff oder besser durch Verwendung glasierter Steine. (Chem.-Ztg. **33**. 1025—26. 28/9. 1078—81. 9/10. 1090—92. 12/10. Hannover. Chem.-Techn. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

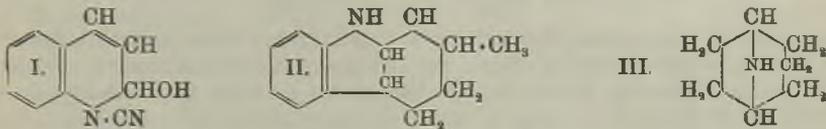
J. v. Braun, *Über die Entalkylierung und Aufspaltung organischer Basen mit Hilfe von Bromcyan und Halogenphosphor*. Die Mehrzahl der im Laufe der letzten neun Jahre von dem Vf. publizierten Unterss. (vgl. S. 449. 538. 629 u. die Register der vorhergehenden Bände) ist eng miteinander verbunden und gilt der Lösung der Frage der Auflösbarkeit der einfachen Stickstoff-Kohlenstoffbindung nebst allen Anwendungen, die die Lösung einer solchen Frage nach sich zieht. In vorliegender Arbeit fast Vf. die Hauptresultate dieser Unterss. zusammen, indem er den Entalkylierungsprozeß von offenen tertiären Aminen mit Hilfe von Bromcyan, von offenen sekundären Aminen mit Hilfe von Halogenphosphor, die Aufspaltung cyclischer, tertiärer Amine mit Hilfe von Bromcyan und von cyclischen, sekundären Aminen mit Hilfe von Halogenphosphor beschreibt; weiter gibt er eine Übersicht über die Anwendungen der Bromcyan- und der Halogenphosphorreaktion und faßt das, was bisher mit den halogenhaltigen Aufspaltungsprodd. von Iminen, und zwar hauptsächlich mit den Prodd. aus Piperidin u. Tetrahydrochinolin nach synthetischen Richtungen erreicht worden ist, schematisch in zwei Tabellen zusammen, von denen sich die eine auf die B. offener, die andere auf die B. ringförmig geschlossener Verbb. bezieht.

Aus dem letzten Abschnitt, in dem Vf. einen Vergleich zwischen dem Hauptarbeitsgebiet der Bromcyan- u. der Halogenphosphorreaktion zieht, und in dem er die Richtungen andeutet, die seiner Meinung nach bei einem weiteren Ausbau dieser Gebiete eine besondere Berücksichtigung verdienen, sei folgendes erwähnt: Beide Rkk. ergänzen sich in bezug auf das Hauptproblem, d. h. die Frage, wann u. wie sich eine einfache Stickstoff-Kohlenstoffbindung lösen läßt, gegenseitig. Die cyclischen N-Verbb. stellen die größten Anwendungsgebiete für die beiden Rkk. dar. Das Gebiet der eigentlichen Aufspaltung ist umfangreicher für die Bromcyan- als für die Halogenphosphorreaktion, weil erstens zu jeder sekundären Base $\text{X} \langle \rangle \text{NH}$ eine lange Reihe von synthetisch darstellbaren, durch Bromcyan aufspaltbaren, tertiären Basen $\text{X} \langle \rangle \text{NR}$ gehört und zweitens von der Natur eine ganze Reihe cyclischer, tertiärer N-Derivate hervorgebracht wird, die viel verbreiteten Abkömmlinge des N-Methyltetrahydroisochinolins, die so gebaut sind, daß sie sich gleichfalls zur Bromcyanaufspaltung eignen. Andererseits sind die weiteren Umformungen, die man mit den Prodd. der Aufspaltung vollziehen kann, zahlreicher, wenn man das Halogenphosphor- als wenn man das Bromcyanverf. anwendet; denn in den Dihalogeniden und halogenhaltigen, primären Basen liegen Verbb. vor, die zwei zu chemischen Veränderungen geeignete Gruppierungen enthalten, während in den gebromten Cyanamiden hauptsächlich nur das eine Br für Austauschreaktionen geeignet ist.

Gemeinsam werden wohl beide Methoden sich als geeignet erweisen, um die Frage nach der Bildungstendenz und Festigkeit ringförmiger Stickstoffderivate mit verschiedener Gliederzahl und wechselnder Substitution und Verzweigung im Ring zu beantworten: die Halogenphosphormethode wird zu diesem Zwecke erstens eine Reihe halogenisierter Amine $\text{Cl} \cdot \text{X} \cdot \text{NH}_2$ liefern können, deren intramolekulare Ver-

änderungen sich werden verfolgen lassen, und sie wird zweitens die Darst. einer Reihe von Dihalogeniden, $\text{Cl}\cdot\text{X}\cdot\text{Cl}$, ermöglichen, die man auf ihre Fähigkeit hin, mit primären Basen, H_2NR , Ringkörper, $\text{X}\langle\text{NR}\rangle$, zu liefern, wird untersuchen können. Auf der anderen Seite wird die Bromcyanmethode die Darst. von Ketobasen, $\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{X}\cdot\text{NRH}$, ermöglichen, die sich nach Vorvers. glatt aus gebromten Cyanamiden, $\text{Br}\cdot\text{X}\cdot\text{NR}(\text{CN})$, durch Kondensation mit Acetessigester und Verseifung bilden und deren Fähigkeit zum Ringschluß (vgl. GABRIEL, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1238; C. 1909. I. 1691) einer experimentellen Prüfung zugänglich sein wird, und sie wird zweitens wohl den quantitativen Vergleich der Festigkeit einer ganzen Reihe von fertigen Ringbasen zulassen, wie bereits bei dem Vergleich von Piperidin mit dem Tetrahydrochinolin (vgl. S. 538) gezeigt ist.

Im folgenden seien die in vorliegender Arbeit erwähnten Verss., die anderweitig noch nicht publiziert sind, mitgeteilt: *Chinolin* gibt mit Bromcyan in Ggw. von W. den zugehörigen *Hydroxyllkörper*, $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}$, Krystalle, F. 113° , der beim Erwärmen über den F. Cyansäure, mit konz. HCl und HBr Chlor-, resp. Bromcyan abspaltet u. wohl die Konstitution I. besitzt. — *Hydrierte Carbazole* (vgl. BORSCHE, LIEBIGS Ann. 359. 49; C. 1908. I. 1548) sind die einzigen von den bisher unter-



suchten cyclischen, sekundären Basen, bei denen nach der Aufspaltung des Ringes mit Hilfe von Halogenphosphor noch weitere Veränderungen des Moleküls erfolgen: sie verlieren HCl und werden weiter, wahrscheinlich durch den überschüssigen Chlorphosphor, so oxydiert, daß der hydroaromatische Kern zum aromatischen wird; aus dem *Benzoylhexahydrocarbazol* entsteht so *Benzoyl-o-aminodiphenyl*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, F. 102° , und aus der methylierten Verb. II. das *Phenyltolylderivat*, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$, F. 121° . — *Tropan* gibt bei der Behandlung mit Bromcyan in äth. Lsg., abfiltrieren vom quartären Prod. und Verseifung des im Ä. enthaltenen *Cyanotropans*, F. 107° , durch Kochen mit SS . das *Nortropan* (III).

Mit Hilfe der Halogenphosphorreaktion lassen sich aus cyclischen Basen, $\text{X}\langle\text{NR}\rangle$, über die Dichloride, $\text{Cl}\cdot\text{X}\cdot\text{Cl}$ (oder besser Dibromide), u. die entsprechenden Dinitrile Dicarbonsäuren darstellen, aus *Pyrrolidin* läßt sich so die *Adipinsäure*, aus *Piperidin* die *Pimelinsäure* gewinnen; aus dem *Dibromhexan* u. *Dibrompentan* lassen sich natürlich analog die *Korksäure* und *Azelainsäure* darstellen. — *Putrescin*, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$, läßt sich mit Hilfe der Halogenphosphorreaktion aus *Pyrrolidin*, bezw. den Reaktionsprodukten derselben erhalten. — Die Jodäther, $\text{J}(\text{CH}_2)_4\text{OC}_6\text{H}_5$, $\text{J}(\text{CH}_2)_5\text{OC}_6\text{H}_5$ u. $\text{J}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_5$, geben mit Hilfe von Na die Diäther der Octo-, Deko- u. Dodekareihe, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_5$ etc., aus denen mit HJ leicht die zugehörigen Dijodide, $\text{J}(\text{CH}_2)_6\text{J}$ etc., erhalten werden können. — *Dibrom-* (noch leichter *Dijod-*)*Pentan* gibt bei der Umsetzung mit Mg nach GRIGNARD im wesentlichen das Prod. $\text{Br}\cdot\text{Mg}(\text{CH}_2)_5\text{Mg}\cdot\text{Br}$, dem kleine Quantitäten des Dekamethylenkörpers, $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_5\cdot(\text{CH}_2)_5\text{MgBr}$, beigemengt sind, denn bei der Zers. durch SS . wird neben *Pentan* reines, normales *Dekan* gebildet. Mit Carbonylverb. erhält man in der bekannten Weise Glykole, z. B. mit Aceton die *Verb.* $(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{OH})\cdot(\text{CH}_2)_5\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_2)_5$, F. 77° , Kp.₁₀ $140\text{--}150^\circ$, und mit Diketonen, resp. Dialdehyden lassen sich, wenn auch nicht leicht, cyclische C-Verb. fassen. — Aus einem Dichlorid oder Dibromid, $\text{Br}\cdot\text{X}\cdot\text{Br}$, entstehen mit einem primären Amin in der Penta- und Tetramethylenreihe Derivate des Piperidins, $(\text{CH}_2)_5\text{NR}$, u. Pyrrolidins, $(\text{CH}_2)_4\text{NR}$. — *o-Aminophenylbuttersäure* gibt bei der Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe

durch H die γ -Phenylbuttersäure. — *Dijodpentan* gibt beim Kochen mit Schwefelkalium *Pentamethylensulfid*, durchdringend riechende Fl., Kp. 140–142°. — Die höhermolekularen, halogenhaltigen Umwandlungsprodd. verdanken ihre vielseitige Reaktionsfähigkeit vor allem auch dem Umstand, daß je weiter zwei reaktionsfähige Atome oder Atomgruppen in einer aliphatischen Kette voneinander rücken, sie um so weniger sich gegenseitig in den für sie eigentümlichen Umsetzungen hemmen; so ist u. a. für den Austausch des J in einem Dijodid, J-X-J, gegen die NO₂-Gruppe in hohem Grade die Länge von X maßgebend. (WALLACH-Festschrift 313–86. Oktober.) BUSCH.

K. Auwers und F. Eisenlohr, *Untersuchungen über intramolekulare Vorgänge bei acylierten Verbindungen*. Der eine der Vff. hat kürzlich (S. 706) bei dem Studium der gesetzmäßigen Beziehungen zwischen der Wanderung von Säureresten u. dem molekularen Bau der betreffenden Verb. gezeigt, daß man in einzelnen Fällen unter besonderen Vorsichtsmaßregeln labile O-Ester gewinnen kann, daß also die bekannte Umlagerung:



wahrscheinlich eine gewisse Zeit erfordert. Zur Prüfung dieser Ansicht haben die Vff. *Benzoyl-o-nitro-p-kresol* in Ggw. von Essigsäureanhydrid reduziert. Erfolgte nach der Reduktion die Wanderung des Säurerestes schneller als die Acetylierung so war die N-Benzoyl-O-acetylverb., im umgekehrten Falle die N-Acetyl-O-benzoylverb. des Aminokresols zu erwarten. Es zeigte sich, daß letzteres der Fall war, daß also die intermolekulare Rk. schneller verläuft, als die intramolekulare Atomverschiebung.

Im Anschluß an hierbei gemachte Beobachtungen wurde die *Verseifung gemischter Ester von Aminophenolen* näher studiert. Es zeigte sich nämlich, daß bei der partiellen Verseifung solcher gemischten Ester eine gegenseitige Verdrängung der Acyle stattfinden kann; so lieferten beide isomeren Acetylbenzoylverb. des O-Aminokresols ausschließlich die N-Benzoylverb. Bei den analogen Derivaten von m- und p-Aminophenolen tritt eine derartige Nebenrk. nicht ein, sondern es wird nur der am Sauerstoff haftende Rest abgespalten. Auch bei den o-Aminophenolen ist die gegenseitige Verdrängung nur dann glatt, wenn ein beträchtlicher Unterschied in der Schwere beider Radikale besteht. Andernfalls entstehen Gemische zweier verschiedener N-Acetylverb. Bei der Verseifung des *O-Benzoyl-N-acetyloxybenzylamins* und seiner kernsubstituierten Derivate tritt die bei den o-Aminophenolen beobachtete Verdrängung nicht ein; auch dann nicht, wenn der positive Charakter der Aminogruppe abgeschwächt ist. Auch bei Verb., wie das *O-Benzoyl-N-acetylsalicylaldehydphenylhydrazon*, tritt bei der Verseifung keine Verdrängung ein.

Die von WILLSTÄTTER und VERAGUTH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 1432; C. 1907. I. 1498) aufgefundene Umlagerung von *Chinonbenzoylphenylhydrazon* in *Benzoyloxyazobenzol*:



läßt sich auch in alkoh. Lsg. erreichen, wenn Konzentration u. Menge des Alkalis passend gewählt wird, doch konnten die Bedingungen nicht festgestellt werden, unter denen diese Atomverschiebung regelmäßig und sicher erfolgt. Jedenfalls sind verhältnismäßig sehr geringe Mengen von Alkali im stande, das Chinonderivat in alkoh. Lsg. in den Azokörper umzuwandeln. Mit h., wss. Natronlauge liefert das Chinonbenzoylphenylhydrazon neben p-Oxyazobenzol und Benzoesäure merkwürdigerweise hauptsächlich Benzanilid, ohne daß diese Rk. aufgeklärt werden konnte. Die Umlagerung und Verseifung des Chinonbenzoylphenylhydrazons zu

Oxyazobenzol trat auch mit sd. Eg. ein, obwohl weder asymm. Benzoylphenylhydrazin, noch Benzoyl-p-oxyazobenzol durch Eg. gespaltet werden. Ähnlich verhält sich Chinonacetylphenylhydrazon gegen h. Eg.

Bei der reduktiven Spaltung des Benzoyl- und des Acetylphenylhydrazons von Benzochinon entsteht kein Anilin. Die von GOLDSCHMIDT und ECKARDT (S. 1324) festgestellte Abspaltung eines Säurerestes während der Reduktion scheint nur dann einzutreten, wenn das Acyl an Sauerstoff gebunden war, nicht aber, wenn es am Stickstoff haftete. Wenn nicht Ausnahmen von dieser Regel vorkommen, würde nach wie vor die Entstehung freier Spaltbase bei der Reduktion der hier in Frage kommenden Ester einen Hinweis darauf bilden, daß die Substanz ein O-Derivat ist.

Experimenteller Teil. 1. Gleichzeitige Einwirkung von nascentem Wasserstoff und Essigsäureanhydrid auf Benzoyl-o-nitro-p-kresol. Zunächst wurde Darst. und Verhalten der Vergleichssubstanzen untersucht. — *o-Amino-p-kresol* wird am besten durch elektrolytische Reduktion einer alkal. Lsg. von o-Nitrokresol dargestellt. Farblose Krystalle. F. 135°. — *N-Acetylverb.* Durch Verreiben mit Essigsäureanhydrid oder aus der Diacetylverb. durch kurzes Erwärmen mit A. und etwas konz. Natronlauge. — *Diacetylverb.*, $C_{11}H_{13}O_3N$. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid. Blätter oder flache Nadeln. F. 145°. — *N-Benzoylverb.* Mit Benzoylchlorid und Pyridin. F. 191°. — *Benzoylverb.* Aus der *N-Benzoylverb.* durch Dest. oder durch Erwärmen mit Acetylchlorid. F. 104°. — *O-Acetyl-N-benzoylverb.*, $C_{18}H_{15}O_3N$. Aus dem *N-Benzoylat* mit Acetylchlorid und Pyridin bei gewöhnlicher Temp. Blättchen oder flache Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 134°. Liefert beim Verreiben mit k., 1%ig. Natronlauge leicht die *N-Benzoylverb.* — *O-Benzoyl-N-acetylverb.*, $C_{16}H_{15}O_3N$. Am besten aus dem Na-Salz der *N-Acetylverb.* mit Pottasche und Benzoylchlorid in trockenem Ä. Nadeln aus Methylalkohol oder Prismen aus Bzl. F. 146°. Die *N-Benzoylverb.* liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid u. Eg. die *O-Acetyl-N-benzoylverb.* Daneben entsteht eine *Diacetylbenzoylverb.*, $C_{18}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_5(OCO \cdot CH_2)N(CO \cdot CH_2)(CO \cdot C_6H_5)$. Krystalle aus Bzl. oder Ä. F. 101–102°. Dieselbe Verb. entsteht aus der *O-Benzoyl-N-acetylverb.* beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, während die *N-Benzoyl-O-acetylverb.* hierbei unverändert bleibt. Beim Kochen von *Benzoyl-o-nitro-p-kresol* mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Zinkstaub und Eg. entsteht die *O-Benzoyl-N-acetylverb.* des Aminokresols oder die *Diacetyl-N-benzoylverb.*

2. Partielle Verseifung gemischter Diacylderivate. Derivate des *o-Amino-p-kresols*. — *N-Propionylverb.*, $C_{10}H_{13}O_3N$. Mit Propionylchlorid u. Pyridin dargestellt. Nadelchen aus Bzl. + Lg. F. 95–96°. Ll. in den meisten organischen Lösungsmitteln. — *Dipropionylverb.*, $C_{18}H_{17}O_5N$. In gleicher Weise aber mit überschüssigem Propionylchlorid dargestellt. Blättchen aus Bzl. + Eg. F. 91 bis 92°. Sll. in Methylalkohol. — *O-Propionyl-N-acetylverb.*, $C_{18}H_{16}O_3N$. Aus dem Na-Salz der *N-Acetylverb.* mit Pottasche und Propionylchlorid in trockenem Ä. Flache Nadeln aus Bzl. + Lg. F. 104–105°. Liefert bei der partiellen Verseifung ein Gemisch von *N-Acetylverb.* und *N-Propionylverb.* Die *N-Acetyl-O-benzoylverb.* liefert bei der partiellen Verseifung mit Alkali nur *N-Benzoylverb.*, bei langem Kochen mit Anilin ein Gemisch von *N-Acetyl-* und *N-Benzoylverb.* — *N-Valerylverb.*, $C_{18}H_{17}O_3N$. Nach der Pyridinmethode dargestellt. Nadelchen aus Bzl. + Lg. F. 106°. — *O-Benzoyl-N-valerylverb.*, $C_{19}H_{21}O_3N$. Aus der *N-Valerylverb.* mit Benzoylchlorid und Pottasche in Ä. Blättchen aus Lg. F. 142°. Nadeln aus verd. A. Gibt bei der partiellen Verseifung ein Gemisch von *N-Valeryl-* u. *N-Benzoylverb.* — *N-Heptylverb.*, $C_{14}H_{21}O_3N$. Undeutliche Krystalle aus Lg. F. 103–104°. Ll. — *O-Benzoyl-N-heptylverb.*, $C_{21}H_{25}O_3N$. Aus vorstehender Verb. mit Benzoylchlorid u. Pottasche in Ä. Kryställchen aus Bzl. + Lg. F. 87–89°. Zll. Liefert bei partieller Verseifung nur *N-Heptylverb.* Ebenso verhält sich wahrscheinlich

die O-Heptyl-N-Benzoylverb., die nicht rein erhalten werden konnte. Die Derivate des m- und p-Aminophenols zeigten keine gegenseitige Verdrängung von Arylgruppen.

O-Benzoyl-N-acetyl-o-oxybenzylamin. Aus der N-Acetylverb. mit Benzoylchlorid und Pyridin. Farblose Krystalle aus Bzl. + Lg. F. 108—109°. Liefert bei partieller Verseifung nur N-Acetylverb. — *O-Benzoyl-N-acetyldibrom-o-oxybenzylamin*, $C_{22}H_{17}O_3NBr_2$. Aus der N-Acetylverb. nach der Pyridinmethode. Prismen aus A. Wl. in A., zll. in Eg. und Bzl. F. 147°. Liefert bei der partiellen Verseifung nur N-Acetylverb. — *O-Benzoyl-N-acetyldibrom-p-oxybenzyl-p-nitroanilin*, $C_{22}H_{16}O_5N_2Br_2$. Aus der N-Acetylverb. mit Benzoylchlorid und Pyridin. Gelbliche, krystallinische M. aus Bzl. + Lg. F. 153,5—154°. Liefert bei partieller Verseifung nur N-Acetylverb., die rein bei 155—157° schm. — *O-Benzoyl-N-acetylsalicylaldehydphenylhydrazon*, $C_{22}H_{18}O_8N_2$. Aus der O-Benzoylverb. mit Essigsäureanhydrid. Weiße Nadeln aus A. oder Lg. F. 128°. Ll. in Ä., Bzl., Eg. Liefert bei partieller Verseifung nur N-Acetylverb.

3. Versuche mit den Acylderivaten des p-Benzochinonphenylhydrazons. *Benzoylphenylhydrazon* des Chinons liefert in A. mit $\frac{1}{20}$ Mol. NaOH beim Stehen *Benzoyl-p-oxyazobenzol*. Mit Natronlauge in der Hitze liefert das Benzoylphenylhydrazon Benzanilid, p-Oxyazobenzol, Benzoesäure und zuweilen Dibenzoyl-p-aminophenol. Beim Erhitzen mit Eg. liefert es *p-Oxyazobenzol*. Letzteres, sowie etwas Acetylverb. entsteht auch aus dem *Acetylphenylhydrazon* des Chinons in gleicher Weise. Bei der Reduktion liefert Benzoyl-p-oxyazobenzol *Benzoyl-p-oxyhydrazobenzol*. Letzteres liefert bei der Spaltung Anilin, während dies das *Acetylphenylhydrazon* des Chinons nicht tut. Das *Benzoylphenylhydrazon* des Chinons liefert bei gleicher Behandlung Benzanilid, aber kein Anilin. Hierbei wurde das Auftreten eines Zwischenprod. beobachtet, das aber nicht näher untersucht wurde. (LIEBIGS Ann. 369. 209—45. 10/10. [27/8.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

POSNER.

F. B. Allan, *Die Bariumsalze der Phthalsäure.* Außer dem neutralen Bariumphthalat ist eine Reihe saurer und basischer Ba-Salze der Phthalsäure beschrieben worden. Nach der von MILLER und KENRICK (Trans. Roy. Soc. Canada 1901) angegebenen, auf der Phasenregel beruhenden Methode konnte Vf. die Existenz der folgenden drei Salze feststellen. Aus dem Salz $(C_6H_4C_2O_4)_2H_2Ba \cdot H_2O$ besteht die feste Phase, wenn 2,5 g Phthalsäure u. 2,0—2,25 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ mit 100 g W. bis zur Erreichung des Gleichgewichts, d. h. 4 Tage lang, gerührt werden. Beim Erhitzen auf 120—150° geht dieses Salz in ein Salz von der Zus. $(C_6H_4C_2O_4Ba)_2C_6H_4C_2O_8$ über. Werden 1 g S., 2,2—3,4 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ und 40 g W. bis zur Erreichung des Gleichgewichts gerührt, so entspricht die Zus. der festen Phase der Formel $C_6H_4C_2O_4Ba \cdot 1,2H_2O$. Der Gleichgewichtszustand wird erreicht bei 2,2 bis 2,8 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ nach eintägigem Rühren, bei 3,2—3,4 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ nach 21-tägigem Rühren. Bei Anwendung von 1 g S., 3,8—4,7 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ und 40 g W. ist die konstante Zus. der festen Phase nach 16-tägigem Rühren $(C_6H_4C_2O_4Ba)_2Ba(OH)_2$. Bei einem Gemisch aus 2,5 g S., 3,75—4,25 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ u. 100 g W. konnte auch bei 60-tägigem Rühren der Gleichgewichtszustand nicht erreicht werden, doch scheint unter den angegebenen Bedingungen das Salz $(C_6H_4C_2O_4)_2H_2Ba_4$ gebildet zu werden. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1061—65. Sept. Univ. of Toronto.)

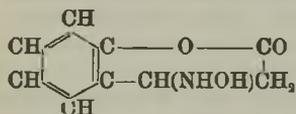
ALEXANDER.

C. G. Allin, *Ein dritter Methylester der Phthalsäure.* Die Verss. des Vfs. wurden in der Absicht ausgeführt, einen *Phthalsäureester* darzustellen, der dem aus $(C_6H_4C_2O_4)_2H_2Ba \cdot H_2O$ beim Erhitzen auf 120—140° entstehenden Ba-Salz $(C_6H_4C_2O_4Ba)_2 \cdot C_6H_4C_2O_8$ (vgl. das vorst. Ref.) entspricht. Mit C_2H_5J gab dieses

Salz bei wechselnden Versuchsbedingungen keinen Ester. Dagegen wurde beim Erhitzen mit Dimethylsulfat im Rohr in geringer Ausbeute ein aus Essigester in farblosen Krystallen krystallisierender *Ester* (F. 187°) erhalten, dessen Zus. und Mol.-Gew. einer Formel $C_6H_4(CO_2CH_3)_2 \cdot \frac{1}{4}C_6H_4(CO)_2O$ entspricht. Durch Messung der Verseifungsgeschwindigkeit des Phthalsäuredimethylesters oder der Geschwindigkeit der Esterifizierung von Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid durch Methylalkohol soll festgestellt werden, ob dieser neue Ester ein bei diesen Rkk. auftretendes Zwischenprod. ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1065—67. Sept. Univ. of Toronto.)

ALEXANDER.

L. Francesconi und G. Cusmano, *Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Cumarin*. Vff. betonen gegenüber POSNER (S. 697), daß aus dessen früheren Unters. nicht hervorging, daß er sie auch auf das Cumarin ausdehnen würde. Um nun die von POSNER hervorgehobenen Widersprüche aufzuklären, haben Vff. ihre Vers. und die von POSNER wiederholt und fassen ihre Ergebnisse dahin zusammen: *Cumarin* reagiert mit freiem Hydroxylamin, indem es bei 0° 3 Mol. des letzteren addiert unter B. des POSNERSCHEN β -Hydroxylaminohydro-*o*-cumarsäurehydroxamoximhydrats, $C_9H_{16}O_5N_2$, F. 123°. Bei gewöhnlicher Temp., 20—25°, d. h. unter Bedingungen, unter denen Santonin 1 Mol. Hydroxylamin an seine Lactonbindung addiert, liefert Cumarin dagegen das von den Vff. früher beschriebene *Dihydroxylaminocumarin*, $C_9H_{12}O_4N_2$. Das Trihydroxylaminocumarin zers. sich bereits bei gewöhnlicher Temp. im Vakuum über H_2SO_4 unter Färbung, ebenso beim Erhitzen auf 100°; beim Erhitzen der alkoh. Lsg. verwandelt es sich unter Abspaltung von Hydroxylamin in Dihydroxylaminverb. und Aminohydrocumarsäure. Das Dihydroxylaminocumarin ist weit beständiger, blieb, z. B. trocken 1 Jahr bei gewöhnlicher Temp. und im diffusen Licht aufbewahrt, farblos, wird bei 100° wohl nur entwässert, schm. konstant bei 130—131° und ist daher, entgegen POSNER, unzweifelhaft eine Verb. Mit konz. HCl geben Di-



und Trihydroxylaminocumarin das *Monohydroxylaminocumarin* beistehender Formel, z. B. 3 g der Dihydroxylaminverb. mit 10 cem rauchender HCl, das aus seinem Chlorhydrat, $C_9H_9O_3N_2HCl$, gegen 140° sich färbend, bei 160° etwa sich zers., zl. in

W., k. FEHLINGSche Lsg. reduzierend, durch Alkali in Form eines Öles erhalten wurde, das sich wenigstens zum Teil in Cumarin und Hydroxylamin zers. Beim Kp. von Methylalkohol reagiert Cumarin mit freiem Hydroxylamin überhaupt nicht oder aber liefert das Reduktionsprod. des Monohydroxylamins, die *Aminohydrocumarsäure*, F. 208°, bezw. bei raschem Erhitzen F. 215° (POSNER: 214°); die geringe Löslichkeit dieser S. in Carbonaten spricht für ihre salzartige Konstitution. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] **18**. II. 183—88. 19/9. Cagliari. Allgem. chem. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

Thomas Campbell James und John Joseph Sudborough, *Halogenderivate der Zimtsäure*. Versuche zur Spaltung der α -Bromzimtsäuren mit Hilfe von Strychnin. MARCKWALD und METH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**. 2598; C. 1906. II. 1193) haben nachgewiesen, daß die beiden von ERLÉNMEYER beschriebenen Brucinsalze der Zimtsäure nicht isomer sind, sondern ein saures und das n. Salz sind. Auch aus α -Bromzimtsäure u. α -Bromallozimtsäure (SUDBOROUGH, THOMPSON, Journ. Chem. Soc. London **83**. 1167; C. 1903. II. 1369) kann man je zwei Strychninsalze erhalten, von denen jedoch das eine nur ein Hydrat des anderen ist. α -Bromallozimtsäures Strychnin, $C_{21}H_{23}O_3N_3 \cdot C_9H_7O_2Br$, Prismen aus absol. A., F. 183° (Zers.), $[\alpha]_D^{25} = -16,84^\circ$ (1,250 g in 50 cem der absol. alkoh. Lsg.); beim Ein-

dunsten der Mutterlauge des Salzes oder bei dem Umkrystallisieren desselben aus 50%ig. A. erhält man das Hydrat $C_{11}H_{22}O_2N_2 \cdot C_6H_7O_2Br + H_2O$ in großen durchscheinenden Krystallen, F. 127°; nach dem Erstarren der Schm. schm. sie bei 183° (Zers.) wieder; $[\alpha]_D^{18} = -16,58^\circ (\pm 0,066^\circ)$ (1,250 g in 50 ccm der absol. alkoh. Lsg.); die Löslichkeit der Salze in verd. A. ist größer als die in W. oder A. — α -Bromzimtsäures *Strychnin*, $C_{11}H_{22}O_2N_2 \cdot C_6H_7O_2Br$, farblose Tafeln aus A., F. 182°, $[\alpha]_D^{22} = +4,7^\circ$ (1,250 g in 50 ccm der absol. alkoh. Lsg.); $C_{11}H_{22}O_2N_2 \cdot C_6H_7O_2Br + H_2O$, prismatische Nadeln aus 50%ig. A., F. ca. 130°, nach dem Wiedererstarren F. 182°.

Einw. von alkoh. KOH auf d- und l- α, β -Dibrom- β -phenylpropionsäure. Die nach dem Verf. von HIRSCH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 883) aus d,l- α, β -Dibrom- β -phenylpropionsäure (SUDBOROUGH, THOMPSON, Journ. Chem. Soc. London 83. 666; C. 1903. II. 114) dargestellten optisch aktiven Komponenten liefern bei Einw. von 2 Mol. alkoh. KOH bei 0° das Gemisch von α -Bromzimtsäure und α -Bromallozimtsäure in annähernd demselben Mengenverhältnis wie die d,l-Säure.

Addition von Brom an Zimtsäureester. In Übereinstimmung mit früheren Resultaten (SUDBOROUGH, THOMPSON, l. c.) konnten aus *Zimtsäuremethyl-* oder *-äthylester* trotz mannigfaltiger Variation der experimentellen Bedingungen in keinem Falle auch nicht annähernd so große Ausbeuten an *Allozimtsäuredibromid* neben *Zimtsäuredibromid* erhalten werden, wie MICHAEL u. SMITH (Amer. Chem. Journ. 39. 27; C. 1908. I. 831) angeben. Da aber *Zimtsäuremethylesterdibromid* durch Brom in CS_2 oder CCl_4 auch bei langer Einw. nicht in die Alloverb. übergeführt wird, so wird man die Differenz der Resultate nur auf eine Verschiedenheit der angewendeten Zimtsäureester zurückführen können, wobei man beispielsweise an die Beobachtung ERLLENMEYERS (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 505; C. 1909. I. 847) denken könnte, nach welcher synthetischer Zimtsäureäthylester durch Destillation in verschiedene Fraktionen zerlegt werden kann.

Einw. von Alkalien auf die Dibromide des Allozimtsäuremethyl- und -äthylesters. Während MICHAEL (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 3666; C. 1901. II. 1307) beim Kochen von *Allozimtsäureäthylesterdibromid* mit alkoh. KOH erhebliche Mengen α -Bromallozimtsäure neben α -Bromzimtsäure erhielt, wurde bei Einw. von 2 Mol. alkoh. KOH auf Allozimtsäuremethyl- oder -äthylesterdibromid bei 0° anscheinend nur α -Bromzimtsäure gebildet.

Einw. organischer Basen auf α, β -Dibrom- β -phenylpropionsäure. Beim Kochen von α, β -Dibrom- β -phenylpropionsäure mit schwachen Basen oder Alkaloiden in A. entstehen stets große Mengen von *Bromstyrol*; das außerdem entstehende Gemisch der beiden α -gebromten SS. enthält aber relativ viel mehr α -Bromallozimtsäure als das durch starke Alkalien erzeugte; so ist das Verhältnis der SS. beim Arbeiten mit KOH 1:7, mit Trimethylamin ca. 1:2. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1538—45. Oktober. Aberystwith. Univ. College of Wales. The EDWARD DAVIES Chem. Lab.)

FRANZ.

Emil Erlenmeyer, *Über den Reaktionsmechanismus bei der Umlagerung der β - γ -ungesättigten α -Hydroxysäuren in die isomeren γ -Ketonensäuren*. Durch Verseifung des *Zimtaldehydcyanhydrins*, $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH)CN$, mit HCl entsteht nach FITTIG, GINSBERG *Benzoylpropionsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$. Vf. erörtert die neben der Verseifung der CN-Gruppe stattfindende intramolekulare Atomverschiebung auf Grund eigener Forschungen, sowie der Arbeiten von THIELE und von FITTIG (Literatur s. Original). (WALLACH-Festschrift 404—13. Oktober.)

JOST.

Ernst Deussen, *Zur Kenntnis der Sesquiterpene*. III. Abhandlung. A) „Caryophyllen“ (aus Nelkenstiöl), mitbearbeitet von A. Loesche und A. Klemm.

Das von WALLACH u. TUTTLE zuerst dargestellte Caryophyllennitrosat liefert nach SCHREINER u. KREMERS beim Umsetzen mit Benzylamin das sogenannte β -Caryophyllennitrolbenzylamin. Da dieses sich als optisch inaktiv und damit als identisch mit dem aus α -Caryophyllennitroschlorid darstellbaren Nitrolbenzylamin erwiesen hat, so soll das Nitrosat, von dem das bei 162° schm. Nitrolamin sich ableitet, künftighin als α -Caryophyllennitrosat bezeichnet werden. Ein anderes, d -Caryophyllennitrosat genanntes Nitrosat vom F. 131 – 132° u. einem Drehungsvermögen von rund $+60^\circ$ entsteht durch Einw. von sd. Lsg. auf das blaue Caryophyllennitrosit oder durch Oxydation desselben mit CrO_3 und Eg. Das blaue Nitrosit vom F. 115° liefert beim Umsetzen mit Benzylamin β -Caryophyllennitrolbenzylamin, F. 172 – 173° , ihm muß also der aktive KW-stoff im „Caryophyllen“ zugrunde liegen; dieser soll als β -Caryophyllen bezeichnet werden zum Unterschiede von dem ihn begleitenden, ebenfalls linksdrehenden und durch fraktionierte Dest. kaum abzutrennenden γ -Caryophyllen, das kein blaues Nitrosit gibt. Das blaue Nitrosit wird von Vfin. β -Caryophyllennitrosit, das aus diesem durch kurze Einw. von alkoh. KOH entstehende isomere farblose Nitrosit vom F. 139° β -Caryophyllennitrosit genannt. Durch 4 – 6 -stdg. Einw. von alkoh. KOH auf das blaue Nitrosit entsteht eine Verb. vom F. 162 – 163° , der seiner Zeit die Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ON}$ zugeschrieben worden ist; es ist aber fraglich, ob ihr nicht die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ oder $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ zukommt.

Wird eine alkoh. Lsg. des blauen Nitrosits belichtet, so resultiert (als α -Verb. von SCHREINER u. KREMERS) das d -Caryophyllennitrosat vom F. 131 – 132° , während die in benzolischer Lsg. entstehende β -Verb. $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$, F. 158 – 159° sich als optisch inaktiv und identisch mit derjenigen erwiesen hat, die durch Einw. von sd. Lsg. neben d -Caryophyllennitrosat entsteht. Dagegen übt Belichtung bei Abscheidung des Nitrosochlorids nur eine beschleunigende Wrkg. aus.

Der in dem rohen α -Caryophyllennitroschlorid neben etwas β -Nitrosochlorid enthaltene sogenannte Nitrokörper, F. $162,5$ – $163,5^\circ$, läßt sich in etwas größerer Menge gewinnen, wenn man die bei der Darst. des Nitrosochlorids abfallende Mutterlauge langsam eindunsten läßt; neben ihm ist noch ein anderer Körper in der Lauge enthalten, der sich erst bei längerem Stehen ausscheidet u., aus verd. A. umkristallisiert, bei 125 – $125,5^\circ$ schm. Beiden Körpern kommt die gleiche Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}$ oder $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ zu; der erste verhält sich gegen Brom ungesättigt und ist stark rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +224^\circ$ in Chlf.), der andere entfärbt dagegen Brom nicht und ist nur schwach rechtsdrehend ($[\alpha]_D = +24^\circ$ in Bzl.).

Beim Abspalten von HCl aus dem α -Caryophyllennitroschlorid mittels Na-Methylat entsteht eine bei 116° schm. inaktive Verb., der indessen nicht die Zus. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ON}$, sondern $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{N}$ zukommt; dagegen entstehen bei Einw. von Na-Äthylat und -Propylat identische Verbb., rhombische Tafeln (aus A.), F. 128 – 129° , normaler Zus., die ebenfalls optisch inaktiv sind.

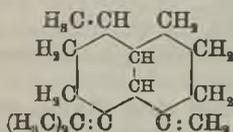
Der bei der Darst. des blauen Nitrosits aus den Mutterlauge isolierbare bicyclische KW-stoff liefert, wie schon bekannt, zwei isomere Nitrosochloride vom F. 122 u. 146° . Diese beiden Nitrosochloride und das β -Caryophyllennitroschlorid vom F. 159° geben nun auffallenderweise beim Umsetzen mit Benzylamin das gleiche β -Caryophyllennitrolbenzylamin vom F. 172 – 173° , während nur aus dem Nitrosochlorid vom F. 122° beim Umsetzen mit Anilin ein Nitrolanilid entsteht. Wird das bei 146° schm. Nitrosochlorid mit A. im sd. Wasserbade erhitzt, so geht es in das Isomere vom F. 122° über; eine gleiche Umwandlung erleidet das β -Nitrosochlorid vom F. 159° . Alle drei Nitrosochloride, von denen das vom F. 122° als α -, u. dasjenige vom F. 146° als β -Isocaryophyllennitroschlorid bezeichnet werden sollen, gehen beim Erhitzen mit Na-Äthylatlg. in denselben gegen Brom sich ungesättigt verhaltenden, stark rechtsdrehenden Körper, F. 163 – 164° , über, dessen Zus. von derjenigen der in normaler Weise zu erwartenden Nitrosoverb. $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{ON}$ abweicht;

er ist möglicherweise identisch mit der Verb. $C_{15}H_{25}O_2N$ oder $C_{15}H_{23}O_2N$ vom F. 162 bis 163° aus den Mutterlaugen des α -Nitrosochlorids.

Wird „Caryophyllen“ ($\alpha_D = -8^\circ 10'$) mit Eg.- H_2SO_4 behandelt, so geht bei der Dest. des Reaktionsprod. mit Wasserdampf ein KW-stoff über, dessen niedriger Kp_{24} 126—127° bemerkenswert ist.

Wird Isocaryophyllen der Oxydation mit verd., wss. $KMnO_4$ -Lsg. bei etwa 0° unterworfen, so erhält man neben einem Glykol $C_{15}H_{24}O_4$ (bezw. $C_{15}H_{22}O_4$), F. (aus h. Lg. kristallisiert) 120°, der seine B. wohl geringen Mengen β -Caryophyllen im Isocaryophyllen verdankt, und α, α -Dimethylbernsteinsäure hauptsächlich die schon früher erhaltene Keto- (oder Aldehyd-) säure $C_{10}H_{16}O_3$ (F. des Semicarbazons 186°). Auch bei der Oxydation des Isocaryophyllens in Acetonlsg. liefern die neben dem (optisch inaktiven) Glykol entstehenden SS. nach entsprechender Behandlung die Keto- oder Aldehydsäure.

Der bei der Oxydation des Caryophyllens mit wss. $KMnO_4$ -Lsg. entstehende Glykol, F. 120°, wird in besserer Ausbeute erhalten, wenn man statt der für 2 At. O die für 8 At. O berechnete Menge $KMnO_4$ anwendet. Bei Ggw. von freiem Alkali kann der Glykol mit NH_2OH (in methylalkoh. Lsg.) in Bk. gebracht werden, und man erhält nach längerer Zeit ein festes Oxim, $C_{14}H_{22}O_4N$, F. 187—188°; danach also scheint die Zus. des Glykols $C_{14}H_{22}O_4$ zu sein. Auf Grund der bis jetzt gewonnenen Oxydationsergebnisse, der Mol.-Refr., sowie der Beobachtung, daß β -Caryophyllen ein blaues, auf eine tertiär-tertiäre Bindung zweier C-Atome hindeutendes Nitrosit liefert, schlägt Vf. für diesen KW-stoff nebenstehende Formel vor.



(etwas mehr als 2 At. O entsprechend) oxydiert, so entsteht ein Keton oder Aldehyd der Zus. $C_{15}H_{24}O$ (Kp_{13} 170—180°), aus dem sich ein Semicarbazon vom F. 234° (Zers.) gewinnen läßt. Diese Verb. läßt sich vielleicht dazu verwerten, Gurjunbalsam in Copaivabalsam nachzuweisen.

C) Über eine bequeme Darstellungsweise von Nitrosochloriden der Mono- u. Sesquiterpene, von **A. Klemm**. Vf. beschreibt einen bequemen App., mit dessen Hilfe man größere Mengen KW-stoff unter Einhaltung niedriger Temp. und ohne Überwachung in Nitrosochlorid überführen kann.

Untersuchungen in der Monoterpenreihe. A) Über die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus d-Limonennitrosochlorid und über ein neues Carvoxim, bearbeitet von **A. Hahn**. Vgl. das Ref. nach Ztschr. f. Riech- und Geschmackstoffe, C. 1909. I. 1237.

B) Über die Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Pinennitrosochlorid, bearbeitet von **H. Philipp**. Bei Einw. von Na-Äthylat auf Pinennitrosochlorid entsteht, wie bekannt, Isonitrosopinen, F. 132—133°; dagegen scheint bei Einw. von Na-Methylat auf Pinennitrosochlorid das Cl-Atom durch Methoxyl ersetzt zu werden, es entsteht dabei eine Verb. $C_{11}H_{16}O_2N$ vom F. 101—102°. (LIEBIGS Ann. 369. 41—62. 9/10. [29/7.] Leipzig. Lab. f. angew. Chemie.) HELLE.

O. Wallach, *Zur Kenntnis der Terpene und der ätherischen Öle*. 101. Abhandlung. I. *Untersuchungen in der Fenchonreihe*. Als wesentliche Stütze für die von ihm vertretene Formel I. des Fenchons hat SEMMLER das Verhalten dieses Ketons gegen metallisches Na ins Feld geführt, das sich nach ihm unzers. über Na soll destillieren lassen, so daß ein Gehalt von Fenchonpräparaten an Campher durch wiederholte Dest. über Na zu entfernen sein soll; er erklärt dieses Verhalten des

Fenchons durch die eigentümliche Konstitution des Ketons, indem der Ketogruppe kein H-Atom benachbart steht. Gegen diese Argumentation spricht aber die Beobachtung, daß Fenchon analog dem Campher in trockener äth. Lsg. von Na angegriffen wird und dann beim Einleiten von CO_2 Fenchocarbonsäure liefert. In Gemeinschaft mit Heinrich Wienhaus hat Vf. nun nachgewiesen, daß SEMMLERS Angaben zu berichtigen sind, und zwar dahin, daß trocknes Fenchon durch metallisches Na ebenso vollständig umgewandelt werden kann wie Campher, nur nicht so schnell, und daß die von SEMMLER vorgeschlagene Befreiung des Fenchons von Campher durch Dest. über metallischem Na nicht als sehr zweckmäßig zu empfehlen ist; besser gelingt diese unter Anwendung von Semicarbazid. Sehr reines käufliches Fenchon (mit 0,01% Campher) wird zu 20–25% zerstört, wenn man es zweimal langsam über Na destilliert; kocht man Fenchon mit Na unter Rückfluß, so erhält man nach 1½ Stunden eine braune, zähflüssige M., die noch unverändertes Fenchon und Na enthält. Läßt man in Wasserstoffatmosphäre auf Fenchon, das mit dem doppelten Gewicht Toluol verdünnt ist, 1 At. Na bei 110–115° einwirken, so bleibt ein kleiner Teil des Na unverbraucht; das von diesem getrennte, in der Wärme sirupöse, beim Erkalten gallertartig erstarrende hell gefärbte Reaktionsprod. beginnt sich bei Zutritt von Luft sofort dunkel zu färben, und beim Einleiten von Sauerstoff erhält man eine dunkelrote M., die beim Zersetzen mit W. neben neutralen Prodd. auch solche saurer Natur enthält. Schüttelt man das unveränderte Reaktionsprod. mit W. durch, so gehen in das Toluol unverändertes Fenchon und die aus ihm gebildeten Verbb., Fenchylalkohol und *Fenchopinakon* über; destilliert man nun mit Wasserdampf, so bleibt nur das letztere (etwa 50% vom Gewicht des angewandten Fenchons) zurück. Nach Fraktionierung im Vakuum kristallisiert, das Pinakon aus A. oder Essigester in Prismen oder dicken Tafeln vom F. 97° (gelegentlich auch etwas niedriger schm. Nadeln, die in die derberen Krystalle übergehen); Kp. 360–365° (geringe Zers. u. Gelbfärbung), Kp.₁₃ 219–220°; $[\alpha]_D = +45,00^\circ$ (in Essigester; $p = 16,8\%$, $t = 15^\circ$), bezw. $+32,26^\circ$ (in Bzl.; $p = 21,31\%$, $t = 15^\circ$) u. für den optischen Antipoden $[\alpha]_D = -44,78^\circ$ (in Essigester; $p = 2,15\%$, $t = 20^\circ$), bezw. $-36,70^\circ$ (in Bzl.; $p = 2,25\%$, $t = 20^\circ$). Die Krystalle der racemischen Mischung zeigen etwas anderen Habitus als die der aktiven Komponenten; F. 104–105°.

Sehr viel leichter und schneller als durch Na wird Fenchon durch metallisches Kalium angegriffen. Die Richtung, in der Fenchon von Natrium verändert wird, ist natürlich eine andere, als es beim Campher der Fall ist, da ja dem Fenchon die Gruppierung $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ fehlt. Trotz des Nachweises der relativ leichten Angreifbarkeit des Fenchons durch Na hält Vf. jedoch die SEMMLERSche Fenchonformel noch nicht für widerlegt.

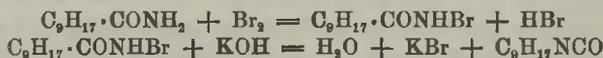
Unter den Reaktionsprodd. saurer Natur, die bei Einw. von Na auf Fenchon entstehen, befindet sich eine flüchtige S., von der vermutet wurde, daß sie ihre B. der Einw. von NaOH auf Fenchon verdankt, ähnlich wie bei Einw. von Na oder NaOH auf Campher sich die Campholsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, bildet. Erhitzt man je 200 g Fenchon mit 300–400 g KOH im Autoklaven 24 Stdn. lang auf 220–240°, so gehen über 90% vom Gewicht des angewandten Fenchons in eine Säure, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_2$, über, die wasserhell, mit Wasserdampf schwer flüchtig und in k. W. wl. ist; Kp. 255 bis 256°, Kp.₁₇ 151–152°, D.²⁰ 0,9700, $n_D^{20} = 1,4563$. Beim Abkühlen erstarrt die S. krystallinisch, schm. aber bereits bei 18–19°; offenbar ist sie nicht ganz einheitlich, sondern schließt, wie auch das Studium ihrer Derivate gezeigt hat, geringe Mengen einer isomeren S. ein. Da sie ein vollständiges Analogon der Campholsäure ist, so wird sie vorläufig als *Fencholsäure* bezeichnet; sie ist, genau wie die Campholsäure, eine sehr schwache S., die aus der Lsg. ihrer Alkalisalze schon durch CO_2 ausgefällt wird. Die Alkalisalze der Fencholsäure sind ll. in W., aber swl. in über-

schüssigem Alkali; sie sind ebenso wie einige andere Salze (Pb Salz) unzersetzt flüchtig, bei genügend hoher Temp. liefern sie jedoch einen Kohlenwasserstoff. — *Fencholsäurechlorid*, $C_9H_{17}COCl$. B. aus Fencholsäure und überschüssigem PCl_5 bei Wasserbadwärme; Kp_{750} 218–219°, Kp_{15} 100°; $D_{20} = 1,0045$, $n_D^{20} = 1,4606$, $[\alpha]_D^{19} = -2,43^\circ$. Es setzt sich leicht mit Alkoholaten und NH_3 um; so wurden dargestellt: *Fencholsaures Äthyl*, $C_9H_{17} \cdot COOC_2H_5$, schwach, aber sehr angenehm fruchtartig riechende Fl., $Kp.$ 222–223°, $D_{19} = 0,913$, $n_D^{19} = 1,4392$. — *Fencholsaures Isoamyl*, $C_9H_{17}COOC_5H_{11}$, sehr schwach riechende Fl., $Kp.$ 262–269°, $D_{19} = 0,903$, $n_D^{19} = 1,4436$. — *Fencholsäureamid*, $C_9H_{17} \cdot CONH_2$, Blätter (aus Methylalkohol), $F.$ 94°; daneben erhält man aber das etwas niedriger schm. Amid der isomeren Fencholsäure, wenn man von roher Fencholsäure ausgeht. — *Fencholsäureanilid*, $C_9H_{17} \cdot CONHC_6H_5$, B. beim Eingießen von Fencholsäurechlorid in eine Lsg. von 2 Mol. Anilin in trockenem Ä.; Prismen (aus Methylalkohol), $F.$ 79–80°.

Aus den Eigenschaften der freien S. u. des Amids, sowie aus der Entstehungsweise läßt sich mit Sicherheit folgern, daß die Fencholsäure (eine Methylisopropylcyclopentancarbonsäure?) identisch ist mit der β -Dihydrofencholensäure SEMMLERS, die durch die Verseifung des bei 94° schm., durch Einw. von Na-Amid auf Fenchon entstehenden Amids gewonnen wird.

Destillationsprodukte fencholsaurer Salze. Kohlenwasserstoff, C_9H_{16} , (mitbearbeitet von Friedrich Ritter). Unterwirft man trocknes fencholsaures Natrium der Dest. aus Kupferretorten, so geht neben flüchtigen fl. Prodd. eine merkliche Menge fencholsaures Na mit über; das mit NaOH geschüttelte, dann durch Dest. mit Wasserdampf und schließlich über Na gereinigte Zersetzungsprod. sd. zum Teil schon unterhalb 80°, zum Teil um 140°. Die letzteren Anteile bestehen aus einem Kohlenwasserstoffe, C_9H_{16} , D_{20} 0,797, $n_D^{20} = 1,4461$, der indessen nicht einheitlich ist; besser u. reiner ist er aus dem Fenchelylamin (s. d.) darzustellen.

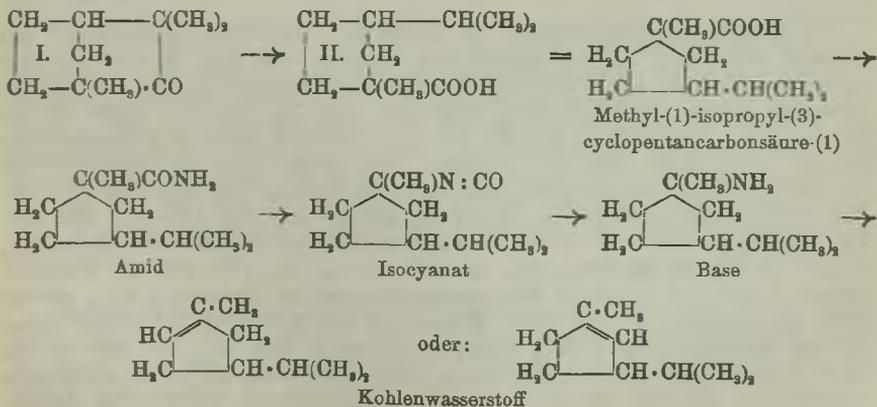
Läßt man auf das Fencholsäureamid Brom u. Alkali einwirken, so entsteht nicht lediglich der bei 168–169° schm. Harnstoff, $(C_9H_{17} \cdot NH)_2CO$, von BOUVEAULT und LEVALLOIS (C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 180; C. 1908. I. 1181), sondern dieser bildet sich überwiegend nur dann, wenn Alkalilauge im Überschusse angewendet oder längere Zeit erwärmt wird. Wählt man aber die durch die Gleichungen:



gegebenen Mengenverhältnisse, so verläuft die Rk. in dem Sinne, daß ein Isocyanat entsteht, das leicht isolierbar u. wegen seiner Eigenschaften von großem Interesse ist. *Fenchelylisocyanat*, $C_9H_{17}N:CO$, schwach gelblich gefärbte, nur sehr schwach und nicht unangenehm riechende Fl., $Kp.$ 201°, $D_{19} = 0,9210$, $n_D^{19} = 1,4461$, $[\alpha]_D^{19} = +3,04^\circ$. Es ist relativ sehr beständig; mit Basen liefert es leicht u. glatt die entsprechenden Harnstoffe, so mit NH_3 den Harnstoff $C_9H_{17}NHCONH_2$, $F.$ 129 bis 130°, mit Piperidin den Körper, $C_9H_{17}NH \cdot CO \cdot NC_5H_{10}$, Nadeln (aus verd. A.), $F.$ 96°, mit Fenchelylamin schließlich den Harnstoff $(C_9H_{17}NH)_2CO$, vom $F.$ 169°. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren zerfällt das Isocyanat quantitativ in CO_2 und *Fenchelylamin*, $C_9H_{17} \cdot NH_2$, eine stark riechende, leicht bewegliche, farblose Fl., $Kp.$ 173°, D_{21} 0,832, $n_D^{21} = 1,4450$, die an der Luft sehr leicht CO_2 aufnimmt; sie ist nahezu optisch inaktiv. Chlorhydrat, $F.$ 169–170°, in wss. Lsg. schwach rechtsdrehend; Platindoppelsalz, zl. Krystallblättchen. Bei der trocknen Dest. zerfällt das Chlorhydrat in NH_4Cl u. einen stark rechtsdrehenden Kohlenwasserstoff, C_9H_{16} , $Kp.$ 142–143°, D_{21} 0,7945, $n_D^{21} = 1,4403$, $[\alpha]_D = +66,21^\circ$, der seinen optischen Eigenschaften nach keine semicyclische Bindung besitzt; er ist identisch mit demjenigen Kohlenwasserstoff, der bei der Dest. fencholsaurer Salze sowie bei der Zers. des Harnstoffes, $(C_9H_{17}NH)_2CO$, nach BOUVEAULT u. LEVALLOIS entsteht. Er ver-

einigt sich unter den bekannten Bedingungen leicht mit NOCl zu einem aus w. Aceton gut kristallisierenden festem *Nitroschlorid* vom F. 115° , das mit Piperidin sich zum *Nitrolpiperidid*, $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{NO}\cdot\text{NC}_5\text{H}_{10}$, umsetzt, und einem nicht erstarrenden, das aus der Mutterlauge durch W. fällbar ist. Beide Nitroschloride liefern beim Abspalten von HCl das Oxim eines ungesättigten Ketons; das aus dem festen Nitroschlorid dargestellte und aus dem (normalen) Semicarbazon, atlasglänzende Blättchen, F. $149\text{--}150^\circ$, sl. in A., merklich l. in Ä., regenerierte *Keton*, $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, sd. zwischen 204 und 206° und besitzt starken, deutlich an Carvon erinnernden Geruch.

Um in den Bau der Fencholsäure Einblick zu gewinnen, wurde versucht, die S. mittels (der 6 At. zur Oxydation verfügbaren Sauerstoffs entsprechenden Menge) KMnO_4 abzubauen. Die Oxydation erfolgt, wenn die in verd. NaOH gel. S. auf einmal mit der ganzen Menge KMnO_4 -Lsg. versetzt wird, unter freiwilliger Erwärmung bis auf $35\text{--}40^\circ$ und ist nach 12 Stdn. beendet. Das Hauptoxydationsprod. stellen nicht flüchtige SS. vor, unter denen sich zwei isomere Monoxyfencholsäuren, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, und zwei isomere Dioxifyfencholsäuren, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$, befinden, von denen unter dem Einflusse von Mineralsäuren die ersten flüchtige, die anderen nicht flüchtige Lactone bilden. Die zweite Monoxyssäure tritt allerdings in so geringer Menge auf, daß es nicht ausgeschlossen ist, daß diese S. der Beimengung einer isomeren S. zur Fencholsäure entstammen könnte. Die beiden Dioxysäuren werden aber in so annähernd gleichen Mengen erhalten, daß anzunehmen ist, daß für beide die gleichen Entstehungsbedingungen aus der Fencholsäure gegeben sind. Ob diese beiden Dioxysäuren chemisch isomer oder räumlich isomer sind, muß dahingestellt bleiben; trifft letzteres zu, so wären auch die beiden Oxyllactone als stereoisomer zu betrachten. Die Hauptmenge des flüchtigen *Lactons*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, das sehr geringe Mengen einer kristallinischen, hochschm. Verb., sowie (im Vorlaufe) eines gelbgefärbten Körpers enthält, hat Kp._{760} $134\text{--}135^\circ$, Kp. $251\text{--}252^\circ$, u. erstarrt zu einer bei $+11^\circ$ schm. farblosen Krystallmasse; durch Aufspaltung mit Alkali erhält man daraus die *Monoxyssäure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, prismatische Krystalle (aus Bzl. + Lg.), F. 80 bis 81° , die ein in Alkali wl. Na-Salz gibt und beim Erwärmen mit 5% ig. H_2SO_4 wieder in das Lacton übergeht. In der vom wl. Na-Salze abgetrennten Mutterlauge sind geringe Mengen einer isomeren *Säure*, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, vom F. $110\text{--}112^\circ$ enthalten, die beim Erwärmen mit verd. H_2SO_4 ein bei niedriger Temp. ebenfalls erstarrendes Lacton gibt. Die nach Abscheidung der flüchtigen Lactone zurückbleibenden nicht flüchtigen lassen sich mit Hilfe von k. Ä. trennen; daß in diesem Lösungsmittel swl. *Lacton*, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$, prismatische Krystalle (aus der 50-fachen



Menge W.), F. 189—190°, geht beim Aufspalten mit Na-Äthylatlg. in eine *Oxysäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, vom F. 130—133° über, während das in Ä. II. *Lacton*, $C_{10}H_{18}O_3$, Nadeln vom F. 70—71°, zll. in W., beim Erwärmen mit wes. NaOH eine der eben erwähnten fast gleich schm. (um 130°) *Oxysäure*, $C_{10}H_{18}O_4$, liefert, die aber doch von der ersten verschieden ist.

Aus den Resultaten der Oxydation ist zu folgern, daß in der Fencholsäure mindestens zwei bei der Oxydation sehr leicht angreifbare tertiäre H-Atome enthalten sind. Die mitgeteilten Beobachtungen lassen sich nun nicht mit der vom Vf. früher angenommenen Fenchonformel in Einklang bringen, sie können aber mit Hilfe der SEMMLEBSCHEN Formel I. erklärt werden; danach entstünde die Fencholsäure II. nach folgendem Schema, und ihr Abbau zum KW-stoff, C_6H_{10} , würde demgemäß in den auf S. 2003 stehenden Phasen verlaufen.

Nach Verss. des Vfs. (in Gemeinschaft mit Alfred Homberger) wird *Isofenchon* unter den gleichen Bedingungen wie Fenchon ebenfalls hauptsächlich zu einer S., $C_{10}H_{18}O_3$, F. 33—34°, der *Isofencholsäure*, aufgespalten, die in ihrem Verhalten der Camphol- und Fencholsäure entspricht. Das aus dem Chlorid dargestellte *Amid*, $C_9H_{17}\cdot CONH_2$, schm. bei 65—66°, das Anilid bei 100—101°.

II. Über das Verhalten monocyclischer Ketone gegen Kali, mitbearbeitet von Max Behnke. Die monocyclischen Ketone zeigen nicht so sehr die beim Fenchon beobachtete Neigung zur Aufspaltung des Ringes unter dem Einflusse von KOH, sie neigen vielmehr zur B. von Kondensationsprodd. und erst daraus zur B. ungesättigter SS. mit doppeltem, bezw. dreifachem Kohlenstoffgehalte. So liefert Cyclohexanon bei 24-stünd. Erhitzen mit der doppelten Menge KOH auf 180—190° sowohl neutrale als auch saure Prodd., unter den ersten wohl *Bicyclohexanhexanon* u. den *tricyclischen KW-stoff*, $C_{18}H_{34}$, F. 230°, den bereits MANNICH aus Cyclohexanon erhielt, sowie schließlich ein unscharf bei 122—125° schm. *Kondensationsprod.* $C_{18}H_{36}O$ ($3C_6H_{10}O - 2H_2O$), unter den anderen eine Säure, $C_{12}H_{20}O_2$, Kp.₁₀ 180—190°; *Amid*, Blättchen (aus Bzl. + Lg.), F. 96—97°, und eine Säure, $C_{18}H_{32}O_2$, Kp.₁₉ 230—240°. Die einfach methylierten Cyclohexanone verhalten sich wie Hexanon selbst, auch sie liefern neutrale Prodd. und hochmolekulare SS., deren einfachste die Zus. $C_{14}H_{24}O_2$ hat; es wurden erhalten aus 1,2-Methylcyclohexanon eine Säure, $C_{14}H_{24}O_2$, Kp.₁₈ 170—195°, aus optisch aktivem 1,3-Methylcyclohexanon eine Säure, $C_{14}H_{24}O_2$, Kp.₁₈ 185—195°, sowie eine höhermolekulare Säure, $C_{21}H_{38}O_2$, Kp.₂₆ 230—240°, u. ebenso aus 1,4-Methylcyclohexanon zwei SS. mit Kp.₁₈ zwischen 170 und 195°, bezw. Kp.₃₀ 230—240°. (LIEBIGS Ann. 369. 63—103. 9/10. [11/8.] Göttingen. Chem. Inst. d. Univ.) HELLE.

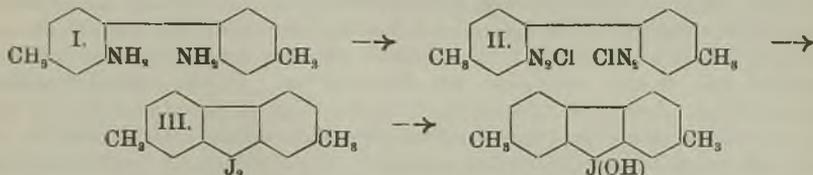
H. Masson, *Zusammensetzung des Nelkenöles: alkoholische Bestandteile*. Ein Nelkenöl mit 89,5% Eugenol lieferte eine Fraktion vom Kp.₁₅ 50—75° und eine solche vom Kp.₁₆ 75—100°, die beide mit Phthalsäureanhydrid in Ggw. von Pyridin behandelt wurden u. dabei 2 alkoh. Fraktionen vom Kp. 157—171°, bezw. 190 bis 208° ergaben. Die Fraktion vom Kp. 157—171° ließ sich weiter in 2 Alkohole vom Kp. 157—158°, bezw. 170—171° zerlegen. Der Alkohol vom Kp. 157—158° ließ sich auch dadurch rein erhalten, daß man die Fraktion vom Kp. 157—171° mit Brenztraubensäure esterifizierte, wobei der Alkohol vom Kp. 170—171° sich zers. Der Alkohol vom Kp. 157—158° erwies sich als *Methyl-n-amylcarbinol* (*Heptanol-2*), $C_7H_{16}O = CH_3\cdot CHOH\cdot (CH_2)_4\cdot CH_3$, der Alkohol vom Kp. 170—171° als *Furfurolalkohol*, C_6H_8O , D.^o 1,1615. — *Brenztraubensäureester des Heptanol-2*, Kp.₂₂ 106 bis 107°; *Semcarbazon*, F. 118—119°. *Heptanol-2*, Kp. 157—158°, D.^o 0,8344, liefert bei der Oxydation mittels CrO_3 *Methyl-n-amylketon* vom Kp. 151—152°. — Die alkoh. Fraktion vom Kp. 190—208° wurde zwecks Zerstörung des in ihr enthaltenen ungesättigten Alkohols, vermutlich ein Methylfurfurolalkohol, mit k. 1% ig. $KMnO_4$ -

Lsg. oxydiert und der nicht oxydierte Anteil durch Brenztraubensäure esterifiziert. Hierbei erhielt Vf. den *Brenztraubensäureester des Benzylalkohols*, Kp.₁₆ 138°; *Semicarbazon*, F. 176°, und den *Brenztraubensäureester des Methyl-n.-heptylcarbinols (Nonanols-2)*, Kp.₁₆ 126—127°; *Semicarbazon*, F. 117°. *Methyl-n.-heptylcarbinol*, C₉H₂₀O = CH₃·CHOH·(CH₂)₆·CH₃, Kp. 195—196°, D.^o 0,8399, liefert bei der Oxydation mittels CrO₃ *Methyl-n.-heptylketon* vom Kp. 194—196°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 630—32. [18/10.*]) DÜSTERBEHN.

L. H. Baekeland, *Bakelit und Resinit*. Polemik gegen LEBACH (S. 1245). *Resinit* ist nicht wie *Bakelit* ein Endprod. der Polymerisation, sondern nur eine Mischung von durch unvollständige Umsetzung gebildeten Substanzen. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2006—7. 8/10. Yonkers on Hudson.) HÖHN.

H. Lebach, *Bakelit und Resinit*. Replik. (Vgl. vorstehendes Ref.) Originalbakelit C unterscheidet sich nicht von reinem Resinit. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 2007—8. 8/10. Ludwigshafen a. Rh.) HÖHN.

L. Mascarelli, *Über ein Homologes des Diphenyljodoniumhydrats (Ditolyljodoniumhydrat)*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 16. II. 562; 17. II. 580; C. 1908. I. 133; 1909. I. 374.) Ebenso wie beim Bisdiazodiphenyl (l. c.) verläuft die Rk. beim *Bisdiazotolyl* (Formel II.) entsprechend dem Schema:



Experimenteller Teil. *2,2'-Dinitro-4,4'-dimethyldiphenyl*. B. nach v. NIEMENTOWSKI (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 84. 3327; C. 1901. II. 1163) oder mit besserer Ausbeute aus *p-Chlor-m-nitrotoluol*, das, gereinigt von Verunreinigungen (Nitrokresol, Chlortoluidin), Kp. 255—260°, mit etwas mehr als der theoretischen Menge Kupferpulver am Rückflußkühler bis fast zum Sd. erhitzt wurde (vgl. ULLMANN u. BIELECKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34. 2176; C. 1901. II. 478, sowie Vf. u. BENATI, Gazz. chim. ital. 38. II. 619; C. 1909. I. 445). Aus der Dinitroverb., F. 140°, wurde mit Sn + HCl das von v. NIEMENTOWSKI (l. c.) ebenfalls bereits erhaltene *o-o'-Diaminoditolyl* (Formel I.), F. 120°, dargestellt, das (10 g) in 45 g mit 50 ccm W. verd. HCl unter 0° mit 7,5 g NaNO₂ in 30 ccm W. diazotiert und die entstehende Diazoverb. (Formel II.) mit 20 g KJ in 50 ccm W. behandelt wurde. Die beim Stehen des Rk.-Prod. sich abscheidende feste M. wurde abfiltriert und mit Ä. extrahiert. Der darin l. Teil (*o-o'-Dijodditolyl* [?]) ließ sich nicht weiter reinigen, der in Ä. unl. Teil wurde mit SO₂, dann mit feuchtem Ag₂O bei etwa 60° behandelt, worauf aus der wss. Lsg. das *Jodür der Base*, C₁₄H₁₂J₂ (Formel III.), gelbliche Kryställchen (aus sd. W.), bei 200° sich bräunend u. bei 206° unter Zers. schm., gefällt wurde. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. II. 190—94. 19/9. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.) ROTH-Cöthen.

Henry Wren, *Einige Derivate des l-Benzoins* (vgl. MCKENZIE, WREN, Journ. Chem. Soc. London 93. 310; C. 1908. I. 1629). *d-Mandelsäuremethylester* liefert bei Einw. von NH₃ *d-Mandelsäureamid*, C₈H₉O₂N = C₆H₅·CH(OH)·CO·NH₂, der l-Verb. sehr ähnlich, F. 122—122,5°, [α]_D^o = +74,7° (c = 1,6496 in Aceton). —

d-Benzoin, $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus *d*-Mandelsäureamid und Phenylmagnesiumbromid, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 131–132,5°, $[\alpha]_D^{11.5} = +120,5^\circ$ ($c = 0,4128$ in Aceton); konz. HNO_3 oxydiert zu Benzil. — *l*-Benzoinmethyläther, $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus *l*-Benzoin beim Kochen mit CH_3J und Ag_2O in Aceton, rechtwinklige Prismen aus PAe., F. 53–54°, ll. in vielen organischen Fll., swl. in k. PAe., $[\alpha]_D^{12} = -88,2^\circ$ ($c = 2,1108$ in Chlf.), $[\alpha]_D^{11.5} = +147,8^\circ$ ($c = 0,5648$ in Heptan), $[\alpha]_D^{11} = -94,3^\circ$ ($c = 0,5860$ in A.), $[\alpha]_D^{16} = +50,9^\circ$ ($c = 0,6428$ in Bzl.). — *Acetyl-l*-Benzoin, $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(O_2C \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus *l*-Benzoin und Acetylchlorid, farblose Nadeln aus PAe., ll. in h. PAe., k. Ä., A., Aceton, Chlf., Bzl., Eg., wl. in k. PAe., $[\alpha]_D^{14} = -217,7^\circ$ ($c = 1,0116$ in Chlf.). — *Carbanilido-l*-Benzoin, $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$, aus *l*-Benzoin und Phenylcarbimid bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade, farblose Krystalle aus PAe., F. 121,5°; erstarrt aber bei weiterem Erhitzen um 2–3° wieder und schm. dann bei 163,5° (Umwandlung in *r*-Benzoin, vgl. das folgende Ref.); ll. in k. Bzl., A., Aceton, Ä., Chlf., Essigester, Pyridin, l. in k. Methylalkohol, $[\alpha]_D^{15.7} = -290,8^\circ$ ($c = 0,8228$ in Bzl.), $[\alpha]_D^{21} = -214,8^\circ$ ($c = 0,6528$ in Aceton).

l-Benzoin- α -oxim, $C_{14}H_{12}O_2N$, entsteht bei 1-stdg. Erhitzen von *l*-Benzoin in A. mit wss. Hydroxylamin; das Prod. gießt man in W.; weißes, amorphes Pulver aus Bzl., F. 163,5–164,5°, wl. in sd. Bzl., $[\alpha]_D^{24} = -3,2^\circ$ ($c = 0,8576$ in Chlf.), $[\alpha]_D^{23} = +4,4^\circ$ ($c = 0,9648$ in A.), $[\alpha]_D^{23.3} = +37,0^\circ$ ($c = 0,4724$ in Benzoesäureäthylester), $[\alpha]_D^{15} = +18,0^\circ$ ($c = 0,7068$ in Aceton); zeigt in Aceton, Acetophenon, Benzaldehyd Mutarotation; in Aceton wird nach dem Durchschreiten eines Maximums als Grenzwert $[\alpha]_D^{15} = +138,6^\circ$ ($c = 1,6892$) erhalten; der Zusatz eines Tropfens Piperidin zum Aceton verhindert die Mutarotation. In den nichtketonischen Lösungsmitteln scheint die Mutarotation praktisch Null zu sein; aber auch in den Ketonen scheint eine katalytische Auslösung der Mutarotation nötig zu sein, da sie manchmal aus unbekanntem Gründen ausbleibt. Bei der Spaltung des Oxims durch Formaldehyd und konz. HCl erhält man *l*-Benzoin zurück; durch konz. H_2SO_4 wird es in α -Phenylindoxyl (E. FISCHER, HÜTZ, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 535) verwandelt. Die Isolierung des *l*-Benzoin- β -oxims, das anscheinend stark rechts dreht, in reiner Form gelang nicht. — *d,l*-Mandelsäureamid liefert mit Methylmagnesiumjodid in geringer Ausbeute *Phenylacetylcarbinol*, $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot CH_3$, gelbliches Öl, Kp_{760} 138–140°, unl. in W., mischbar mit organischen Fll., reduziert FEHLING'sche Lsg. und ammoniakalische Ag-Lsg. in der Kälte; *Semicarbazon*, $C_{10}H_{12}O_2N_2$, weißes, amorphes Pulver aus Toluol, F. 194°, wl. in sd. Toluol, Bzl., Ä., Chlf., Aceton, xl. in sd. A., ll. in sd. Eg. (Journ. Chem. Soc. London 95. 1583–93. Oktober. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

Henry Wren, *Die bei der Untersuchung von l-Benzoin und seinen Derivaten beobachteten Racemisierungsvorgänge*. *l*-Benzoin und seine Derivate werden leicht zum Teil oder völlig racemisiert; die Ursache dieser Erscheinung dürfte wohl die Tautomerie mit ω -Dioxystilben sein:



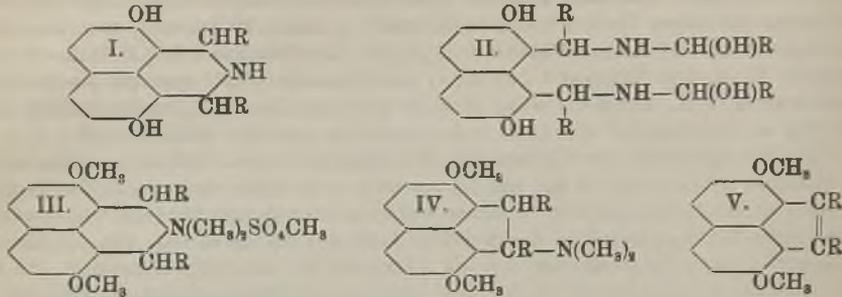
Allerdings zeigt *l*-Benzoin keine Autoracemisation; wie aber allgemein Alkali bei Enol-Ketotautomerie die Enolform begünstigt, so wird auch *l*-Benzoin und einige seiner Derivate durch eine Spur Alkali schnell racemisiert. Experimentelles. Bei der Einw. von NH_3 auf *l*-Mandelsäuremethylester tritt partielle Racemisierung ein; da das aktive Amid durch NH_3 nicht verändert wird, so scheint der Ester racemisiert zu werden. Dieser Vorgang ist für die Darst. des *l*-Mandelsäureamids von großer Bedeutung, da dasselbe bei einer Drehung von $[\alpha]_D =$

ca. -65° und darunter durch Krystallisation vom *d,l*-Amid nicht mehr getrennt werden kann. Ähnliche Beobachtungen sind bei der Darst. des *l*-Benzoins aus dem Amid zu machen, wobei durch die eintretende Racemisierung der Wert für $[\alpha]_D$ nicht unter -100° sinken darf, wenn noch eine Gewinnung von reinem *l*-Benzoin möglich sein soll. Man muß also auf jeden Fall von reinstem Ester ausgehen, um überhaupt ein reines Prod. erhalten zu können. — Alkoh. HCl erzeugt aus *l*-Benzoin anscheinend nur *d,l*-Benzoinäthyläther, $C_{16}H_{16}O_2$, Krystalle aus PAe., F. $60,5-61,5^{\circ}$; auch bei Einw. von Äthyljodid und Ag_2O auf *l*-Benzoin erhält man nur ein partiell racemisiertes Prod., und zwar wohl deshalb, weil man das Prod., um krystallisiertes Material zu erhalten, bei der Dest. unter 6 mm bis auf 175° erhitzen muß.

Die Racemisierung des *Carbanilido-l-benzoins* (vgl. vorst. Ref.) beim Schmelzen im Glasrohr scheint eine Wrkg. des Glases und nicht allein eine solche der Temp. zu sein; arbeitet man nämlich in einem weiteren Glasrohr bei $130-150^{\circ}$, so werden stets zuerst die die Glaswand berührenden Teile der Schmelze fest, was ein Kennzeichen für die Racemisierung ist, da *l*-Benzoin F. $121,5^{\circ}$, *d,l*-Benzoin F. $163,5^{\circ}$ hat. *l*-Benzoin und Anilin liefern bei 100° nur *d,l*-Benzoinanilid, F. $97,5-99^{\circ}$; ebenso erhält man aus *l*-Benzoin und Benzoylchlorid bei 195° nur *d,l*-Benzoylbenzoin, $C_{21}H_{16}O_3$, Krystalle aus 80% ig. A., F. $124-125^{\circ}$. Ob bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf *l*-Benzoin- α -oxim ein optisch-reines Acetylderivat erhalten wird, konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden, da die Beobachtung, daß mit abnehmender Menge des verwendeten Essigsäureanhydrids schwächer drehende Prodd. erhalten wurden, deutlich auf eine mögliche partielle Racemisierung hinweist; das beste Resultat lieferten farblose Nadeln aus PAe., F. $86,5-87^{\circ}$, $[\alpha]_D^{15} = -25,5^{\circ}$ ($c = 0,648$ in Bzl.). (Journ. Chem. Soc. London 95. 1593-1602. Oktober. London. BIRKBECK College.) FRANZ.

Erich Beschke, *Über die Kondensation von 2,7-Dioxynaphthalin mit aromatischen Aldehyden und Ammoniak. Eine Synthese substituierter Acenaphthylene.* (Mitbearbeitet von H. Rölle u. S. Strum.) Obgleich die beiden Hydroxyle im 2,7-Dioxynaphthalin eine vollkommen symmetrische Stellung einnehmen, tritt bei den für Phenole charakteristischen Rk., wie Nitrosierung etc. immer nur der eine Kern in Rk. Vf. untersucht nun in dieser Beziehung eine nicht für die Phenole im allgemeinen, sondern speziell für die Naphthole charakteristische Rk., nämlich die von BETTI (Gas. chim. ital. 34. I. 212; C. 1904. I. 1522) aufgefundene Kondensation mit Aldehyden und NH_3 , die unter B. von Naphthoxazinverbb. verläuft. Die Rk. zwischen 2,7-Dioxynaphthalin und verschiedenen aromatischen Aldehyden lieferte in allen Fällen fast quantitativ Kondensationsprodd. aus 1 Mol. Dioxynaphthalin, 2 Mol. Aldehyd und 1 Mol. NH_3 unter Abspaltung von 2 Mol. W. Es zeigte sich jedoch, daß die entstandenen Körper von den von BETTI beschriebenen vollkommen verschieden sind, und die nähere Prüfung ergab, daß Prodd. von der Formel I. vorliegen. Diese cyclische Formel kommt jedoch im allgemeinen noch nicht den primären Kondensationsprodd. zu, sondern der Ringschluß tritt erst beim Erwärmen mit A. oder W. oder beim Lösen in Alkali ein. In einem Falle, in dem sich das labile, primäre Prod. isolieren ließ, unterschied sich dasselbe von der daraus entstehenden cyclischen Base durch einen Mehrgehalt von 1 Mol. NH_3 und 2 Mol. Aldehyd. Seine Konstitution ist wahrscheinlich die unter II. angegebene. Bei der vorliegenden Kondensation reagieren also beide Kerne des 2,7-Dioxynaphthalins in gleicher Weise. Die cyclischen Kondensationsprodd. bilden Salze mit Alkalien u. mit SS. Außerdem entstehen aber beim Erwärmen mit SS. andere Salze, die 1 Mol. W. mehr enthalten als die gewöhnlichen u. deren Natur noch nicht aufgeklärt ist. Die cyclischen Basen lassen sich leicht acylieren u. alkylieren. Mit überschüssigem Dimethylsulfat entstehen methylschwefelsaure Salze der entsprechenden Dimethyl-

ammoniumverb. (III). Unterwirft man diese der HOFMANN'schen Aufspaltungsmethode, so entstehen *Acenaphthenderivate* (IV.). Diese spalten auffallend leicht den gesamten Stickstoffkomplex ab u. liefern beim Erhitzen oder beim Aufkochen mit SS. Dimethylamin und *Acenaphthylene* (V.) (s. das folgende Ref.).



Experimenteller Teil. *Verb.* $C_{30}H_{24}O_4N_2$ (II., $R = C_6H_5$). Aus 20 g 2,7-Dioxynaphthalin in überschüssigem alkoh. NH_3 mit 3 Mol. Benzaldehyd unter Selbsterwärmung. Glasklare Tafeln aus A. F. 125°. Liefert durch kurzes Aufkochen mit W. oder Lösen in w., verd. Alkali 2,7-Dioxynaphthyl-1,8-dibenzalimin, $C_{34}H_{19}O_2N$ (I., $R = C_6H_5$). Fast farblose, undeutliche Krystalle aus Bzl. oder rotbraune Prismen aus A. mit $1\frac{1}{2}$ Mol. A. F. 152—153° (alkoholfrei) oder 126—127° (mit Krystallalkohol). Aus verd. Aceton gelbe Nadeln mit W. und Aceton. F. 102 bis 104°. — *Triacetylverb.* $C_{30}H_{21}O_5N$. Sechseckige Tafeln aus A. F. 241—242°; wl. in sd. A. — *Tribenzoylverb.* $C_{45}H_{31}O_5N$. Vierseitige Säulen aus A. F. 213°. Salze des Dioxynaphthylendibenzalimins. $C_{34}H_{19}O_2N, HBr + H_2O$. Goldgelbe Krystalle. F. 228° unter Zers. — $C_{34}H_{19}O_2N, HBr + C_2H_5OH$. Gelbe Nadeln aus A. + Ä. F. 281°. — $C_{34}H_{19}O_2N, HCl + H_2O$. Goldgelbe Prismen. F. 227—228°. — ($C_{34}H_{19}O_2N, H_2O$) $_2H_2SO_4$. Krystallisiert schwierig. Zers. sich ohne zu schm. — *Verb.* $C_{29}H_{21}O_6NS$ (III., $R = C_6H_5$). Aus 20 g Dioxynaphthylendibenzalimin in 100 cem 2-n. NaOH beim Schütteln mit 35 g Dimethylsulfat. Farblose Nadeln aus W. oder A. + Ä. F. 234—235°. Erhitzt man diese Verb. mit 40%ig. Natronlauge, so entsteht 2,7-Dimethoxy-9,10-diphenyl-10-dimethylaminoacenaphthen, $C_{30}H_{27}O_2N$ (IV., $R = C_6H_5$). Farblose Nadeln aus A. F. 173° unter Gasentw. — 2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphthylene, $C_{28}H_{20}O_2$ (V., $R = C_6H_5$). Aus vorstehender Base durch Erhitzen mit Eg. bis zum Sieden. Gelbe Krystalle (nähere Beschreibung siehe das folgende Ref.). — Pikrat, $C_{28}H_{20}O_3, C_6H_5O_7N_3$. Rotbraune, metallisch glänzende Nadeln aus Bzl. F. 166°.

2,7-Dioxynaphthyl-1,8-difurfuralimin, $C_{30}H_{15}O_4N$ (I., $R = C_4H_3O$). Aus 2,7-Dioxynaphthalin mit Furfuro und NH_3 . Farblose Prismen mit 1 Mol. C_2H_5OH aus A. F. 198°. — *Triacetylverb.* $C_{30}H_{12}O_4N(CO \cdot CH_3)_3$. Nadeln aus A.; wl. in A. F. 228°. — *Tribenzoylverb.* $C_{20}H_{12}O_4N(CO \cdot C_6H_5)_3$. Vierseitige Säulen aus A.; swl. in A. F. 211°. Salze des Dioxynaphthylendifurfuralimins. $C_{30}H_{15}O_4N, HCl + H_2O$. Dunkelgelbe Krystalle. Schwärzt sich bei 220°. F. 228°. — $C_{30}H_{15}O_4N, HBr + H_2O$. Goldgelbe Nadeln. F. 232°. — ($C_{30}H_{15}O_4N, H_2O$) $_2H_2SO_4$. F. 195—196° nach vorheriger Schwärzung. — *Verb.* $C_{25}H_{27}O_3NS$ (III., $R = C_4H_3O$). Aus Dioxynaphthylendifurfuralimin in alkal. Lsg. mit Dimethylsulfat. Farblose Nadeln aus W. F. 215°; wl. in k., ll. in h. W. — *Chlorid*, $C_{24}H_{14}O_4NCl$. Aus vorstehendem Sulfat mit verd. HCl. Farblose Nadeln. F. 205—206°. — $C_{24}H_{14}O_4NAuCl_4$. Hellgelbe Krystalle aus W. F. 158—159°. — ($C_{24}H_{14}O_4N$) $_2PtCl_6$. Rote Krystalle. F. 211°. — ($C_{24}H_{14}O_4N$) $_2SO_4$. Krystalle. F. 202—203°. — 2,7-Dimethoxy-9,10-difurfurylacenaphthylene, $C_{28}H_{16}O_4$ (V., $R = C_4H_3O$). Aus vorstehendem Methylsulfat

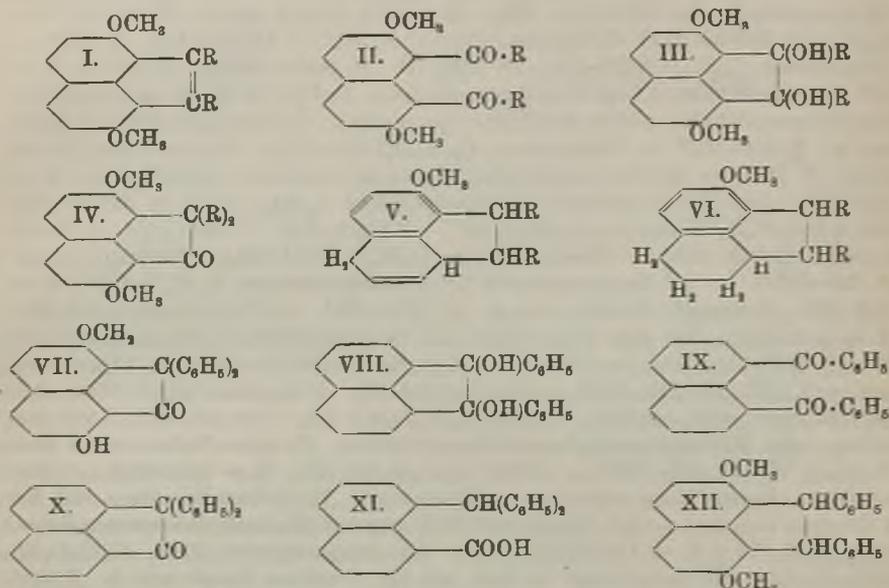
durch Erhitzen mit 40%ig. Natronlauge und Aufkochen des ausgeschiedenen Öls mit Eg. Dunkelrote Blättchen aus Eg. oder A. F. 131°; wl. in Eg. und A. — Pikrat, $C_{26}H_{16}O_4(C_6H_5O_2N_3)$. Dunkelrotbraune, metallisch glänzende Nadeln aus Bzl. F. 195°.

2,7-Dioxynaphthyl-1,8-dianisalin, $C_{30}H_{23}O_4N$ (I, R = $C_6H_4OCH_3$). Aus Dioxynaphthalin, Anisaldehyd u. NH_3 . Grauweiße Nadeln aus A. F. 206—207°. — $C_{30}H_{23}O_4N, HBr + H_2O$. Goldgelbe Prismen. F. 265°. — Chlorhydrat. F. 258°. — *Triacetylverb.* $C_{30}H_{20}O_4N(CO \cdot CH_3)_3 + C_2H_5OH$. Krystalle aus A. F. 213—214°. — *2,7-Dioxynaphthyl-1,8-di-o-methoxybenzalimin*, $C_{28}H_{25}O_4N$ (I, R = $C_6H_4OCH_3$). Aus Dioxynaphthalin, o-Methoxybenzaldehyd u. NH_3 . Krystalle mit 1 Mol. C_2H_5OH aus A. F. 266—267°. — *Triacetylverb.* $C_{28}H_{20}O_4N(CO \cdot CH_3)_3$. Krystalle aus Bzl. + PAe. F. 167°. — *2,7-Dioxynaphthyl-1,8-di-o-oxybenzalimin*, $C_{24}H_{19}O_4N$ (I, R = C_6H_4OH). Aus Dioxynaphthalin, o-Oxybenzaldehyd u. NH_3 . Farblose Rhomboeder mit 3 Mol. C_2H_5OH aus A. F. 265—266°. — Chlorhydrat. F. 314—315°. — Bromhydrat. F. 307—308°. — *Pentaacetylverb.* $C_{24}H_{14}O_4N(CO \cdot CH_3)_5$. Krystalle aus A. F. 219—220°. — *2,7-Dioxynaphthyl-1,8-di-m-oxybenzalimin*, $C_{24}H_{19}O_4N$ (I, R = C_6H_4OH). Grauweiße Nadeln aus A. F. 195—198°. — *Verb.* $C_{31}H_{25}O_3NS$ (III, R = p-Anisyl). Aus dem Dianisalin mit Dimethylsulfat. Farblose Nadeln aus W. F. 232° unter Zers. — Chlorid, $C_{30}H_{23}O_4NCl + 3H_2O$. Farblose Rhomboeder aus verd. HCl. F. 214—215°. — $C_{30}H_{23}O_4NAuCl_4$. Hellgelbes Pulver. Zers. sich bei 120—125° ohne zu schm. — *Verb.* $C_{31}H_{25}O_3NS$ (III, R = o-Anisyl). Aus dem o-Oxy- oder Methoxybenzalimin mit Dimethylsulfat. Farblose Nadeln mit 1 Mol. H_2O aus W. F. 268—269°. — *Verb.* $C_{31}H_{25}O_3NS$ (III, R = m-Anisyl). Analog erhalten. Krystallisiert schlecht. — Chloraurat. Hellgelber Nd. Zers. sich bei 120° ohne zu schm. — *2,7-Dimethoxy-9,10-di-m-anisyl-10-dimethylaminoacenaphthen*, $C_{30}H_{21}O_4N$ (IV, R = $C_6H_4OCH_3$). Aus der entsprechenden Verb. $C_{31}H_{25}O_3NS$ beim Kochen mit Natronlauge u. dann mit Eg. Farblose Nadeln aus A. F. 164 bis 165°. — *2,7-Dimethoxy-9,10-di-m-anisylacenaphthyl-1,8-diacidylphenyl*, $C_{28}H_{24}O_4$ (V, R = $C_6H_4OCH_3$). Aus vorstehender Verb. beim Erhitzen auf 164°. Gelbbraune, monokline Prismen aus Eg. F. 146—147°. — *2,7-Dimethoxy-9,10-di-p-anisylacenaphthyl-1,8-diacidylphenyl*, $C_{28}H_{24}O_4$ (V, R = $C_6H_4OCH_3$). Entsteht analog. Ziegelrote Krystalle aus Eg. F. 192°. — Pikrat. Dunkelbraune Nadeln. F. 184°. — *2,7-Dimethoxy-9,10-di-o-anisylacenaphthyl-1,8-diacidylphenyl*, $C_{28}H_{24}O_4$ (V, R = $C_6H_4OCH_3$). Entsteht analog. Gelbe Prismen aus Eg. F. 178—179°. (LIEBIGS Ann. 369. 157—83. 10/10. [9/8.] Gießen. Univ. Lab. von Prof. NAUMANN.)

POSNER.

Erich Beschke, *Über das 2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphthyl-1,8-diacidylphenyl und die entsprechende Dianisylverbindung.* (Mitbearbeitet von O. Beitler und S. Strum.) Im vorstehenden Ref. ist eine Methode zur Darst. von substituierten Acenaphthylenen von der Formel I. beschrieben worden. Wenn nur diese Endprodd. dargestellt werden sollen, kann auf die Isolierung der Zwischenprodd. verzichtet werden. Während die im Fünfring nicht substituierten Acenaphthylene hellgelb sind, haben die hier substituierten Verb. rotgelbe bis dunkelrote Färbungen. Bei der Oxydation liefern die vorliegenden Acenaphthylene *2,7-Dimethoxy-1,8-diacidylphenyl* (II). Bei der Reduktion dieser Diketone entstehen Pinakone (*2,7-Dimethoxy-9,10-diarylacenaphthylglykole*) von der Formel III, die mit SS. sofort W. abspalten und Anhydroprodd. liefern. Letztere haben höchstwahrscheinlich die Formel IV. von *2,7-Dimethoxy-9-diarylacenaphthenonen*, sind also β -Pinakoline. Dies schließt Vf. aus dem Verhalten des *9,10-Diphenylacenaphthylglykols*, das zu diesem Zweck synthetisch hergestellt wird. Allerdings läßt sich das *2,7-Dimethoxyderivat*, nicht wie das einfache *9-Diphenylacenaphthenon* durch Alkali zu einer Säure aufspalten, vielmehr werden hierbei nur die Methoxyle verseift. Bei der Reduktion in neu-

traler oder saurer Lsg. liefern die 2,7-Dimethoxyacenaphthylene, die entsprechenden Acenaphthene, in alkal. Lsg. dagegen unter Abspaltung eines Methoxyls *Dihydroacenaphthene* (V.), die sich weiter zu *Tetrahydroacenaphthenen* (VI.) reduzieren lassen. Die 9,10-disubstituierten Acenaphthylene (I.) addieren kein Brom, sondern bilden nur Substitutions- oder Oxydationsprodukte.



Experimenteller Teil. 2,7-Dimethoxy-1,8-dibenzoylnaphthalin, $C_{28}H_{20}O_4$ (II. R = C_6H_5). Durch Oxydation des 2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphthylens (s. vorsteh. Ref.) mit Chromsäure in Eg. oder mit Bleisuperoxyd oder mit Kaliumpermanganat in acetonischer Lsg. Farblose Nadeln aus Eg. oder A., F. 257°, swl. in A. — 2,7-Dimethoxy-1,8-di-p-anisoylnaphthalin, $C_{28}H_{24}O_6$ (II. R = $C_6H_4 \cdot OCH_3$). Durch Oxydation des 2,7-Dimethoxy-9,10-di-p-anisylacenaphthylens mit Chromsäure. Farblose Nadeln aus A., F. 206—207°. — 2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphthenglykol, $C_{28}H_{22}O_4$ (III. R = C_6H_5). Aus 2,7-Dimethoxy-1,8-dibenzoylnaphthalin durch Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Kali (1½-stünd. Kochen). Farblose Nadeln aus A., F. 188—189°. Liefert bei der Oxydation das Diketon, aus dem es entstanden ist, zurück. — 2,7-Dimethoxy-9,10-di-p-anisylacenaphthenglykol, $C_{28}H_{26}O_6$ (III. R = $C_6H_4 \cdot OCH_3$), entsteht analog. Farblose Nadeln aus Bzl. + Lg., F. 157°. — 2,7-Dimethoxy-9-diphenylacenaphthenon, $C_{28}H_{20}O_3$ (IV. R = C_6H_5). Aus dem Dimethoxydiphenylacenaphthenglykol in sd. Eg. bei Zusatz von konz. HCl oder weniger gut aus dem Dimethoxydiphenylacenaphthylene durch direkte Oxydation mit Brom oder Salpetersäure. Gelbliche Nadeln aus A. oder Eg., F. 224°, swl. in allen organischen Lösungsmitteln in der Kälte. — 2,7-Dimethoxy-9-di-p-anisylacenaphthenon, $C_{28}H_{24}O_5$ (IV. R = $C_6H_4 \cdot OCH_3$). Aus dem Dimethoxydianisylacenaphthenglykol mit Eg. und konz. Salzsäure. Hellgelbe Prismen aus A., F. 177°.

2-Oxy-7-methoxy-9-diphenylacenaphthenon, $C_{28}H_{20}O_3$ (VII.). Aus 2,7-Dimethoxy-9-diphenylacenaphthenon oder seinem Isomeren (s. unten) beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge im Rohr auf 130—140°. Gelbliche Nadeln aus A. oder Eg., F. 237 bis 238°, swl. in A. und Eg. K-Salz, swl. in W. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge wird das 2,7-Dimethoxy-9-diphenylacenaphthenon in ein *isomeres* 2,7-Dimethoxy-

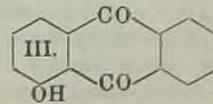
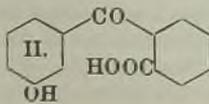
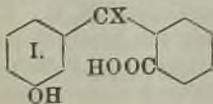
9-diphenylacenaphthenon, $C_{26}H_{18}O_2$, umgelagert. Gelbe Nadeln aus A., F. 200°, swl. in A. Benzoylverb., $C_{25}H_{18}O_4$, des Oxymethoxydiphenylacenaphthenons. Nadeln aus A., F. 232—233°.

Einw. von Phenylmagnesiumbromid auf Acenaphthenchinon. (Mitbearbeitet von M. Kitaj.) 9,10-Diphenylacenaphthenglykol, $C_{24}H_{18}O_2$ (VIII.). Aus 5 g Acenaphthenchinon u. Phenylmagnesiumbromid (10,8 g Brombenzol, 1,7 g Mg) in Äther. Farblose Nadeln aus Bzl., F. 155—156°. — 1,8-Dibenzoylnaphthalin, $C_{24}H_{18}O_2$ (IX.). Aus vorstehender Verb. durch Oxydation mit Chromsäure in Eg. Farblose, lanzettförmige Krystalle aus verd. A., 189—190°. — 9-Diphenylacenaphthenon, $C_{24}H_{18}O$ (X.). Aus Diphenylacenaphthenglykol in h. Eg. beim Zutropfen von konz. Salzsäure. Fast farblose Krystalle aus A., F. 174°, swl. in A. — 8-Diphenylmethylnaphthalincarbonensäure (I), $C_{24}H_{18}O_2$ (XI.). Aus 9 Diphenylacenaphthenon beim Kochen mit alkoh. Kalilauge. Farblose Nadeln aus Bzl. + PAe., F. 225 bis 226°. — $C_{24}H_{17}O_2Ag$. Lichtbeständig.

2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphthen, $C_{26}H_{22}O_2$ (XII.). Aus dem entsprechenden Acenaphthylen in sd. A. und etwas Eg. durch Eintragen von Natriumamalgam. Farblose Nadeln aus A., F. 165°. — 2,7-Dimethoxy-9,10-di-p-anisylacenaphthen, $C_{28}H_{24}O_4$, entsteht analog aus dem entsprechenden Acenaphthylen. Farblose Nadeln aus A., F. 150°. — 7-Methoxy-9,10-diphenyldihydroacenaphthen, $C_{25}H_{22}O$ (V. R = C_6H_5). Aus 2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphthylen in sd. A. beim Eintragen von Natriumamalgam, bis fast farblose Lsg. erfolgt ist. Farblose Nadeln aus A., F. 159°. Addiert 2 Atome Brom, doch spaltet das Dibromid schon beim Verdampfen der Lsg. HBr ab. — 7-Methoxy-9,10-diphenyltetrahydroacenaphthen, $C_{26}H_{24}O$ (VI. R = C_6H_5). Aus vorstehender Verb. oder aus dem 2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphthylen durch Reduktion mit $1\frac{1}{2}$ Tln. Natrium in sd. Amylalkohol. Farblose Nadeln aus Eg. oder A., F. 165°. — 7-Methoxydi-p-anisyl-dihydroacenaphthylen, $C_{27}H_{24}O_2$ (V. R = $C_6H_4OCH_3$). Aus 2,7-Dimethoxy-9,10-di-p-anisylacenaphthylen in sd. A. durch Reduktion mit Natriumamalgam. Hellgelbe Blättchen aus Eg., F. 191—192°, unl. in A. — 7-Methoxy-9,10-dianisyltetrahydroacenaphthen, $C_{27}H_{26}O_2$ (VI. R = $C_6H_4OCH_3$). Aus vorstehender Verb. durch Reduktion mit Natrium und sd. Amylalkohol. Weiße Nadeln aus A., F. 133—134°, ll. in h., swl. in k. A. — 2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylmonobromacenaphthylen, $C_{26}H_{19}O_2Br$. Aus 2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphthylen in h. Eg. mit 2 Atomen Brom. Krystalle aus Eg., F. 212°. Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure in Eg. ein Dikeion, $C_{26}H_{19}O_4Br$. Farblose Krystalle aus A., F. 162°. Mit überschüssigem Brom liefert 2,7-Dimethoxy-9,10-diphenylacenaphthylen ein Tribromid, $C_{26}H_{17}O_2Br_3$. Ziegelrote Nadeln aus Eg., F. 205°. (LIEBIGS Ann. 369. 184—208. 10/10. [9/8.] Gießen. Univ.-Lab. von Prof. NAUMANN.)

POSNER.

M. Nierenstein und T. A. Webster, *Zum Mechanismus der Phlobaphenbildung*. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 80; 42. 353; C. 1908. I. 822; 1909. I. 757 etc.) Vff. haben die Phlobaphenbildung aus der Mangrovengerbsäure quantitativ verfolgt. Höchstwahrscheinlich beruht dieselbe zum Teil auf Oxydations-, zum Teil auf Anhydrationsvorgängen. Auf Grund der im nachfolgenden erhaltenen Resultate kann man sich die Mangrovengerbsäure mit der größten Reserve als Formel I. vorstellen; die Phlobaphenbildung würde dann eventuell über das α -Phlobaphen II. zum β -Phlobaphen III. verlaufen, was dann den zwei Phasen der Blumebildung der Pyrogallolgerbstoffe entsprechen würde.

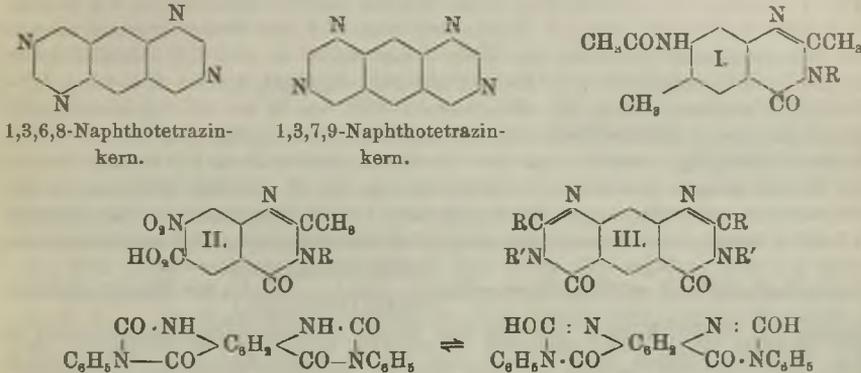


In eine Gerbstofflsg. wurde kohlenstofffreie Luft, Luft, Sauerstoff und Luft bei Ggw. von H_2O_2 eingeleitet u. dabei festgestellt, daß in allen Fällen der Gerbstoffgehalt, der nach der Caseinmethode von KÖRNER-NIERENSTEIN bestimmt wurde, mit der Zunahme an Phlobaphenen abnahm; zur Best. der Phlobaphenbildung wurde ein App. benutzt, der es ermöglichte, den Wasserverlust während der Experimentdauer zu kontrollieren; auch konnte die Transformation der Gerbsäure in das Phlobaphen aus der mittels des Tinktometers festgestellten Farbenzunahme geschlossen werden. — Das Sauerstoffoxydationsprod. der Mangrovengerbsäure gab bei der Zn-Staubdest. *Anthracen*; doch weist Vf. darauf hin, daß DEKKER (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 14. 50; C. 1909. I. 1707) aus dem Phlobaphen von *Eucalyptus occidentalis* Diphenyl erhalten hat, so daß man einstweilen das Anthracen nicht als die eigentliche Muttersubstanz der Phlobaphene ansehen darf; auch hat NIERENSTEIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1122; C. 1909. I. 1558) bei der Zn-Staubdest. des Purpurotannins Naphthalin erhalten. — Das durch 8—10-stdg. Kochen von Mangrovengerbsäure in W. mit H_2O_2 erhaltene Oxydationsprod., das Vf. als α -Phlobaphen der Mangrovengerbsäure (II. ?) bezeichnen, gab bei der Zn-Staubdest. *Diphenylmethan*. — Das durch Kochen mit Kaliumsulfat in Eg. u. konz. H_2SO_4 erhaltene Oxydationsprod., ein tiefrotes, amorphes Pulver, das Vf. als β -Phlobaphen der Mangrovengerbsäure (III. ?) bezeichnen, u. das anscheinend mit dem Sauerstoffoxydationsprod. identisch ist, gab bei der Zn-Staubdest. wieder Anthracen. — Das α -Phlobaphen geht bei 15-stdg. Kochen in 1% ig. H_2SO_4 in das β -Phlobaphen über, d. h. bei der Zn-Staubdest. liefert das Reaktionsprod. Anthracen. (Collegium 1909. 337—41. 2/10. [15/9.] Liverpool. Biochem. Inst. d. Univ.) BUSCH.

Marston Taylor Bogert und Alfred H. Kropff, *Untersuchungen über Chinazoline*. 23. Mitteilung. Über 6-Methyl-7-aminochinazolone, 7-Nitrochinazolone-6-carbonsäuren und 1,3,7,9-Naphthotetrazine. (Vgl. S. 1475.) Die vorliegende Abhandlung betrifft die Chinazolondensationsprodd., die aus den früher (S. 1233) beschriebenen Acetantranilen der 4,6-Diamino-m-tolylsäure, 4-Nitro-6-amino-m-phthalsäure u. dem Bisacetantranil der 4,6-Diamino-m-phthalsäure erhalten wurden. Die Kondensationsprodd., welche in 3-Stellung freien H besitzen sind in verd. Alkali leicht löslich, da wahrscheinlich die $-CO-NH$ -Gruppe in der Enolform $-C(OH):N-$ reagiert. Aus diesen Lsgg. werden sie durch CO_2 oder Essigsäure leicht gefällt. Die Kondensationsprodd., die in 3-Stellung ein Radikal enthalten, sind, falls sie nicht (wie II.) ein Säureradikal enthalten, in Alkali unl. Alle Naphthotetrazine sind schwer schmelzbar, einige können aus A. kristallisiert werden, die meisten sind aber in den gebräuchlichen neutralen Lösungsmitteln swl. Der Unterschied in der Konstitution der 1,3,7,9-Naphthotetrazine von den 1,3,6,8-Naphthotetrazinen (PINNER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 260; BOGERT, DOX; BOGERT, NELSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 27. 1127. 1302; 29. 729; C. 1905. II. 1239. 1734; 1907. II. 542) ist aus den folgenden Formeln der Kerne ersichtlich.

Experimentelles. 2,6-Dimethyl-7-acetamino-4-chinazolone (2,6-Dimethyl-7-acetamino-4-oxychinazolin), $C_{11}H_{15}O_2N_2$ (I., R = H), aus 1-Methyl-2-acetamino 4,5-acetantranil beim Kochen mit verd. NH_3 , farblose Nadeln, die sich nach dem Weggiesen des überschüssigen NH_3 beim Abkühlen ausscheiden, F. ca. 330°, ll. in verd. kaust. Alkalien. Geht bei kurzem Kochen mit 10% ig. KOH in 2,6-Dimethyl-7-amino-4-chinazolone (2,6-Dimethyl-7-amino-4-oxychinazolin), $C_{10}H_{11}ON_2$, über, das aus der alkal. Lsg. durch CO_2 gefällt wird. Farblose M., F. ca. 300°, l. in A. und verd. HCl. — 2,6-Dimethyl-3-phenyl-7-acetamino-4-chinazolone, $C_{18}H_{17}O_2N_2$ (I., R = C_6H_5), aus 1-Methyl-2-acetamino 4,5-acetantranil beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin. Rautenförmige Platten (aus verd. A.), F. 271° (unkorr.). — 2-Methyl-7-nitro-4-chinazolone-6-carbonsäure (2-Methyl-7-nitro-4-oxychinazolin-6-carbonsäure),

$C_{10}H_7O_5N_5$ (II., R = H). B. 4-Nitroacetantranil-5-carbonsäure kocht man einige Minuten lang mit überschüssigem verd. NH_3 , verdampft zur Trockne, löst den Rückstand in verd. KOH und neutralisiert die filtrierte Lsg. sorgfältig mit HCl. Farblose Nadeln (aus W.), F. ca. 300°. — 2-Methyl-3-phenyl-7-nitro-4-chinazolon-6-carbonsäure, $C_{16}H_{11}O_5N_5$ (II., R = C_6H_5), aus 4-Nitroacetantranil-5-carbonsäure beim Kochen mit überschüssigem Anilin und Ansäuern der abgekühlten Lsg. mit Essigsäure. Gelbe Prismen (aus A.), F. 315° (unkorr.). — 4,6-Diketotetrahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin (4,6-Dioxy-1,3,7,9-naphthotetrazin), $C_{10}H_8O_2N_4$ (III., R und R' = H),



B. 4,6-Diamino-m-phthalsäurediäthylester erhitzt man 7 Stdn. lang mit überschüss. Formamid im Rohr auf 200—210°, löst das kristallinische Prod. in verd. KOH, verdünnt alles NH_3 , filtriert und fällt durch CO_2 . Ausbeute fast theoretisch. Rötlich-gelbes Pulver (durch erneutes Lösen in KOH und Ausfällen mit CO_2 gereinigt), F. ca. 310°, unl. in W. u. den gebräuchlichen, neutralen, organ. Lösungsmitteln, ll. in kaust. Alkalien. — 2,8-Dimethyl-4,6-diketotetrahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin (2,8-Dimethyl-4,6-dioxy-1,3,7,9-naphthotetrazin), $C_{12}H_{10}O_2N_4$ (III., R = CH_3 , R' = H). B. 4,6-Diacetamino-m-phthalsäurediäthylester erhitzt man mit überschüss. alkoh. NH_3 im Rohr auf 200°, löst das feste Reaktionsprod. in KOH und fällt mit Essigsäure. Hellgelbes, amorphes Pulver (durch erneutes Auflösen in KOH und Fällen mit Essigsäure gereinigt), F. oberhalb 310°, unl. in W., A., Ä., Bzl., Chlf. Die Ausbeute ist nur gering, in nahezu theoretischer Ausbeute entsteht es dagegen aus dem Bisacetantranil der Diamino-m-phthalsäure beim Kochen mit verd. NH_3 . — 2,3,7,8-Tetramethyl-4,6-diketotetrahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin, $C_{14}H_{14}O_2N_4$ (III., R und R' = CH_3), aus dem Bisacetantranil beim Kochen mit überschüssigem, 33%ig, wss. Methylamin. Lange, farblose Nadeln (aus A.), F. oberhalb 350°, unl. in W., Bzl., Ä., Chlf., wl. in A. — 2,8-Dimethyl-3,7-di-n-propyl-4,6-diketotetrahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin, $C_{18}H_{22}O_2N_4$ (III., R = CH_3 , R' = C_3H_7), aus dem Bisacetantranil und Propylamin, kleine, glänzende Nadeln (aus verd. A.), die bei ca. 180° etwas erweichen u. bei 220° (unkorr.) schm.; unl. in W., Bzl., Ä., Chlf., zl. in A. — 2,8-Dimethyl-3,7-diphenyl-4,6-diketotetrahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin, $C_{24}H_{18}O_2N_4$ (III., R = CH_3 , R' = C_6H_5), aus dem Bisacetantranil bei 15 Min. langem Kochen mit überschüss. Anilin. Kleine, farblose Nadeln (aus A.), F. 315°, unl. in W., Eg., Ä., Lg., Bzl. — 2,8-Dimethyl-3,7-di- β -naphthyl-4,6-diketotetrahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin, $C_{28}H_{26}O_2N_4$ (III., R = CH_3 , R' = $C_{10}H_7$), aus dem Bisacetantranil u. β -Naphthylamin, graue Nadeln (aus A.), F. 304° (unkorr.), unl. in W., Bzl., Ä., Chlf., wl. in A. mit deutlicher Fluorescenz. — 2,8-Dimethyl-3,7-diamino-4,6-diketotetrahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin, $C_{12}H_{12}O_2N_6$ (III., R = CH_3 , R' = NH_2), aus dem Bisacetantranil beim Kochen mit etwas mehr als 2 Mol. Hydrazinhydrat. Gelbe, perl-

mutterglänzende Säulen, unl. in W., Bzl., wl. in A., l. in h., konz. HCl. Gibt mit Diacetbernsteinsäureester die BÜLOWsche Kondensation. Wird die Lsg. in verd. HCl mit NaNO_2 behandelt, so werden die NH_2 -Gruppen im allgemeinen durch H ersetzt. Gießt man aber die Lsg. nach dem Zusatz des Nitrits sofort in alkal. Lsgg. von α - oder β -Naphthol, so entstehen Farbstoffe (vgl. BOGERT, GÖRTNER, S. 1475). Hydrochlorid, farblose Prismen, die oberhalb 390° unter Zers. schm., ll. in k. W. Bei Einw. von überschüssigem Essigsäureanhydrid geht das Diamin in 2,8-Dimethyl-3,7-diacetamino-4,6-diketotetrahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_6$ (III., R = CH_3 , R' = NHCOCH_3), über. Kleine, farblose Nadeln (aus A.), F. oberhalb 360° , unl. in W., Bzl., Ä., Chlf., wl. in A. — Mit Phenylhydrazin reagiert das Bisacetantranil auch in der Kälte leicht unter B. von 2,8-Dimethyl-3,7-dianilino-4,6-diketotetrahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_6$ (III., R = CH_3 , R' = NHC_6H_5), farblose, körnige M., F. oberhalb 320° , unl. in A. — 2,8-Dimethyl-3,7-dibenzalamino-4,6-diketotetrahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin, $\text{C}_{30}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_6$ (III., R = CH_3 , R' = $\text{N}:\text{C}_6\text{H}_5$), entsteht aus dem Diaminonaphthotetrazin bei kurzem Kochen mit überschüssigem Benzaldehyd. Gelbe, körnige M., F. oberhalb 350° , unl. in den gebräulichen neutralen, organ. Lösungsmitteln, l. in h. Benzaldehyd. — 2,8-Dimethyl-3,7-di(2,5-dimethyl-3,4-dicarbäthoxy-pyrrol)-4,6-diketotetrahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin, $\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_{10}\text{N}_6$ (III., R = CH_3 , R' = $-\text{N} \begin{matrix} \text{C}(\text{CH}_3)_2 : \text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}(\text{CH}_3)_2 : \text{CCO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$), aus Diaminonaphthotetrazin bei 1-stdg. Kochen mit der ber. Menge Diacetbernsteinsäureäthylester in Eg. Farblose Prismen oder Nadeln (aus A.), F. $268,2^\circ$ (korr.). — 3,7-Diphenyl-2,4,6,8-tetraketoctahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin (3,7-Diphenyl-2,8-dioxy-4,6-diketotetrahydro-1,3,7,9-naphthotetrazin), $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_4$ (IV.), entsteht aus 4,6-Diphenyluraminom-phthalsäurediäthylester bei 6-stdg. Erhitzen mit Anilin auf 225° . Farblose, amorphe M. (aus KOH durch CO_2 gefällt), F. oberhalb 300° , unl. in W., A., Bzl., l. in Eg. (Journ. Americ. Chem. Soc. 31. 1071—78. Sept. [Juni.] Columbia. Univ. Organ. Lab.)

ALEXANDER.

Adolf Oswald, Beitrag zur Kenntnis der Spaltung des Eiweißes mittels verdünnter Mineralsäuren, Unterwirft man jodiertes Eiweiß der Säurespaltung (mit 10%ig. H_2SO_4), so geht der größte Teil des Eiweißes in Lsg., während ein geringer ungel. übrig bleibt. Wird ein einheitliches Versuchsmaterial in mehreren Portionen gleichmäßig verarbeitet, so erhält man Rückstände mit sehr verschiedenem Jodgehalt bei annähernd gleichem N-Gehalt. Daraus ergibt sich, daß die gewonnenen Prodd. verschieden reich an jodbindenden Gruppen sind. Beim 6-stdg. Erhitzen von Jodalbumin (aus Hühnereiß dargestellt) wurden Rückstände gewonnen, deren Jodgehalt zwischen 3,0—11,4%, der N-Gehalt zwischen 10,58—12,93% schwankte. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 492—95. 15/10. [24/9.])

RONA.

Physiologische Chemie.

Karl Polstorff, Über das Vorkommen von Betainen und von Cholin in Kaffein und Theobromin enthaltenden Drogen. (Gemeinsam mit O. Görte) Betain in den Kolanüssen, den Samen von *Kola acuminata*. Läßt man auf mittelfein gepulverte Kolanüsse längere Zeit stark verd. H_2SO_4 einwirken, entzieht dem eingedampften Filtrat durch Chlf. das Kaffein und versetzt die saure Fl. bei 26 bis 28° mit Kaliumwismutjodidlösung, so entsteht ein starker Nd. Durch Zers., desselben mit Bariumcarbonat erhält man schließlich aus absol. A. durch Ä. Kristalle von Betain, $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Werden die Mutterlaugen noch auf das salzsaure

Salz verarbeitet, so ergeben sich im ganzen aus 4 kg Kolanüssen ca. 10 g Betain. — Übrigens scheint durch $W. + H_2SO_4$ das Kaffein nur zum Teil ausgezogen zu werden; anscheinend löst sich das an Gerbsäure gebundene Kaffein nur wenig und scheidet sich aus dem eingedampften Auszug zum Teil wieder ab. Durch Vermischen der getrockneten Rückstände mit gelöschtem Kalk und Auskochen mit 80%ig. A. lassen sich noch erhebliche Mengen Kaffein abscheiden.

Trigonellin in den Samen der *Coffea arabica*. Aus rohen Kaffeebohnen extrahiert man das Fett mittels Ä., zerkleinert zu grobem Pulver und verarbeitet wie oben beschrieben. 4,5 kg Kaffee (Guatemala) lieferten 10,5 g *Trigonellin* (Methylbetain der Nicotinsäure), $C_7H_7O_2N$. — $(C_7H_7O_2N)_4 \cdot 3HCl \cdot 3AuCl_3$, feine Nadeln; F. 186°. — Gibt, aus verd. $HCl + AuCl_3$ umkrystallisiert, die Verb. $C_7H_7O_2N \cdot HCl \cdot AuCl_3$; glänzende Blättchen; F. 198°. — $(C_7H_7O_2N \cdot HCl)_2PtCl_4$, prismatische Krystalle aus W. — Das salzsaure Salz liefert bei längerem Erhitzen mit HCl auf 250° Nicotinsäure, $C_6H_5O_2N$, Nadeln; F. 228—229°.

Cholin in den Blättern des Teestrauches, *Thea chinensis*. Indischer Tee wurde, wie bei den Kolanüssen beschrieben, verarbeitet; die aus den Wismutjodidniederschlägen abgeschiedene Base war fl. und wurde über das wl., aus h. W. in derben Krystallen krystallisierende Quecksilberchloriddoppelsalz gereinigt (das Salz besitzt keine konstante Zus.). Aus 10 kg Tee ergaben sich 3 g *Cholinchlorid*. $C_5H_{14}ONCl$; farblose, lange, nadelförmige Krystalle aus wenig absol. A. durch Ä. — Die Mutterlaugen wurden als $(C_5H_{14}ONCl)_2PtCl_4$ gefällt; Krystalle aus W. — Cholin in der Pasta Guarana. Verarbeitet man in der gleichen Weise grobgepulverte Pasta Guarana, so läßt sich als einzige basische Verb. Cholin isolieren; 2,5 kg Ausgangsmaterial liefern indessen nur 0,5 g Cholinchlorid. — Cholin in den Samen von Theobroma Cacao. Die grobgepulverten, ungerösteten Cacaobohnen wurden zunächst mit Ä. möglichst entfettet und dann mit 50%ig. A. + verd. H_2SO_4 unter gelindem Erwärmen ausgezogen. Durch Kaliumwismutjodidlsg. fällt ein Nd., der wie früher verarbeitet wurde. Mitgefällte, geringe Mengen Kaffein kann man der schwefelsauren, von Bi und J befreiten Lsg. durch Ausschütteln mit Chlf. entziehen. — Um kleine Mengen Theobromin, die sich aus der Basenlsg. abscheiden, zu entfernen, dampft man vorsichtig ein, nimmt mit wenig A. auf und filtriert. Auch hier wurde über das Hg-Doppelsalz gereinigt; 4,4 kg Cacaobohnen lieferten ca. 2 g Cholinchlorid. (WALLACH-Festschrift 569 bis 578. Oktober.)

JOST.

Karl Polstorff, *Über den Gehalt einiger essbarer Pilze an Cholin*. Da nach E. SCHMIDT (Arch. der Pharm. 229. 481; C. 91. II. 695) Cholin durch Mikroorganismen in das starkgiftige Neurin umgewandelt werden kann, so lag es nahe, die giftigen Wrkgg., welche eingemachte Pilze bisweilen ausüben, hierauf zurückzuführen. Indessen ergaben die gemeinsam mit Otto Görte vorgenommenen Unters. einiger häufiger vorkommender essbarer Pilze einen so geringen Cholin-gehalt, daß man die Giftwrkg. kaum der Umwandlung von Cholin in Neurin zuschreiben kann. — Zur Unters. wurden die in Scheiben geschnittenen, an der Luft getrockneten Pilze mit viel H_2SO_4 -haltigen W. längere Zeit erwärmt, das Filtrat eingedampft und nach dem Reinigen mit A. mit Kaliumwismutjodidlösung gefällt. Die Reinigung der freigemachten Base geschah über das Quecksilberchloriddoppelsalz (vgl. das vorige Ref.) — Pfifferling (*Cantharellus cibarius*). 1,6 g der trockenen Pilze, entsprechend 14 kg der frischen, lieferten 1,8 g Cholinchlorhydrat, $C_5H_{14}ONCl$, in farblosen, langen Nadeln; auch Pt-u. Au-Verb. wurden analysiert. — Champignon (*Agaricus campestris*). 16,5 kg der frischen Pilze (1,1 kg Trockensubstanz) ergaben 2,8 g Cholinchlorhydrat. Pt-u. Au-Salz (244—245°) mußten zur Reinigung mehrfach umkrystallisiert werden.

Zweifellos ist demnach neben dem Cholin noch eine andere basische Verb. vorhanden, deren Menge aber sehr gering ist. — Steinpilz (*Boletus edulis*). 1,2kg der trockenen Pilze, entsprechend 12,5 kg frisches Material, gaben nur ca. 0,8 g Cholinchlorhydrat, das nicht isoliert, sondern als Pt., bezw. Au-Verb. gefällt wurde. Auch hier scheint das Cholin von geringen Mengen einer anderen Base begleitet zu sein. — Auf frische Pilze berechnet, enthält hiernach der Pfifferling 0,01%, der Champignon 0,015% u. der Steinpilz 0,0056% Cholin. (WALLACH-Festschrift 579 bis 583. Oktober.)
JOST.

Hans Pringsheim und Géza Zemplén, *Studien über die Polysaccharide spaltenden Enzyme in Pilzpreßsäften*. Die Verss. zeigen zunächst, daß in mehreren der untersuchten Pilzpreßsäften die nachher im Mycel der Pilze aufgefundenen Fermente nicht nachzuweisen waren, wahrscheinlich infolge Zurückbleibens der saccharifizierenden Enzyme im Rückstand. Untersucht wurden die Preßsäfte von dreizehn verschiedenen Pilzen auf fünf Disaccharide und ein Trisaccharid. Die Ergebnisse im einzelnen sind im Original einzusehen. Der Rohrzucker und die Maltose wurden in der Mehrzahl der Fälle (7-mal) gespalten, Lactase konnte nur bei zwei Pilzen, und Melibiase in keinem Falle nachgewiesen werden. Die Cellobiase wurde in fünf Fällen aufgefunden. Die Raffinose wurde in einem Falle (*Aspergillus Wentii*) in die drei Monosaccharide, d-Glucose, d-Fructose und d-Galaktose, zerlegt; in fünf Fällen wurde sie in d-Fructose und Melibiose, und in dreien in d-Galaktose und Rohrzucker gespalten. Von besonderem Interesse ist, daß Schimmelpilze Disaccharide als Kohlenstoffquelle auszunützen imstande sind, obgleich sie keine diese Zucker spaltenden Fermente absondern. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 367—85. 15/10. [12/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
RONA.

Hans Pringsheim, *Studien über den Gehalt verschiedener Pilzpreßsäfte an Oxydasen*. Bei siebzehn untersuchten Pilzarten (vgl. Original) wurde die Katalase 13-mal, die Oxydase 9-mal, die Peroxydase in Abwesenheit der Oxydase noch 7-mal nachgewiesen. Weder Oxydase, noch Peroxydase wurde bei *Allscheria Gayonii* gefunden. Trotz gleicher Versuchsbedingungen gaben die Preßsäfte aus zu verschiedenen Zeiten gezeuhteten Pilzen in einigen Fällen abweichende Resultate; nur die positiven Resultate sind zuverlässig. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 386 bis 389. 15/10. [12/8.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)
RONA.

J. H. Williams, *Notiz über die Belladonnafrucht*. Es wurde der Alkaloidgehalt der Früchte von *Atropa belladonna* bestimmt, und zwar von 4 Proben, je 2 reifen und je 2 unreifen Beeren. Er betrug 0,107—0,132%. (Pharmaceutical Journ. [4] 29. 473. 16/10.)
HEIDUSCHKA.

C. Hartwich, *Über eine Sammlung bolivianischer Drogen*. Es wird über eine Anzahl Drogen berichtet, die TH. HERZOG von einer Reise nach Bolivia mitgebracht hat: *Zarzaparilla*, Wurzeln von Smilaxarten. — *Ipecacuanha*, Alkaloid ließ sich in der neuen Wurzel nicht nachweisen. — *Coca und Mate*, 1. eine von Cochabamba stammende Probe von Blättern; 2. Blätter von *Erythroxylon Ulei* SCHULZE; 3. Blätter von *E. subracemosum* TURCZ. Als Ersatz des Mate (*Yerba*) benutzt man in Buenavista die Blätter der *Coussarea hydrangeaeifolia* BENTH et HOOKER (Rubiaceen). Als Ersatz der Cocoblätter wird auch das Blatt der *Euphorbiacea Sebastiania nervosa* Mull. Arg. verwendet. — *Chuña*, mit diesem Namen bezeichnet man eine aus gefrorenen Kartoffeln bereitete Konserven.

Des weiteren berichtet Vf. gemeinsam mit A. JAMA über folgende Drogen: *Chinarinden*, 1. eine falsche Chinarinde ohne Alkaloidgehalt, Quinon oder Canelon

genannt; 2. China canela stammt von *Cinchona acrobiculata* Humb. u. Bonpl. mit 4,65% Alkaloidgehalt; 3. u. 4. China anaranjada und morada, 2 identische Rinden mit 3,65 u. 5,48% Alkaloidgehalt. — Copaivabalsam (vgl. S. 854). — *Quino-Quinobalsam* von *Myroxylon balsamum* L. HARMS. var. *γ. punctatum* (KLOTZSCH) Baill., ein Verwandter des Tolu- und des Perubalsams, dessen Unters. folgende Resultate ergab: SZ. 80,3, VZ. 134,09, EZ. 53,79. Der ölige Bestandteil (Cinnamin) betrug 5,83% und bestand fast ausschließlich aus Benzoesäurebenzylester und nur aus Spuren von Zimtsäurebenzylester. Die freien SS. des Balsams bestehen aus Benzoesäure und ganz wenig Zimtsäure. Die bei der Verseifung des Harzes erhaltenen SS. erwiesen sich als Benzoesäure, Zimtsäure konnte nicht nachgewiesen werden. Der Vanillingehalt betrug 0,044%, die Menge des Harzes 78,5%, und zwar waren höchstens 72,8% Harzeester und mindestens 5,7% Toluresinotannol, $C_{17}H_{18}O_6$, vorhanden. (Schweiz. Wehschr. f. Chem. u. Pharm. 47. 125—29. 27/2. 141—46. 6/3. 193—99. 27/3. 249—52. 17/4. 313—15. 15/5. 625—30. 9/10. 641—47. 16/10.)
HEIDUSCHKA.

Hermann Matthes und Hermann Serger, *Über Extractum Tanacetii*. Das durch Maceration mittels 60%ig. A. bereitete trockne Rainfarnblütenextrakt war in W. und absol. A. nur teilweise l., in verd. Natronlauge dagegen ll. mit tief gelbbrauner Farbe. 1000 g Extrakt lieferten ca. 200 g in W. unl. Rohharz, letztere ca. 60 g in absol. A. unl. Harzpulver und ca. 140 g in A. l. Harzgemisch. Dieses Harzgemisch ließ sich in 50 g in Ä. l. Rohfett und 90 g in Ä. unl. Reinharz zerlegen. Außerdem konnten aus der wss. Lsg. des Extraktes durch Ä. 25 g Harz ausgeschüttelt werden.

Das in Ä. l. Harz, das Reinharz und das Harzpulver lieferten bei der Verseifung mittels alkoh. Kalilauge in Ä. l. Harzsäuren, in Ä. unl. Harzsäuren, Harzalkohole und Unverseifbares. Die Phytosterinrkk. der in Ä. l. Harzsäuren u. des Unverseifbaren werden von den Vf. mitgeteilt.

Das Rohfett, SZ. 252,0, EZ. 127,2, VZ. 379,2, Jodzahl nach 18 Stdn. 102,5, enthielt 0,72% Harzsäuren, Chlorophyll u. Glycerin. Bei der Verseifung lieferte es flüchtige Fettsäuren von der REICHERT-MEISSLSchen Zahl 5,39 u. der POLENSKESchen Zahl 0,74. Die nicht flüchtigen ungesättigten Fettsäuren bestanden in der Hauptsache aus der bei + 8° noch fl. *Tanacetumölsäure*, Kp_{18} 235—240°, $n_D^{20} = 1,4691$, Jodzahl 105,9, welche mit der von LANGER isolierten *Lykpodiumölsäure* identisch ist. Ölsäure ist höchstens in geringer Menge, Linol- und Linolensäure ebenfalls nur in Spuren vorhanden. Das Gemisch der festen, gesättigten Fettsäuren bestand in der Hauptsache aus einer wahrscheinlich mit *Daturinensäure* identischen S. und 9% Stearinsäure. Der unverseifbare Anteil des *Tanacetumfettes* enthielt an festen Verb. ein *Phytosterin* vom F. 135° u. *Melissylalkohol* vom F. 87°, an ungesättigten Verb. zwei O-haltige Fraktionen: $C_{18}H_{30}O_5$, Kp_{18} 180—200°, $n_D^{20} = 1,5035$, $[\alpha]_D^{15}$ in 10%ig. Benzollsg. = + 28°, Jodzahl 87,7, und $C_{24}H_{40}O$, Kp_{18} 208—300°, $n_D^{20} = 1,5095$, $[\alpha]_D^{15}$ in 10%ig. Benzollsg. = + 97°, Jodzahl 73,5, und einen *KWstoff*, $C_{25}H_{40}$, Kp_{18} 200—208°, zähe, goldgelbe, fast geruchlose Fl., $n_D^{20} = 1,5053$, $[\alpha]_D^{15}$ in 10%ig. Benzollsg. = + 33°, Jodzahl 59,4. (Arch. der Pharm. 247. 418 bis 431. 28/10. Jena. Inst. f. Pharm. u. Nahrungsmittelchemie d. Univ.) DÜSTERB.

Clayton Beadle und Henry P. Stevens, *Nüsse, welche Borneotalg liefern*.

Die Unters. der Nüsse von *Isoptera Borneensis*, *Shorea stenoptera* u. *Shorea aptera* ergab die Ggw. von 10% Feuchtigkeit, 50—65% Öl, 5,5—9% Albuminoiden, 0,5 bis 1,2% Asche, 5—10% unverdaulicher Substanzen, 8—28% Kohlenhydraten. (Chem. News 100. 173. 8/10.)

HENLE.

F. M. Mc Clenahan, *Die Entwicklung von Fett in der schwarzen Walnuß (Juglans nigra)*. Nach Unterss. des Vfs. enthält der Kern der schwarzen Walnuß in keinem Stadium der Entw. Stärke, Zucker und Tannin. Fuchsin vermag in das Innere der Kernkapsel nicht einzudringen, obgleich es die anderen Teile der Nuß durchdringt. In merkbaren Mengen ist Tannin in der Schale und im Gewebe der Kernkapsel enthalten. In einem gewissen Stadium der Entw. besteht der Kern vollkommen aus einer Fl. An der inneren Oberfläche der Kernkapsel beginnt dann der fl. Inhalt des Kerns in eine gallertartige M. überzugehen, die allmählich zu einem weißen, festen Körper wird, während die gallertartige M. immer weiter nach dem Inneren fortschreitet. Diese Veränderung nimmt ihren Fortgang, bis die Fl. vollkommen durch die feste M. ersetzt ist. Das Ansteigen des Fettgehaltes übertrifft unverhältnismäßig das Ansteigen oder die Verminderung irgend eines anderen Konstituenten.

Aus den Befunden des Vfs. ergibt sich, daß das Fett in der Walnuß nicht innerhalb der Kapsel aus Stärke, Zucker oder Tannin entstehen kann. Die quantitativen Beziehungen zu Rohfaser, Proteinen und Pentosanen lassen gleichfalls nicht den Schluß zu, daß die Fette aus Zersetzungsprod. dieser Substanzen gebildet werden. Die Tatsache, daß Tannin im Kerngewebe, aber nicht in der Fl. im Inneren des Kerns nachgewiesen werden konnte, spricht dafür, daß Tannin das Material für den Aufbau der Fette bildet, obgleich die Zersetzungsprod. des Tannins nicht durch eine gewöhnliche Flüssigkeitszirkulation in das Innere der Kapsel gelangen können. Dies muß aus der Undurchdringlichkeit der Kapsel für Fuchsin geschlossen werden. Das frühe Verschwinden der Acidität deutet darauf hin, daß eine Wanderung von freien Fettsäuren in die Kapsel, wenn eine solche überhaupt stattfindet, in einem frühen Stadium der Entw. aufhört. Wenn der ganze Kern fest geworden ist, hört die Erhöhung des Fettgehaltes auf. Gleichzeitig mit der Erhöhung des Fettgehaltes des Kerns ist eine Erhöhung des Tannin-gehaltes der Schale feststellbar. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1093—98. Sept. Tennessee, Maryville Coll.)

ALEXANDER.

L. Lewin, A. Miethe und E. Stenger, *Das Verhalten von Acetylen zu Blut*. Durch den Nachweis der völligen Übereinstimmung in der Lage der Absorptionsstreifen von normalem und Acetylenblut liefern Vff. den letzten Beweis für das Unverändertbleiben des Hämoglobinmoleküls unter dem Acetyleneinfluß. Auch chemisch reaktiv verhält sich Acetylenblut dem normalen absolut gleich. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. **129**. 603—6. 12/10. Berlin. Pharmakol. Lab. von L. LEWIN u. Charlottenburg. Photochem. Lab. der techn. Hochschule.)

RONA.

M. Neisser und H. Sachs, *Demonstration serodiagnostischer Methoden zur Feststellung von Artverschiedenheiten*. Vff. demonstrieren die Präzipitinreaktion von UHLENHUTH u. WASSERMANN und das Komplementablenkungsverfahren. Letzteres beruht darauf, daß beim Zusammentreffen einer eiweißhaltigen Fl. mit den entsprechenden Antikörpern eine Rk. eintritt derart, daß das Reaktionsprod. auf die hämolytischen Stoffe des Bluteserums (Komplemente) absorbierend wirkt und sie dadurch unwirksam macht. Es bleibt dadurch die Hämolyse von roten Blutkörperchen aus, während sie dann, wenn die entsprechende Eiweißart fehlt, eintritt. Diese Rkk. eignen sich zur Demonstration der Eiweiß-, bzw. Artverschiedenheit. So konnte von UHLENHUTH gezeigt werden, daß man nach Injektion von Menschenserum beim Affen Antikörper erhält, welche nur auf Menschen-, aber nicht auf Affenserum wirken. Das Bluteiweiß des Menschen muß also besondere Eigenschaften besitzen, welche dem des Affen fehlen. Unterschiede innerhalb der Art, je nach der Rasse oder Individualität können aber bisher nur durch die Komplement-

ablenkungsmethode, die gewissermaßen eine sehr feine Farbenrk. darstellt, noch deutlich wahrgenommen werden. So ist es BRUCK in JAVA gelungen, Angehörige der mongolischen und malaisischen Rasse von denen der weißen Rasse zu unterscheiden. (Korrespondenzbl. d. Dtsch. Ges. f. Anthropol., Ethnol. u. Urgeschichte 39. Nr. 9—12. Sept. u. Dez. 1908. Frankfurt a. M. Sep. v. Vff.) PROSKAUER.

R. Muir, *Über die Hitzebeständigkeit der Blutkörperchenrezeptoren*. Aus den Verss. ergibt sich, daß sowohl durch Bindung des Immunkörpers, als auch durch Fixierung des Komplementes durch Vermittlung des Immunkörpers das Vorhandensein eines spezifischen Rezeptoren in den Stromata der gel. Blutkörperchen nach 40 Min. langem Erhitzen auf 100° leicht und einfach nachzuweisen ist. (Biochem. Ztschr. 21. 510—18. 20/10. [6/8.] Glasgow. Pathol. Lab. d. Univ.) RONA.

B. P. Babkin und N. P. Tichomirow, *Zur Frage der gegenseitigen Beziehungen zwischen der proteolytischen Kraft, dem Stickstoffgehalt und dem Gehalt an festen Bestandteilen im Saft der Bauchspeicheldrüse*. Die Unterss. stellen das Vorhandensein eines bestimmten Verhältnisses zwischen der Verdauungskraft u. dem %-Gehalt des N einerseits und dem der festen Bestandteile im Saft der Bauchspeicheldrüse andererseits fest; je größer die Verdauungskraft des Saftes und dementsprechend größer sein N-Gehalt, desto reicher ist ein solcher Saft an festen Bestandteilen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 468—91. 15/10. [11/9.] St. Petersburg. Physiol. Lab. d. Kaiserl. Militärmed. Akad.) RONA.

Sigmund Fränkel, *Über Lipoide. 7. Mitteilung. Ernst Neubauer, Über Kephalin* (vgl. S. 840). Zur Darst. des *Kephalins* wurden gereinigte Menschenhirne bei 100° rasch getrocknet, mit k., dann mit sd. Aceton erschöpft, dann mit PAe. extrahiert, die eingeeengte petrolätherische Lsg. mit absol. A., bis noch eine Fällung entstand, versetzt, die Fällung mit sd. absol. A. erschöpfend ausgekocht, dann der Nd. im PAe. gel., das sich ausscheidende Galaktosid abzentrifugiert, die Lsg. wieder mit A. gefällt, der Nd. im Vakuum getrocknet. Die weitere Reinigung erfolgte durch Aussalzen mit Natriumsulfat, oder durch öfteres Auskochen mit h. absol. A. u. wiederholtes Umfällen, schließlich durch Salzsäurefällung aus W. und Acetonhärtung. — Das Kephalin ist ein amorpher, weißer, an der Luft schnell gelb anfärbender und W. anziehender Körper von lipoidem Charakter; keine elektrischen Eigenschaften; gut l. in Ä., Chlf., Bzl., Tetrachlorkohlenstoff, unl. in k. A., gibt mit W. recht stabile, kolloidale Lsgg.; diese werden durch SS. u. viele Salze ausgefällt, durch Alkalien u. gewisse Salze geklärt, verhalten sich also wie Lsgg. eines anodischen Kolloids. F. 175°. Ist linksdrehend, verhält sich wie eine ungesättigte Verb. (Jodzahl 80); Verhältnis P : N : CH₃ am N gleich 1. Zus.: C 62,05%, H 9,85%, N 1,69%, P 3,45%, 1 CH₃ 1,86%. — Ob das Kephalin als einheitlicher Körper aufzufassen ist, müssen Hydrolyseverss. lehren. (Siehe folgendes Referat.) (Biochem. Ztschr. 21. 321—36. 9/10. [3/8.] Wien. Lab der L. SPIEGLER-Stiftung.) RONA.

Sigmund Fränkel, *Über Lipoide. 8. Mitteilung. Ludwig Dimitz, Über die Spaltungsprodukte des Kephalins*. Das *Kephalin* wurde in Portionen von 25 g in ca. 250—350 ccm einer 5%ig. alkoh. HCl Lsg. unter Rückflußkühlung u. ständiger CO₂-Durchleitung 24—36 Stdn. mäßig gekocht. Nach Beendigung der Hydrolyse wurde die tiefdunkle, grün fluoreszierende Fl. mit PAe. und destilliertem W. im Schütteltrichter ausgeschüttelt. Isoliert wurde an Spaltungsprodd. eine optisch aktive Glycerinphosphorsäure. Ba-Salz. C₃H₇O₆PBa + H₂O, weißes amorphes Pulver, ist rechtsdrehend ($\alpha_D^{20} = +4,76^\circ, +8,09^\circ, +3,13^\circ$), sil. in k. W., daraus mit Methylalkohol u. A. fällbar; bei 295° noch nicht geschmolzen. Demnach ist das glycerin-

phosphorsaure Ba verschieden von dem aus Lecithin. Ferner ergab die Unters., daß das Kephalin aus Menschenhirn kein Cholin im Molekül enthält, es stellt sich als eine Mischung zweier homologer Kephaline, des Palmityl- u. Stearylkephalins dar, in dem das Palmitylkephalin prävaliert. Das Kephalin aus Menschenhirn ist ein stark ungesättigtes Monoaminomonophosphatid. (Biochem. Ztschr. 21. 337—47. 9/10. [3/8.] Wien. Lab. d. L. SPIEGLER-Stiftung.) RONA.

Claudio Fermi, *Die trypsinbindende und antitryptische Kraft verschiedener Gewebe und tierischer Albuminoide. 2. Mitteilung.* (1. Mittlg. vgl. Arch. f. Hyg. 55. 140—205; C. 1906. I. 1512) Vf. konnte durch umfangreiche Verss. nachweisen, daß die verschiedenen Gewebe, wie Muskeln, Nerven, Herz, Leber, Nieren, Nierengewebe usw., ein verschiedenartiges Verhalten gegenüber dem Trypsin haben, zum Teil trypsinbindend, zum Teil antitryptisch wirksam sind. Die trypsinische Wrkg. wurde durch Einw. auf Carbolgelatine kontrolliert. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 407—14. Sept. Sassari. Univ. Hygien. Inst.) BRAHM.

G. Oehler, *Zur Frage des Vorkommens von Glykokoll im normalen menschlichen Harn.* Die mit der Naphthalinsulfochloridmethode ausgeführten Unterss. gaben keine Anhaltspunkte für das regelmäßige V. größerer Mengen freien Glykokolls (u. anderer Aminosäuren) im Urin gesunder Menschen (vgl. auch MALFATTI, S. 1279). (Biochem. Ztschr. 21. 484—86. 9/10. [30/8.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

J. Wohlgenuth, *Untersuchungen über die Diastasen. III. Das Verhalten der Diastase im Blut.* Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Bei der vom Vf. angegebenen Methode der *Diastasebestimmung* (vgl. Biochem. Ztschr. 9. 10; C. 1908. I. 1719) kommt eine Hemmung der Fermentwrkg. durch eine kleine Menge der Abbauprod. der Stärke (Dextrin, Maltose, Glucose) nicht in Betracht. Die diastatische Kraft des Serums ist genau so stark wie die des Plasmas. Die Größe des beim Schlagen sich bildenden Gerinnsels ist ohne Einfluß auf die Diastasemenge im Blut; eine nochmalige Behandlung des Serums mit Fibrin bedingt keine merkliche Verminderung seines Diastasegehaltes. Die diastatische Kraft bleibt dem Serum (bei Zusatz von Toluol) monatelang in uneingeschränktem Maße erhalten. Der Gehalt des in den oberflächlichen Gefäßen fließenden Blutes an Diastase ist überall annähernd gleich. Die geringsten Mengen an Diastase finden sich im Blute von Mensch, Rind und Ziege, etwas größere beim Kaninchen, die höchsten Werte beim Meerschweinchen und beim Hund. Der nüchterne Hund enthält in seinem Blut ebensoviel Diastase wie der reichlich gefütterte. Die Art der Nahrung ist ohne wesentlichen Einfluß auf den Diastasegehalt des Blutes; längere Hungerperioden bedingen ebenfalls keine erhebliche Änderung im Diastasegehalt des Blutes. Spezifische Anregung der Pankreastätigkeit durch HCl und Secretin ist gleichfalls ohne sichtlichen Einfluß. Unterbindung beider Ausführungsgänge des Pankreas führt zu einer gewaltigen Vermehrung der Diastase im Blut; diese beginnt bereits 3—5 Stdn. nach der Unterbindung, erreicht schon nach 24 Stdn. ihr Maximum, hält sich mehrere Tage auf derselben Höhe und kehrt durchschnittlich nach 6—8 Tagen, mitunter auch später zur Norm zurück. Die Vermehrung der Diastase nach Gangunterbindung tritt auch ein, wenn die Tiere nach der Operation längere Zeit ohne Nahrung bleiben. Unterbindung eines Ganges allein führt ebenfalls zu einer Vermehrung der Diastase im Blut; diese ist aber nicht so beträchtlich und hält auch kürzere Zeit an. Partielle Pankreasexstirpation kann mit einer deutlichen Vermehrung der Diastase im Blute einhergehen. Totale Pankreasexstirpation kann eine erhebliche Abnahme der Blutdiastase zur Folge haben,

bedingt aber keineswegs in jedem einzigen Falle ein beträchtliches Schwinden der Diastasemengen im Blut. Bei Adrenalinglucosurie ist die Diastase im Blut weder verringert, noch vermehrt; ebensowenig beim Phloridzin- und Phloretindiabetes. Asphyxie bedingt keine Vermehrung der Diastase im Blut. Die Diastase im Blut stammt nicht ausschließlich aus dem Pankreas, sondern auch aus Darm, Speicheldrüsen, Leber, Muskeln und Nieren. (Biochem. Ztschr. 21, 381—422. 9/10. [7/8.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Pathol. Inst. der Univ.)
RONA.

R. Ehrmann und J. Wohlgemuth, Untersuchungen über Diastasen. IV. Zur Frage der inneren Sekretion des Pankreas. Die Verss. zeigen, daß das Pankreasvenenblut gegenüber dem Femoralisblut keinen höhern Gehalt an Diastase aufzuweisen hat. (Biochem. Ztschr. 21, 423—31. 9/10. [7/8.] Berlin. Exper.-biol. Abt. des Pathol. Inst. d. Univ.)
RONA.

J. Wohlgemuth, Untersuchungen über die Diastasen. V. Beitrag zum Verhalten der Diastase im Urin. Beim Menschen scheidet das männliche Geschlecht durchschnittlich etwas mehr Diastase im Urin aus als das weibliche; im nüchternen Zustand besitzt der Harn die größten Diastasekonzentrationen; ähnlich liegen die Verhältnisse beim Kaninchen und beim Hund. Im Hundeharn ist in der Mehrzahl der Fälle keine Diastase; auch Kaninchenharn enthält weniger Diastase als Menschenharn. Über Verhältnisse bei pathologischen Zuständen vgl. Original. (Biochem. Ztschr. 21, 432—46. 9/10. [7/8.] Berlin. Exper.-biol. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)
RONA.

J. Wohlgemuth, Untersuchungen über die Diastasen. VI. Über den Einfluß der Galle auf die Diastase. Aus den Verss. ergibt sich, daß die Galle neben ihrer eigenen diastatischen Kraft die Fähigkeit besitzt, tierische sowohl wie pflanzliche Diastase in ihren Wrkkg. erheblich zu verstärken. Es handelt sich bei dieser aktivierenden Wrkg. der Galle aller Wahrscheinlichkeit nach nicht um ein organisiertes Ferment, sondern um eine kochbeständige dialysable, in A. I. Substanz. (Biochem. Ztschr. 21, 447—59. 9/10. [7/8.] Berlin. Exper.-biol. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)
RONA.

J. Wohlgemuth und J. Benzur, Untersuchungen über die Diastasen. VII. Über den Diastasegehalt verschiedener Organe des Kaninchens unter normalen und pathologischen Bedingungen. Zugleich ein Beitrag zur Frage von dem Wesen der Phloridzindiabetes. In den Organen des Kaninchens hatte die Niere die größte Diastasekonzentration, dann folgen Muskel und Leber. Bezüglich der absoluten Mengen ist die steigende Reihe: Muskel, Leber, Niere. — Unter Einw. des Phloridzins, wie auch des Phloretins, zeigten Blut, Muskulatur u. Leber keine Vermehrung des Diastasegehaltes, hingegen hatten die Nieren einen gegen die Norm gesteigerten Diastasegehalt. Nach Adrenalininjektionen fand sich keine Vermehrung der Leber-, Muskel- und Blutdiastase; die Nieren zeigten wiederum eine deutliche Zunahme des Diastasegehaltes. (Biochem. Ztschr. 21, 460—75. 9/10. [7/8.] Berlin. Exper.-biol. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.)
RONA.

S. Loewenthal und J. Wohlgemuth, Untersuchungen über die Diastasen. VIII. Über den Einfluß der Radiumemanation auf die Wirkung des diastatischen Fermentes. Die Radiumemanation ist imstande, die Wrkg. des diastatischen Fermentes, sei es des Blutes, der Leber, des Speichels und des Pankreassaftes zu begünstigen. (Biochem. Ztschr. 21, 476—83. 9/10. [7/8.] Berlin. Exper.-biol. Abt. d. Patholog. Inst. d. Univ.)
RONA.

J. Wolff, *Über die Spezifität der Oxydasen* (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 500 u. 946; C. 1909. I. 1024. 2001). Bezugnehmend auf die Verss. E BOURQUELOTs (S. 1351) weist Vf. auf die Kompliziertheit der durch Russulaextrakt und Laccase bewirkten *fermentativen Oxydationsvorgänge* hin. Diese sind sowohl durch das V. spezifischer Fermente bedingt, als auch durch das Vorhandensein bestimmter Salze, welche eine Oxydationswrkg. hervorrufen oder verstärken können. So wird die 24-stdg. O-Absorption von 0,7 g Orcin in 25 cem W. + 1 cem Russulaextrakt durch Zugabe von Dinatriumphosphat (2 cem einer Lsg. von 2,8 g in 100 cem W.) von 6 cem auf 12 cem erhöht, u. die gegenüber Orcin (0,7 g) inaktive Laccase (1 cem) wird durch Dinatriumphosphatlsg. (1 cem) aktiviert. Die Oxydation von Resorcin durch Russulaextrakt wird durch Na_2HPO_4 in analoger, doch weniger intensiver Weise, die Oxydation von Hydrochinon gar nicht gefördert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 467—69. 30/8. [23/8.*]) GUGGENHEIM.

Guido Izar, *Wirkung der Silbersalze auf die Autolyse der Leber*. Die Leberautolyse wird gesteigert durch kleine Mengen von Silbernitrat, -nitrit, -chlorat, -acetat, -carbonat, -sulfat, -phosphat, -oxalat, -borat, -citrat, -lactat, -chlorid, -fluorid, -thiosulfat, -albuminat, -kaliumsilbercyanid, phenolsulfosaures Silber, verhindert durch große Mengen derselben Salze. Kleine Mengen der verschiedenen Salze begünstigen sehr die B. der Purinbasen und drücken etwas die Albumosenmenge herab. Die Urikopoiese wird begünstigt durch die Ggw. von Silbersulfat, -acetat, -nitrat, -citrat, auch bei gesteigerten Dosen. Die Urikolyse wird gesteigert durch kleine Dosen von Silbersulfat, -acetat, -nitrat, -citrat, verhindert durch größere Dosen. Spuren von KCN, HNO_3 u. CO haben keinerlei Wrkg. auf den Verlauf der durch Silbernitrat hervorgerufenen Leberautolyse. (Biochem. Ztschr. 20. 249 bis 265. 3/9. [13/7.] Pavia. Inst. f. spez. Pathol. innerer Krankheiten d. K. Univ.) RONA.

Guido Izar, *Über den Einfluß von Silberhydrosolen und Salzen auf den Stickstoffumsatz*. Das Silber beschleunigt als stabilisiertes Hydrosol, wie auch in Salzform oder als Albuminat direkt in den Kreislauf eingeführt, bedeutend den N- und besonders den Nucleinstoffwechsel. Als stabilisiertes Hydrosol eingeführt, bewirkt Silber eine Verminderung der N-Ausscheidung durch die Faeces. Um dieselbe Wrkg. durch Silbernitrat, -albuminat oder -thiosulfat zu erzielen, sind von diesen Substanzen viel höhere Dosen notwendig, als von stabilisiertem Hydrosol. Dieser Einfluß auf den Stoffwechsel wird durch die Einspritzung von mäßigen Dosen nicht stabilisierten Kolloids und sowohl von minimalen, wie von hohen Collargoldosen nicht ausgeübt. (Biochem. Ztschr. 20. 266—91. 2/9. [13/7.]) RONA.

Guido Izar, *Über Wirkung des Arsens auf die Autolyse*. Die Verss. zeigen, daß das As nicht allein eine spezifische hemmende Wrkg. auf den autolytischen Prozeß besitzt, sondern je nach der Menge eine beschleunigende, resp. verzögernde Wrkg., geringe Mengen As bewirken die erste, größere die zweite Erscheinung. (Biochem. Ztschr. 21. 46—50. 27/9. [22/7.] Pavia. Inst. f. spez. inn. Krankh. d. K. Univ.) RONA.

Ernst Bloch, *Über die Unabhängigkeit der autolytischen Eiweißspaltung von der Anwesenheit des Blutes*. Die Verss., die an von Blut vollkommen befreitem Leberbrei ausgeführt sind, zeigen, daß die *autolytischen Enzyme* nicht allein im Blute vorhanden sind und von hier aus zu den Geweben treten; sondern daß intracelluläre, autochthone Organfermente während des Lebens tätig sind u. speziell der Spaltung des Eiweißes in der Zelle vorstehen. (Biochem. Ztschr. 21. 519—22. 20/10. [14/8.] Moabit. Biochem. Lab. d. städt. Krankenh. Berlin.) RONA.

E. Frankland Armstrong, *Proteine; die Beziehung zwischen Zusammensetzung und Nährwert*. Die kein neues experimentelles Material enthaltenden Ausführungen gipfeln darin, daß man bei Feststellung des Nährwertes von Proteinen außer dem Stickstoffgehalt auch Natur und relative Menge der Bausteine in Betracht zu ziehen hat. (Chem. News 100. 151—52. 24/9.) HÖHN.

W. P. H. Van den Driessen-Mareeuw, *Über den Nährwert einiger Muster Rind- und Pferdefleisch*. Eine größere Anzahl Muster Rind- u. Pferdefleisch wurde auf ihren Gehalt an W., Fett und Eiweiß untersucht und aus diesen Zahlen der Nährwert der Muster berechnet. Die Resultate der Unters. lehren, daß der Nährwert des Pferdefleisches hinter dem des Rindfleisches nicht zurücksteht. (Pharmaceutisch Weekblad 46. 1211—17. 23/10. Utrecht.) HENLE.

F. Battelli und L. Stern, *Die akzessorische Atmung in den Tiergeweben* (vgl. S. 842). Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Mehrere Tiergewebe weisen zweierlei Atmungsprozesse, die wahrscheinlich verschiedener Natur sind, auf: die *Hauptatmung* und die *akzessorische Atmung*. Die Hauptatmung nimmt allmählich ab und verschwindet nach einiger Zeit nach dem Tode des Tieres völlig; die akzessorische Atmung bleibt lange Zeit nach dem Tode konstant. Am stärksten ist die akzessorische Atmungstätigkeit in der Leber, dann kommen Niere, Milz, Gehirn, Pankreas, Lunge; in den Muskeln ist die akzessorische Atmung sehr schwach. Der respiratorische Quotient der akzessorischen Atmung ist in den verschiedenen Geweben recht niedrig. Das Temperaturoptimum der akzessorischen Atmung liegt zwischen 50—55°. Durch vorheriges Erwärmen der Gewebe auf 70° verlieren die Gewebe die Fähigkeit, CO₂ zu bilden, die O-Aufnahme dauert, wenn auch in geringem Maße, selbst nach Erhitzen auf 95° fort. Bei der akzessorischen Atmung findet die O-Aufnahme im neutralen Medium mit derselben Intensität statt, wie im alkalischen; die CO₂-Bildung nimmt hingegen bei alkalischer Rk. ab und kann sogar völlig aufhören, wenn die Alkalinität einen genügenden Grad erreicht. Die Atmung beschränkt sich in diesem Falle auf eine O-Aufnahme. Die saure Rk. des Mediums vermindert den Gaswechsel im allgemeinen und zwar hauptsächlich die O-Aufnahme. — Die Intensität der akzessorischen Atmung ist in reinem O nicht viel größer als in gewöhnlicher Luftatmosphäre; ebensowenig wird diese gewöhnlich durch Hinzufügen von roten Blutkörperchen beeinflusst. Die akzessorische Atmung dauert häufig lange Zeit mit derselben Intensität fort; in anderen Fällen hört sie nach einer ziemlich kurzen Versuchsdauer bereits auf. — Die akzessorische Atmung wird durch verschiedene Gifte (arsenige Säure, CyH, Aldehyde etc.) bedeutend weniger beeinflusst als die Hauptatmung; Glucose, Essigsäure, Milchsäure etc. haben keinen Einfluß auf sie. Der A. vermehrt die O-Aufnahme in einigen Geweben, dank seiner Oxydation durch eine spezielle Oxydase, die Alkoholase. — Die bei der akzessorischen Atmung mitwirkenden Substanzen gehen zum großen Teil in den wss. Auszug über. Der Aceton- oder Alkoholniederschlag der Gewebe besitzt die akzessorische Atmungsfähigkeit. — Die akzessorische Atmung kann bei Ausschluß von Zellen und Zelltrümmern vor sich gehen, während die Hauptatmung nur in Ggw. von Zellen stattfindet. Die akzessorische Atmung ist wahrscheinlich fermentativer Natur und wird durch die Wrkg. einer oder mehrerer Oxydasen bedingt. (Biochem. Ztschr. 21. 487—509. 20/10. [12/8.] Genf. Physiol. Inst. d. Univ.) RONA.

A. Benedicenti, *Über die roten vom Indol sich ableitenden Harnpigmente. 2. Mitteilung*. (Vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 53. 181; C. 1907. II. 1857.) Das den Tieren verabreichte Methylketol geht nicht unverändert in Harn über; im Harn findet sich statt dessen ein Chromogen, das fähig ist, ein rotes Pigment zu liefern, wenn es

mit HCl und Calciumhypochlorit oxydiert wird. Das Chromogen bildet sich auch, wenn man Methylketol mit Harn in Berührung läßt und wie Methylketol verhalten sich auch die anderen C-alkylierten Indolderivate. Das grüne Pigment, das einen Übergang zum roten Pigment darstellt, erhält man nicht nur bei dieser, sondern auch bei der Oxydation mit Kaliumhypobromid, Bromwasser, Kaliumpermanganat, nicht bei der mit Ferrichlorid. Beständiger erhält man die grüne Färbung, wenn man das Methylketol bei niedriger Temperatur der Oxydation unterwirft. Hingegen scheint das rote Pigment, das man erhält, wenn man Methylketol in vitro der Oxydation unterwirft, kein Oxydationsprod. des Indoxyls zu sein. (Näheres vgl. Original.) Dieses letztere rote Pigment, sowie das rote Harnpigment, sind vielleicht als ein u. dieselbe Substanz zu betrachten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 390—398. 15/10. [3/9.] Messina. Inst. f. exper. Pharmakol. d. Univ.)
 ROMA.

Leon Asher, *Beiträge zur Physiologie der Drüsen. 14. Mitteilung. Dimetri Pletnew, Untersuchungen über den Einfluß von Eiweiß und Eiweißabbauprodukten auf die Tätigkeit der Leber.* Die Hauptergebnisse der Arbeit sind die folgenden. Die Leber beteiligt sich bei der Verarbeitung von Eiweiß und Eiweißabbauprod. nach der Aufnahme derselben durch den normalen Verdauungsweg. Diese Beteiligung wurde erwiesen durch die Tatsache, daß die Assimilationsgrenze von per os aufgenommenem Traubenzucker — bei möglichst konstant erhaltenem Zuckeraabbau — wesentlich sinkt und daß die Zuckerausscheidung eine Zeitlang andauert, wenn kein Zucker mehr gereicht wird. Zur Erklärung wird die Annahme gemacht, daß durch übermäßige oder unphysiologische Zufuhr von Eiweiß und Eiweißabbauprod. die Leistungsfähigkeit der Leber über die physiologischen Grenzen hinaus in Anspruch genommen wird. Diese Annahme wird weiter gestützt durch die Tatsache, daß unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen Gallenfarbstoff im Harn vorkommt. Die Befunde (Näheres cf. Original) lieferten keinen Beweis für eine B. von Zucker aus Eiweiß. (Biochem. Ztschr. 21. 355—80. 9/10. [5/8.] Bern. Physiolog. Inst. d. Univ.)
 ROMA.

S. Küttner, *Peptische Verdauung des Caseins vom Standpunkte der Acidität seiner Spaltungsprodukte.* Das Ergebnis der Arbeit faßt Vf. in folgenden Worten zusammen. Es spricht alles dafür, daß das Casein bei der peptischen Verdauung zunächst in einen P-freien und P-haltigen Bestandteil gespalten wird. Während die Abspaltung des ersteren schon unter den ungünstigsten Verdauungsverhältnissen vor sich geht, ist der letztere — das Paranuklein — weniger leicht verdaulich, aber immerhin ist seine Weiterverdaulichkeit eine derartige, daß selbst unter den ungünstigsten Verhältnissen ein kleiner Teil bereits angegriffen wird. — Bei der Weiterverdauung des Paranukleins bei günstigen Verdauungsverhältnissen entsteht ein peptisch unverdaulicher Anteil — KÜHNES Antikomplex — während der P-haltige Bestandteil, der durch Peptidspaltung von ihm abgetrennt wurde, sich weiter u. weiter in P-reichere säureartige Verbb. (Paranukleinsäuren) spaltet. Diese geben hauptsächlich die Veranlassung der bei der Verdauung des Caseins beobachteten Aciditätssteigerung der Verdauungsprod. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 129. 557—602. 12/10. St. Petersburg. Chem. Lab. des Inst. f. exp. Med.)
 ROMA.

E. S. London, *Zum Chemismus der Verdauung und Resorption im tierischen Körper. 34. Mitteilung.* (33. Mitteilung S. 727.) Weitere methodische Angaben; vgl. darüber das Original. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 443—45. 15/10. [20/8.] Pathol. Lab. Inst. f. experim. Medizin. St. Petersburg.)
 BLOCH.

E. S. London und W. W. Polowzowa, *Zum Chemismus der Verdauung und Resorption im tierischen Körper. 35. Mitteilung. Zur Frage der Verdauung und*

Resorption im Magen des Hundes. Vff. haben die Aufgabe unternommen, festzustellen, ob und wie sich aus den verschiedenen Abteilungen des Verdauungstrakts bei Verfütterung verschiedener Eiweißarten gewonnene Abbauprodukte wie Albumosen, Peptone etc. im Gehalt an quantitativ bestimmbarer Aminosäuren unterscheiden. Ferner zeigen Resorptionsvers., daß aus der Glutaminsäure des Gliadins nichts im Magen resorbiert wurde. Da die Glutaminsäure in den Verdauungsprodukten des Magens sich mit anderen Bestandteilen der Eiweißmolekel befindet, so ist der erwähnte Befund auf diese Komplexe zu übertragen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 446—50. 15/10. [20/8.] St. Petersburg. Pathol. Lab. am K. Inst. f. exper. Med.)

RONA.

E. S. London, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 36. Mitteilung. Über das Verhalten der Nucleoproteide im Magendarmkanal. Im Magen geht das Nucleoprotein ungefähr zu $\frac{2}{3}$ in Lsg., wobei augenscheinlich das ganze Nucleoprotein als solches in Lsg. kommt; es spaltet nur ganz geringe Mengen 2 bis 3%, freie Phosphorsäure ab; die scheinbare Anreicherung des Filtrates an P ist vom P der Sekrete abzuleiten. In das Duodenum geht das Nucleoprotein mit geringem Überschuss an N u. P, welches von den cispylorischen Säften herkommt. Im Darm wird der Verdauungsprozeß des Nucleoproteids komplizierter. Einerseits trennt sich das Schicksal seiner Protein- u. Nucleinbestandteile, andererseits findet Zers. der Nucleinsäuremolekel statt. Die Hauptrolle im Verdauungsprozesse der Nucleinkomponente kommt dem Darmsaft zu. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 451 bis 454. 15/10. [20/8.] St. Petersburg. Pathol. Inst. am K. Inst. f. exp. Med.) RONA.

E. S. London u. F. Rivosch-Sandberg, *Zum Chemismus der Verdauung im tierischen Körper.* 37. Mitteilung. Zur Kenntnis der Darmverdauung der Eiweißstoffe. Vff. schließen aus ihren Unters. mittels der Formoltitrationsmethode, daß die weitere Hydrolyse der sog. Albumosen, die aus dem Magen in den Darm eintreten, durch den Darmsaft bewirkt wird; der Pankreassaft nimmt nach dieser Methode an diesem Prozeß keinen merklichen Anteil. Die sogen. Peptone samt Restkörpern, die aus dem Magen austreten, scheinen weder der Wirkg. des einen, noch der des anderen Saftes zu unterliegen. Danach dürfte die Hauptrolle des Pankreassaftes im Darm darin bestehen, daß er die aus dem Magen kommenden intakt gebliebenen Eiweißreste zerlegt. (Näheres vgl. Original.) (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 455—61. 15/10. [20/8.] RONA.

E. S. London und W. W. Polowzowa, *Zum Chemismus der Verdauung und Resorption im tierischen Körper.* 38. Mitteilung. Über das Verhältnis zwischen der Verdauungszeit, dem Verdauungsumfang und der Resorption. Wie die Verss. zeigen, findet ein Parallelismus zwischen der Zeit, der Verdauungs- und Resorptionsgröße statt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 462—64. 15/10. [20/8.] St. Petersburg. Pathol. Lab. am K. Inst. f. exper. Med.) RONA.

E. S. London und N. Boljarski, *Zur Frage über den Anteil der Leber am Kreatininstoffwechsel.* Verss. an Hunden mit ECKSchen Fisteln ergaben bezüglich des Kreatininstoffwechsels folgendes. An den Hungertagen wies das Kreatin bedeutend höhere Zahlen auf, als in den Fütterungstagen. Die Darreichung des Kreatinins mit dem Futter hatte keine Vermehrung desselben im Harn zur Folge; die Zuführung des Kreatins mit dem Futter gab keine Vergrößerung der Kreatinmenge im Harn, wohl aber des Kreatinins (am Versuchstage und am folgenden). Nucleinsaures Natrium wirkte nicht in irgend merklicher Weise auf die Ausscheidung von Kreatin und Kreatinin ein. Am größten waren die Schwankungen der Ausscheidung zuerst des Kreatinins u. dann des Kreatins einige Tage vor dem Anfall

und am Tage des Anfalls, jedoch wurden hinterher prompt die früheren Verhältnisse wiederhergestellt. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 465—67. 15/10. [20/8.]) ROMA.

Luigi Preti, *Wirkung von Bleihydrosol und Bleiacetat auf den Stoffwechsel.* Einführung von *Bleihydrosol* und *Bleiacetat* in nicht toxischen Mengen in den Organismus fördert den N-Umsatz, indem durch dieselbe eine stärkere N-Ausscheidung bedingt wird. Der Verlust wird in den nächsten Tagen teilweise ausgeglichen. Die Harnstoffausscheidung ist vermehrt; die Einw. auf die Harnsäure ist eine minder entschiedene u. gleichmäßige; im ganzen nimmt die Ausscheidung auch hier zu. (Biochem. Ztschr. 21. 551—60. 20/10. [4/9.] Pavia. Inst. f. spez. Pathol. inner. Krankh. d. Univ.) ROMA.

K. Rutkewitsch, *Die Wirkung der Calcium- und Strontiumsalze auf das Herz und Blutgefäßsystem.* Schwache Lösungen von Calcium- u. Strontiumsalzen steigern die Reizbarkeit und die Kontraktilität des Herzmuskels; stärkere Legg. hingegen rufen neben einer gleichen Steigerung der Kontraktilität bereits eine Herabsetzung der Reizbarkeit des Muskels hervor. Die Ursache der Blutdrucksteigerung, die beim Einführen von Ca-Salzen in das Blut auftritt, liegt im Herzen selbst, die nach Einführung von Sr-Salzen hängt zum größten Teil von der unmittelbaren Wrkg. auf die Gefäße ab. Über weitere Einzelheiten vgl. Original. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 129. 487—505. 12/10. Kiew. Pharmakol. Lab. der St. Wladimir-Univ.) ROMA.

Otto v. Fürth und **Carl Schwarz**, *Über die Steigerung der Leistungsfähigkeit des Warmblütermuskels durch gerinnungsbefördernde Muskelgifte.* Zufuhr von Zucker oder Alkohol scheint nicht imstande zu sein, den nervösen Einflüssen vollständig entzogenen Warmblütermuskel unmittelbar und momentan zu erhöhter Arbeitsleistung zu befähigen. Hingegen ist eine Reihe von Substanzen, die befähigt sind, das Muskelplasma extra corpus zur Gerinnung zu bringen (wie Veratrin, Chinin, Kaffein, Rhodannatrium, salicylsaures Natrium), imstande, die Arbeitsleistung des intakten Muskels erheblich zu steigern. Diese Befunde, zusammengehalten mit früheren von HERMANN, LILLIE und F. B. HOFMANN, scheinen dafür zu sprechen, daß eine erhöhte Aggregationstendenz der Kolloidteilchen innerhalb gewisser Grenzen eine erhöhte Leistungsfähigkeit des Muskels zur Folge haben. (PFLÜGERS Arch. d. Physiol. 129. 525—56. 12/10. Wien. Physiolog. Inst. d. Univ.) ROMA.

Adolf Oswald, *Über das Verhalten von 3,5-Dijod-l-tyrosin und 3,5-Dijod-r-tyrosin im tierischen Organismus.* Vorläufige Mitteilung. Beim Durchgang des 3,5-Dijod-l-tyrosins durch den Organismus des Kaninchens gehen ca. 50% des darin organisch gebundenen Jods in ionisierten Zustand über. Unter den aus dem Urin darstellbaren organischen Jodverb. wurden gefunden unverändertes 3,5-Dijod-l-tyrosin, eine bei 75° schmelzende Säure, eine ebensolche bei 95° schmelzende und eine sehr leicht sich zersetzende, ebenfalls sauer reagierende Substanz. Ähnlich verhält sich 3,5-Dijod-r-tyrosin, nur geht da eine viel geringere Menge von Jod in den Urin über; ca. 50% des im Harn ausgeschiedenen Jods waren in ionisierter Form. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 399—403. 15/10. [6/9.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. des eidgen. Polytechnikums.) ROMA.

Adolf Oswald, *Über die Einwirkung des Tyrosins auf 3,5-Dijod-l-tyrosin.* *Dijodtyrosin* in schwach alkal. Lsg. mehrere Wochen im Brutofen gelassen gibt nur innerhalb der Bestimmungsfehler liegende oder kaum darüber hinausgehende Mengen von Jod ab. Trypsin spaltet unter denselben Bedingungen große Mengen von Jod als JH ab. Es zeigt sich demnach, daß 3,5-Dijod-l-tyrosin sich bei der

Trypsinverdauung dem Jodthyreoglobulin qualitativ ähnlich verhält. Während jedoch Jodtyrosin bei mehrwöchentlicher Verdauung oft nur wenig (im besten Falle 45,5%) S abgibt, gibt Jodthyreoglobulin in der gleichen Zeit bis 75% davon ab. — Wurden *Gorgoniakorallen* der tryptischen Wrkg. unterworfen, so wurde auch dort die größte Menge J 90—93% abgespalten. (Ztschr. f. physiol. Ch. 62. 432—42. 15/10. [10/9.] Zürich. Agrikultur-chem. Lab. d. Eidgen. Polytechn.) RONA.

Gärungschemie und Bakteriologie.

Arthur Harden und W. J. Young, *Das alkoholische Ferment des Hefepreßsaftes*. IV. *Die Vergärung von Glucose, Mannose und Lävulose durch Hefepreßsaft*. Anschließend an frühere Unterss. (Proceedings Chem. Soc. 24. 115; C. 1909. I. 1986) teilen Vf. die Resultate von Verss. mit, aus denen hervorgeht, daß sich *Mannose* bei Anwesenheit von Phosphaten oder beim Fehlen derselben dem *Hefepreßsaft* gegenüber in gleicher Weise verhält wie *Glucose*. *Lävulose* ähnelt in ihrem Verhalten der *Glucose* und der *Mannose*, jedoch konnten Vf. nachweisen, daß bei Ggw. von Phosphaten die Gärung viel intensiver verläuft und das Konzentrationsoptimum für Phosphate viel höher liegt. In *Glucose-* oder *Mannoselagg*. ruft *Lävulose* bei Anwesenheit von Hefepreßsaft selbst dann eine äußerst heftige Gärung hervor, wenn ein Überschuß von Phosphaten vorhanden ist. Diese induzierende Kraft ist für die *Lävulose* spezifisch und kommt weder der *Glucose*, noch der *Mannose* zu. (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 81. 336—47. 9/10. [24/6.])

BRAHM.

G. S. West und B. M. Griffiths, *Hillhousia mirabilis*, ein Riesenschwefelbakterium. Kurze Beschreibung der biologischen Verhältnisse des Bakteriums, das in stagnierendem W. in England und Irland aufgefunden wurde. Die Größe beträgt im Mittel 60 μ . Die einzelne Zelle enthält an der Außenhaut viele Cilien, zeigt netzartige Struktur mit eingelagerten Schwefelkörnchen. (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 81. 398—404. 9/10. [7/7.])

BRAHM.

C. Fermi, *Wirkung der proteolytischen Enzyme auf die Mikroorganismen und der Mikroorganismen auf die Enzyme*. Das *Trypsin*, *Papain* und *Pepsin* verursachen selbst in der starken Lsg. von 20‰ u. nach 2 Mon., sogar nach einem Jahre (*Pepsin*) unter den verschiedensten Verhältnissen, keine Veränderung in den morphologischen und biologischen Charakteren der 19 studierten Schizo-, Blasto- und Hyphomyceten. Man nimmt weder eine Veränderung bezüglich der äußeren Form, der inneren Struktur, der Membran, Kapseln, der Entwicklungsschnelligkeit, Bewegung, B. von Farbstoff, noch der pathogenetischen Wrkg. etc. wahr. Nicht alle von den im *Trypsin*, *Pepsin* und *Papain* kultivierten, darin abgestorbenen Mikroorganismen werden verdaut oder verändert in ihrer morphologischen Struktur; zu den zerstörten und agglutinierten gehört der *Bac. typhi* u. das *Bact. coli*, verändert wird *Bac. megatherium* nur in *Papain* und *Trypsin*, wogegen es fast unversehrt bleibt in *Pepsin*. Die größten Veränderungen erlitten der *Bac. pyocyaneus* und besonders das *Mycelium* verschiedener *Hyphomyceten*, die bis auf die einfache Membran verdaut wurden. Hingegen widerstanden völlig die Kokkenformen, wie die *Staphylokokken* und *Tetragenusarten*; auch bezüglich der *Saccharomyceten* war keine deutliche Veränderung wahrnehmbar.

Was die Wrkg. der Mikroben auf die proteolytischen Enzyme anlangt, so verursachen die Schizo-, Blasto- und *Hyphomyceten* selbst nach einem Jahre keine Veränderung. Die lebenden Mikroorganismen waren gegenüber der vom Vf. und später von PAPASOTIRIOU unterstützten Ansicht imstande gewesen, das *Trypsin* u.

Pepsin zu zerstören; diese lebenden Enzyme würden also kein Nährmaterial für die Mikroorganismen darstellen. Sie entwickeln sich gut nicht nur auf sehr verd. Lsgg. (1:1000) von durch Wärme inaktiviertem, sondern auch auf sehr aktivem Trypsin, was zu der Annahme führen könnte, daß in einer 1:1000 Trypsinlsg. noch eine genügende Menge zugemischter Stoffe enthalten sei, welche zur Ernährung der Mikroorganismen sich eignen. Die Tatsache, daß Lsgg. von Trypsin 1:1000 ihre Aktivität, ebenso wie die sterilen Kontrollen, auch bei mehrwöchentlichem Aussetzen der Wrkg. der Mikroben beibehalten, läßt schließen, daß das Trypsin und auch das Pepsin keine Nährflüssigkeiten für die Mikroorganismen sind. Während was. Pepsinlsgg. nicht bedeutend durch monatelange Einw. der Mikroben an ihrer Aktivität Einbuße erleiden, werden die Bouillonlsgg. in kurzer Zeit zerstört. Die das Pepsin inaktivierende Wrkg. ist nicht auf die Mikroorganismen, sondern auf deren Prodd. zurückzuführen; welche von den letzteren dies bewirken, ist noch festzustellen. Eine antipeptische Wrkg. besitzen nicht nur die Mikrobenprodd. der Bouillonkulturen von Mischungen der Fäulnis mikroorganismen, sondern auch *Staphylococcus tetragenus*, *Bact. coli*, *Bac. typhi*, *Bac. Friedländeri*, *Bact. magertherium*, *Bac. putrificus* und *botulinus*, *Vibrio septicus*, *cholerae*, *massauensis* und *Asperg. niger*. Die 20-tägigen Bouillonkulturen der genannten Mikroorganismen zerstörten innerhalb 3 Tage das Pepsin völlig. Auf das Trypsin, Ptyalin und Emulsin übten sie nicht einmal nach 10 Tagen einen Einfluß aus. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 52. 252—64. 30/10. Sassari. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Sigmund Rudich, *Über Desinfektion und Desinfektionsmittel*. Zusammenfassendes Referat. (Pharm. Post 42. 573—75. 13/7. 581—82. 16/7. 589—90. 20/7. 617—19. 30/7. 625—27. 3/8. 649—50. 10/8. 657—60. 13/8. 665—67. 17/8. 673—75. 20/8. 681—83. 24/8.)
BLOCH.

H. Lührig, *Interessante Fälle aus der toxiologischen Praxis*. III. Vf. berichtet über Vergiftungen. A. Durch Einführungen von As (2 Fälle), B. durch KCN, C. durch P, D. durch Genuß von H_2SO_4 , E. durch Einführung von Nitrobenzol, F. durch CO-haltige Gase (2 Fälle). (Pharm. Zentralhalle 50. 825—33. 7/10. Breslau. Chem. Unters.-Amt d. Stadt.)
HEIDUSCHKA.

W. Glikin, *Zur biologischen Bedeutung des Lecithins*. 3. Mitteilung. *Über den Lecithin- und Eisengehalt in der Kuh- und Frauenmilch*. Die Unters. zeigt, daß bei vollständigem Entfetten der Milch mittels der Zentrifuge Lecithin in der Magermilch nicht enthalten ist. Bei der Extraktion von Kuhmilch mit Alkoholchl. wurden gefunden 0,1173% Lecithin, nach einer mit Ä. 0,1112%. Eine Probe Frauenmilch (250 ccm) mit einem Gesamtlecithingehalt von 0,13294 gab nach dem Extrahieren mit Ä. noch 0,00513% Lecithin, resp. 0,0004516% P_2O_5 . — Fe-Best. nach NEUMANN ergaben, daß der Gesamt-Fe-Gehalt der Kuhmilch im Durchschnitt 0,00812% u. in der Frauenmilch 0,00711% ausmacht. Von der Gesamtisenmenge entfällt bei der Kuhmilch wie auch bei der Frauenmilch etwa die Hälfte auf das Lipoideisen, d. h. auf das in dem Lecithin, resp. den Lipoiden enthaltene Eisen. Einem höheren Lecithingehalt entspricht auch ein höherer Fe-Gehalt nach dem Verhältnis $2Fe_2O_3 : 3P_2O_5 = 80 : 213$. (Biochem. Ztschr. 21. 348—54. 9/10. [48.] Berlin. Tierphysiol. Inst. d. Landw. Hochschule.)
RONA.

G. Filadeau und Vitoux, *Milchessig*. Es wird die Verwertung der Buttermilch, nach Abscheidung des Caseins, u. der Molken, die beide in den Molkereien

bis jetzt nur ungenügend verwertet werden, durch Verarbeitung auf Essig nach Zusatz von Zucker empfohlen. (Ann. des Falsifications 2. 278—80. Juni. Lab. central du Ministère de l'Agriculture.) RÜHLE.

L. Vuafart, Europäische und außereuropäisches Mohnöl. Europäisches Mohnöl (huile d'oeillette) wird aus grauen und blauen Samen, außereuropäisches (huile de pavot) aus weißen, braunen und schwarzen Samen gepreßt. Ersteres besitzt eine schöne, goldgelbe Färbung, letzteres ist sehr viel weniger gefärbt und wird häufig künstlich gefärbt. Weitere Unterscheidungsmerkmale geben bis zu einem gewissen Grade die etwas größere D., sowie ferner die höhere Viscosität u. der Geschmack des europäischen Oles. Die Konstanten sind bei europäischem Öle (I.) um weniges höher als bei außereuropäischem (II.). Die Unters. von 4 Proben ergab für:

	I.		II.	
D. bei 15°	0,926	0,924	0,923	0,923
Jodzahl	133,1	—	132,3	—
VZ.	192	—	191,5	—
Oleorefraktometer	26,6	—	25,3	—
Butterrefraktometer bei 25°	73	72,5	72	71,5

(Ann. des Falsifications 2. 276—78. Juni. Arras.)

RÜHLE.

E. Duntze, Wodka. Die S. 851 beschriebenen beiden Sorten Wodka wurden mit drei hervorragenden deutschen Weinspriten, sowie mit einem guten, filtrierten Primasprit, die sämtlich auf 40 Vol.-% verd. waren, verglichen. Hiernach besteht hinsichtlich des Geschmackes kaum ein Unterschied, im übrigen ein solcher nur beim Trocken- und beim Glührückstand, die beim Wodka größer sind. Ferner reagieren die deutschen Sprite neutral, der Wodka alkal., da er über Kohle filtriert wird u. dabei K_2CO_3 aufnimmt. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 32. 415. 16/9. Berlin N. Inst. f. Gärungsgewerbe.) HAHN.

G. Ellrodt, Wodka. Vf. macht nähere Angaben über die Herst. und den Vertrieb der russischen Monopolbranntweine. Wodka ist 40%ig., in Polen etwa 53%ig. Trinkbranntwein. Zur Herst. der von DUNTZE (S. 851) untersuchten rotgesiegelten Sorte wird der Branntwein einmal, zur Herst. der weißgesiegelten zweimal rektifiziert und in beiden Fällen über Birkenkohle filtriert. Ausschließlich für den kaiserlichen Hof wird eine dritte Sorte aus zweimal rektifiziertem und über eine viermal größere Menge Lindenkohle filtriertem Branntwein hergestellt. Außer dem Wodka verkauft die Monopolverwaltung noch 90%ig. Branntwein. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 32. 471—73. 14/10.) HAHN.

Medizinische Chemie.

J. H. Schultz, Untersuchungen über die Much-Holzmannsche Psychoreaktion. MUCH und HOLZMANN (Münch. med. Wehschr. 56. 1001) wollen beobachtet haben, daß sich das menschliche Blutserum bei gewissen Geisteskrankheiten von dem sonstigen Verhalten gegenüber der durch Kobragift bedingten Hämolyse unterscheidet. Diese Rk. soll eine so regelmäßig auftretende sein, daß sie ihr den Namen „Psychork.“ zuerteilt hatten. Die Sera von Patienten, die an Dementia praecox und manisch-depressivem Irresein leiden, sollen sich von allen anderen dadurch unterscheiden, daß sie die Hämolyse von Menschenblutkörperchen durch Kobragift in ausgesprochener Weise verhindern. — Vf. fand, daß inaktivierte

Menschen sera zwar sich individuell in ihrer Fähigkeit unterscheiden, die Hämolyse von Menschenblut durch Kobragift zu hemmen, dieselbe aber in der Regel nicht vermissen lassen. Es gelang dem Vf., in der von ihm verfolgten Anordnung aber nicht, durch den Nachweis einer gesetzmäßigen Steigerung dieser hemmenden Eigenschaft gewisse Krankheitsbilder oben erwähnter Art im Sinne der von MUCH und HOLZMANN angegebenen „Psychork.“ zu differenzieren. (Munch. med. Wchschr. 56. Nr. 30. Frankfurt a. M. Kgl. Inst. f. experim. Therap. Sep. v. Vf.) PROSKAUER.

P. J. Cammidge, *Beobachtungen im Harn bei chronischen Pankreaserkrankungen.* Vf. konnte im Harn von Patienten mit *Pankreatitis* nach Aufkochen mit konz. HCl, Entfernung der überschüssigen S. durch Bleicarbonat und Ausfällen der Glucuronsäure durch Bleiacetat, durch Phenylhydrazin ein krystallinisches Prod. isolieren, dessen Menge von der Intensität der Erkrankung abhängig war. F. der Phenylhydrazinverb. war 178—180°. Vf. schließt aus seinen Verss., daß der Harn eine nicht gärfähige Pentose enthält, die sich nicht in freiem Zustand isolieren läßt. Durch Tierverss. konnte Vf. noch nachweisen, daß das bei Pankreatitis beobachtete Verhalten des Harns durch degenerierende Veränderungen der Pankreasdrüse bewirkt wird. Die Pentose entstammt nach Ansicht des Vfs. dem Nucleoproteinmolekül der Pankreaszellen. (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 81. 372—80. 9/10. [20/5.]) BRAHM.

H. G. Plimmer und W. B. Fry, *Weitere Resultate über die experimentelle Behandlung von Trypanosomiasis.* Fortlaufender Bericht des Ausschusses der Royal Society. Anschließend an frühere Unterss. (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 80. 477; C. 1909. I. 394) berichten Vff. über ihre Unterss. mit *Lithiumantimonyltartrat*, *Natriumantimonyllactat*, *Calciumantimonyllactat* an Ratten und Hunden, die mit Trypanosomen infiziert waren. Die Wrkg. der beiden letzteren Salze erwies sich als schwächer. Auch über Verss. mit *Quassiacextrakt*, *Antimonmetall* und *Arsenophenylglycin* finden sich Angaben, deren Einzelheiten im Original nachzulesen sind. (Proc. Royal Soc. London, Serie B, 81. 354—71. 9/10. [28/6.]) BRAHM.

A. Laveran, *Anilinbrechweinstein bei der Behandlung der Schlafkrankheit.* Verss. an Tieren (Meerschweinchen) und Menschen ergaben eine günstige *therapeutische Wrkg. des Anilinbrechweinsteins bei Schlafkrankheit.* An den Meerschweinchen erwies sich eine mit Atoxypräparaten gemischte Behandlung am erfolgreichsten. Wirksame Dosis für ein Tier von ca. 500 g = 0,023 g, tödliche Dosis = 0,04 g. Die wirksame Dosis beim Menschen beträgt 0,15—0,20 g, doch werden 0,25—0,30 g gut ertragen. Das Präparat wird subcutan oder intravenös appliziert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 546—48. [27/9.*]) GUGGENHEIM.

J. E. Florence und P. Clément, *Die experimentelle Ammonurieprobe beim Epileptiker* (vgl. S. 854). *Eingabe von Ammoniumacetat* (10—30 g in 3—5 Tagen) bewirkt beim Epileptiker deutlich vermehrte Ausscheidung des Ammoniak-N, welche mit dem Auftreten häufigerer Anfälle zusammentritt. Der Normale scheidet eingenommenes Ammoniumacetat größtenteils als Harnstoff aus. Der mit KBr behandelte Epileptiker verhält sich wie der Normale. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 462—65. [30/8.*]) GUGGENHEIM.

Ef시오 Mameli und Giuseppe Pinna, *Das Guajadol (p-Jodguajacol) und dessen Heilwirkung.* Kurze Mitteilung klinischer Beobachtungen bei der Verwendung von *Guajadol (p-Jodguajacol).* (Clinic. Medic. Italian. 1908. 1—16. Sept. Pavia. Univ.-Inst. für allgem. Chem. und Cagliari. Univ. Medizin. Klinik. Sep.) BRAHM.

Pharmazentische Chemie.

A. Tschirch, *Die Zukunft der Pharmakognosie*. Rede anlässlich der Entgegennahme der Goldenen HANBURY-Medaille. (Apoth.-Ztg. 24. 811—14. 30/10. [29/9.*] Bern-London.) BLOCH.

Erw. Richter, *Untersuchung einiger Spezialitäten*. *Liebicin* ist eine von den Liebicin-Werken, Pirna a. E., in den Handel gebrachte dickliche, von braunen Klümpchen durchsetzte, stark alkal. reagierende Fl., die nach der vom Vf. ausgeführten Unters. in der Hauptsache aus 23%ig. Natronlauge besteht, die etwas denaturierten A. u. 5% eines grob gepulverten Samens, wahrscheinlich Leinsamen, enthält. — *Bilisan*, ein gegen Gallenleiden angepriesenes Mittel der Bilisan G.m.b.H., Berlin, ist ein der wenigen Rhabarbertinktur des D. A. B. IV. ähnlich zusammengesetztes Präparat, bei dem an Stelle des Zuckers Glycerin verwendet worden ist. (Apoth.-Ztg. 24. 816—17. 30/10. Berlin. Pharm. Inst. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

E. Ritsert, *Über Subcutin (Anaesthesin. sulfophenylicum)*. Subcutin ist das *p*-phenolsulfosaure Salz des *p*-Aminobenzoesäureäthylesters (Anästhesin), ein weißes, geruchloses, krystallinisches Pulver, F. 195°. In k. W. löst es sich bis zu 4% unter Hinterlassung eines Rückstandes auf, in A. ist es ll. und A.-Glycerin (gleiche Teile) zu 10—15%. Hergestellt wird das Subcutin durch Einwirkung äquivalenter Mengen von Anästhesinhydrochlorid und *p*-phenolsulfosaurem K. Als Identitätskrk. dient eine citronengelbe Färbung, welche Subcutin auf Coniferenholz oder auf Papier mit Holzschliff erzeugt. Subcutin kann also zum *Nachweis von Holzschliff in Papier* leicht benutzt werden. Zum Nachweis der Aminobenzoesäure und zum *Nachweis im Harn* dient folgende Diazork: 2 ccm Lsg. oder Harn werden mit drei Tropfen verd. HCl (1:10) angesäuert, 3 Tropfen NaNO₂-Lsg. (1,4:10) zugegeben und dann mit 1—2 Tropfen alkal. β -Naphthollsg. (0,2% Naphthol in 5% NaOH) versetzt. Bei Ggw. von Aminobenzoesäure entsteht eine dunkelrote Färbung. Die wertvollen therapeutischen Eigenschaften des Subcutins liegen in der Verb. der anästhesierenden Kraft mit einer kräftig wirkenden desinfizierenden Wrkg. u. seiner Ungiftigkeit; es hat die toxische Dosis 1,6 g für 1 kg Tiergewicht (subcutan). Die entwicklungshemmende Kraft einer 2%ig. Subcutinlsg. kommt derjenigen einer 2%ig. Phenollsg. gleich. Nebennierenpräparate halten sich in Subcutinlsg. unbegrenzt. (Pharmaz. Ztg. 54. 797—98. 9/10. Vortr. v. d. 22. Hauptvers. d. Ver. deutscher Chemiker in Frankfurt a. M.) HEIDUSCHKA.

L. E. Walbum, *Über die Haltbarkeit des Oleum Amygdalae und Oleum Olivae bei verschiedenen Temperaturen und bei der Aufbewahrung in verschiedenartigen Gefäßen* (vgl. Archiv for Pharmaci og Chemi 1909. Nr. 9). Nach den vom Vf. erhaltenen Untersuchungsergebnissen muß es als am meisten zweckentsprechend angesehen werden, die Öle (und wahrscheinlich Fettstoffe überhaupt) bei möglichst niedriger Temp., womöglich im Eiskeller aufzubewahren. Gleichgültig scheint es zu sein, ob das Aufbewahrungsgefäß aus Glas oder Blech ist, wogegen Holztonnen (insbesondere neue aus Buchenholz) nicht geeignet sind. (Pharm. Zentralhalle 50. 845—48. 14/10. Kopenhagen. Statens Seruminstitut v. TH. MADSEN.) HEIDUSCHKA.

Agrikulturchemie.

A. Müntz und **H. Gaudechon**, *Die Verlangsamung der Assimilation der Pflanzen bei trübem Wetter*. Der ungünstige Einfluß anhaltend trübem Wetters auf die Er-

zeugung von Pflanzensubstanz hat Vf. veranlaßt, in einer Versuchsserie den von der gleichen Blattoberfläche erzeugten Sauerstoff bei verschiedener Bewölkung (Versuchspflanze: Weizen) zu bestimmen. Hiernach war die assimilierte *Kohlenstoffmenge* bei direkter Besonnung im Mittel 5-mal größer als bei sehr trübem, regnerischem Wetter. Die Chlorophylltätigkeit und damit die Vollendung der Reife, sowie der Ertrag der Kulturpflanzen werden demgemäß um so mehr beeinträchtigt, je größer die Zahl der trübigen Tage während der Hauptvegetationszeit ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 190—91. [19/7.*].) MACH.

A. Müntz und H. Gaudechon, *Die thermischen Wirkungen der Befeuchtung von Böden*. Alle Böden liefern, wenn sie sorgfältig getrocknet sind, beim Befeuchten mit W. Wärmemengen, die mit wachsendem Gehalt an Ton und zunehmender Feinheit steigen. Die größten Wärmemengen werden jedoch beim Befeuchten von Humussubstanzen erzeugt. Zwischen *Hygroskopizität* und *Benetzungswärme* (vgl. RODEWALD u. MITSCHERLICH: Landw. Vers.-Stat. 59. 433) besteht wohl eine Relation, aber keine Proportionalität. Böden, die nicht ausgetrocknet sind, erzeugen, wenn sie arm an organischer Substanz sind, Wärmemengen, die, nach dem Wassergehalt geordnet, in einer für die einzelnen Böden sehr verschiedenen Weise abnehmen. Bei den Torfarten dagegen besteht eine sehr enge Proportionalität zwischen dem Grad der Austrocknung und der entwickelten Wärmemenge. Die Best. der Benetzungswärme liefert keine Anhaltspunkte für den Kulturwert der Böden. Als Ursache der als ein Phänomen von ziemlich komplexer Natur anzusehenden Wärmeentw. der Böden ist neben der Oberflächenwrkg. jedenfalls noch eine Hydrierung als wirkliche chemische Rk. anzusehen, wofür spricht, daß Ton, Humus und organische Stoffe beim Benetzen mit anderen Fll., z. B. Bzn., nur wenig oder gar keine Wärme liefern und außerdem wasserhaltigen A. (88%ig.) teilweise entwässern. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 377—81. [9/8.]) MACH.

Gustav Fingerling, *Weitere Untersuchungen über den Einfluß von Reizstoffen auf die Milchsekretion* (vgl. Landw. Vers.-Stat. 67. 253; C. 1907. II. 1756). In Fütterungsvers. an 2 Milchziegen wurde einem reizstoffarmen, mit W. ausgekochten Heu als reizstoffreich angesehenen Futtermittel (*Malzkeime, Cocos- u. Palmkernkuchen*) zugelegt und diese Rationen mit einer aus dem gleichen Heu, Tropon, Stärke und Erdnußöl bestehenden ungewürzten oder durch Fenchel gewürzten Ration, sowie mit normalen, aromatischem Heu verglichen. Nach den Ergebnissen der Verss. sind in allen 3 Kraftfuttermitteln Stoffe enthalten, welche einen anregenden Einfluß auf die Tätigkeit der Milchdrüse ausüben können. Diese vom Produktionswert der Futtermittel unabhängige Wrkg. tritt um so stärker hervor, je fader das Grundfutter ist. Ein Unterschied der 3 geprüften Futtermittel wurde nicht beobachtet; auch war ihre anregende Wrkg. der von Fenchel nicht unterlegen. Gegenüber der reizlosen Fütterung haben alle gewürzten Rationen, trotz ihres gleichen Gehalts an verdaulichem Eiweiß und Stärkewert einen erheblichen Mehrertrag an Milch und Milchbestandteilen ergeben. (Landw. Vers.-Stat. 71. 373—414. 30/10. Hohenheim. Landw. Vers.-Stat.) MACH.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Cornu, *Über die Verbreitung gelartiger Körper im Mineralreich ihre chemisch-geologische Bedeutung und ihre systematische Stellung*. Eine Aufzählung der natürlichen Gelgruppen im Mineralreich auf Grund der ZIRKEL-NAUMANNschen Systematik. Bezüglich des für den Chemiker Wichtigen wird auf Vfs. Veröffentlichungen (Ztschr.

f. prakt. Geologie 17. 81. 143; C. 1909. I. 1776—77 und II. 1153—58) verwiesen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 324—36. 1/6. Leoben.) ETZOLD.

C. Hlawatsch, *Der Aragonit von Rohitsch*. Der Aragonit wurde als ganz jugendliche B. bei der Neufassung der verschiedenen Quellen des Sauerbrunnens beobachtet, hatte im reinsten Zustande D. 2,955 und wird vom Vf. eingehend kristallographisch beschrieben. Was die Entstehung anlangt, so hat dieselbe die meiste Analogie mit dem Vers. MICHEL'S, der Aragonit aus einer Lsg. von CaCO_3 in Selterswasser erhielt. Eine von LUDWIG u. ZDAREK ausgeführte Analyse der *Donatiquelle* ergab in 1 kg W. nach Gramm-Ionen:

K	Na	Li	NH_4	Ca	Sr	Mg
0,000758	0,063168	0,000047	0,000147	0,004286	0,000005	0,039303
Fe	Mn	SO_4	Cl	Br	J	
0,000048	0,000010	0,019980	0,001785	0,000001	0,000001	
PO_4	B_2O_7	HCO_3	CO_2	Al_2O_3	SiO_2	
0,000006	0,000049	0,109564	0,046198	0,000001	0,000826.	

Bei dieser Analyse fällt das reichliche Mg gegenüber Ca auf. Früher wurde Mg gewöhnlich als MgCO_3 berechnet und die Schwefelsäure an Ca gebunden gedacht. Die heutige Auffassung von der Dissoziation verd. Lsgg. gestattet eine derartige Gruppierung zu Salzen nicht. Dächte man das Mg an SO_4 gebunden, so hätte man die nötige MgSO_4 -Menge, die COBNU zur Aragonitbildung für erforderlich hält. (Ztschr. f. Kristallogr. 47. 22—34. 21/9. Wien.) ETZOLD.

K. Zimányi, *Vashegyit, ein neues basisches Aluminiumphosphat vom Comitat Gömör*. Das dichte, weiße Mineral fand sich, hin und wieder Schieferbrocken einschließend, im Brauneisenstein, ist dem Meerschaum ähnlich, glanzlos, auch in kleinsten Stücken undurchsichtig, porös, klebt an der Zunge, hat Härte 2—3, löst sich leicht in verd. HCl, H_2SO_4 u. auch in 10%ig. KOH. D. 1,964. LOCZKA fand die unten stehende Zus. 1., danach ist die Formel $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{P}_2\text{O}_5 + 30\text{H}_2\text{O}$. Das Mineral gehört also in die Gruppe des Wawellit's, Fischerit's etc. — In der Nähe der Schiefer- u. Limoniteinschlüsse trifft man zuweilen im Vashegyit ein bröckliges, weiches, gelblichweißes Mineral, das in SS. ebenfalls ll. ist, aber 14% unl. Rückstand (meist Quarz) hinterläßt. Nach LOCZKA'S Analyse 2, in der wegen der Spärlichkeit des Materiales das Eisenoxyd und die Alkalien fehlen, hat dieses Mineral die Formel $3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 + 17\text{H}_2\text{O}$.

	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	CO_2	H_2O	Unl.	Summe
1.	28,33	1,19	—	0,16	0,05	31,32	0,12	38,97	0,24	100,38
2.	29,44	—	Sp.	—	—	27,28	—	29,15	14,62	100,49.

(Ztschr. f. Kristallogr. 47. 53—55. 21/9. Budapest.)

ETZOLD.

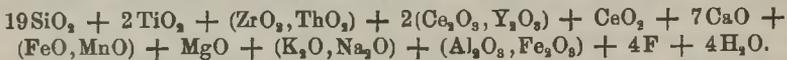
A. Palloux, *Über Idokraskrystalle von Sarrabus und vom Iglesiasite*. Bis 7 mm lange, dunkel- bis grünlichgelbe, in eisenhaltiger Zinkblende sitzende *Vesuvian-*krystalle haben nach RIMATORI folgende Zus.:

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	K_2O	MgO	Na_2O	Summe	D. ²³
39,17	11,35	13,39	33,31	3,74	Sp.	Sp.	100,96	3,358.

(Atti R. Accad. dei Lincei, Rendic. [5] 17. 70—74; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 25—26. 24/9. Ref. BAUER.)

ETZOLD.

G. Tschernik, *Resultate der chemischen Untersuchung von zusammen vorkommenden Mosandrit und Wöhlerit, sowie einiger Mineralien des Muttergesteins*. Vf. hat ein aus Norwegen (Langesundfjord?) stammendes Gestein — eine Mischung von mehreren Mineralien — untersucht, da in demselben seltene Elemente nachgewiesen worden waren. Die Hauptbestandteile waren *Feldspat*, $2\{K_2Al_2Si_6O_{16}\} \cdot 3\{Na_2Al_2Si_6O_{16}\}$, und *Eläolith*, $4\{Al_2Na_2Si_3O_{12}\} \cdot \{Al_2K_2Si_4O_{12}\} \cdot H_2O$, in verschiedenen Stadien der Verwitterung. — In dieser Hauptmenge waren längliche, prismatische Krystalle von rötlichbrauner Farbe eingeschlossen, bis 1,5 cm lang; Härte: 4–5; D. 2,986; spröde, l. in Salzsäure. Die chemische Zus. spricht für eine Art *Mosandrit*, SiO_2 37,19%, TiO_2 5,13%, ZrO_2 3,82%, ThO_2 0,70%, Ce_2O_3 20,80%, Y_2O_3 0,79%, CeO_2 5,58%, CaO 12,75%, FeO 2,22%, MnO 0,22%, MgO 1,32%, Na_2O 1,92%, K_2O 0,21%, Al_2O_3 3,25%, Fe_2O_3 0,25%, H_2O 2,32%, F 2,45%, das entspräche der Formel:



In geringer Menge war noch ein zweites Mineral vorhanden: gelb, Fettglanz, spröde, Härte: 5, D. 3,45 (?). Die chemische Zus. spricht dafür, daß *Wöhlerit* vorliegt. — SiO_2 30,11%, Ce_2O_3 -Spuren, ZrO_2 18,25%, Nb_2O_5 12,80%, CaO 26,78%, FeO 0,70%, MnO 0,57%, MgO 0,16%, Al_2O_3 -Spuren, Fe_2O_3 -Spuren, Na_2O 7,67%, F 2,80%, H_2O 0,26%; entspricht der Formel:



(Bull. Acad. St. Pétersbourg 1909. 903–25. [Mai.] Petersburg. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissenschaften.)
FRÖHLICH.

Kurt Endell, *Beiträge zur Kenntnis der Porzellanerde. Das Verhalten der Phosphorsäure bei der Kaolinisierung*. ROESLER hat den mineralogische Nachweis geführt, daß die Phosphorsäure, die als Apatit in den meisten Eruptivgesteinen vorhanden ist, bei der Kaolinbildung entfernt wird. Der Vf. hat auf Anregung von STREMMER nun auch den chemischen Nachweis geliefert. Lausitzer Granit zeigte 0,21% P_2O_5 , Kaolin von Adolphshütte nur 0,12%; Porphy in verschiedenen Zersetzungstufen: unzersetzter Porphy 0,07% P_2O_5 , verwitteter Porphy 0,06%, Rohkaolin 0,01%. Also bedeutende Abnahme des Phosphorsäuregehalts bei der Kaolinisierung, sehr geringe bei der Verwitterung. Eine ähnliche starke Abnahme der Phosphorsäure findet bei der Zers. der Eruptivgesteine durch Moorwasser statt: Unzers. Brockengranit: 0,12% P_2O_5 , unter rezentem Moor zers. Granit aus Schierke: 0,02% P_2O_5 . (Sprechsaal 42. 495–96. 26/8. [Ostern.] Steglitz-Berlin.) BLOCH.

L. Edeleanu, *Die rumänischen Erdöle und ihre Eigenschaften*. Auszug aus einer in dem Anuarul institutului geologica Romaniei, 2. Heft 1 erschienenen Monographie. (Petroleum 4. 1281–83. 18/8.)
BLOCH.

V. F. Herr, *Zur Kenntnis der Filtration von Bakuerdölen durch Fullererde*. Der Vf. prüfte an Bakuerdölen (Bibi-Eibat und Binagady), wie sich die bei der Filtration mit Fullererde erhaltenen Fraktionen bei der Dest. verhalten, u. welchen Einfluß das Filter auf Viscosität u. Flammpunkt der Destillate ausübt. Er kommt auf Grund seiner Verss. zum Schluß, daß ungesättigte, hochmolekulare aromatische u. ähnliche Verb., welche insgesamt die Formolitreaction von NASTJUKOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 881; C. 1904. II. 1042) zeigen, bei genügender Höhe des Filters von diesem zurückgehalten werden, daß dagegen die Naphthene, Dinaphthene, Paraffine, kurz alle Verb., welche die erwähnte Rk. nicht zeigen, das Filter passieren. Dazwischen liegen alle Mischungsverhältnisse dieser zwei großen

Körperklassen, wie sie in den natürlichen Bakuer Erdölen vorkommen. Die Filtrate haben völlig den unangenehmen, dem Rohöl anhaftenden Geruch verloren u. zeigen eher einen angenehmen Geruch. — Bei Ausführung der *Formolitzreaktion* behandelt der Vf. (entgegen NASTJUKOW) die Rohöle nicht erst mit H_2SO_4 , da die verschiedenen Rohöle sich verschieden zu den gleichen Mengen H_2SO_4 verhalten, sondern er nimmt die Rk. am unveränderten Öl vor. Beim Vers. der Darst. von Schmieröl aus Binagadynaphtha der Formolitzahl 63 erwiesen sich die erhaltenen Schmieröle als untauglich, da sie nicht genügende Viscosität zeigten; der im Destillationskessel bleibende Rückstand war bei gewöhnlicher Temp. fest, asphaltähnlich und bildete ein vorzügliches Kabelisolierungsmaterial. Durch Filtration über Fullererde sank die Formolitzahl erheblich. Das Filtrat (Formolitzahl 23) ergab bei der Dest. nun ein Schmieröl von 6-mal so großer Viscosität, der Destillationsrückstand wurde nicht fest und ähnelte im Aussehen der Vaseline. (Petroleum 4. 1284—87. 18/8. Chem. Lab. d. russ. Techn. Gesellschaft Baku.) BLOCH.

Analytische Chemie.

K. von Buchka, *Neue Aufgaben der angewandten Chemie*. Vf. geht auf die *Bedeutung chemischer Fragen auf dem Gebiete des Steuer- und Zollwesens* näher ein und erläutert an verschiedenen Beispielen, wie sich durch die besonderen Verhältnisse auf diesem Gebiete neue Gesichtspunkte für chemische Untersuchungsverf. ergeben. — Im Laufe seiner Ausführungen findet sich folgende Anleitung zur *Ermittlung des Alkoholgehaltes in Jodtinktur*, die ausgearbeitet wurde, weil sich für diesen Zweck die Behandlung mit $AgNO_3$ und Dest. des A. nach erfolgter Bindung des J als unbequem erwies und auch voneinander ein wenig abweichende Werte ergab. 50 cem Jodtinktur werden in einer Glasstöpselflasche so lange unter Umschwenken und Kühlung mit Zn-Staub (ca. 2—2,5 g) versetzt, bis die Fl. farblos geworden ist; der Alkohol wird dann nach Verd. mit W. abdest., und der Alkoholgehalt des Destillats wie üblich ermittelt. — Eine weitere Unters. von Jodtinktur ergab, daß sich beim längeren Aufbewahren ihr Alkoholgehalt nicht ändert, die Menge des freien J sich aber erheblich vermindert; eine Jodtinktur mit 8,51% J enthielt nach 3 Monaten 7,17, nach 9 Monaten nur noch 6,79% J. Es ist anzunehmen, daß sich das J mit dem A. umgesetzt hat, daß aber die entstandenen Verbb. annähernd die gleiche Flüchtigkeit und in Mischung mit W. annähernd auch die gleiche D. wie A.-W.-Mischungen besitzen. (WALLACH-Festschrift 387—403. Okt.) BUSCH.

C. Hohmann, *Selbsttätiger Apparat zur Gasanalyse*. Der App. ist eine Verb. von Meßbürette u. gewöhnlicher Orsatpipette; die Eigentümlichkeit besteht darin, daß die Einfüllung u. Ausleerung der Sperrfl. der Bürette ohne Heben u. Senken eines Niveaufaßes erfolgt und keinerlei Hähne, feste Ventile oder andere bewegliche, massive Teile zur Anwendung kommen. Sperrfl. und Gasprobe führen alle Bewegungen aus, wie sie im gewöhnlichen Orsapp. vorkommen. Als einzige Kraftquelle für diese Bewegung dient die in einem hochstehenden Vorratsbehälter vorhandene Fl.; die Auslösung aller Vorgänge, einschließlich der nach Zeit und Menge geregelten Entnahme der Betriebskraft, geschieht selbsttätig durch den Ablauf der vorrätigen Fl. Die Ausführbarkeit beruht auf der Einfachheit und Zuverlässigkeit einer *Heberansaugvorrichtung*; letztere dürfte für alle Betriebsanlagen von Vorteil sein, bei denen die Steuerung von Flüssigkeitszu- und -abflüssen erforderlich ist. — Bezüglich der Einrichtung des App. und seines Funktionierens muß auf die durch viele Figuren erläuterten, eingehenden Darlegungen des Originals verwiesen werden. (WALLACH-Festschrift 478—95. Okt.) JOST.

Tommaso Aurelj, *Über die Bestimmung der Gesamtkohlensäure in medizinischen Mineralwässern*. Vf. bespricht einen von ihm konstruierten Apparat (Fig. 68) zur CO_2 -Bestimmung in Wasser. Der App. wird wie folgt benutzt: Er wird zuerst mit O gefüllt, dann evakuiert und durch das doppelt gebogene Rohr mit 5—10 ccm der Reagensflüssigkeit (ammoniakalische CaCl_2 -Lsg.) beschickt, gewogen und auf gleiche Weise mit dem zu untersuchenden W. fast voll gefüllt. Die CO_2 -Best. selbst wird nun in der üblichen Weise nach FRESSENIUS oder SCHLÖSSIG durchgeführt. (Boll. Chim. Farm. 48. 677—82. September. [Juni.] Rom. Apotheke des Hospitals S. Spirito.)

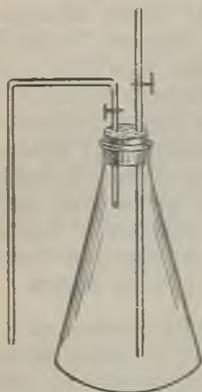


Fig. 68.

HEIDTSCHKA.

Ed. Bonjean, *Identifizierung der Mineralwässer. Aquametrie*. Um ein Mineralwasser als echt erkennen und es identifizieren, zum mindesten aber in eine eng begrenzte Gruppe einreihen zu können, bedarf es der Best. der gesamten u. bleibenden Alkalinität, der Chloride, der Nitrate und der Gesamt- u. bleibenden Härte, eventuell noch der Sulfate. Zur Best. der Alkalinität titriert man das W.,

wenn dasselbe keine CO_2 enthält, in Ggw. von 1—2 Tropfen einer gesättigten wss. Lsg. von Poirier Orange 3 mit einer 9,8‰ig. H_2SO_4 bis zum Farbumschlag in Rosa; 1 ccm H_2SO_4 = 10 mg CaCO_3 oder 10,6 mg Na_2CO_3 . Bei kohlensäurehaltigen Wässern versetzt man 100 ccm des W. mit 50 ccm der 9,8‰ig. H_2SO_4 , erhitzt zum Sieden, läßt erkalten, gibt 1—2 Tropfen Indicatorlsg. hinzu und titriert mit einer korrespondierenden NaOH -Lsg. Die bleibende Alkalinität bestimmt man nach längerem Kochen, Abfiltrieren des gefällten CaCO_3 und Abkühlen nach Art der nicht gashaltigen Wässer. Die Best. der Chloride erfolgt auf volumetrischem Wege, diejenige der Nitrate nach dem Verf. von GRANDVAL u. LAJOUX auf colorimetrischem Wege, diejenige der Sulfate gravimetrisch. Vf. hat diese Werte bei einer großen Anzahl von Mineralwässern bestimmt und die Resultate in einer Tabelle, der sogenannten aquametrischen Tafel, zusammengestellt. Im Anschluß hieran weist Vf. auf die Notwendigkeit hin, für diejenigen Mineralwässer, deren Zus. Schwankungen unterworfen ist, Grenzwerte aufzustellen. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 579—87. Oktober.)

DÜSTERBEHN.

C. Kittsteiner, *Untersuchung über die Einwirkung des denaturierten Alkohols auf tierische Organe und seine Verwendbarkeit in der mikroskopischen Technik*. Denaturierter A. (88,02 Vol.-% A., 9,77% W., 1,23% CH_3OH , 0,53% Aceton, 0,44% Pyridinbasen) bewirkt bei der Fixation von mkr. Präparaten sehr viel mehr Schrumpfung der Kerne (hauptsächlich bei Zellen des Drüsengewebes) als absol., 90‰ig oder mit Eg. versetzter A.; auch sind die Schrumpfungerscheinungen viel augenfälliger. Der Fehler beträgt gegenüber 90‰ig. A. 9%. Beim Härten mit denaturiertem A. sind die Resultate viel günstiger, zum Teil nicht schlechter als mit ansteigendem A. — Zur Feststellung der schädlichen Bestandteile des denaturierten A. wurde Hühnereiweiß mit dessen Bestandteilen einzeln und in Kombinationen behandelt. Eiweiß koaguliert mit absol. oder 90‰ig. A. und löst sich dann im Überschuß nur sehr wenig. CH_3OH verhält sich wie A. Reines oder mit W. verd. Pyridin löst alle durch A. gefällten Eiweißarten leicht unter Denaturierung derselben auf; Ggw. von A. erschwert die Auflösung zwar, verhindert sie aber nicht. Pyridin l. durch Chromsäure, HgCl_2 , Ammoniummolybdat, HNO_3 , Essigsäure, Pikrinsäure, Formol gefälltes Eiweiß nicht oder nur in sehr geringem

Maße, ein Umstand, der die Verwendung des denaturierten A. zum Härten nach vorherigem Gebrauch der entsprechenden Fixierungsmittel begünstigt. Lutidin löst Eiweiß fast gar nicht, Collidin noch weniger. — Die Schrumpfung der Kerne bei der Fixation wird also fast ausschließlich durch das *Pyridin* veranlaßt.

Um die Reihenfolge kennen zu lernen, in der die Bestandteile des denaturierten A. durch die Zell-, bezw. Kernmembranen treten, wurden osmotische Verss. angestellt (Membran Pergamentpapier). Diese erwiesen, daß zuerst A. in die Zelle und den Kern diffundiert und dort die Eiweißkörper koaguliert; später dringt auch das Pyridin ein u. erzeugt, indem es einen Teil der Kernbestandteile löst, die Schrumpfung. — Die Schrumpfung bei Verwendung von reinem oder wasserhaltigem A., erklärt sich durch die rasche Diffusion des W. aus den Eiweißkörpern in den A. — Durch Zusatz von 25 ccm Eg. zu 75 ccm denaturiertem A. läßt sich seine Wrkg. bei der Fixation wesentlich verbessern. Auf Färbung scheint es keinen nachteiligen Einfluß auszuüben. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 191—202. 21/9. [15/5.] Würzburg.)

HÖHN.

C. Francis Bödecker, *Fleischmanns Kritik meiner Celloidininkalkungsmethode*. Vf. weist die Einwände FLEISCHMANNs (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 25. 316; C. 1909. I. 874) zurück und bezweifelt im Gegenteil die Brauchbarkeit von dessen Methode. Die Entkalkung von *Zahnschmelzschliffen* in einer s. Celloidinlag. ist vollständig u. liefert ein naturgetreues Bild der organischen Bestandteile des unentrakteten Schmelzes. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 206—9. 21/9. [1/7.] Berlin.)

HÖHN.

Edward Gudeman, *Bestimmung der schwefligen Säure oder der Sulfide oder von Schwefeldioxyd in Nahrungsmitteln*. Die offizielle Methode des Bureau of Chemistry, Dep. of Agriculture (vgl. Bulletin 107) besteht im wesentlichen darin, daß 100 g des Materials (mit oder ohne Zusatz von W.), mit 5 ccm 20%ig. glasiger Phosphorsäure angesäuert und destilliert werden, das Destillat in einen Überschuß von n. Jodlsg. eingeleitet u. der Überschuß des Jods zurücktitriert wird; die Dest. ist als beendet anzusehen, wenn 50 ccm überdestilliert sind. Bei Fleisch- und Fleischwaren werden 20 ccm Phosphorsäure angewendet und bei der Analyse von Weinen ist direkte Titration der schwefligen S. ohne Dest. zulässig. — Nach dieser Methode werden aber oft wägbare Mengen von SO_2 oder seinen Verb. nachgewiesen, selbst wenn die Prodd. keine solchen enthalten oder mehr als tatsächlich darin sind. Viele Nahrungsmittel enthalten normalerweise Schwefelverb., welche bei der Dest. mit SS. flüchtige S-Verb. geben, die Jodlsg. reduzieren, z. B. auch H_2S . Diese und andere Übelstände der Methode veranlassen den Vf., die Methode so abzuändern, daß die Dest. mit niedrig gespanntem Dampf erfolgt. Mittels eines Bunsenbrenners können gleichzeitig 6—8 Destst. mit je 400—500 ccm Destillat in einer Stunde durchgeführt werden. Die Verteilung geschieht mittels eines Kupferrohres, das durch Abzweigungen mittels Gummischlauch mit den betreffenden Retorten (auf Sandbädern) verbunden wird. Zers. der M. und Überdest. nicht flüchtiger S-Verb. ist hier vermieden. SO_2 kann direkt bestimmt werden; man ersetzt hierbei die Jodlsg. durch eine schwach alkal. Lsg., gibt nach vollendeter Dest. Stärkelsg. zu, säuert schwach mit HCl, H_2SO_4 oder H_3PO_4 an u. titriert rasch mit einer n. Jodlsg. — Diese Methode läßt sich besonders bei der Best. von SO_2 und ihren Derivaten in Glycerin, NH_3 , flüchtigen Fettsäuren, alkoh. Getränken, Äthern, Aldehyden, Extrakten, Terpentinölen, Getreide etc. und bei stoßendem Destillieren anwenden. Sie gibt niedrigere Resultate als die offizielle, obgleich die Dest. vollständiger ist.

Bei der Bestimmung in Getreide oder anderen stärkereichen Produkten muß man entweder die Säuremenge steigern oder die Substanzmenge verringern. Man bringt 500 g der kleinstückigen Probe in 500 ccm heiße Reaktionslösung (5 Tle.

Zucker, 1 Tl. Salz, 100 Tle. W.), verschließt hermetisch und erhitzt 1 Stunde im kochenden Wasserbade. Nach dem Kühlen werden 200 g der verriebenen Masse (entsprechend 100 g des Nahrungsmittels) mit 100 ccm W. nach der offiziellen, mit 200 ccm nach der abgeänderten Methode destilliert u. nach der offiziellen Methode 50, nach der abgeänderten nicht weniger als 400 ccm Destillat gewonnen. Diese werden zur direkten Titration in einer Alkalilsg. aufgefangen, mit H_3PO_4 angesäuert u. mit $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. u. Stärke titriert. Bei Best. der SO_2 durch Oxydation (einschließlich aller anderen flüchtigen S-Verbb.) leitet man das Destillat in eine Jodlsg., die mit einigen Tropfen Br versetzt ist, erhitzt bis zur Farblosigkeit der Lsg. und fällt als $BaSO_4$. Der App. ist hierbei stets mit CO_2 gefüllt, die im Dampfentwickler aus $NaHCO_3$ und Phosphorsäure erzeugt wird. — Die Resultate bei der direkten Dest. nach der offiziellen Methode differierten um 5% nach der Menge des Destillates.

Bei flüchtigen Verbb., äth. Ölen, Äthern und Oxyden, die sich mit Jod verbinden, wird das alkal. Destillat gekocht, gekühlt, dann zum ursprünglichen Volumen aufgefüllt, angesäuert und titriert.

Spuren von SO_2 oder seinen Verbb. sollten bei allen Nahrungsmitteln, besonders aber bei Fleisch u. Fleischwaren zu vernachlässigen sein. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 1. 81—84. Februar 1909. [27/10. 1908.]) BLOCH.

L. Farcy, *Über eine Modifikation des Verfahrens von Grandval und Lajoux zur Bestimmung der Nitrate in den chloridhaltigen Wässern.* In Ggw. von Chloriden kann man die Benutzung der Korrekctionstafeln (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5 563; C. 1909. I. 2016) umgehen, wenn man das Reagens wie folgt abändert. Zu einem Raumteil der Phenolschwefelsäure (37 Tle. H_2SO_4 , 3 Tle. Phenol) gibt man je 1,5 Raumteile HCl und W. und erhitzt $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade. Die Best. selbst führt man in der Weise aus, daß man den nitrathaltigen Verdampfungsrückstand mit 1 ccm dieses modifizierten Reagens befeuchtet, die M. $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, dann wie üblich mit NH_3 alkal. macht und colorimetrisch untersucht. 500 mg NaCl pro l beeinflussen das Resultat in keiner Weise u. selbst eine in den gewöhnlichen Wässern niemals vorkommende Menge von 5 g pro l bewirkt keine allzu starke Entfärbung. In Ggw. von Br, J u. N_2O_3 ist diese Modifikation dagegen wertlos. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 598—99. Oktober.)

DÜSTERBEHN.

L. Farcy, *Einfluß der Chloride auf die Bestimmung der Nitrate in den Wässern.* Vf. schließt sich nunmehr der Ansicht von LOMBARD u. LAFFORE (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 321; C. 1909. I. 1906) an, wonach die Entfärbung des Reagenses in Ggw. von Chloriden auf die B. von Königswasser und das mechanische Mitreißen von HNO_3 zurückzuführen ist. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese wurde vom Vf. durch Auffangen der bei der Rk. entstehenden gasförmigen Prodd. ($NOCl$, Cl, HNO_3) in einer KJ-Lsg. erbracht, wobei in einem besonderen Vers. zur Best. der mitgerissenen HNO_3 das Reagens auf ein chloridfreies Gemisch von KNO_3 u. Na_2CO_3 zur Einw. gebracht wurde. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 599—600. Oktober.)

DÜSTERBEHN.

Angel Sabatini, *Einfluß der Chloride auf die Bestimmung der Nitrate in Wässern nach dem Verfahren von Grandval und Lajoux.* Die Erfahrungen von PEBBIER und FARCY (Bull. Soc. Chim. de France [4] 5. 178; Ann. Chim. analyt. appl. 14. 213; C. 1909. I. 1114), nach denen Chloride die colorimetrische Best. der Nitrate in Wässern nach GRANDVAL und LAJOUX beeinträchtigen, werden bestätigt. Es wird vorgeschlagen, die Chloride zuvor durch Schütteln von 50—60 ccm

des W. mit etwa 20 g Silberoxyd zu entfernen. (Vgl. MARCILLE, S. 1696.) (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 366—67. 15/10. Buenos-Ayres.) RÜHLE.

F. W. Hinrichsen und Th. Dieckmann, *Zur Analyse von Chrom-Wolframstahl*. Im Anschluß an frühere Mitteilungen von HINRICHSSEN und WOLTER (Stahl u. Eisen 27. 1418; C. 1907. II. 1659, Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 183; C. 1908. II. 728) weisen Vf. darauf hin, daß die von ihnen früher angegebene Arbeitsweise (Fällung mit Mercuronitrat und Titration des Cr) für die gleichzeitige Best. von Cr und W Vorzüge vor dem Benzidinverf. von KNORRE (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 337; Stahl u. Eisen 28. 989; C. 1908. II. 829) bietet, und zwar ganz besonders dann, wenn neben Cr und W auch noch der P-Gehalt des Wolframstahls zu ermitteln ist. — Für die P-Best. im Wolframstahl sind die Ergebnisse der Unterss. v. KNORRES (Ztschr. f. anal. Ch. 47. 37; C. 1908. I. 890) nicht ohne weiteres verwertbar, und das im folgenden beschriebene Verf. zur Ermittlung des P-Gehaltes im Stahl bei Ggw. von W bildet die Ergänzung der Unterss. v. KNORRES: Bei dem früher beschriebenen Aufschluß von Wolframstahl mit Na_2O_2 sind in der alkal. Lsg., welche durch Behandeln der Schmelze mit W. erhalten wird, Wolfram-, Chrom- und Phosphorsäure quantitativ enthalten. Aus dieser Lsg. scheidet Mercuronitrat auch die gesamte H_3PO_4 ab. Den nach dem Glühen des Nd. erhaltenen Rückstand schließt man mit Alkalicarbonat auf, löst die Schmelze in wenig W., macht ammoniakalisch und fällt die H_3PO_4 in der Hitze mittels Magnesiamischung nach JÖRGENSEN. (Stahl u. Eisen 29. 1276—78. 18/8. K. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde-West.) HEIDUSCHKA.

Conrad Stich, *Zum Quecksilbernachweis im Harn nach Almén*. Vf. empfiehlt zur Vereinfachung der Prüfung nach ALMÉN, an Stelle des Cu- oder Messingdrahtes dünne Blättchen zu nehmen. Diese werden nach Abscheidung des Hg zwischen zwei Objektträger gepreßt und erwärmt. Ist eine schätzungsweise quantitative Messung beabsichtigt, so darf für die Erwärmung des Blechs der konvexe Ausschiff des Objektträgers benutzt werden. Ein zweiter Objektträger wird über die konvexe Vertiefung gelegt. Ein Sparbrenner genügt zur Erwärmung. Unter dem Mikroskop kann man dann die abgeschiedenen Hg-Kügelchen erkennen. Um das Hg noch weiter zu identifizieren, läßt man im plankonvexen Ausschiff eines Objektträgers einige Tropfen Jodtinktur bei gewöhnlicher Temp. verdunsten. Darauf bringt man den mit dem Hg-Beschlag behafteten Objektträger so auf den ersten, daß die Stelle des Hg-Anfluges über die konvexe Vertiefung zu liegen kommt. Nach einiger Zeit beobachtet man kommaförmige Anhänge an den Hg-Kügelchen. Allmählich treten an Stelle dieser Anhänge Krystalskelette von Quecksilberjodid, ähnlich wie labile globoide Form einiger Präcipitate, wie des P, des S, des Calciumphosphats, nach der krystallinischen Form hin stabilisiert. Zur quantitativen Messung schlägt Vf. vor, daß man mittels Quadratmikrometer verschiedene Quadrate der mit Hg-Kügelchen besetzten Konvexfläche bekannter Größe zählt u. aus der Anzahl der Kügelchen und ihrer durchschnittlichen Größe die Menge schätzt unter Zugrundelegung von Hg-Sublimaten einer genau dem gleichen Volumen Harn zugegebenen Hg-Quantität. Eine Reihe von Hg-Verbb., anorganischen oder organischen, zeigten mit Sicherheit Mengen bis 1 mg in $\frac{1}{2}$ l noch an. (Pharmaz. Ztg. 54. 833. 20/10.)

ALEFELD.

E. Collett und M. Eckardt, *Bemerkungen zur Bestimmung des Molybdäns im Molybdänglanz*. Molybdänglanz muß 2—3 Stdn. pulverisiert werden, um ein brauchbares Analysenmaterial zu liefern. Seine Analyse durch Schmelzen oder auf nassem Wege mit HNO_3 , unter Zusatz von Br, HgO oder konz. H_2SO_4 gestaltet sich sehr schwierig, weil oft kleine Mengen unangegriffen bleiben. Die Vf. emp-

fehlen folgende Methode: Man schließt 0,3 g feinst pulverisierten Molybdänglanz (mit etwa 75% MoS_2) im *Philippbecher* (breiter, weithalsiger Erlenmeyerkolben) durch 2—3-stdg. Digerieren mit 25 ccm rauchender HNO_3 auf, verdampft die Salpetersäure, raucht mit 1—2 ccm konz H_2SO_4 ab, nimmt den Rückstand, welcher noch H_2SO_4 enthalten soll, mit 50 ccm W. auf, filtriert warm, wäscht den Filterinhalt zuerst mit wenig W., dann mit verd. NH_3 , dann erst völlig mit W. aus, vereinigt die Filtrate, fügt dazu noch so viel NH_3 , daß Fe u. Al sicher ausgefällt sind, filtriert, dampft das Filtrat auf 150—200 ccm ein und setzt einen Überschuß von H_2SO_4 zu. Nach dem Abfiltrieren des verunreinigten Nd. verkocht man den H_2S mit verd. HCl , sammelt das Molybdänsulfid auf einem Filter, verjagt nach völligem Verdampfen dieses Filtrats die Ammoniumsalze größtenteils, nimmt den Rückstand mit W. auf, macht ammoniakalisch, fällt von neuem mit Schwefelammonium und HCl möglicherweise vorhandenes Mo als Sulfid, trocknet die beiden Nd. von MoS_2 , versacht die Filter vorsichtig, glüht Asche samt Nd. mit S im *ROSEschen Tiegel* im H-Strom zu konstantem Gewicht und wägt als MoS_2 (Chem.-Ztg. 33. 968—69. 14/9. [Wissensch. Abt. des Norsk-Kemisk Bureau v. Dr. E. COLLETT Christiania; Vortrag auf dem VII. internat. Kongreß f. angewandte Chemie London.]

BLOCH.

Woldemar Trautmann, *Zur Analyse des Molybdänglances*. Nachfolgende, für die Technik sehr brauchbare Methode gestattet, rasch den Mo-Gehalt des Molybdänglances zu bestimmen, wobei von Vorteil ist, daß die Substanz nicht sehr fein gepulvert zu sein braucht. Man vermengt 0,3 g Substanz mit einem Gemisch von halb Na_2O_2 und halb Soda im Nickeltiegel, erwärmt den bedeckten Tiegel zuerst bei sehr kleiner Flamme, bis die Mischung zusammensintert, dann 5 Min. weiter zur Rotglut, bis die Masse ruhig fließt und hellrot ist (zu langes Erhitzen bringt zuviel Ni in die Analyse), löst die erkaltete Schmelze in h. W., dekantiert mehrmals, wäscht aus, versetzt das Filtrat mit genügend dunklem Schwefelammonium, erhitzt auf dem Wasserbad, fällt h. mit verd. H_2SO_4 alles Mo als Sulfid (vorsichtiges Eintragen der H_2SO_4 !), vertreibt durch Hindurchleiten von Luft den H_2S , filtriert nach dreimaligem Dekantieren, behandelt das getrocknete Filter entweder nach COLLETT und ECKARDT (vgl. vorstehendes Referat) und wägt als MoS_2 oder nach vorsichtigem Veraschen des Filters und Rösten des Sulfids im Porzellantiegel über sehr kleiner Flamme als MoO_3 . Letztere Methode ist die raschere und bei einiger Übung ebenso genau wie die andere, denn eine entsprechend kleine Flamme läßt kein MoO_3 sublimieren. — Durch die Methode mit Na_2O_2 umgeht man die sonst unvermeidliche Trennung von Mo u. Cu, die nur mittels weniger Tropfen Schwefelammonium gelingt. Bei Anwesenheit von Al u. Bi enthält der durch NH_3 gefällte Nd. bis zu 2,4% MoO_3 , und das Mo muß daraus nochmals besonders abgeschieden werden.

Mit *Natriumperoxyd* läßt sich wie Ferrochrom und Ferrowolfram auch *Ferrovanadium* quantitativ zers. und so analysieren. Man verschmilzt 0,2—0,3 g davon mit der oben angegebenen Mischung, titriert das wie oben erhaltene, mit H_2SO_4 angesäuerte und darauf mit SO_2 reduzierte Filtrat nach Vertreibung der überschüssigen SO_2 mit KMnO_4 . Die *Vanadinanalyse* kann so in der Hälfte der sonst erforderlichen Zeit bewerkstelligt werden. (Chem.-Ztg. 33. 1106—7. 16/10. Ober-UNNA.)

BLOCH.

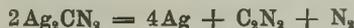
W. E. von John, *Bestimmung von Tantal und Niob und Trennung von Kieselsäure in Mineralien, Stahl und Legierungen*. Die Trennung von Tantal und Niob von *Kieselsäure* gründet sich darauf, daß *Kaliumhexatantalat* u. *-niobat* in W. u. KOH l. sind, die Na-Salze dagegen nur in W. — Man schm. das Mineral mit Kaliumdisulfat, behandelt nacheinander mit h. W., h. gelbem Schwefelammonium, h. W., verd. H_2SO_4 , h. W., glüht u. wägt den Rückstand (SiO_2 , Ta_2O_5 u. Nb_2O_5),

schm. im Silbertiegel mit NaOH, l. in k. verd. NaOH, filtriert im Goochtiiegel und entfernt die SiO₂ durch wiederholtes Auswaschen mit verd. NaOH. Dann wäscht man mit lauwarmem W., bis das Filtrat mit verd. H₂SO₄ keinen Nd. mehr gibt, fällt mit verd. H₂SO₄, kocht kurze Zeit, filtriert, glüht und wägt (Ta₂O₅ + Nb₂O₅; SiO₂ aus Diff.), schm. wieder mit KOH, l. in W., fällt mit verd. H₂SO₄, l. den Nd. in HF unter Zusatz von etwas KF, kocht, verd. mit W. u. kocht wieder, wodurch das ganze Ta als praktisch unl. *Kaliumtantaloxylfluorid*, K₄Ta₄O₅F₁₄, ausfällt, während das l. Kaliumnioboxyfluorid in Lsg. bleibt. Auf diese Weise lassen sich Spuren von Ta bei Ggw. von Nb nachweisen. Man wäscht den Nd. mit h. W., bis mit Gallustinktur kein rötlicher Nd. mehr entsteht, erwärmt mit konz. H₂SO₄ (Lsg. von Ta₂O₅ u. KHSO₄), filtriert, wäscht wiederholt mit W., glüht u. wägt.

Zur Best. von Ta in Stahl l. man in HCl, dampft zur Trockene, l. in verd. H₂SO₄, glüht u. wägt den Rückstand, schm. mit NaOH u. verfährt wie oben. Bei Ferrotantal mit mehr als 45% Ta glüht man das feine Pulver zuerst und verfährt dann wie bei Stahl oder, bei Ggw. von Sn, wie oben. — Die Methode gibt zufriedenstellende Verb. und eignet sich besonders für technische Analysen. (Chem. News 100. 154. 24/9. Newcastle-on-Tyne. Elswick Works.) HÖHN.

H. Russell Ellis, Silbercyanamid. Die *Best. des Cyanamids* nach PEROTTI (Gaz. chim. ital. 35. II. 228; C. 1905. II. 1053) ist nur für reine Substanzen brauchbar; bei technischem Natriumcyanamid, Nitrolim u. nitrolimhaltigen Böden werden die Verb. beträchtlich durch verschiedene Verunreinigungen beeinflußt. — Zur *Best. von Cyanamid und Cyanid in Natriumcyanamid* fügt man 20 ccm einer ca. 1/10-n. Lsg. der Substanz zu ca. 40 ccm 1/10-n. AgNO₃ u. 10 ccm n. HNO₃, filtriert vom AgCN ab, läßt Filtrat u. Waschwässer in 20 ccm n. NH₄OH laufen, erwärmt u. filtriert das Ag₂CN₂ ab. Den Silbercyanamidnd. l. man in sd. HNO₃ u. bestimmt das Ag mit 1/50-n. NH₄CNS; das Silbercyanamid l. man auf dem Filter in verd. HNO₃ (1 : 5) u. verfährt ebenso. — Zur Analyse von *Nitrolim* schüttelt man 1–2 g der Substanz mit W., filtriert, verd. auf 500 ccm, fügt 20 ccm dieser Lsg. zu ca. 30 ccm 1/10-n. AgNO₃ u. 20 ccm n. NH₄OH, filtriert, übergießt den Rückstand mit verd. HNO₃, wobei Ag₂CN₂ in Lsg. geht, Ag₂S u. AgCl zurückbleiben, u. bestimmt das Ag im Filtrat mit NH₄CNS.

Die Reindarst. von *Silbercyanamid* erfolgt durch Lösen von 30 g in k. W., Filtrieren, Zusatz von 20 ccm konz. NH₃ u. überschüssigem AgNO₃, Erwärmen von Fl. + Nd., Filtrieren, Lösen des Nd. auf dem Filter mit k. verd. HNO₃, Wiederfällen im Filtrat mit NH₃ und ca. 5-malige Wiederholung der Operation, bis der ganze Nd. in k. verd. HNO₃ löslich ist. Das im Vakuum über H₂SO₄ getrocknete Ag₂CN₂ ist ein zartes, amorphes, gelbes Pulver. Beim Erhitzen explodiert es heftig unter Hinterlassung von Ag, das nach einigem Erhitzen rein ist. Durch Explodierenlassen in einem Wägeröhrchen aus Hartglas hinter Asbest im Vakuum (Abbildung des App. im Original) u. Analyse des entstehenden Gasgemisches ließ sich zeigen, daß die Zers. fast quantitativ nach der Gleichung:



unter B. von *Cyan* verläuft. (Chem. News 100. 154–55. 24/9. London. Chem. Department, Polytechn., Regent Street.) HÖHN.

E. Carlinfanti und B. Fornaro, Über den Nachweis von weißem Maismehl in Getreidemehlen und Mehlpräparaten. Die Erkennung von gebleichtem Mehl. 2. Mitteilung. Im Anschluß an frühere Unterss. (Arch. d. Farmacol. sperim. 6. 458; C. 1907. II. 2085) teilen Vff. mit, daß die früher beschriebenen Methoden sich zum *Nachweis von weißem Maismehl in Brot* nicht gut eignen, da durch die bei der

Brotbereitung vor sich gehenden Prozesse die Eiweißkörper verändert werden. Die Resultate sind sehr widersprechend. Bei der Unters. von Mehlen, die nach besonderen Verf. gebleicht waren, konnten Vff. nachweisen, daß der Fettgehalt der gebleichten Mehle fällt. Das Isoamylalkoholextraktionsverf. gibt zum Nachweis von Maismehl auch bei gebleichten Mehlen gute Resultate. Als Bleichmittel dienten Wasserdampf oder elektrisierte Luft. Zum Nachweis der Qualität der gebleichten Mehle lassen Vff. aus dem Mehl Scheiben von 3 cm Durchmesser austechen, die, mit W. befeuchtet, nach einer Stunde die ursprüngliche Farbe des Mehles zeigen. (Arch. d. Farmacol. sperim. 8. 415—24. Sept. Rom. Univ. Pharm.-chem. Inst.)

BRAHM.

L. Hoton, *Der Nachweis von Cocosfett in Butter mittels des Mikroskops*. Es empfiehlt sich, auf einem Querschnitte einer verdächtigen Butter mit dem Finger unter leichtem Drucke Striche zu ziehen. Es gelingt dann oft, selbst wenn das Cocosfett in halbflüssigem Zustande mit der Butter gemischt wurde, in diesen Strichen mit der Lupe kleine Körnchen von der Größe eines Mohnkörnchens zu entdecken, die sich u. Mk. bei geeigneter Vergrößerung im polarisierten Lichte als fast reines Cocosfett erkennen lassen. In einem einzelnen Falle, in dem eine Verfälschung mit 5% Cocosfett stattgefunden hatte, wurden auf einem Querschnitte von 20×25 cm 3 bis 4 solcher Körnchen gefunden. (Ann. des Falsifications 2. 275—76. Juni.)

RÜHLE.

P. Le Naour, *Prüfung von Bienenwachs nach dem Codex von 1908*. Es wird darauf hingewiesen, daß durch halbstündiges Kochen von 1 g Wachs mit 35 ccm wss. 15% ig. NaOH, Filtrieren nach dem Erkalten u. Ansäuern bei Ggw. von Fettsäuren (Stearinsäure) nicht mit Sicherheit ein Nd. entsteht, während sich ein solcher bei Verwendung gesättigter Sodalsg. bildet. (Ann. Chim. analyt. appl. 14. 369 bis 370. 15/10.)

RÜHLE.

A. Andouard und Pierre Andouard, *Die freie Weinsäure in den Weinen der Loire-Inférieure*. Untersucht wurden Weine der Ernten 1906 und 1907 und die erhaltenen Ergebnisse auf ihren Wert für die Beurteilung der Weine, insbesondere hinsichtlich einer Alkoholisierung (Zuckerung) oder Wässerung, nach den gebräuchlichen Regeln geprüft. Die Weinsäure wurde nach dem Verf. von BERTHELOT u. FLEURIEU bestimmt. Nach Angaben über die in dem genannten Weinbaugebiete angebauten Weinstockarten und die Ergebnisse der Unterss. folgt die Beurteilung der Weine auf Grund der Beziehungen Alkohol—Extrakt u. Alkohol—nichtflüchtige SS. und der Regeln von GAUTHIER, HALPHEN, ROOS u. BLAREZ (vgl. die Tabellen des Originals). Der Gehalt an freier Weinsäure schwankt 1906 wie 1907 innerhalb weiter Grenzen (von 1—4 g in 1 l Wein). Es ist nicht zugänglich, diese großen Unterschiede auf den Reifezustand der Trauben zurückzuführen, dessen Wrkg., ohne völlig einflußlos zu sein, doch stark zurücktritt gegenüber der hauptsächlichsten Ursache, die in der Art des Weinstocks gesucht werden zu müssen scheint. Auf keinen Fall ist es richtig, wenn die Menge der freien Weinsäure in irgend einem Wein der unteren Loire 1 g in 1 l überschreitet, diesen Überschuß insgesamt von dem Gehalte an Gesamtsäure in Abzug zu bringen, wenn es sich um den Nachweis einer Wässerung handelt. Es empfiehlt sich in allen Fällen, in denen Angaben über die Art und Herkunft eines zu prüfenden Weines fehlen, einen Zungensachverständigen zur Beurteilung heranzuziehen und sich nicht allein auf die Anwendung der genannten Beziehungen und Regeln zu verlassen. Von Wichtigkeit für die Beurteilung von Weinen auf Reinheit ist auch die jährliche Unters. der hauptsächlichsten Weine jedes Weinbaugebietes auf ihre Zus. (Weinstatistik). Wegen

der Einzelheiten vgl. Original. (Ann. des Falsifications 2. 267—74. Juni. Station Agronomique de la Loire-Inférieure.) RÜHLE.

Eug. Collin, *Praktische Methode zum Nachweis der Gegenwart und der Menge von Arachisschalen im Leinkuchen.* (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 29. 369; C. 1909. I. 1909). Das Vf. beruht auf der beträchtlichen Schwere der Elemente der Arachisschalen, auf deren Härte und Widerstandsfähigkeit gegen spitze Instrumente und auf deren Nichtentfärbung durch Eau de Javelle. Man pulverisiert eine Durchschnittsprobe von 5 g, trägt das Pulver in h. W. ein, reibt die M. nach dem Erkalten mit dem Handrücken durch ein Sieb Nr. 60, kocht den auf dem Sieb verbleibenden Rückstand einige Augenblicke mit alkal. W., dekantiert letzteres, wäscht den Rückstand mit reinem W. nach und unterwirft ihn der entfärbenden Wrkg. des Eau de Javelle. Nach einer gewissen Zeit sind die Leinsamenschalen nahezu völlig entfärbt, während die Arachisschalen ihre braune Farbe bewahrt haben. Man trennt beide durch eine kreisende Bewegung des Gefäßes und durch Abschlämmen mit W. und prüft die braunen Arachisschalen mit einer Nadel, Messerspitze oder dgl. und unterwirft sie einer mikroskopischen Unters. — Die abgetrennten entfärbten Elemente werden getrocknet und gewogen und so die Menge der vorhandenen Arachisschalen annähernd festgestellt. Für eine genaue Best. ist es notwendig, das Verhältnis zwischen dem harten, gefärbten, inneren und dem weichen, farblosen, äußeren Teil der Arachisschalen zu ermitteln. (Ann. des Falsifications 2. 131—32. März.) DÜSTERBEHN.

V. Henriques und S. P. L. Sörensen, *Über die quantitative Bestimmung der Aminosäuren, Polypeptide und der Hippursäure im Harn durch Formoltitration.* Bezugnehmend auf die Einwände von MALFATTI (S. 1279) gegen die von den Vf. angegebene Methode der Aminosäurenbest. im Harn (vgl. Ztschr. f. physiol. Ch. 60. 2; C. 1909. II. 70) zeigen Vf. noch einmal, daß bei der Neutralisation Lackmus und bei der eigentlichen Formoltitrierung Phenolphthalein als Indicatoren anzuwenden sind. Die Methode leistet bei allen normalen Harnen vorzügliche Dienste. — Um zu entscheiden, ob im Harn Polypeptide sich befinden, wurde in 50 ccm Harn in der angegebenen Weise der Amino-N bestimmt, zu anderen 50 ccm HCl hinzugefügt und 6-mal mit Äthylacetat ausgeschüttelt. Darauf bringt man den Harn in einen Kolben, der einen Zusatz von 50 ccm konz. HCl enthält, u. kocht $1\frac{1}{2}$ Stde. lang. Nach dem Sd. entfernt man möglichst viel HCl auf dem Wasserbad, den Rest löst man in W. auf, und nach Entfärbung unternimmt man eine Formoltitrierung + NH_3 -Best. im Harn. — In allen Fällen konnte nun durch Kochen mit HCl eine Abspaltung der Aminosäure erzielt werden. Die Menge des nach diesem Verf. nachweisbaren peptidgebundenen N ist sehr schwankend; die geringste von den Vf. gefundene Menge beim Menschen betrug 8,9% (als % der gesamten Menge Aminosäuren-N berechnet); die größte Menge (77,7%) kommt im Hammelharn vor. Im Hundeharn fanden sich bei Fleischfütterung zwischen 17,5 und 32,8%, bei Brotfütterung 13,5—41,2%.

Zur Best. der Hippursäure destilliert man den zum Ausschütteln des Harns benutzten Essigäther ab, kocht den Rückstand mit konz. HCl ($1\frac{1}{2}$ Stde.), wobei die gesamte Hippursäure in Benzoesäure u. Glykokoll gespalten wird; die N-Menge des Glykokolls wird nach Neutralisation durch Formoltitrierung bestimmt. Man kann so schnell sehr zuverlässige Bestst. des Hippursäure-N im Harn erzielen. (Ztschr. f. physiol. Ch. 63. 27—40. 5/11. [24/9.] Kopenhagen. Physiol. Lab. d. d. Kgl. tierärztl. u. landw. Hochschule u. aus dem Carlsberg-Lab.) BONA.

F. W. Gill, F. G. Allison und H. S. Grindley, *Die Bestimmung von Harnstoff im Harn.* (Vgl. S. 870.) Die Unterss. der Vf. haben ergeben, daß Kreatinin

und Hippursäure beim Erhitzen mit HCl im Autoklaven nicht zers. werden, daß aber eine teilweise Zers. durch die 20 ccm 10%ig. NaOH herbeigeführt wird, die bei der Methode von BENEDICT u. GEPHART (Journ. Americ. Chem. Soc. **30**. 1760; C. **1909**. I. 590) zugesetzt werden. Harnsäure wird zum Teil bei der Einw. von HCl im Autoklaven zers., doch tritt bei der Dest. nach Zusatz der 20 ccm 10%ig. NaOH eine weitere Spaltung unter B. von NH_3 ein. Vf. bestimmen deshalb den *Harnstoff im Harn* nach einer Methode, die eine Kombination der Methoden von BENEDICT u. GEPHART und von FOLIN darstellt. Es wird zunächst der Harnstoff durch Erhitzen mit HCl im Autoklaven gespalten. Dann aber wird nicht unter Zusatz von 10%ig. NaOH dest., vielmehr wird das gebildete NH_3 durch Einleiten von Luft bei Ggw. von Na_2CO_3 verdrängt. Die Einzelheiten in der Ausführung der Methode sind aus dem Original zu ersehen. Die angegebene Methode gibt praktisch dieselben Werte für den Harnstoff-N, wie die FOLINSche, sie ist aber einfacher und gibt leichter übereinstimmende Resultate als diese. (Journ. Americ. Chem. Soc. **31**. 1078—93. Sept. Urbana, Univ. of Illinois. Lab. of Physiol. Chem. Dep. of Animal Husbandry.)
ALEXANDER.

H. Krauss, *Beitrag zur Kenntnis der Nylanderschen Reaktion*. Vf. empfiehlt folgende Arbeitsweise: Der *zuckerhaltige Harn* wird zunächst mit NaOH stark alkalisch gemacht, nach einigen Minuten filtriert, mit Essigsäure annähernd neutralisiert und dann erst mit NYLANDERS Reagens in üblicher Weise behandelt. (Pharmaz. Ztg. **54**. 799. 9/10. Frankfurt a/M.)
HEIDUSCHKA.

A. Chapus, *Quantitative Fettbestimmung in den Faeces* (vgl. ALBERT ROUSSELET S. 1065). Zur *Best. der Fette, Fettsäuren und Seifen in den Faeces* extrahiert Vf. den mit Na_2SO_4 fein zerriebenen Kot in einer 30 cm langen Glasröhre mit Ä. zuerst direkt, dann nach Ansäuern mit HCl. Die Trockenrückstände werden aus 70%ig. A. umkristallisiert und mit $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert. (Journ. Pharm. et Chim. [6] **30**. 301—4. 1/10.)
GUGGENHEIM.

A. Chaston Chapman, *Über die Jaffésche colorimetrische Methode zur Bestimmung von Kreatinin*. Die rote Farbe, auf deren Auftreten die JAFFESche Methode begründet ist, beruht nicht auf der B. von Kreatinipikrat, sondern auf einer Reduktion der Pikrinsäure in alkal. Lsg. zu Aminodinitrophenol und Diaminonitrophenol. Kreatinin ist ein starkes Reduktionsmittel und vermag, wenn im Überschuß vorhanden, Pikrinsäure sogar zu Triaminophenol zu reduzieren. Zwecks Erzielung genauer Resultate bei Anwendung der JAFFESchen Methode müssen genau zu definierende Versuchsbedingungen eingehalten werden; insbesondere ist der Einfluß der Temp. auf den Verlauf der Rk. zu berücksichtigen. Die Ggw. von Dextrose ist ohne störende Wrkg. (Chem. News **100**. 175. 8/10.)
HENLE.

Luigi Ermanno Cavazza, *Die Gerbstoffe*. Ausführliche Zusammenstellung früherer Arbeiten, über die schon referiert worden ist, vgl. S. 1386. (60 SS. Sep. vom Vf. **1909**. Bologna. Tipografia Cupini.)
BUGGE.

Otto Frey, *Über die Prüfung des salicylsauren Theobrominnatriums des Handels*. Nach einer Kritik der bestehenden Prüfungsvorschriften, empfiehlt Vf. folgendes Schema: Mikrokrystallinisches, weißes, geruchloses u. hygroskopisches Pulver, das süßsalzig und laugenhaft schmeckt und sich leicht in W. löst. Werden 10 g einer 20%ig. Lsg. 2-mal mit 10 g Chlf. ausgeschüttelt, so darf dessen Verdampfungsrückstand nicht mehr als 0,01 g wägen (Kaffein). Der W.-Gehalt ist aus 2 g und 2-stünd. Erhitzen im Trockenschrank zu berechnen. Wird 1 g des wasserfreien

Salzes in ca. 100 g k., ausgekochtem W. gel., so sollen nach Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthalein höchstens 2,5 ccm n. S. zur Neutralisation verbraucht werden. Dieselbe Menge in ca. 400 g W. gel., soll bei Anwendung von Methylorange höchstens 2,9 ccm n. S. verbrauchen (= 8,4% freies NaOH und 3,2% an CO₂ gebundenes NaOH). Wird 1 g gel. in etwas W. mit 3 ccm verd. H₂SO₄ angesäuert und mit Ä. ausgeschüttelt, die Ä.-Mengen abgedampft und der Rückstand in neutralisiertem Ä. und etwas W. gelöst, so sollen 26,5—27,5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH (Phenolphthalein) verbraucht werden (42—44% salicylsaures Natrium). 2 g wasserfreies Salz werden in 10 ccm W. gel., 5,4 ccm n. H₂SO₄ und etwas Lackmuspapier hinzugegeben und diese neutrale Lsg. durch 1 Tropfen n. NH₃ alkalisch gemacht, nach gutem Umrühren 3 Stda. bei 15—20° stehen gelassen, der Nd. auf ein gewogenes Filter von 8 cm Durchmesser gebracht, 2-mal mit je 10 ccm k. W. gewaschen u. endlich Filter mit Nd. bei 100° getrocknet und gewogen; das Gewicht des Nd. soll 0,75—0,8 g betragen.

Für die Ausschüttlung mit Ä. benutzt Vf. einen besonderen *Scheidetrichter* (Fig. 69) u. verfährt damit wie folgt: In das ca. 30 ccm fassende kleinere Gefäß wird bei geschlossenem Hahn die Theobrominlg. gebracht, angesäuert, das Gefäß beinahe vollgefüllt, dann durch den Hahn in das größere Gefäß fließen gelassen, mit Ä. nachgespült und bei geöffnetem Hahn stark geschüttelt. Der Hahn besitzt eine 1 cm weite Bohrung. Nach einiger Zeit wird durch starkes Drehen die Emulsion getrennt und durch Zusatz von W. die Schichtungsgrenze in den oberen Teil des Hahnes gebracht, nach dessen Schließen der Ä. beinahe vollständig abgossen werden kann. Der Apparat ist zu beziehen durch die Firma P. HAAK, Wien IX/3, Garelligasse 3. (Pharm. Post 42. 753—57. 21/9.; Apoth.-Ztg. 24. 743—44. 2/10.; Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 47. 433 bis 434. 2/10. Wien. Chem. Lab. d. Firma G. und R. FRITZ PERZOLD & SÜSS, A.-G. Vortrag v. d. 81. Vers. Deutscher Naturforscher u. Ärzte in Salzburg.)



Fig. 69.

HEIDUSCHKA.

Prettner, *Beiträge zur Analyse der Asphalt-Kalksteine und Stampfasphaltmehle. I. Über den wahren Gipsgehalt im Asphaltmehl und seine Bestimmung.* Das von R. MEYER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36. 2982; C. 1903. II. 980) verwendete Abrauchverf. zur Best. des Gipses birgt erhebliche Fehlerquellen in sich. Bei einem sehr bitumenreichen (30%) dalmatinischen Asphaltstein aus Vigorac fand der Vf. nach dem Abrauchverf. 4,3% CaSO₄, wodurch die Verwertbarkeit dieses Asphalts zu Zwecken des Straßenbelags fraglich erschien. Der Glührückstand entwickelte beim Aufnehmen mit HCl ganz auffallende Mengen von H₂S. Es zeigte sich nun, daß der Asphalt in Wirklichkeit gar keinen Gips enthielt, daß aber beim Abrauchen die S-haltigen Anteile des Bitumens mit dem CaCO₃ des Anorganischen in Rk. treten u. CaS und an der Luft teilweise CaSO₄ bilden. Der mit Chlf. extrahierte Asphalt (vgl. unten) zeigte nämlich gar keinen Gips, andererseits reagierte CaCO₃ mit S u. CS₂ an der Luft leicht unter B. von Sulfat. — Zur raschen Best. des Gipses läßt man zu 2 g (bei mehr als 20% Bitumen besser nur 1 g) von gepulvertem, bei 105° getrocknetem Asphalt in einem schräg gestellten Erlenmeyerkolben von 150 ccm Fassung allmählich in 3—4 Portionen 15 ccm Äthersalzsäure fließen, rührt mit einem spatelartigen Glasstab 8—10 Minuten gut durch, läßt 5 ccm Ä., dann 10—15 ccm W. zur vollkommenen Zers. zufließen, spritzt 40—50 ccm h. W. ein, vertreibt den Rest des Ä. event. durch Einstellen in h. W., kühlt im fließenden W. ab, filtriert die Lsg. des Anorganischen quantitativ, wobei man das erstarrte Bitumen möglichst im Kolben zurückhält, spült Kolbeninhalt und Filter

2—3-mal mit sehr verd. HCl u. bestimmt im klaren Filtrat die H_2SO_4 wie üblich. — Zur Darst. der Äthersalzsäure sättigt man 200 ccm HCl (D. 1,19) mit Ä. (etwa 300 ccm). Der Vf. fand so 0,00—0,33% Gips gegenüber 1,00—4,40% beim Abrauchverf.

II. *Best. des nicht an Kalk gebundenen Schwefels („Bitumenschwefels“) im Asphaltmaterial.* Anorganisch gebundener Sulfidschwefel lag nicht vor. Die Hauptmenge des S ist im Bitumen wohl organisch gebunden. Man mischt genau 1 g von sehr fein gepulvertem Asphalt (bei mehr als 20% Bitumen nimmt man 0,5 g) mit etwa 7 g Na_2O_2 gut im Nickeltiegel, bedeckt den Tiegel lose, bringt das Gemenge über einer kleinen Bunsenflamme auf Asbestdrahtnetz zur Rk., erhitzt, wenn die M. niedergeschmolzen ist, noch 5 Minuten mit voller Flamme, löst die erkaltete Schmelze in einem mit Uhrglas bedeckten Becherglas unter gutem Rühren in h. W., kocht etwa 10 Minuten zur Zers. des Na_2O_2 , setzt vorsichtig HCl zu bis zur klaren Trübung und füllt die Schwefelsäure wie üblich. — Die Menge des so erhaltenen Gesamtschwefels, vermindert um die nach I bestimmte, aus dem $CaSO_4$ umgerechnete Menge des „anorganischen S“, gibt den Gehalt an Bitumenschwefel. Man berechnet das Verhältnis des letzteren zu seinem Bitumen. (Gesamtbitumen; auch der in Chlf. unl. Teil des Bitumens kann S enthalten.)

III. *Eine Schnellmethode zur Bitumenbest. im Asphaltmaterial.* (Vgl. BORNE-MANN, Chem.-Ztg. 31. 500; C. 1907. II. 193.) Bei dieser Methode wird im Gegensatz zur Chloroformextraktionsmethode das Anorganische, soweit es l. in HCl ist, ausgezogen. Man wägt in 2 Erlenmeyerkolben zu 150 ccm (*a* und *b*) je 2 g (bei mehr als 20% Bitumen nur 1 g) genau ein, saugt die in *a* nach der wie oben (I) erhaltenen salzsauren Lsg. des Anorganischen durch ein mit einer Glasperle und Asbest präpariertes, nicht zu langes (12—13 cm) ALLIHNESches Filtrierrohr u. gießt die in *b* erhaltene durch ein gewöhnliches Filter, wobei man jeweils in der unter I. erwähnten Weise die Bitumenteilchen im Kolben zurückhält (sorgfältiges Digerieren des Bitumens mit der Äthersalzsäure!). Beide Filtrate kann man zur Gipsbest. (I) benutzen. Man trocknet beide Kolben mit den dazu gehörigen Glasstäben, das ALLIHNESche Rohr u. das Filter von *b* bei 110°, wozu $\frac{3}{4}$ Stde. genügen. Man spült dann das Bitumen von *b* mit je 2—3 ccm Chlf., die man aus einer Meßpipette durch das nun trockene Filter *b* in den Erlenmeyer fließen läßt, aus diesem in einen gewogenen Platintiegel, wiederholt diese Spülung 6—7-mal, erhitzt den Tiegel auf einem Asbestdrahtnetz mit einer sehr kleingestellten Bunsenflamme und verjagt mittels eines einfachen Gummihandgebläses das in leisem Sd. verharrende Chlf. (10—15 Min. bei etwa 20 ccm Chlf.). Den Luftstrahl richtet man gegen die innere obere Wand des Tiegels. Man entfernt den Brenner, wenn die Lsg. höchstens noch $\frac{1}{2}$ ccm beträgt u. dickfl. wird, hält den Tiegel dann $\frac{3}{4}$ Stde. lang bei 105—110°, wägt, hält ihn nochmals $\frac{1}{4}$ Stde. auf 105—110°, prüft auf Konstanz, raucht das Bitumen ab, glüht u. wägt mit der Asche. Die Differenz beider Wägungen ergibt das „Gesamtbitumen“. — Das Bitumen von *a* saugt man quantitativ durch das ALLIHNESche Rohr in ein Reagensglas mit hoch angebrachtem Ansatz (läßt die 2—3 ccm Chlf.-Lsg. ganz durchlaufen, bevor man weitere Lsg. nachgibt), spült den Inhalt des Reagensglases in einen gewogenen Platintiegel (20 ccm Gesamtl.) und verfährt wie vorher. Die Aschenmengen sind hier minimal. Das Resultat von *a* ist das „chloroformlösliche“ Bitumen, *b-a* der chloroformunlösliche Anteil. Dieses in 4—5 Stdn. zum Ziele führende Verf. gestattet also Aufklärung zu geben über die Menge des in Chlf. unl. Bitumens. Es hat sich bewährt bei Asphaltkalksteinen und Stampfasphalten mit den für die Asphaltindustrie hauptsächlich in Betracht kommenden Bitumengehalten. (Chem.-Ztg. 33. 917—18. 31/8. 926—27. Spandau.)

BLOCH.

E. Bornemann, *Beiträge zur Analyse der Asphalt-Kalksteine und Stampfasphaltmehle*. Bemerkungen zu PRETTNER (vgl. vorstehendes Referat). Wenn es sich um die *Best. des Gipsgehaltes*, bezw. große Genauigkeit handelt, ist die Verwendung von das Bitumen lösenden Mitteln wie Chlf. nach BORNEMANN oder Ä. nach PRETTNER (auch Ä. + Chlf. nach BORNEMANN) nicht geeignet, da sich das Bitumen beim Verdampfen des Lösungsmittels in zu großen Klümpchen abscheidet, die durch Waschen mit W. oder HCl nicht von eingeschlossener CaCl₂ oder Gipslösung befreit werden. Das reine Bitumen ist nur sehr schwer vollständig herauszulösen. Will man nicht zu hohe Werte finden, so ist das erhaltene Bitumen weit länger zu trocknen als 1 Stde. bei 110°. (Chem.-Ztg. 33. 970. 14/9. [5/9.] Berlin.)

BLOCH.

Prettner, *Beiträge zur Analyse der Asphalt-Kalksteine und Stampfasphaltmehle*. Der Vf. weist die von BORNEMANN (vgl. vorstehendes Ref.) angeführten Bedenken als durch seine Bestst. widerlegt, zurück. (Chem.-Ztg. 33. 990. 18/9. Spandau)

BLOCH.

M. Mayer und B. Havas, *Über Ausdehnungskoeffizienten der Eisenblechemails*. Man erblickt im allgemeinen die Bedeutung der Grundemails darin, daß sie die Verschiedenheiten, die bezüglich der Ausdehnung des Deckemails und des Eisens bestehen sollen, ausgleichen. Die Verss. der Vff. zeigen jedoch, daß die Grundemails bezüglich der Ausdehnung nicht nur nicht in der Mitte zwischen Deckemail u. Eisenblech stehen, sondern sogar eine etwas kleinere Ausdehnung haben als die Deckemails. Das Ausdehnungsvermögen der letzteren ist ungefähr 25—28% kleiner als das des Eisens. Nach GRÜNWARD sollen die Grundemails durch Kobalt oder Nickel zusammen mit Borax eine Ausdehnung erlangen, welche mit der des Eisens nahe übereinstimmt. Das kann nicht richtig sein, denn ein dem Grundemail ähnlich zusammengesetztes farbloses Glas mit etwas höherem Alkaligehalt zeigte einen 25 bis 30% kleineren Ausdehnungskoeffizienten als Eisenblech. Entgegen der Annahme von OST wirkt Borax nicht günstig auf das Ausdehnungsvermögen, sondern verursacht erhebliche Schwankungen. Durch Kryolith (vgl. VONDRACEK, Chem.-Ztg. 30. 575; C. 1906. II. 370) kann man den Ausdehnungskoeffizienten steigern, aber die Emails werden anscheinend sehr spröde.

Die Vff. bestimmten den Koeffizienten nach der FUESSchen Methode (App. u. Beschreibung siehe im Original) u. fanden als kubische Ausdehnungskoeffizienten für Grundemail 245—289, für Deckemail 326,7 u. 348, für das farblose Glas 309,6, für Eisenblech 384,6—420,0, alles $\times 10^{-7}$. Die Maximaldifferenz desselben Bleches verschieden verarbeitet (gestanzt etc.) beträgt 3%. Durch Aufbringen einer dünnen Schicht von Grundemail vermindert sich der Ausdehnungskoeffizient des Eisens nur um 0,5%; danach besitzen die Grundemails sehr elastische Eigenschaften. Wurde über die Schicht Grundemail eine Schicht Deckemail von in der Technik üblicher Dicke gegeben, so verringerte sich die Ausdehnung um 10%. Es sind also die Emailsichten so dünn wie möglich zu wählen u. weiße Deckemails von größter Deckkraft zu verfertigen, um mit einmaligem Auftrag auf Grundemail auszukommen.

Die enormen Spannungen, die durch die Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten bewirkt werden, erklären die häufig ohne äußere Einflüsse auftretenden Sprünge u. Risse in emaillierten Gegenständen. (Sprechsaal 42. 497—99. 26/8. Chem.-Techn. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe.)

BLOCH.

Technische Chemie.

Wilhelm Michaëlis sen., *Der Erhärtungsprozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel.* (Vgl. Chem.-Ztg. 17. 1243; C. 93. II. 742.) Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über eigene langjährige Verss. Die kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel verdanken ihre Erhärtung in der Hauptsache der B. kolloiden Kalksilicats. Dieses bildet sich, weil Kalkhydro-silicat swl. ist u. eine große Bildungsgeschwindigkeit besitzt (vgl. v. WEIMARN, Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 2. 199 u. später; C. 1908. II. 126). Gießt man klares Kieselsäuresol in eine Lsg. von 1 Tl. Kalk in 120000 Tln. W., so tritt nach dem Durchschütteln Opalescenz ein; bei einer Lsg. 1 : 60000 entsteht sofort eine Suspension, bei einer Lsg. 1 : 30000 eine Ausflockung (von Hydrogel). Bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich immer *amorphes Kalkhydro-silicat*. *Kryptokrystallinisches Metasilicat*, $\text{CaSiO}_3 + 2 \text{aq}$, entsteht erst bei 90° , während Makrokrystalle von $\text{CaH}_2\text{SiO}_4 + 4 \text{aq}$ nach BUNSEN sich bei $700\text{--}900^\circ$ bilden.

Wasserklarer *Bergkrystall* mit vollkommen glatten Krystallflächen gab, 48 Stdn. bei 180° im Autoklaven erhitzt, $0,1\%$ l. SiO_2 , Bergkrystall mit mattgeschliffenen Flächen $0,25\%$, *Quarzglas* $0,16\%$, Bergkrystallpulver $12,4\%$. Sehr fein geriebenes Bergkrystallpulver, dessen Körner wesentlich unter $0,001$ mm Durchmesser besaßen, läßt sich in W. zu einer milchigen Suspension aufschlämmen, welche bei mehrtägigem Kochen Kieselsäurehydrogel gibt. Setzt man der Quarzsuspension so viel Kalkwasser zu, daß wenigstens 1 Tl. CaO auf 3000 Tle. Fl. kommt, so findet bald eine Koagulation von Kalksilicathydrogel statt; bei der Behandlung dieses Gels mit HCl geht SiO_2 bis auf einige unangegriffene Quarzteilenchen in Lsg. (Vf. schlägt vor, *Kieselsäure u. Kieselerde, Tonsäure u. Tonerde, eisenige Säure u. Eisenoxyd* je nach ihrer Rolle als S. oder Base gegenüber anderen Stoffen zu unterscheiden.) Bei der Behandlung von *Portlandzementpulver* mit großem Überschuß von W. treten Quellungserscheinungen (Gallertbildung) erst dann ein, wenn die sich bildende Kalklg. eine Konzentration von 1 : 3300 erreicht hat. Für Kieselsäurepulver mit $12\text{--}13\%$ W. (silica via humida parata sicca) ist die zur B. von Kalksilicatgel erforderliche Mindestkonzentration an Kalk 1 : 10000 bis 1 : 12000, für Kieselsäuresol 1 : 60000. Extrahiert man Portlandzement mit viel W., u. fügt man die extrahierte Kalkmenge ($33\text{--}40\%$) in Form von konz. Kalkwasser zu, so quillt der Extraktionsrückstand beim Schütteln mit dem Kalkwasser unter Wiederaufnahme von $3\text{--}5\%$ CaO auf; bei ruhigem Stehenlassen mit dem vorsichtig aufgeschichteten Kalkwasser dagegen verkittet der vorher braune Rückstand zu einer festen, kalkweißen M.

Tonerdehydrat u. Eisenoxydhydrat (mit je 3 Mol. H_2O) geben infolge der langsamen B. des *Tricalciumhydroaluminats*, bezw. -*ferrits*, meist Krystalle (sehr kleine, äußerst dünne hexagonale Tafeln), doch kann (bei sehr starker Übersättigung) auch Hydrogel entstehen. *Tricalciumaluminat* und seine *Doppelverbindung mit 3 Mol. Calciumsulfat* sind in starkem Kalkwasser swl. Mit Kalkbrei erhärten nur die Trihydrate von Al_2O_3 und Fe_2O_3 , nicht die Mono-, Dihydrate u. die Oxyde.

Die bei der Extraktion von Portlandzement mit viel W. sich bildende schwache Kalklg., welche sich wie ein Sol (träges Filtrieren) verhält, enthält ca. $0,8\%$ kieselsaures Alkali. Durch Zusatz von konz. Kalkwasser (so viel, daß halbgesättigtes Kalkwasser entsteht) wird die geringe gel. SiO_2 -Menge allmählich als Kalkhydro-silicatgel ausgeflockt. Das Alkali wirkt solbildend und arbeitet dadurch dem gelbildenden Kalk entgegen. Die zur Quellung erforderliche Mindestkonzentration an Kalk (vgl. oben) wird dadurch erhöht. Außerdem ist beim Zement noch die Hydrolyse zu überwinden.

Vf. schildert dann eingehend den *Abbindungs- und Erhärtungsvorgang von Portlandzement*. Das Anmachwasser löst aus den Zementklinkern (mit Kalk sehr übersättigte feste Lsg. von Kalk, Kieselsäure, Tonsäure und eisener S.), welchen noch ca. 2% Gips zugesetzt sind, sofort Kalk, Alkalisilicat, Calciumsulfat, -aluminat und -ferrit. Infolge der Schwerlöslichkeit in konz. Kalklösung scheiden sich bald Calciumsulfataluminat, Tricalciumhydroaluminat und -ferrit in Nadeln oder auch kleinen Täfelchen ab. Sobald die Kalkkonzentration groß genug ist, scheidet sich ferner ein zunächst kalkarmes, dem Kieselsäurehydrogel sehr ähnliches Hydrogel aus. Dieses nimmt durch Adsorption immer mehr Kalk auf, während andererseits das W. dem Hydrogel von den noch unzers. Klinkerkörnern entzogen wird; es verdichtet sich an der Oberfläche der Körner mehr u. mehr u. erstarrt schließlich zu einem festen, wasserundurchlässigen Gel. Auch bei dem *Kunstsandstein von FREDERIK RANSOM* beruht die Erhärtung auf der B. von Kalkhydro-silicatgel. — Die *Befreiung des Eisens von Rost in Kalk- u. Zementmörtel* wird durch die B. von Kalkhydroferrit veranlaßt.

Barytzement erhärtet ohne Gelbildung, weicht aber im W. auf. SiO_2 gibt mit Baryt- und Strontiumwasser nur kristallisierte Hydrosilicate. Mit viel W. extrahierter Portlandzement quillt beim Schütteln mit Baryt- oder Strontianwasser nicht auf. — Die natürlichen, mit Kalkbrei angemachten *Puzzuolane* erhärten unter B. von Kalkhydro-silicatgel, ebenso auch die künstlichen; falls die Brenntemperatur der letzteren nicht zu hoch war, wird die Tonerde, wie Vf. an entwässertem und geröstetem *Kaolin* nachwies, in Calciumaluminat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, übergeführt. — Der Kalk kann nicht durch Magnesia ersetzt werden. Nur bei höherer Temp., in mit Wasserdampf gesättigtem Raume, bei Hochdruck oder durch Wechselszer. von I. Magnesiumsalzen mit I. Silicaten (Wasserglas) kann sich *kolloides Magnesiumhydro-silicat* bilden. — Mit Kalk gesättigte oder übersättigte Verb. (Portlandzement, Kalk von Zeil, römischer Zement von Trifail, geschmolzenes Dicalciumsilicat, gesinterter Dicalciumferrit) bilden mit gesättigter Kalklsg. kein Hydrogel u. nehmen keinen Kalk auf, dagegen nach genügender Extraktion mit W. Portlandzement erhärtet zwar mit Kalkbrei (infolge B. von Kalkgel), wird aber dann leicht von W. angegriffen. — Weiter bespricht Vf. die wiederholte Erhärtungsfähigkeit der Zemente, die Schwindrissigkeit, die Zers., bezw. Dichtung poröser Mörtel durch W., das Verhalten von glasiger, schaumiger Schlacke, Hüttenmehl, Hercynia-Zement, die Hypothese von CHEVREUIL, bezw. FRÉMY, die Wärmeentw. beim Abbinden, die (katalytische) Wrkg. mancher Zusätze (Zusätze, welche eine Krystallbildung begünstigen, verlangsamen den Abbindeprozeß, Zusätze, welche die Kolloidbildung unterstützen, beschleunigen ihn), das Treiben des Zementes. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 9—22. Juli. [9/3.*] 32. Generalvers. des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten.)

GROSCHUFF.

G. Belloc, *Gasentwicklung durch erhitzte Metalle*. Erhitzt man *Stahl* im Vakuum einer Hg-Pumpe und steigert die Temp. dabei stufenweise um etwa 100° , so beobachtet man folgendes. Die Gasentw. beginnt zwischen 150 und 200° , ist aber erst bei 400° eine beträchtliche. Wird die Temp. jetzt konstant erhalten, so nimmt die Gasentw. schließlich ab und hört nach einer gewissen Zeit auf, worauf man zur nächst höheren Temperaturstufe übergeht. Ein derartiger Vers. dauert 15—18 Tage. Ist man in dieser Weise bis auf 1000° gelangt, so sollte man annehmen, daß alle sich bis zu dieser Temp. entwickelnden Gase erschöpft seien. Diese Annahme ist falsch. Hat man z. B. 50 g weichem Stahldraht bei 780° sämtliches Gas (3,30 ccm) entzogen, unterbricht dann das Erhitzen auf 3 Tage unter Beibehaltung des Vakuums u. erhitzt dann von neuem auf 780° , so entwickelt der Stahldraht wiederum 3,25 ccm Gas. Wiederholt man diese Operation mehrere Male bei der gleichen

Temp., so erhält man nacheinander 1,15, 0,75, 0,55, 0,35, 0,20 ccm Gas, im ganzen also 9,55 ccm. Bei 880 und 980° treten dieselben Erscheinungen auf, wenn man Ruhepausen von 4—5 Tagen einschleibt. Überläßt man das bei 980° erschöpfte Metall 80 Tage im Vakuum der Ruhe und erhitzt es dann wieder auf 680°, so entwickelt es von neuem Gas. — Das Gas bestand in allen Fällen aus H und CO. (C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 672—73. [26/10*].) DÜSTERBEHN.

Jaroslav Milbauer, *Physikalisch-chemische und technische Studien über die Mennige*. III u. IV. (I u. II vgl. S. 877.) Die Absorption von O durch PbO ist, da die Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperatursteigerung um 10° nicht verdoppelt oder verdreifacht wird (VAN'T HOFF, ARRHENIUS), eine physikalische und wohl den Theorien der festen Lsgg. gemäß zu erklären. Der Gleichgewichtszustand ist vom Partialdruck des O abhängig. Wurde die Umdrehungszahl des Rohres gesteigert, so wurden kleinere Resultate erzielt, wohl weil das PbO in Kügelchen zusammenrollt, wodurch die Reaktionsfähigkeit vermindert wird. Ohne Rotierung erhält man vollkommen übereinstimmende Zahlen mit denen, welche sich bei der kleineren Umdrehungszahl ergaben. Das Vorwärmen der Gase ist ohne beträchtliche Wrkg. auf die B. von Pb₂O₄. Die Beimengungen des PbO setzen zum größten Teile die Reaktionsgeschwindigkeit in geringem Maße herab; ein besonders gut wirkender Katalysator wurde nicht gefunden. Bei Verdünnung durch steigende Mengen SiO₂ sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit stark herab; ähnlich negativ, aber in geringerem Maße wirkt fein geriebenes, ausgeglühtes Carborundum, nicht negativ wirkte grobkörniges Carborundum. — Die Oxydationsgeschwindigkeit von Bleicarbonat — die besten Mennigesorten werden aus Bleiweiß dargestellt — ist im Anfangsstadium (Hauptzrs. in PbO u. CO₂) sehr gering (1/4 Stde.), steigt jedoch rasch und erreicht in 3 Stdn. das Maximum, welches dem Gleichgewichtszustand entspricht u. zu einem Prod. von 89,9% Pb₂O₄ führt. Die Bildungsgeschwindigkeit der Mennige aus PbCO₃ übertrifft vielmals diejenige aus PbO, wohl weil das Carbonat durch seine vorherige Zers. ein besonders feines und lockeres Material liefert, wodurch auch die reaktive Oberfläche stark vergrößert wird. Über 470° findet die Zers. von Mennige statt; das ist für die Darst. bei gewöhnlichem Druck im O-Strom die optimale Temp. (Chem.-Ztg. 33. 950—51. 9/9. 960—61. 11/9. Chem. Lab. d. böhm. techn. Hochschule Prag.) BLOCH.

E. Parow, *Stärkeausbeuteversuche an verschiedenen Kartoffelsorten*. Zusammenfassender Bericht über die Ergebnisse der in den Jahren 1900—1908 in der Versuchsanstalt des Vereins der Stärkeinteressenten in Deutschland an 36 Kartoffelsorten ausgeführten Verss., bei denen die von SAARE aufgestellten Ausbeutezahlen um ein geringes übertroffen wurden. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 32. 470—71. 14/10. 483—85. 21/10.) HAHN.

A. Stutzer, *Untersuchungen über die Ablauge aus Sulfitcellulosefabriken*. Bei der Herst. der Sulfitcellulose durch Herauslösen der Intercellularsubstanzen und der inkrustierenden Stoffe aus Holz mittels Calciumdisulfit unter Druck wandern große Mengen organischer Bestandteile, vorwiegend Kohlenhydrate, in die öffentlichen Flußläufe; 1 l Sulfitcelluloseablauge enthält ca. 120 g (in einem Fall wurden sogar 175 g gefunden) organische und 10—15 g mineralische Stoffe. Calorimetrische Bestimmungen ergaben, daß 1 kg der durch Eindunsten erhaltenen Trockensubstanz 4250 Cal. entwickelt; 1 l Lauge liefert also 580, 1 kg Lauge 550 Calorien. Der Vf. beschäftigt sich mit dem Problem, den hohen Energiegehalt der Ablauge durch ihre Verwendung als Futtermittel auszunutzen. — Von den für den Tierkörper nachteiligen Bestandteilen kommen vor allem die schweflige S. und ihre Salze in

Betracht. Die noch nicht zersetzte Ablauge wirkt auf Pflanzen u. Tiere vorzugsweise durch die als Ca-Verb. vorhandene SO_2 schädlich; weniger gefährlich oder vielleicht ganz unschädlich ist die mit Aldehydgruppen von Kohlenhydraten, hauptsächlich Pentosen, vereinigte SO_2 . — Zur Analyse (SO_2 -Best.) verd. man 250 ccm Lauge mit 150 ccm W., kocht mit 40 ccm 25%ig. Phosphorsäure, fängt das Destillat in Jodlsg. auf, fällt als BaSO_4 und rechnet auf SO_2 um. Die H_3PO_4 treibt die in Form von Sulfiten vorhandene schweflige S. vollkommen aus, die in esterartigen Verbb. enthaltene nur z. T. Energischer wirken HCl und H_2SO_4 , Verss. mit organ. SS. waren erfolglos.

Eine Entfernung der schwefligen Säure ist durch Neutralisation mit Kalk und Einblasen von Luft nicht möglich; die gebildeten organischen Bestandteile werden durch den O der Luft viel leichter oxydiert als die SO_2 und durch Zusatz von Kalkmilch bis zur neutralen oder alkal. Rk. tiefgreifend zers. Zum Alkalischemachen der Rohlauge sind, im Gegensatz zu $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 u. NaOH , nur geringe Mengen NH_3 nötig, da dieser anscheinend mit den Kohlenhydraten der Lauge keine saccharatartigen Verbb. eingeht. Eine fast vollständige, aber nicht praktisch verwendbare Beseitigung der SO_2 erfolgt durch Erwärmen mit $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder Mennige. — Gebundener O (H_2O_2 , Chlorkalk, KMnO_4 , MnO_2 , HNO_3) ist ebensowenig brauchbar wie atmosphärischer O. Auch Verss. zur Abscheidung der SO_2 als neutrales Sulfit mittels CaCO_3 unter Druck blieben ohne Erfolg. — Durch Verdunsten der Lauge, besonders im Vakuum, verflüchtigt sich die SO_2 in erheblichen Mengen, aber nicht vollständig.

Das in der Ablauge enthaltene Calciumbisulfit kann an Aldehyde gebunden werden, besonders an *Formaldehyd*; das entstehende oxymethansulfosaure Ca zers. sich beim Erwärmen mit H_3PO_4 nur in Spuren. Ohne Anwendung von Druck wird die SO_2 durch Formalin vollständig entfernt als unter Druck, da im letzteren Fall aus organischen Säureverbb. neue Mengen von SO_2 gebildet werden können. Kohlenhydrate mit Aldehyd- oder Ketogruppen, z. B. die der Melasse, wirken auf die SO_2 der Ablauge nur unter Druck ein; dabei nimmt die M. jedoch einen brenzlichen Geruch an. — Zur Beseitigung des überschüssigen Formaldehyds kann man NH_3 , Fleisch, Fleischmehl, die N-haltigen Bestandteile des Knochenmehls, die Aminverbb. der Melasse etc. verwenden. — Melasse verbessert zugleich den Geschmack, indem sie die Wrkg. von Zersetzungsprodd. der Gerbsäure (kratzendes Gefühl im Schlund) aufhebt. Der eigentümliche, vermutlich aus Zersetzungsprodd. von Harzen bestehende Bitterstoff der Ablauge läßt sich zum Teil durch Mineralöl entfernen. — Über die Brauchbarkeit eines aus Ablauge mit Formalin, Kalk, Rübenmelasse und Moostorf hergestellten *Futtermittels* (Versuchstiere Schafe) müssen noch Erfahrungen gesammelt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 22. 1999—2005. 8/10. Königsberg.)

HÖHN.

W. Seifert und R. Haid, *Über die Einwirkung der Milchkulturen auf den Wein*. Durch die vielfach übliche Anwendung von *Milch* als Klärmittel bei der *Kellerbehandlung des Weines* wurden eine Reihe von Verss. veranlaßt, welche ergaben, daß in die Reihe der *Äpfelsäure verzehrenden Bakterien* auch typische *Milchsäurebakterien* einzufügen sind. Durch den Milchzusatz kann besonders bei säurearmen, noch unvergorenen Zucker enthaltenden Weinen eine Zunahme an *Milchsäure* und dementsprechend auch an *Gesamtsäure* erfolgen, indessen wird letztere infolge gleichzeitiger Zers. der *Äpfelsäure* in manchen Fällen sehr gering sein, wenn nicht ganz ausbleiben. Alter und Säuregrad der Milch scheinen auf den Verlauf des Prozesses nicht von wesentlichem Einfluß zu sein. Gelangen mit der Milch auch *Buttersäurebakterien* in den Wein, so werden auch Geschmack und Geruch nachteilig beeinflußt werden. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 12.

681—96. Oktober. Klosterneuburg. Chem. Vers.- u. Hefereinzucht-Lab. d. Lehranst. f. Wein- u. Obstbau.) MACH.

A. Nastjukow, Über die chemische Zusammensetzung der Schmieröle. Der Vf. untersuchte russische und amerikanische Schmieröle auf ihr Verhalten gegen Formalin und Vitriolöl (vergl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 36. 881; C. 1904. II. 1042) und führt die *Formolitzahlen* (Mengen der luftgetrockneten Formolite in g, die aus 100 ccm Öl erhalten werden) von Zylinder-, Maschinen-, Vaseline- und Spindelöl in Tabellen an. Mit wenigen Ausnahmen bestehen diese Öle nach den Formolitzahlen im wesentlichen aus ungesättigten cyclischen KW-stoffen. Die amerikanischen Zylinderöle bilden im Gegensatz zu den russischen eine bestimmte Gruppe von Schmierölen, da ihre Formolitzahlen in sehr engen Grenzen liegen (92—97), während die der russischen Zylinderöle und die der gewöhnlichen russischen und amerikanischen Maschinenöle ohne speziellen Verwendungszweck viel größere Schwankungen aufweisen und viel niedriger liegen. Die für bestimmte Zwecke hergestellten amerikanischen Maschinenöle bilden ihren Formolitzahlen nach wohlcharakterisierte Gruppen trotz der Verschiedenheit ihres Ursprungs, während andere in dieser Beziehung keine auffallenden Merkmale zeigen. Zur ersten Gruppe gehören z. B. die Turbinenöle, die Öle für leichte und schwere Gaskraftmaschinen, zur zweiten die Schmieröle für Kältemaschinen, für Transformatoren etc. Analog verhalten sich die russischen und amerikanischen Spindelöle. Die Formolitzahlen der Vaselineöle lassen sich vielleicht als Maßstab für die mehr oder weniger gute Reinigung durch Vitriolöl benutzen. — Die Formolitzahlen geben demnach einerseits einen Hinweis auf die chemische Zus. der Schmieröle und können andererseits als Charakteristikum für die Einteilung der Öle in verschiedene spezielle Gruppen dienen.

Mäßigt man die Rk. zwischen Naphthadestillaten und Formalin, indem man weniger Vitriolöl anwendet und die Dauer der Einw. verlängert, so gewinnt man eine Reihe neuer Formolite, beginnend mit dem bekannten unl. festen, amorphen Nd. hinweg über feste, aber in organischen Lösungsmitteln l. bis zu fl. Prodd. Z. B. erhielt der Vf. aus einer zwischen 250 und 300° sd. Petrolfraktion mit der Formolitzahl 12,5 eine neue Fraktion, die bei 220 mm Druck erst über 300° zu sieden begann und deren Formolitzahl etwa 97 betrug, das ist also ein fl. Formolit. — Die Bedeutung der Formolitzahlen der rohen Naphtha und der Schmieröle ist durchaus nicht gleichwertig. Das Resultat von HERR (S. 2034) bezüglich der Binagadynaphtha erklärt sich der Vf. so, daß HERR die rohe benutzte, während sie der Vf. (Formolitzahl gefunden ca. 18) vorher mit Vitriolöl reinigte, wodurch ein Teil der ungesättigten KW-stoffe verharzt wurde; andererseits können in der ungereinigten Naphtha noch O-haltige Körper an der B. der Formolite teilnehmen; diese werden wahrscheinlich durch Fullererde beseitigt und zers. sich beim Destillieren unter B. von gesättigten KW-stoffen mit geringerer Viscosität. Die Formolitrk. ist also auch bei der praktischen Verarbeitung der Naphtha von nicht zu unterschätzender Bedeutung. (Petroleum 4. 1336—37. 1/9. [Mai.] Vortrag auf d. VII. intern. Kongreß f. angewandte Chemie London-Moskau.) BLOCH.

E. Ristenpart, Eine vereinfachte Souple-Bleiche. Für die Herst. eines weißen Organzin Souples aus gelber Mailänder Seide wird in der Praxis vielfach eine 1%ig. Lsg. von Nitrosylschwefelsäure, $\text{SO}_2(\text{NO})_2 \cdot \text{OH}$, verwandt. Es hat sich nun gezeigt, daß der gleiche Effekt durch Anwendung einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. von Natriumnitrit erzielt wird; ein derartig hergestelltes Bleichbad bietet überdies die Möglichkeit, stets unter gleichen Verhältnissen zu arbeiten. (Färber-Ztg. 20. 313—15. 15/10.) HENLE.

E. Krasuski und W. Poplawski, *Pararotätseffekte auf den mit Diazo-p-nitranilin zu kuppelnden direkten Baumwollfarbstoffen*. Werden Gewebe, die mit gewissen substantiven Baumwollfarbstoffen gefärbt sind u. einer weiteren Behandlung mit Diazo-p-nitranilin bedürfen, vor dieser Nachbehandlung mit β -Naphtholnatrium, Natriumsulfocinat und Hydrosulfit bedruckt, kurze Zeit gedämpft und erst dann mit Diazo-p-nitranilin weiter behandelt, so bildet sich an den bedruckten Stellen p-Nitranilinrotlack, während gleichzeitig an den nicht bedruckten Stellen der Fonds des Gewebes durch Kupplung des direkten Baumwollfarbstoffes mit der Diazolsg. fixiert wird. (Ztschr. f. Farbenindustrie 8. 311—12. 15/10. Lodz.) HENLE.

Tifeneau, Vanille und Vanillin. Vf. gibt eine kurze Beschreibung der Kultur, Ernte, Zus., des Aromas der Vanille und der Fabrikation des Vanillins, bespricht sodann den Unterschied im Geruch der Vanille und des Vanillins, den Verbrauch und Preis der beiden Prodd. und legt dar, daß die beabsichtigte Besteuerung des Vanillins mit 100 fr. pro kg ungerecht und völlig verfehlt sei, weil sie der französischen Vanillekultur, die keineswegs im Niedergang begriffen sei, nichts nützen würde. (Bull. d. Sciences Pharmacol. 16. 607—17. Oktober.) DÜSTERBEHN.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 216297 vom 15/9. 1908. [13/11. 1909].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Erzeugung echter brauner Farben auf der Faser*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man Nitrosoderivate phenolartiger aromatischer Verb. in Mischung mit aromatischen Diamino- oder Aminoxykörpern in ammoniakal. oder ätzalkal. Lsg. auf die Faser aufbringt und nach erfolgtem Trocknen die Farbstoffbildung durch Dämpfen bewirkt.

Kl. 12a. Nr. 216211 vom 11/2. 1906. [6/11. 1909].

Gutehoffnungshütte, Aktienverein für Bergbau und Hüttenbetrieb, Oberhausen, Rbld., *Apparat zum Reinigen von Luft oder technischen Gasen*. Das Gas wird unter der Wrkg. der Schleuderkraft und unter Mitbenutzung umlaufender Schaufeln in spezifisch schwerere und spezifisch leichtere Schichten zerlegt und die spezifisch schwerere Schicht unabhängig von der Richtung des Hauptgasstromes aus dem App. entfernt. Zur Entfernung der spezifisch schwereren Staubschicht sind besondere umlaufende Schaufeln angeordnet. Außerdem sind noch andere Schaufeln vorgesehen, welche die Fortschaffung der Staubschicht erleichtern und unterstützen.

Kl. 12a. Nr. 216090 vom 26/8. 1908. [6/11. 1909].

Salpetersäure-Industrie-Gesellschaft, G. m. b. H., Gelsenkirchen, *Elektrischer Ofen zur Gasbehandlung*. Der Ofen ist gekennzeichnet durch die Anordnung hintereinander gelagerter Hörner Elektrodenpaare, deren einander zugekehrte Schenkel an ihren oberen Enden bis in ungefähre Kurzschlußnähe gegeneinander gebogen und an ihren unteren Enden, zweckmäßig unter Zwischenschaltung eines Widerstandes, kurzgeschlossen sind, in solcher Weise, daß die zwischen den einzelnen Hörnerpaaren in die Höhe wandernden Flammenbögen mit Hilfe der zu behandelnden, an den Außenseiten der Hörnerpaare zugeführten Gase sich zu einer gemeinsamen stabilen Flamme vereinigen.

Kl. 12k. Nr. 216069 vom 19/2. 1909. [8/11. 1909].

Emil Wagener, Dahlhausen, Ruhr, *Sättigungskasten zur Herstellung von Ammoniumsalzen aus Gasen der trockenen Destillation von Kohle, Braunkohle etc.* Die Destillationsgase werden nicht nur mittels Tauchungen durch das Säurebad geführt, sondern in Verb. damit noch in einer flachen Schicht auf dem obersten Teil des Bades ausgebreitet und in möglichst innige Berührung mit letzterem gebracht. Durch eine eigentümliche Führung des Gases wird noch erzielt, daß die Oberfläche des Bades in beständiger, rotierender Bewegung und frei von Unreinigkeiten gehalten wird.

Kl. 12i. Nr. 216263 vom 27/4. 1909. [8/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 203019 vom 7/11. 1907; vgl. C. 1908. II. 1653.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zum Haltbarmachen von Wasserstoffsuperoxydlösungen.* Für viele Fälle hat sich der Ersatz der Harnsäure durch ein leichter l. Konservierungsmittel als zweckmäßig erwiesen, und die angestellten Unterss. haben ergeben, daß in solchen Fällen die *Barbitursäure* mit Erfolg angewendet werden kann.

Kl. 12k. Nr. 216264 vom 12/8. 1908. [9/11. 1909].

Carl Beindl, München, *Verfahren zur Darstellung von Cyanwasserstoff und Cyanverbindungen.* Das Verf. zur Darst. von Cyanwasserstoff u. Cyanverb. durch Überleiten von flüchtigen oder gasförmigen Stickstoffverb. und flüchtigen oder gasförmigen Kohlenstoffverb. entweder allein oder in Ggw. von Stickstoff oder eines Gemenges beider über eine Kontaksubstanz ist dadurch gekennzeichnet, daß der Kontaktkörper in Drahtnetzform oder in einer dieser entsprechenden sonstigen Anordnung angewendet wird.

Kl. 12i. Nr. 216265 vom 19/6. 1908. [9/11. 1909].

Robert Hugh Forsythe Finlay, Belfast, Irl., *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak soda.* Die vom Bicarbonat abfiltrierte Chlorammoniumlauge wird gegebenenfalls nach Zusatz von Kochsalz der Elektrolyse unterworfen unter Benutzung von Elektrolysezellen, deren Anodenräume lediglich mit Kochsalzslg. beschickt sind, oder unter Verwendung von Zellen, welche mit Kochsalz führenden Anoden- und besonders gespeisten, Kochsalz führenden Mittelzellen ausgestattet sind, wobei jeweils gegebenenfalls Kohlensäure in an sich bekannter Weise in die Kathodenräume eingeleitet werden kann.

Kl. 12m. Nr. 216034 vom 22/10. 1905. [6/11. 1909].

Otto Kauffmann, Niedersiedlitz b. Dresden, *Verfahren zur Herstellung von eisenfreiem Natriumalaun.* Technische, stark eisenhaltige schwefelsaure Tonerdelauge, deren D. bei 15° nicht unter 1,250 beträgt, wird je nach dem Eisengehalt zweckmäßig mit größerer oder geringerer Menge Schwefelsäure gemischt und auf eine Temp. von 25—30° gebracht. In diese klar filtrierte Lauge wird fein gemahlenes, calciniertes Glaubersalz von technischer Reinheit in solcher Menge unter Rühren eingetragen, daß außer der theoretisch nötigen Menge noch diejenige in Rechnung gezogen wird, die zur Herst. einer nahezu konzentrierten Natriumsulfatslg. gebraucht wird. Die B. des *Alauns* tritt unter Steigerung der Anfangstemp. sofort ein und ist bei fortwährendem Rühren bald vollkommen.

Kl. 12o. Nr. 215664 vom 1/5. 1908. [9/11. 1909].

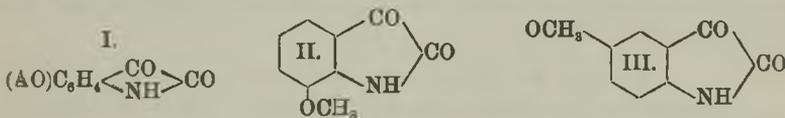
J. D. Riedel, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Quecksilberjodid-Jodfettverbindungen.* *Elaeomargarinsäure* oder diese S. enthaltende verseifte *Holz-*

öle, bezw. *Holzölfettsäuren* werden mit unterjodiger S. in Ggw. von Quecksilberoxyd behandelt. Es erfolgt hierbei Anlagerung von unterjodiger S. und die entstandene Jodfettverb. gibt mit dem Quecksilberjodid eine Doppelverb. Das Prod. bildet eine salbenartige, dunkel gefärbte M., unl. in W., l. in A., Bzl. und Aceton; es soll therapeutische Verwendung finden.

Kl. 22. Nr. 215785 vom 10/6. 1908. [2/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 182260 vom 14/11. 1905; frühere Zus.-Patt. 182 261, 193 150. 206 537 und 206 538; vgl. C. 1909. I. 1061.)

Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen. Es wurde gefunden, daß beim Ersatz des Isatins durch die im Benzolkern alkoxylierten Isatine der Formel I. (worin A gleich Alkyl, z. B. CH_3 , C_2H_5 etc. zu setzen ist) Küpenfarbstoffe von erheblich abweichender wertvoller Nuance erhalten werden. Die Kondensation der alkoxylierten Isatine mit den 3-Oxythionaphthenen kann in wss. oder wss.-alkoh. Lsg. zweckmäßig unter Zusatz von Alkalicarbonaten oder in essigsaurer Lsg. mit Salzsäure ausgeführt werden. Die alkoxylierten Isatine erhält man nach den bekannten Methoden zur Darst. von Isatin aus den entsprechenden Ausgangsmaterialien. Das in blauroten Nadeln vom F. 240—242° kristallisierende 7-Methoxyisatin (II.) sowohl durch Oxydation des bekannten (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2351) *Dimethoxyindigo* als auch nach dem Verf. des Pat. 104 693 aus dem (v) *o-Nitro m-methoxybenzaldehyd*; ferner aus dem Cyanhydrin des *Di-o-methoxycarbodiphenylimid* nach dem Verf. von GIEGYSANDMEYER (Patentschrift 113 979) und endlich aus dem *Di-o-anisylloxalimidchlorid* nach dem Verf. von J. BAUER (Patentschrift 193 633). Das aus dem (A) *o-Nitro m-methoxybenzaldehyd* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 2353) darstellbare 5-Methoxyisatin (III.) kristallisiert in braunroten, bei 200—202° schm. Nadeln. Der Farbstoff aus



3-Oxy-(1-)thionaphthen u. 7-Methoxyisatin färbt Wolle u. Baumwolle in der Küpe bordeauxrot; derjenige aus 6-Athoxy-3-oxythionaphthen-2-carbonsäure u. 7-Methoxyisatin gibt gelbe Färbungen.

Kl. 22h. Nr. 215348 vom 13/6. 1908. [5/11. 1909].

Alfred Genthe, Frankfurt a. M., Verfahren zum Erhitzen (Kochen) von Ölen zwecks Darstellung von Firnissen und polymerisierten Ölprodukten. Das Verf. zum Erhitzen (Kochen) von Ölen zwecks Darst. von Firnissen und polymerisierten Ölprodd., wie *Standöl*, *Lithographiefirnis* u. dgl. ist dadurch gekennzeichnet, daß das Öl während des Erhitzens mit einem Schwimmer bedeckt wird, zum Zweck, den Luftzutritt zu verhüten und Destillationsverluste zu vermeiden.

Kl. 22h. Nr. 215549 vom 11/4. 1908. [5/11. 1909].

Maxim Schwarz, Hilden, Rhld., Verfahren zur Herstellung durchsichtig gefärbter Harze, Lacke, Lackfirnisse und Sikkative. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man *Indanthren-* und *Algolfarbstoffe* in geschmolzenem Harz, bezw. Harzsäuren bei Temp. von 150—420° zur Lsg. bringt.

Kl. 22h. Nr. 215707 vom 13/3. 1909. [5/11. 1909].

Homer Taylor Yaryan, Toledo, V. St. A., Verfahren zur Reinigung von rohem Kolophonium oder anderen Harzen. Das Harz wird in ungefähr 4 Tln. eines im wesentlichen aus KW-stoffen bestehenden Lösungsmittels, z. B. Petroleum, gelöst

und hierauf diese Lsg. unter heftiger Bewegung mit 66%_{ig.} Schwefelsäure behandelt. Hierauf wird abdekantiert, worauf die Lsg. mit 80%_{ig.} Schwefelsäure behandelt werden kann, bis die gewünschte Färbung erzielt ist. Das von der Harz-lsg. abgetrennte Gemisch von S., minderwertigem Harz u. Verunreinigungen stellt eine dicke, schlammige M. dar. Diese wird zunächst mit ihrem halben Volumen W. gut durchgemischt und umgerührt. Es entsteht so ein Kuchen, der das Harz enthält u. auf der Oberfläche der verd. S. schwimmt; durch Terpentinöl kann das minderwertige Harz herausgelöst werden.

Kl. 30h. Nr. 215789 vom 27/2. 1909. [2/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 163804 vom 13/12. 1904; C. 1905. II. 1567.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung konzentrierter Lösungen von Thiosinamin*. Substanzen, die gleichzeitig bis zu einem gewissen Grade sauren u. basischen Charakter besitzen, ohne daß der eine oder andere erheblich vorwiegt, also Salze von schwächeren SS. mit Alkalien, Aminokörper mit sauren Gruppen, wie Aminosäuren, Aminoester u. ähnliche Substanzen besitzen ebenso wie Natrium-salicylat die Eigenschaft, wss., konz. Lsgg. von Thiosinamin zu liefern. Besonders haben sich folgende Zusätze bewährt: *Natriumbiborat, Natriumbenzoat, zimtsaures Natrium, Glykokoll, Urethan* u. dgl.

Kl. 30h. Nr. 216310 vom 18/3. 1908. [8/11. 1909].

Rosenbach, Göttingen, *Verfahren zur Herstellung von Schutz- und Heilstoffen gegen Tuberkulose*. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß Trichophytonpilze auf lebenden virulenten Tuberkelbacillen und deren Nährböden, während jene sich noch auf diesen befinden, gezüchtet werden, worauf die Pilzkulturen u. Nährböden getrennt in üblicher Weise, erstere nach erfolgtem Zerreiben durch Extraktion mit Glycerinkarbolsäurelsgg. extrahiert, die Lsgg. bakterienfrei abfiltriert und event. in der Luftleere konz. werden.

Kl. 39b. Nr. 216107 vom 23/7. 1908. [5/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 214399 vom 1/2. 1908; vgl. C. 1909. II. 1516.)

Arthur Schaar, Hamburg, *Verfahren zur Herstellung einer elastischen Füllmasse für Kraftfahrzeugbereifungen, Fahrradschläuche, Kissen* u. dgl. Der im Hauptpatent angegebenen M. wird noch Hexamethylentetramin zugesetzt.

Kl. 48a. Nr. 216112 vom 6/9. 1906. [4/11. 1909].

Fabrik elektrischer Zünder, G. m. b. H., Cöln a. Rh., *Verfahren, elektrolitische Niederschläge porenfrei und auf dem Grundmetall festhaftend zu machen*. Auf dem mit einem Metall zu überziehenden Gegenstand wird zunächst eine Schicht aus einem Metalle oder aus einer Metallegierung von niedrigerem F. als das Überzugsmetall, hierauf dieses selbst niedergeschlagen u. sodann der Gegenstand unter Vermeidung einer Beeinträchtigung der Oberfläche des Überzugsmetalls bis zum Schmelzen der Zwischenschicht erhitzt.

Kl. 53i. Nr. 215690 vom 4/1. 1908. [4/11. 1909].

(Zus.-Pat. zu Nr. 210130 vom 22/5. 1907; C. 1909. II. 248.)

Johann A. Wülfing, Berlin, *Verfahren zur Herstellung einer reinen, wasserlöslichen, neutralen salzartigen Verbindung von Natriumoxyd und Lactalbumin*. Das umgefüllte, stark abgepreßte Lactalbumin wird mit alkoh. Natronlauge digeriert, nach dem Eintritt der neutralen Rk. abgepreßt und bei niedriger Temperatur getrocknet.