

Apparate.

M. Meysahn, *Absaugetrichter für chemisch-analytische Zwecke*. Der aus Porzellan hergestellte, einen Platinkonus ersetzende Trichter besteht aus dem eigentlichen, im unteren Drittel siebförmig durchlöchernten *Trichter* (s. Fig. 50) und dem Trichterhals, dessen oben erweiterter Teil sich dicht über dem Siebteil des Trichters an diesen fest anschließt. Gesetzlich geschützt. Zu beziehen von der Porzellanmanufaktur C. G. SCHIERHOLZ & SOHN, Plau i. Th. (*Ztschr. f. angew. Ch.* **23**. 250—51. 11/2. 1910. [3/12. 1909.] Helmsdorf.)
HÖHN.

Victor Brudny, *Ein neuer Heißwassertrichter*. Der zum Filtrieren von *Agar* und andern bei höherer Temperatur schmelzenden Substanzen sich eignende Apparat (vgl. Fig. 51) vereinigt Dampfentwickler und doppelwandigen Trichter in einem Stück. Der untere Teil, der „Wasserraum“, ist mit einer Vorrichtung zur Erhaltung konstanten Niveaus versehen. Die Innenwand des Kupfertrichters ist durchlöchernt. Aus den Löchern strömt der Dampf heraus und an dem passend eingesetzten Glasrichter vorbei. Zur Aufnahme des Kondenswassers dient ein kurzes weites Rohr, das unten an der äußeren Bodenfläche des Wasserraums angebracht ist und durch einen vom Glasrichterrohr durchbohrten Gummistöpsel abgeschlossen wird. Die Erhitzung wird durch einen verstellbaren, nach Art der Bunsenbrenner konstruierten Flammenring bewirkt. — Der Apparat ist für Österreich-Ungarn von der Firma HEINRICH KAPPELLER, Wien, für die übrigen Länder von FRANZ HUGERSHOFF, Leipzig, zu beziehen.



Fig. 50.

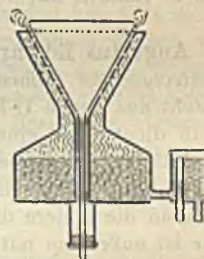


Fig. 51.

Der Vf. gibt ferner Vorschriften für die Herst. des *Agars*. Die mindestens 2 Stdn. lang und vollkommen klargekochte und neutralisierte Lsg. muß kochend heiß auf das Filter gegossen werden. Man filtriert durch Filtrierpapier, das vorher mit w. W. angefeuchtet wird; andere Filtriermaterialien geben weniger klare und durchsichtige Nährböden. (*Ztschr. f. wiss. Mikroskop.* **26**. 418—21. 18/1. 1910. [21/8. 1909.] Wien. Inst. f. Molkereiwesen u. landwirtsch. Bakteriologie der Hochschule f. Bodenkultur.)
BUGGE.

H. Bach, *Ein Schwefelsäuretrockenturm*. Dieser Turm ist ähnlich dem von PFEIFFER (S. 1314) u. gut anwendbar in Fällen, in denen das zu trocknende Gas unter genügendem Druck steht. Zwischen dem unteren Schwefelsäurebehälter u. dem Turm mit Glasperlen ist ein Hahn; beide sind außerdem durch ein eingeschmolzenes Glasrohr verbunden, das über den Glasperlen endigt. Bei offenem Hahn wird das

unten eintretende Gas im Turm getrocknet u. verläßt diesen durch ein Seitenrohr am verengten Hals. Schließt man den Hahn, so drückt das Gas die Schwefelsäure durch das eingeschmolzene Rohr auf die Glasperlen; sind diese genügend berieselt, so gibt man durch Öffnen des Hahnes dem Gase wieder freien Weg. (Chem.-Ztg. 34. 267. 15/3. Essen-Ruhr.)
BLOCH.

H. Siedentopf, *Über ultramikroskopische Abbildung*. (Vortrag, gehalten auf der 81. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Salzburg in der physikalischen Sektion am 20. September 1909.) Zusammenfassender Bericht über die Anwendung des *Ultramikroskops*, die Methoden der Dunkelfeldbeleuchtung, ultramikroskopische Aufnahmen schnell ablaufender Vorgänge etc., vgl. auch S. 786. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 391—410. 18/1. 1910. [9/11. 1909.] Jena.) BUGGE.

Oskar Wohryzek, *Mitteilung aus dem Zuckerfabrikslaboratorium*. Vf. beschreibt einen *Bürettenzylinder* zum Spindeln von *Zuckerlsgg.*, der von H. KAPPELLER, Wien, in den Handel gebracht wird. Durch einen Abflßhahn läßt man die gespindelte Lsg. in den geeichten Kolben abfließen, der mit W. und Bleiessig aufgefüllt wird. Um die letztere Manipulation möglichst bequem zu gestalten, verbindet man die beiden Standgefäße durch einen Zweivegehahn. (Österr.-ung. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw. 39. 56—59. Szerencs.)
FRANZ.

Augustus Edward Dixon und John Taylor, *Apparat zur Demonstration der Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure*. Der im Original abgebildete Vorlesungsapp. besteht aus einem U-Rohr mit eingesenkten Kohleelektroden, das als Elektrolysiergefäß dient, und einem zweiten U-Rohr, in welchem die entwickelten Gase über konz. H_2SO_4 gesammelt werden. Letzteres trägt mittels Glasschliffen zwei Zweivegehähne, deren eine Bohrung die Verb. mit dem Elektrolysiergefäß herstellt, während die andere die Entnahme des gesammelten Gases ermöglicht. Das Sammelrohr ist außerdem mit einem Steigrohr verbunden, das mit einem Hahn zum Ausfließenlassen der H_2SO_4 versehen ist. Zwischen dem Chlorentwicklungsrohr u. dem entsprechenden Schenkel des Sammelrohres ist ein T-Stück eingeschaltet, durch das man das Cl während der Sättigung des Elektrolyten entweichen läßt. (Journ. Chem. Soc. London 97. 374—77. März. Cork. Univ.-College.)
FRANZ.

Allgemeine und physikalische Chemie.

Johann Ritter von Halban, *Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit*. Die Abhandlung ist eine ausführlichere Darstellung der nach Ztschr. f. physik. Ch. 67. 129; C. 1909. II. 1186 referierten Verss. Neu sind auch Tabellen über die *Zerfallsgeschwindigkeit des Triäthylsulfimbromids* in früher angegebenen u. in anderen Lösungsmitteln (Nitromethan, Acetessigester), sowie einer Verb. $p\text{-}BrC_6H_4N(CH_3)_2C_7H_7$, Br in Chlf. u. Bromoform. (Habilitationsschrift Würzburg. 93 Seiten. Sep. vom Vf.)
BLOCH.

H. R. Kruyt, *Das Gleichgewicht fest-flüssig-gasförmig in binären Mischkrystall-systemen*. (Erste Mitteilung.) (Vgl. S. 1038.) Theoretische Besprechung der verschiedenen Möglichkeiten des Verlaufes der Dreiphasenlinie im Anschluß an ROOZEBOOM (Archives néerland. sc. exact. et nat. [2] 5. 360 [1900]). (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 18. 542—50. 6/1. 1910. [24/10.* 1909.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)
GROSCHUFF.

Rudolf Schenck, *Bericht über die neueren Untersuchungen der krystallinischen Flüssigkeiten*. Die 1905—1909 erschienenen einschlägigen Arbeiten werden zusammengestellt und die Ergebnisse zusammengefaßt. Durch VORLÄNDERS Arbeiten ist die vollkommene Analogie von festen und fl. Krystallen erwiesen und die Emulsionstheorie widerlegt.

Der Vf. hat in Gemeinschaft mit **Hempelmann** in bisher unveröffentlichten Versuchsreihen an besonders sorgfältig gereinigtem *p-Azoxyanisol* die Zähigkeit in der Nähe des Klärungspunktes bestimmt. Die Zähigkeit besitzt ein deutliches Minimum ca. 5° unterhalb des Umwandlungspunktes. Die Kurve zeigt mit dem von ROTHMUND an Emulsionen in der Nähe der Klärungstemp. beobachteten eine große äußere Ähnlichkeit. Das Verhalten ist aber kein Beweis für die Emulsionsnatur der krystallinischen Fl. Der Vf. entwickelt in dem letzten Abschnitt: „Molekulartheoretisches über fl. und feste Krystalle“ neue Anschauungen über die Ursachen des Krystallisierens, auf die hier hingewiesen sei. (Jahrb. f. Radioaktivität u. Elektronik 6. 572—639. [22/10. 1909.]) W. A. ROTH-Greifswald.

Wilhelm Biltz, *Notiz über das Haften von heißen Pulvern an kalten Körpern*. TAMMANN hat beobachtet, daß h. Holzkohlepulver an k. Glas so lange haftet, als eine Temperaturdifferenz zwischen dem Pulver und dem Glase besteht. (Ann. der Physik [4] 18. 857; C. 1906. I. 319.) Andere Pulver zeigen diese Erscheinung gar nicht oder nur in geringem Maße. Wie der Vf. nunmehr gefunden hat, tritt dieses charakteristische Haften an k. Oberflächen auch bei einigen durch Glühen von Oxalaten erhaltenen Oxyden seltener Erden auf, z. B. bei *Yttrium-* u. *Erbiumoxyd*, ferner bei Lanthanoxyd, aber in geringerem Maße. Die ebenso hergestellten Oxyde der vierwertigen Metalle Cer und Thor versagten in dieser Beziehung. Offenbar hängt die Erscheinung mit dem physikalischen Zustande sehr feiner Verteilung zusammen. (Ann. der Physik [4] 31. 1050—52. 5/4. [8/2.] Clausthal. Chem. Lab. der Bergakademie.) SACKUR.

G. Thovert, *Diffusion und kinetische Theorie der Lösungen*. (Vgl. C. r. de l'Acad. des sciences 134. 826; C. 1902. I. 1145.) Nach früheren Unters. variiert für Nichtelektrolyte in wss. Lsg. der *Diffusionskoeffizient* in umgekehrtem Verhältnis mit der Quadratwurzel der Mol.-Masse. Der Vf. teilt eine Reihe von Vers. über Diffusion in *Methylalkohol* mit, deren Resultate sich nicht einfach wiedergeben lassen. Folgende Substanzen wurden untersucht: Terpentin, Toluol, Naphthalin, Anthracen, Amylalkohol, Glycerin, Phenol, Hydrochinon, Pyrogallol, Naphthol, Vanillin, Chloral; Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Milchsäure, Weinsäure, Benzoesäure, Salicylsäure; Benzylamin, Dibenzylamin, Acetyldiphenylamin, Anilin, Acetotoluidin, Acetamid, Acetyldiphenylhydrazin, Äthylaminsulfat, Anilinchlorhydrat, Antipyrin, Pyridin, Urethan, Phenolphthalein. Für den Diffusionskoeffizienten dieser Substanzen gilt die Beziehung: $D/\bar{M} = 12 \cdot 10^{-5}$ ca. (18°). Diejenigen von diesen Substanzen, die sich in W. lösen, haben einen Diffusionskoeffizienten, für den $D/\bar{M} = 8 \cdot 10^{-5}$ ist Für eine große Anzahl anderer Substanzen ist D/\bar{M} größer; dies Prod. kann den doppelten Wert erreichen. — Die Tatsache, daß die Beziehung $D/\bar{M} = \text{konst.}$ keine allgemeine Gültigkeit hat, erklärt der Vf. auf Grund kinetischer Vorstellungen von der Diffusion. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 270—72. [31/1.]*) BUGGE.

O. W. Richardson und **H. L. Cooke**, *Über die bei der Absorption der Elektrizität von Metallen entwickelte Wärme*. (Vgl. RICHARDSON, Philos. Magazine [6] 18. 681; C. 1909. II. 2116.) Die Emission negativer *Elektrizität* durch warme Körper

kann durch die Hypothese erklärt werden, daß die Elektronen im Metall bei erhöhter Temp. eine kinetische Energie erlangen, die sie in Stand setzt, die Kräfte, die sie im Innern des Metalls festhalten, zu überwinden. Es konnte aus der Art, in der der thermionische Strom mit der Temp. variiert, die Differenz zwischen der potentiellen Energie eines Elektrons außerhalb und innerhalb des Metalls berechnet werden. Wenn Elektronen in das Innere des Metalls übergehen, so muß dieser Vorgang begleitet werden von einer Wärmeentwicklung, die äquivalent ist der Differenz der potentiellen Energie pro Elektron multipliziert mit der Zahl der in das Metall eindringenden Elektronen. Die Vff. konnten durch Verss., auf die im Referat nicht näher eingegangen werden kann, nachweisen, daß dieser Effekt tatsächlich existiert, und daß er von der vorausgesehenen Größenordnung ist. (Le Radium 7. 17—18. Januar. [12/1.] Princeton Univ. Phys. Lab.)

BUGGE.

Max Wien, *Über einen Einfluß des Metalls der Funkenstrecke auf die Frequenz elektrischer Schwingungen*. Der Vf. resumiert die Resultate seiner vorwiegend physikalischen Arbeit etwa folgendermaßen. Bei der Aufnahme von Resonanzkurven elektrischer Schwingungen ist das Elektrodenmaterial von Einfluß auf die Breite und die Lage der Resonanzkurve. Unter sonst gleichen Umständen ist bei den meisten Metallen die Verlängerung der Wellenlänge dem Magnesium gegenüber deutlich zu beobachten, namentlich bei Kupfer und Silber, wo sie bis 1% betragen kann. Die Verlängerung der Wellenlänge geht mit einer Vergrößerung des Dekrements Hand in Hand, kann aber nur in einem anomalen, bei den einzelnen Metallen verschiedenen Abklingen der Schwingungen ihren Grund haben. Bei Magnesiumelektroden ist der Einfluß der Funkenstrecke auf die Frequenz sehr gering; aus verschiedenen Gründen eignet sich das *Magnesium* am besten zum *Elektrodenmetall*. (Physikal. Ztschr. 11. 282—87. 1/4. [5/3.] Danzig. Phys. Inst. d. Techn. Hochschule.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Edgar Meyer, *Über Stromschwankungen bei Stoßionisation*. Ein einheitlicher radioaktiver Körper sendet pro Zeiteinheit keine ganz konstante Menge von Teilchen aus, sondern die Strahlung ist den „SCHWEIDLERSchen Schwankungen“ unterworfen. Der Vf. mißt die Schwankungen zusammen mit **Adolf Müller** nach der Methode von RUTHERFORD und GEIGER. Die Strahlen eines schwachen Ra-Präparates erzeugen in einem fast bis zum Entladungspotential aufgeladenen, sehr gut geschützten Luftkondensator einen Strom, der auch bei konstantem Potential dauernd kleinen Schwankungen unterworfen ist, die nach BRONSONS Methode der konstanten Ausschläge elektrometrisch gemessen werden. Die Meßgrenze ist ca.

0,06% der Stromintensität. Nach SCHWEIDLER sollte $\frac{\epsilon}{i}$, wo i der mittlere gesamte Strom ist, von der Stromintensität unabhängig sein. Das ist nicht der Fall, vielmehr lagert sich über die SCHWEIDLERSche Schwankung ϵ eine zweite, deren Wert bei kleinem i Null ist, zu einem Maximum steigt, um bei großem i wieder zu verschwinden. Als Ursache dieser Schwankung ist folgendes möglich: Die freie Weglänge, auf der die Elektronen oder Ionen die zum Ionisieren nötige kinetische Energie erhalten, ist nicht konstant, sondern schwankt. Die Theorie dafür wird unter einigen Vereinfachungen ausgearbeitet. Für 1 und 2 mm Druck und die von den Vff. benutzten Apparatdimensionen werden die Werte von $\frac{\epsilon}{i}$

berechnet. Der Verlauf der Kurven stimmt mit den beobachteten qualitativ gut überein (Verschiebung der Maxima mit höheren Drucken zu größeren Stromweiten und dabei eintretende Verringerung). Aber eine Berechnung für größere Drucke und ein quantitativer Vergleich mit dem Experiment ist nicht möglich. Wenn die

Erklärungsweise, trotz der theoretischen Mängel, richtig ist, läge ein Fall vor, in dem es möglich ist, mit unseren trägen Instrumenten die vorkommenden Abweichungen von den Mittelwertsgesetzen der *kinetischen Gastheorie* zu studieren. (Physikal. Ztschr. 11. 215—24. 15/3. 1910; Verh. Dtsch. Physik. Ges. 12. 253—74. 30/3. 1910. [22/9.* 1909.] Aachen-Zürich.) W. A. ROTH-Greifsw.

Hellmuth Beil, *Variationen des Kontaktpotentials*. Nach früheren Beobachtungen, besonders von PELLAT (C. r. d. l'Acad. des sciences 94. 1247) wird das bei der Gegenüberstellung zweier Metalle auftretende Kontaktpotential durch die Ggw. von anderen Metallen und von Gefäßflächen beeinflusst. Der Vf. untersucht diese Erscheinung näher, indem er einer als Normalen dienenden Messingplatte eine *Zinkplatte* gegenüberstellt u. das Kontaktpotential zwischen beiden unter verschiedenen Bedingungen mit einem Elektrometer nach dem Kompensationsverf. mißt. Es ergab sich, daß das Kontaktpotential frisch geputzter Zinkplatten abnimmt, u. zwar um so rascher, je kleiner das Gefäß ist, in dem sich die Platten befinden. Die Ursache der Änderung ist in dem Einfluß von Wasserdampf oder Kohlendioxyd zu sehen. Bei reinem Zn ist dieser Einfluß geringer als bei unreinem Zn. *Kupfer* zeigt qualitativ das gleiche Verhalten wie Zn, aber in weniger starkem Maße. Ein elektrostatisches Feld wirkt weder in trockner, noch in feuchter Luft auf das Kontaktpotential, ebensowenig ist ein Lichteinfluß zu konstatieren. Der absolute Wert des Kontaktpotentials ist von der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Der höchste Wert wurde nach Abreiben mit gereinigtem Glasmehl erhalten, ein um 0,5 Volt tieferer ergab sich beim Abschaben der Oberfläche. (Ann. der Physik [4] 31. 849 bis 889. 5/4. [22/1.] Dresden. Physik. Inst. d. Techn. Hochschule.) SACKUR.

G. Bruni und C. Sandonnini, *Vergleichende Untersuchungen über Salzbildung vom physikalisch-chemischen Standpunkt*. 4. Mitteilung (vgl. Ztschr. f. Elektrochem. 14. 823; C. 1909. I. 248). In der 3. Mitteilung war bewiesen worden, daß bei der allmählichen Neutralisation einer schwachen S. die *Leitfähigkeit* der Lsg. durch ein Minimum hindurchgehen kann. Diese Erscheinung zeigt sich bei allen Mischungen von zwei Elektrolyten mit einem gemeinsamen Ion, falls der eine der Elektrolyte dem Verdünnungsgesetz gehorcht und der andere praktisch vollständig dissoziiert ist. In der vorliegenden Abhandlung wird die unter diese Rubrik fallende Neutralisation einer schwachen Base durch eine starke S. behandelt, nämlich von *Ammoniak*, *Methylamin*, *Dimethylamin* u. *Trimethylamin* durch Salzsäure. Die Ionenbeweglichkeiten und die Dissoziationskonstanten dieser vier Basen wurden bei 25° neu bestimmt. Der Theorie entsprechend wurde nur bei der allmählichen Neutralisation der alkylierten Basen ein Minimum der Leitfähigkeit gefunden. Die Konzentrationen, bei denen dieses Minimum liegt, wurden durch Theorie u. Experiment übereinstimmend erhalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 223—27. 1/4. [14/2.] Padua. Inst. f. allgemeine Chem. Univ.) SACKUR.

C. Sandonnini, *Vergleichende Untersuchungen über Salzbildung vom physikalisch-chemischen Standpunkt*. (5. Mitteilung) (vgl. vorstehendes Referat). In der 3. Mitteilung waren Gemische von schwachen SS. und den entsprechenden Alkalisalzen untersucht worden. Es ist nun die Frage zu entscheiden, ob die Verwendung von *Salzen mit schwächer elektroaffinen Kationen* infolge der Hydrolyse merkliche Abweichungen von der Theorie herbeiführen kann. Zur Entscheidung untersucht der Vf. in der früher beschriebenen Weise die Leitfähigkeiten von Gemischen von *Essigsäure* mit den *Acetaten* von *Barium*, *Calcium*, *Kobalt* und *Zink* und findet ebenfalls eine vorzügliche Übereinstimmung zwischen Beobachtung u. Berechnung. Die Stärke der Base und die Hydrolyse scheinen also auf die hier studierten Er-

scheinungen keinen merklichen Einfluß auszuüben. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 227 bis 229. 1/4. [23/2.] Padua. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ.) SACKUR.

C.-E. Guye und S. Ratnovsky, *Über die Änderung der Trägheit des Elektrons mit der Geschwindigkeit der Kathodenstrahlen und über das Relativitätsprinzip*. Die Verss. wurden nach der Methode der magnetischen und elektrischen Ablenkung ausgeführt. Einzelheiten über Versuchsanordnung und Resultate müssen im Original nachgelesen werden. Ein Vergleich der erhaltenen Werte von $\frac{\mu'}{\mu_0}$ mit den nach den Formeln von LORENTZ u. ABRAHAM berechneten Werten ergibt, daß nur die LORENTZsche Formel den experimentellen Resultaten entspricht. Wie bei den Messungen von BUCHERER u. HUPKA ist das Relativitätsprinzip in Übereinstimmung mit dem Versuch. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 326—29. 7/2. [10/1.*]) BUGGE.

G. W. C. Kaye, *Über die Verteilung der Röntgenstrahlen aus einer Focusröhre*. (Le Radium 7. 14—17. — C. 1910. I. 1209.) BUGGE.

Erich Regener, *Über die Zählung der α -Teilchen durch Szintillation und über die Größe des Elements der elektrischen Ladung*. Die Arbeit ist ein Auszug aus Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1909. 948; C. 1909. II. 788. (Le Radium 7. 8—14. Jan. 1910. [25/12. 1909.] Berlin. Univ. Physikal. Inst.) BUGGE.

B. Strasser, *Beobachtungen am Dopplereffekt bei Wasserstoffkanalstrahlen*. Beim Dopplereffekt in Kanalstrahlen tritt neben der nach Violett verschobenen Linie auch stets eine ruhende Linie auf, die also von langsam bewegten Teilchen ausgesendet werden muß. Zur näheren Unters. dieser Erscheinung hat der Vf. den Dopplereffekt der Kanalstrahlen in Wasserstoff untersucht, u. zwar sowohl in reinem H_2 , wie in Gasgemischen von H_2 und Beimengungen von N_2 , Ar u. He. Die Verss. ergaben, daß bei reinem H_2 im wesentlichen nur die bewegte Linie zu beobachten ist, während mit der Menge des verunreinigenden Gases die Intensität der ruhenden Linie zunimmt. Bei sehr starker Verunreinigung schließt sich die ruhende Linie direkt an die bewegte Linie an. Der Einfluß des verunreinigenden Gases ist um so stärker, je größer sein Atomgewicht ist. Unmittelbar hinter der Kathode sind die Linien des Wasserstoffes und des Mischgases gleichzeitig sichtbar. Mit wachsender Entfernung von der Kathode tritt das Spektrum des H_2 mehr und mehr in den Vordergrund. — Durch ein elektrisches Feld können die Kanalstrahlen eine Beschleunigung erfahren, und diese kann aus dem Dopplereffekt bestimmt werden. Aus der Größe der Geschwindigkeitsänderung kann die spez. Ladung e/m berechnet werden, falls das beschleunigende Potential bekannt ist. Als oberer Grenzwert für e/m ergab sich übereinstimmend mit dem Werte für H^+ -Ionen 10^4 . (Ann. der Physik [4] 31. 890—918. 5/4. [17/1.]) SACKUR.

Willi Meier, *Untersuchungen über Dispersion und Absorption bei Metallen für das sichtbare und ultraviolette Licht*. Zur Prüfung der Dispersionstheorie der Metalle hat der Vf. die optischen Konstanten einer Reihe von Metallen nach einer Methode bestimmt, die von VOIGT angegeben und von MINOR beschrieben wurde (Ann. der Physik [4] 10. 602). Durch Ausmessung der Verschiebung eines Interferenzpunktgitters wurden Absorption, Brechungsindex u. Reflexionsvermögen zwischen 257 und $668 \mu\mu$ für die Metalle Gold, Nickel, Eisen, Platin, Wismut, Zink, Selen, Quecksilber, ferner für Jod, eine Legierung Silber-Kupfer und für Woodsches Metall bestimmt. Die Darst. der Dispersion gelingt nach der DRUDESchen Formel, wenn man außer

den freien auch noch gebundene Elektronen als wirksam annimmt. Berechnet man die Anzahl der freien Elektronen aus den optischen Konstanten einerseits und der Leitfähigkeit andererseits, so erhält man außer beim Quecksilber keine Übereinstimmung. Da der ersteren Methode der Vorzug zu geben ist, so kann man mit ihrer Hilfe die Gesamtzahl der Valenzelektronen p berechnen und erhält auf diese Weise folgende Tabelle, die mit dem chemischen Verhalten nahezu übereinstimmt.

Cu	1,5	Zn	2,3	Pt	1,9
Ni	1,7	Co	2,7	Hg	2,1
Au	3,3	Fe	1,7	Bi	4,3
Ag	1,5				

(Ann. der Physik. [4] 31. 1017—49. 3/4. [26/1.] Göttingen. Physik. Inst. d. Univ.)
SACKUR.

Anorganische Chemie.

L. Holborn und A. Baumann, *Über den Sättigungsdruck des Wasserdampfes oberhalb 200°*. Die Verss. von HOLBORN und HENNING (Ann. der Physik [4] 26. 833; C. 1908. II. 1230) werden bis zur kritischen Temp. des W. ausgedehnt. Zur Druckmessung dient eine Druckwage, die an der Hand einer Abbildung eingehend beschrieben wird. Das Druckgefäß, sowie die Verbindungen zur Druckwage sind aus Stahl gefertigt. Die Messungen werden in kg/qcm tabellarisch mitgeteilt. Die kritische Temp. liegt zwischen 374,07 und 374,62°, der kritische Druck beträgt 225 kg. (Ann. der Physik [4] 31. 945—70. 5/4. [5/1.] Physik. Techn. Reichsanstalt. Charlottenburg.)
SACKUR.

Demetrio Helbig, *Über die synthetische Darstellung des Stickstofftrioxyds und die Eigenschaften dieses Körpers*. Vf. gibt eine kurze Zusammenfassung der Resultate der bereits früher (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 12. I. 166; C. 1903. I. 949) referierten Arbeit, zu deren Vervollständigung noch folgende Angaben hier mitgeteilt seien: Unterhält man eine kleine elektrische Hochspannungsflamme innerhalb fl. Luft, so entstehen in der Fl. herumschwimmende, leichte, bläuliche Flocken von reinem Stickstofftrioxyd. Bei zu hohen Spannungen wird nebenbei auch Ozon gebildet, das in der fl. Luft gel. bleibt und mitunter dem Trioxyd explosive Eigenschaften verleihen kann; bei Verwendung von transformiertem Wechselstrom wurde diese Erscheinung nie beobachtet. Der Versuchsapp. besteht aus einem Vakuumgefäß, das die fl. Luft aufnimmt; zwei durch starkwandige Glasröhren isolierte, am unteren Ende mit etwa 1 mm starken Platinspitzen versehene Drähte, deren einer zur Erzeugung der Funkenstrecke hakenförmig zurückgebogen ist, tauchen in die Fl. ein. Durch Nähern auf die notwendige, von der verfügbaren Spannung abhängige Entfernung wird zwischen den Platinspitzen die Hochspannungsflamme eingeleitet. Die Entladung hat das Aussehen eines rötlichvioletten Flämmchens, um das die fl. Luft unter lebhafter Gasentw. herumwirbelt. Wenige Minuten nach Beginn des Vers. sieht man bereits die ersten Flocken des Trioxyds; nach etwa $\frac{1}{2}$ Stde. erscheint die Fl. so getrübt, daß die Entladung kaum mehr sichtbar ist. Nach dem Abdestillieren der fl. Luft im Vakuum bleibt das reine Trioxyd am Boden des Gefäßes als amorphes Pulver zurück. Gleich nach dem Schmelzen beginnt die Zers. des N_2O_3 unter Entw. von NO-Bläschen.

Die bisher in der Literatur als Stickstofftrioxyde beschriebenen Körper waren stets Mischungen von noch unzers. Trioxyd mit dem nach der Zers. zurückbleibenden Tetroxyd. — Besonders hervorzuheben ist noch das Glühendwerden der Elektroden-

spitzen bei der beschriebenen „Durchfunktung“ der fl. Luft. Die Enden der Elektroden wie die Flamme selbst sind offenbar von einem gasförmigen Raume umgeben, innerhalb dessen sich die Entladungserscheinung abspielt. Bei der „elektrischen Luftverbrennung“ dürfte primär das Trioxyd auftreten. Damit stimmt auch die vielfach beobachtete Tatsache überein, daß die dem elektrischen Ofen entstammenden Gase beim Absorbieren mit Alkalihydraten ein an Nitrit besonders reiches Nitrat-Nitritgemisch liefern, indem die Ofengase noch einen gewissen Betrag an unzers., gasförmigen, primär gebildetem N_2O_3 enthalten. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 205—6. 15/3. [Januar.] Rom und Gampel.)

ROTH-Cöthen.

P. Eversheim, *Bestimmung einiger Normallinien im Heliumspektrum*. Das Heliumspektrum läßt sich in GEISSLERSchen Röhren sehr leicht herstellen u. eignet sich infolge seines Gehaltes an einigen sehr günstig gelegenen starken Linien als Vergleichsspektrum. Es lohnt sich daher, diese Linien mit möglichster Genauigkeit aufzunehmen. Der Vf. tut dies nach der früher benutzten Methode (S. 414) und gibt seine Resultate in Tabellenform wieder. (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 8. 148—50. März 1910. [23/12. 1909.] Bonn. Phys. Inst. d. Univ.)

SACKUR.

Ernst Cohen und Katsuji Inouye, *Das Verhalten von weißem Phosphor bei niederen Temperaturen*. Es wird gezeigt, daß die von GIRAN (Journal de Physique [4] 2. Nov. 1903) bestimmte Löslichkeitskurve von weißem P in Schwefelkohlenstoff der Wirklichkeit nicht entspricht, und daß die von ihm beobachteten Erscheinungen nicht der B. von $12P + CS_2$ zugeschrieben werden müssen. Die Resultate der Best. der Löslichkeit von weißem P in CS_2 , wie sie Vf. gefunden haben, sind in nebenstehender Kurventafel (Fig. 52) wiedergegeben. Auf der Abszisse finden sich die Temp., auf der Ordinate die g P in 100 g gesättigter Lsg. Daß die Löslichkeitskurve in der Tat einen kontinuierlichen Verlauf nimmt,

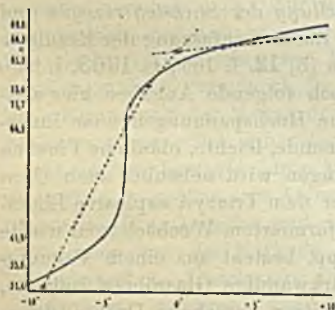


Fig. 52.

wurde aus der stets gleichen Zus. des Bodenkörpers (weißer P mit geringen Verunreinigungen von CS_2 und P_2O_5) geschlossen, aus der Konstanz seines Volumens bei Temperaturänderungen und aus der gleichmäßigen Temperatursteigerung bei gleichmäßiger Erwärmung. Eine bisher unbekannte allotrope Modifikation des weißen P bei niederen Temp. besteht nicht. Die durch die Vf. bestimmte Löslichkeitskurve läßt auf eine Entmischungserscheinung bei niedrigen Temp. schließen. Eine bei $-3,5^\circ$ gesättigte Lsg. von P in CS_2 trübt sich denn auch bei -8° u. scheidet sich in zwei hellere Flüssigkeitsschichten. Bei weiterer Abkühlung kommt dann eine Spur festen Stoffes zur Abscheidung, die Flüssigkeitsschichten verschwinden, und die ganze M. wird fest. (Chemisch Weekblad 7. 277—91. 26/3. [Februar.] Utrecht. VAN'T HOFF-Lab.)

LEIMBACH.

Eduard Jordis und P. Lincke, *Beiträge zur Kenntnis der Metallsilicate*. III. Über die Umsetzung zwischen Natriumsilicat- und Eisenchloridlösungen. Wie früher (Journ. f. prakt. Ch. [2] 77. 238; C. 1908. I. 1366) gefunden worden ist, reagieren äquivalente Lsgg. von Eisenchlorid u. Natriumsilicat nicht entsprechend der Gleichung $2FeCl_3 + 3Na_2SiO_3 = Fe_3(SiO_3)_3 + 6NaCl$, nach der man einen Ferrisilicat-Nd. u. eine von Eisen u. Kieselsäure freie Kochsalzlg. erwarten sollte,

sondern derart, daß in der Lauge u. im Bodenkörper alle Komponenten enthalten sind, u. daß deren Mengenverhältnis durch äußere Umstände stark beeinflußt wird. Nachdem der Einfluß von Temp., Konzentration, Massenverhältnis u. mechanischer Behandlung geprüft worden war, zeigte sich, daß auch die Zeit von bestimmendem Einfluß sein müsse. Dieser Faktor wird in der vorliegenden Arbeit studiert. Da frisch bereitete Lsgg. sowohl von FeCl_3 , als auch von Na_2SiO_3 sich zunächst monatelang verändern, wurden alle Lsgg. zunächst 1 Woche lang auf 60° erwärmt und dann von den abgeschiedenen Flocken abfiltriert. In so bereiteten Lsgg. ist das Verhältnis $\text{Fe} : \text{Cl}$, bzw. $\text{Na} : \text{SiO}_2$, nicht mehr das richtige und muß nach der Analyse durch Zusatz von HCl , bzw. NaOH ergänzt werden. Bei der Analyse der Eisensilicate wurde das Chlor als HCl mit Hilfe von H_2SO_4 abgetrieben und dann bestimmt. Hierzu diente ein im Original abgebildeter App.

Die umfangreichen Versuchsreihen und ihre zahlenmäßigen Ergebnisse lassen sich im Referat nicht wiedergeben. Man sieht aus den Verss., daß es sich um Rkk. handelt, die, ähnlich wie organische, Zeit brauchen, daß sich also keine einfachen Ionenrkk. abspielen. Es verlaufen mehrere Rkk. neben- und nacheinander, die zwar alle nach dem der Gleichung entsprechenden Endzustand hinstreben, die aber über Zwischenkörper hinweg erfolgen. Ob der Endzustand jemals erreicht wird, ist sehr fraglich. Es scheint vielmehr, daß die Rk. zu einem Gleichgewichtszustand führt. Der Bodenkörper enthält nicht NaCl als solches „absorbiert“, sondern Na und Cl unabhängig voneinander je in irgend einer komplexen Bindung. Erst, wenn sich Na und Cl nach dem Austritt aus ihrer früheren Bindung in Fl. treffen, liegt NaCl vor. Da trotz relativ beträchtlicher Überschüsse zuerst an Na , dann an Cl in der Lsg. stets praktisch neutrale Rk. herrscht, kann das überschüssige Na , bzw. Cl nicht als freies Ion vorliegen. Das untersuchte System zeigt alle typischen Erscheinungen der Kolloide.

Ferner hat sich in allen Fällen gezeigt, daß die entstandenen Gele nicht einfach das ausgefällte, vorher als Sol gel. Kolloid sind, sondern prinzipiell, u. zwar chemisch, davon verschieden. Im untersuchten System ist, wie die Äquivalentberechnung zeigt, die Lsg. stets sauer, das Gel basisch, mit einziger Ausnahme des Zustandes nach 13 Min., bei dem das Umgekehrte zutrifft. Durch den zahlenmäßigen Beweis für die Tatsache, daß in sauren Fl. basische Stoffe bestehen können und umgekehrt, ist wiederum nachgewiesen, daß die Ausfällung der Sole kein physikalischer, sondern ein chemischer Vorgang ist.

In einem Nachwort weist E. Jordis die von LOTTERMOSER gegen die Zulässigkeit der Verwendung von Filtern gemachten Einwände zurück. Schließlich stellt er eine von LOTTERMOSER (ABEGG, Handb. d. anorg. Ch. III. 2. S. 876) gemachte Angabe über das Verhalten von chlorhaltiger Kieselsäure in folgendem Sinne richtig. *Chlorhaltige Kieselsäure* gibt im Verbrennungsrohr und im Gebläse, also in der Hitze, nur einen Teil des Cl ab, sofort aber praktisch, auch nach dem Glühen, fast alles Chlor, wenn sie mit W. gekocht wird. Bei Temp. über 1000° wird alles Chlor ausgetrieben. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 289—313. 14/3.)

POSNER.

J. Elster und H. Geitel, *Beiträge zur Kenntnis der Radioaktivität des Kaliums*. Die beiden Anschauungen, daß nur in der Uran- und Thoriumgruppe Umwandlungen statthätten, oder daß solche Verwandlungen auch anderen Elementen eigen sind, werden einander gegenüber gestellt. Für Rubidium und Kalium halten die Vff. die Aktivität für bewiesen, und zwar ist die Annahme einer bekannten radioaktiven Beimengung bei beiden Salzarten als ausgeschlossen zu betrachten.

Daß Kaliumsalze aktiv sind, im Gegensatz zu Natriumsalzen, hatten die Vff. schon 1905 bei Beobachtungen im Salzbergwerk Hedwigsburg bei Wolfenbüttel gefunden.

Prodd. der Salzbergwerke Hedwigsburg und Vienenburg am Harz werden in einer allseitig geschlossenen Ionisierungskammer mit aufgesetztem Elektroskop untersucht. Die *Aktivität von Kaliumsalzen* entspricht genau dem K-Gehalt u. ist z. B. für das Chlorid, Nitrat und Chlorat 5 : 3,6 : 2,6 statt 5 : 3,6 : 3,0.

Natürliche u. Handelssalze zeigen die gleiche Aktivität. Der beim Lösen der natürlichen Salze zurückbleibende feine, eisenhaltige Schlamm ist inaktiv. Fraktionierte Elektrolyse führt nicht zur Herst. eines aktiveren Präparates. Also ist die Aktivität nicht an ein Metall gebunden, das merklich weniger elektropositiv ist als das Kalium selbst. Stellt man aus KCl ein swl. Salz dar (Bitartrat oder Perchlorat), fraktioniert dies u. wandelt es in das KCl zurück, so erhält man stets die gleiche Aktivität. Fraktionierte Fällung mit Kieselfluorwasserstoffsäure ergibt ebenfalls keine Anreicherung der Aktivität. Denselben negativen Erfolg hat die B. eines Nds. in KCl-Lsg. oder Kochen mit Knochenkohle. In einem Kalibergwerk wird nach etwaiger *Emanation* gesucht. Ein auf —2000 Volt geladener und geerdeter Kupferdraht zeigt nach 18-stdg. Exposition nur eine schwache Beladung mit den Zerfallsprodd. der Radiumemanation, die von der in das Bergwerk angesaugten Außenluft herrühren wird. Auf gewisse kleine Anomalitäten, die beim Abklingen beobachtet wurden, gehen die Vff. später ein.

Jedenfalls scheint ein gasförmiger aktiver Körper unter den Abbauprodd. des Kaliumatoms zu fehlen. Nachprüfung der Verss. anderer Forscher ergaben deren Bestätigung: ein bekanntes radioaktives Element kann dem Kalium nicht beigelegt sein. Man könnte an ein langlebiges Umwandlungsprod. des Poloniums denken, das β -Strahlen aussendet u. II. Salze bildet. Doch läßt sich in den Rückständen von Poloniumlsgg., aus denen alle Schwermetalle entfernt sind, nichts derartiges erkennen. Also muß das *Kalium* selbst *aktiv* sein, ebenso das *Rubidium*. Die Rb-Strahlung ist leichter absorbierbar als die des K, kann also nicht auf dasselbe Element zurückgehen, *Caesium* ist *inaktiv*. Es wäre unerklärlich, daß ein fremder Körper von Cs stets zu trennen wäre, von K und Rb aber nicht. Damit ist ein hohes At.-Gew. als Vorbedingung für Radioaktivität nicht mehr erforderlich. Auch das Fehlen der Emanation und der α -Strahlung ist auffällig. (Physikal. Ztschr. 11. 275—80. 1/4. 1910. [Nov. 1909.] Wolfenbüttel.) W. A. ROTII-Greifswald.

Louis Dunoier, *Über die Emission elektrischer Ladungen von Alkalimetallen*. J. J. THOMSON fand (Philos. Magazine [6] 10. 584; C. 1905. II. 1775), daß *Rubidium* oder fl. *Kalium-Natrium-Legierungen* selbst in der Dunkelheit *negative Korpuskeln* aussenden. Der Vf. teilt Beobachtungen mit, welche dieses Resultat bestätigen. Das verwendete Rubidium war durch Dest. im CROOKESschen Vakuum gereinigt worden. Die Empfindlichkeit des Elektrometers war derart, daß man mit Bestimmtheit das Auftreffen negativer Ladungen an der isolierten Elektrode konstatieren konnte, wenn das (negative) Potential des Rb ca. 20 Volt übertraf. Diese Ladungen nehmen rasch zu, wenn das Potential des Metalls steigt. Das schnelle Wachsen bei schwachen Feldern ist verständlich unter der Annahme, daß die Korpuskeln vom Metall nach allen Richtungen u. mit kleinen Geschwindigkeiten ausgesandt werden, und daß infolge der Einw. des elektrischen Feldes eine immer größere Anzahl von Korpuskeln die isolierte Elektrode erreicht. Die Verss. wurden bei möglichstem Ausschluß von Licht ausgeführt. Das schwächste Licht steigert die Erscheinung bedeutend. Möglicherweise spielen bei den Verss. mit Lichtausschluß die *Strahlen* eine Rolle, die bei gewöhnlicher Temp. im Inneren des schwarzen, das Metall umhüllenden Körpers sich im Gleichgewicht befinden. Der Verz. soll bei sehr niederer Temp. wiederholt werden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 335—38. [7/2.*.])

BUGGE.

Theodore W. Richards und Hobart Hurd Willard, *Weitere Untersuchungen über die Atomgewichte von Silber, Lithium und Chlor.* (Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 229—87. 11/4. [15/1.] — C. 1910. I. 800.)
BUSCH.

Bernhard Neumann und Hjalmar Olsen, *Die Herstellung von Aluminium als Laboratoriumsversuch.* Trotzdem Aluminium seit Jahren im Großbetrieb dargestellt wird, gibt es noch keine ausreichenden Vorschriften, um die Al-Darst. im Laboratorium durchzuführen. Die Vf. füllen diese Lücke durch eigene Verss. aus, die sich nach Möglichkeit den technischen Verhältnissen anschließen. Die verwendeten Öfen bestanden aus Schmiedeeisen und enthielten eine am Boden aufgeschraubte Kohlenplatte als Kathode, die Anoden bestanden aus Kohlenblöcken verschiedener Dimension. Als Badflüssigkeit diente Kryolith und Tonerde in ungefähr gleichem Verhältnis, die durch Widerstandserhitzung einer zwischen die Elektroden gepreßten dünnen Kohle eingeschmolzen wurden. Die Stromausbeute an Aluminium wächst zunächst mit steigender Stromdichte rasch, nimmt jedoch oberhalb 2 Amp./qcm wieder ab. Der Zusatz von Natriumchlorid zum Elektrolyten, der den F. herabsetzt, erhöht die Stromausbeute bei kleinen Stromdichten, wirkt jedoch bei größeren Stromdichten ungünstig. Im Maximum wurde eine Stromausbeute von 70% erreicht. (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 230—36. 1/4. [26/2.] Chem.-Techn. und Elektrochem. Inst. d. Techn. Hochschule. Darmstadt.)
SACKUR.

F. Wüst, *Über die Entwicklung des Zustandsdiagrammes der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen.* Polemische Erwiderung an HEYN (vgl. S. 903). (Ztschr. f. Elektrochem. 16. 190—91. 15/3. [7/2.] Aachen.)
GROSCHUFF.

G. Poma, *Farbe und Hydratation. I.* Nach HANTZSCH muß für einen chemisch gesättigten, gefärbten Elektrolyten das Absorptionsvermögen des gefärbten Ions und des nicht dissoziierten Moleküls gleich sein, falls beim Verdünnen oder bei Zusätzen keine Konstitutionsänderungen eintreten. Das Verhalten von anorganischen Salzen mit gefärbtem Kation wird betrachtet. Hat das feste Hydrat und die Lsg. gleiche Farbe, so ist die Existenz von Hydraten in der Lsg. so gut wie sicher. Trotz ihres ungesättigten Charakters zeigen manche Salze des Cu, Co, Ni das oben geschilderte, normale Verhalten. Bei ihnen müßte ein sehr stabiles Hydrat an die Stelle der gesättigten Verb. treten. Wo das optische Verhalten anomal ist, scheint eine Reihe von Hydraten und Autokomplexen zu existieren. Der Vf. untersucht, ähnlich wie HANTZSCH, das optische Verhalten von *Nickelsulfat in wss. Lsg. und in absol. Schwefelsäure.* Nickelsulfat gibt in wss. Lsg. innerhalb ziemlich weiter Grenzen (0,15—2,4-n.) konstante molekulare Extinktionskoeffizienten. Dasselbe ergibt sich für eine 0,9-n. NiSO₄-Lsg., die Schwefelsäure enthält (bis 2,5 Molekeln im Liter). NiSO₄ ist also „optisch normal.“ In etwas geringeren Grade (bis zu 1,5-n. Lsgg. hinauf) gilt das auch für *Nickelchlorid* in rein wss. Lsg. *Nickelsulfat* (0,05 bis 0,83-n.) gibt auch in 10-n. Ammoniak konstante Koeffizienten. Es scheint also stets dasselbe Ammoniakat Ni(NH₃)₄SO₄ vorhanden zu sein. Ähnliche Resultate erhält man mit anderen Ni-Salzen. Die *Löslichkeit der Nickelammoniakate* nimmt in der Reihenfolge SO₄, Cl₂, Br₂, J₂ sehr rasch ab. Variiert man die NH₃-Menge, so bleibt die Extinktion im Grün unverändert, im Gelb und Rot aber nimmt sie mit steigendem Ammoniakgehalt deutlich ab, um bei etwa 10-n. NH₃ konstant zu werden. Es könnte in den ammoniakarmen Lsgg. außer dem Ammoniakat noch ein kolloidal gel. Hydrat oder basisches Salz vorhanden sein: durch Supraposition entstünde dann die intensive blaue Färbung. Doch ändert die B. eines BaSO₄-Nd. in der Lsg. die Farbe nicht. Also scheinen in ammoniakarmen Lsgg. doch zwei Ammoniakate nebeneinander zu existieren, von denen das eine bei Ggw. von viel Ammoniak fast verschwindet.

Erhöht man die Konzentration der Schwefelsäure in $\text{NiSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ enthaltenen Lsgg. stark, so wächst die Absorption im Blau und Violett sehr stark und nimmt im Rot und Gelb immer mehr ab. Das gleiche gilt für NiCl_2/HCl . In beiden Fällen fällt, wenn die Lsgg. gelb sind, nach einiger Zeit etwas gelbes anhydriertes Salz aus. Auch beim Kobalt ist die Färbung in ganz stark schwefelsaurer Lsg. gleich der des anhydrierten Sulfats. In absol. Schwefelsäure gehorcht das NiSO_4 dem BEERSCHEN Absorptionsgesetz. Der Vf. nimmt an, daß in absol. Schwefelsäure die Metallionen Cu^{++} , Co^{++} , Ni^{++} in erheblichen Mengen vorhanden sind, während die stark gefärbten wss. Lsgg. hydratisierte Ionen enthalten. Die anhydrierten Ionen sind farblos (Cu^{++}), gelb (Ni^{++}) und rötlich (rosso solferino) (Co^{++}). (Gazz. chim. ital. 40. I. 176—193. 16/3. 1910. [9/9. 1909.] Parma. Inst. f. allg. Ch. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

G. Poma, *Über die Cupro-Cuprikomplexe*. (Gazz. chim. ital. 40. I. 193—204. — C. 1909. I. 1386. 1465.)

W. A. ROTH-Greifswald.

Justin H. Haynes, *Gewinnung von Uranium und Vanadium*. Es handelt sich um die Gewinnung von U und V aus dem in Westcolorado entdeckten Mineral Carnotit und um die Trennung beider Elemente. Der erste Vers. zur Darst. beider Elemente geschah von POULOT u. VOLLEQUE, die das gemahlene Erz mit H_2SO_4 behandelten, wodurch U, V, Fe u. Ca in Lsg. gingen und mit Soda wieder gefällt wurden; der Nd. enthielt neben V 16—18% Uranoxyd. Die Trennung beider Elemente nach dem POULOTSCHEN Prozeß geschah durch Rösten mit Salz, Auslaugen des Röstgutes mit W. und Fällen der Lsg. mit Kalk, wodurch Ca-Vanadat, praktisch frei von Uran, gewonnen wurde. U geht beim Rösten in Na-Uranat über, das in W. swl. ist; es wurde in S. gel., mit Soda gefällt u. mit einem Überschuß an Soda zur Trennung von Eisen und Kalk wieder gelöst und aus dieser Lsg. mit NaOH als Na-Uranat gefällt. Vorteilhafter arbeitet der ENGLE-HAYNESSCHE Prozeß (Mineral Resources of the United States 1906. 531). Dieser beruht darauf, daß U u. V des Carnotit ll. in h. Na_2CO_3 -Lsg. sind, wobei ersteres $2\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{UO}_2\text{CO}_3$ u. letzteres Na_2VO_4 bildet. Hierdurch wird eine völlige Trennung von Eisen und von Kalk bewirkt. Aus der klaren Lsg. wird mittels NaOH gelbes $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{UO}_3$ gefällt, das etwa 67% Uranoxyd enthält. Das V wird aus dem Filtrat mittels CaO als $\text{Ca}_2(\text{VO}_3)_2$ gefällt; der Vorgang ist inzwischen so weit verbessert worden, daß Ferrovanadat direkt erhältlich ist, und die Verwendung von Kalk ganz wegfällt. Nach dem Prozesse von FLECK u. HALDANE (Patent vom 9/6. 1908) wird das zerkleinerte Erz mit h., 15—20% ig. H_2SO_4 ausgezogen; die erhaltene Lsg. wird mit neuen Mengen Erz in Verbindung gebracht, wodurch sie sich neutralisiert, während gleichzeitig ein Teil des U u. V und anderer Metalle sich auf den Erzen als basische Sulfate und Carbonate niederschlägt. Die auf diese Weise angereicherten Erze werden von neuem mit H_2SO_4 behandelt. Die schließlich erhaltenen, im wesentlichen neutralen Lsgg. werden mit so viel Kalkstein in Pulverform versetzt, daß sich CaSO_4 ausscheidet, von dem abfiltriert wird. Durch Kochen der Lsg. werden U u. V als basische Sulfate und Carbonate gefällt neben Eisen und hydratischem CaSO_4 . (Mines and Minerals; Chemical Engineer 11. Nr. 2; Chem.-News 101. 152 bis 153. 1/4.)

RÜHLE.

G. v. Sensel, *Versuche zur Trennung des Urans und Uran X auf elektrolytischem Wege und durch Kathodenzerstäubung*. Als Elektrolyte, aus denen der Vf. Uran X abzuschneiden versuchte, wurden Uranyloxalat, -acetat u. -nitrat verwendet. Die Dauer der Elektrolyse wurde von 1—170 Stunden variiert. Als Elektroden dienten Cu-Bleche, deren Rückseite mit Paraffin überzogen war. Die Aktivität

der langsam getrockneten Ndd. wurde mittels des SCHMIDT-KURZschen Elektrometers gemessen. Keines der bei der Elektrolyse erhaltenen Präparate stellte reines Uran X dar; da jedoch unzweifelhaft Abklingung nachgewiesen wurde, so muß der UX-Anteil die Gleichgewichtsmenge übersteigen. Der Gehalt an überschüssiger UX-Strahlung betrug bei Oxalatpräparaten 7,1—14,1% der Gesamtstrahlung, bei Acetatpräparaten 4,3—45,0%; bei Nitratpräparaten konnte ein Überschuß an UX über die Gleichgewichtsmenge nicht festgestellt werden, indem die Aktivität in den ersten Tagen rasch anstieg (wohl infolge Verlagerungen in der aktiven Schicht durch Trocknen), dann aber ziemlich konstant blieb. Die genaueren Angaben über Zersetzungsspannungen, Aussehen der verschiedenen Ndd. etc. müssen im Original eingesehen werden.

Zu den Verss. über *Kathodenzerstäubung* wurde eine Entladungsröhre mit einer becherförmig ausgehöhlten Kathode verwendet, in welche das zu zerstäubende Material gelegt wurde. Der Kathode gegenüber war ein Cu-Scheibchen angebracht, dessen Abstand von der Kathode variiert werden konnte. Als Zerstäubungsmaterial diente gut geglühtes, gepreßtes, schwarzes *Uranoxyd*. Die Aktivität des Cu-Scheibchens wurde elektrometrisch bestimmt. Bei einer natürlichen Zerstreung von 0,06 bis 0,08 Volt/Min. betrug die Anfangsaktivität 0,14, bzw. 0,41 Volt/Min.; so daß also zweifellos Zerstäubung eingetreten war. Fortlaufende Beobachtung durch 43 Tage bewies Konstanz der Aktivität; U und UX waren also in der Gleichgewichtsmenge vorhanden. Zur Gewinnung von reinem UX eignen sich demnach weder die Elektrolyse, noch die Kathodenzerstäubung. (Ztschr. f. physik. Ch. 71. 563—70. 25/2. 1910. [Nov. 1909.] Pilsen.)

BUGGE.

Arthur John Berry, *Die Adsorption von Uran X durch Bariumsulfat*. Der Vf. weist an der Hand mehrerer Versuchsreihen nach, daß ein wohldefiniertes Gleichgewicht zwischen Uran X im BaSO_4 und in der Lsg. besteht, wenn man in der U-Lsg. BaSO_4 fällt. Verdünnung und Überschuß von H_2SO_4 begünstigen die Adsorption des UX. Es wurde 2 Stdn. nach der Fällung ebensoviel UX vom BaSO_4 adsorbiert, als wenn die Fl. 12 Stdn. nach Fällung stand. Nach 3-tägigem Aufbewahren der Fl. war die Menge des adsorbierten UX größer. Den Verss. über die Abhängigkeit der Adsorption von der Zeit, aus denen der Vf. Schlüsse über den Verlauf der Adsorption zieht, kann deshalb keine allzugroße Wichtigkeit beigelegt werden, weil die adsorbierenden Partikel wahrscheinlich an Größe mit der Zeit zunehmen (vgl. RITZEL, Ztschr. f. physik. Ch. 67. 724; C. 1909. II. 1911). (Journ. Chem. Soc. London 97. 196—200. Febr. Glasgow. Univ. Phys.-Chem. Lab.)

BUGGE.

W. W. Strong, *Neue Fortschritte in unseren Kenntnissen von den radioaktiven Elementen*. Zusammenfassender Bericht. (Amer. Chem. Journ. 42. 541—58. Dez. 1909.)

BUGGE.

Robert Whytlaw Gray und **Sir William Ramsay**, *Die halbe Lebensdauer des Radiums; eine Berichtigung*. (Vergl. Journ. Chem. Soc. London 95. 1073; C. 1909. II. 1626.) Die Vf. berichtigen, durch SODDY aufmerksam gemacht, einen Fehler in ihrer Berechnung der *Halbzeit* des Radiums. Sie erhalten hierfür statt 1258 Jahre den Wert 1744 Jahre. (Journ. Chem. Soc. London 97. 185—86. Febr. London. Univ.-Coll.)

BUGGE.

K. Bergwitz, *Die chemische Zerlegung des Wassers durch die α -Strahlen des Poloniums*. Der Vf. arbeitet mit einem besonders starken Poloniumpräparat von GIESEL, das stark phosphorescierte, und für das die *Reichweite der α -Teilchen* in

Luft direkt nach der Phosphoreszenzgrenze zu 3,8 cm bestimmt werden konnte. Das Präparat wird in reines Wasser gebracht, u. die während 240, bzw. 96 Stdn. entstehenden Gasmengen werden aufgefangen: im ersten Fall 0,5912 ccm H_2 , 0,2336 ccm O_2 (Verhältnis 1/2,5), im zweiten Fall 0,216 ccm H_2 u. 0,097 ccm O_2 (Verhältnis 1/2,1). Ein Teil des Sauerstoffes wird vielleicht zur Oxydation des Kupfers oder zur B. von Wasserstoffperoxyd verbraucht. Aus der zersetzten Menge berechnet sich, daß das Präparat 0,0002 mg Polonium enthält, wenn das At.-Gew. des Poloniums zu 206 angenommen wird. Der Maximalstrom, den das Präparat unterhält, ist zehnmal so groß, als sich aus obigem Gewicht berechnet. Es scheinen also nur 10% der Strahlungsenergie zur Zers. verwendet zu sein, während 90% in Wärme verwandelt sind. (Physikal. Ztschr. 11. 273—75. 1/4. [27/2.] Braunschweig.)

W. A. ROTH-Greifswald.

R. G. Van Name und Rowland S. Bosworth, *Mischkrystalle von Silbersulfat und -dichromat*. Aus hinreichend sauren Lsgg., in denen das Verhältnis des Chromats zum Sulfat nur innerhalb enger Grenzen schwankt, entstehen gut entwickelte Mischkrystalle, deren Farbe von Bläßgelb durch Orange bis in tiefes Scharlachrot geht. Die bei 25° erhaltenen Mischkrystalle gleichen den rhombischen des Silbersulfats in Gestalt u. Habitus u. enthielten höchstens 4 Mol. vom Dichromat u. 96 vom Sulfat. Letzteres ist im triklinen Dichromat „unl.“. Die Lsg., welche im Gleichgewicht mit jenen gesättigten Mischkrystallen u. gleichzeitig mit dem reinen Dichromat ist, hat, in Molekularprozenten des Cr_2O_7 ausgedrückt, eine Zus. zwischen 0,90 u. 0,95, wenn die gesamte Acidität der Lsg. $\frac{1}{4}$ -normal, u. von 1,1—1,2 Molekularprozenten, wenn die Acidität die zweifach normale ist. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 293—96. April. Kent Chemical Lab. YALE Univ.) ETZOLD.

Eduard Jordis und Eugen Schweizer, *Über die Einwirkung schwefellösender Flüssigkeiten auf Metallsulfide*. Die Vff. prüften in dieser Hinsicht Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol, welche sie auf Cupri-, Zink-, Blei-, Mangan-, Ferro-, Ferri- und Nickelsulfid einwirken ließen. Die Sulfide waren naß oder feurig bereitet. Auch wurden die entsprechenden Minerale (Kupferindig [Covellin], Zinkblende, Bleiglanz, Magnetkies, Markasit u. Millerit) extrahiert. — Die Verss. führten zu nachstehenden Ergebnissen: Die Sulfide sind keineswegs so einfache Gebilde, als man anzunehmen geneigt ist. Eine der Formel MeS_n entsprechende Zus. haben sie nur ausnahmsweise unter besonderen Bedingungen bei Bereitung auf feurigem Wege. Naß dargestellt, enthalten sie, selbst bei 100° getrocknet, immer W., fast immer SO_4 ; die Anwesenheit von SH-Gruppen ist wahrscheinlich. Der Gehalt an SO_4 ist nur zum Teil Folge von Oxydation. Die Oxydationspotentiale der nassen Sulfide sind sehr verschieden. Meist enthalten sie mehr als die äquivalente Menge Schwefel. Die Anschauung, daß der extrahierbare S, besonders mehrwertiger Sulfide, aus H_2S entstehe, der durch die Metallstufe oxydiert werde, wobei diese in die Metallostufe übergehe, z. B. $2FeS + S$, findet in den Verss. keine Stütze; denn der Schwefelgehalt sinkt bei steigender Temp. — Bei feuriger Darst. ist das Ergebnis abhängig von Temp., Zeit und Druck, aber individuell verschieden für jedes Metall.

Erschöpft man Sulfide im Extraktionsapp. mit schwefellösenden Mitteln, so entlassen die meisten Schwefel, je nach der Darst. u. Vorgeschichte in wechselnder Menge. Naß bereiteten Sulfiden und einigen Mineralien entzieht das höher sd. Lösungsmittel immer mehr S als das mit dem geringeren Siedepunkt. Die naß bereiteten Sulfide werden zuweilen weitgehend zerlegt. Im Extraktionsrückstand ist das Verhältnis von Metall und S in der Regel unter das äquivalente gesunken. Das Aussehen ändert sich durch die Extraktion praktisch nicht. — Bei mehrwertigen Metallen ist das Sulfid der niederen Stufe beständiger als das der höheren. Doch

erwies sich das Mineral Markasit, trotzdem es auf 2Fe mehr als 3S enthielt, und nicht einmal in einem stöchiometrischen Verhältnis zu Fe, als sehr beständig. — Wirken Extraktionsmittel bei Ggw. von W. ein, so lösen sie mehr S; naß bereitete Sulfide werden zuweilen quantitativ zerlegt. In diesem Falle besteht der Rückstand aus Hydroxyden, wie schon das veränderte Aussehen anzeigt. Diese Erscheinung wird aber nicht durch das W. an sich bewirkt, sondern durch konstitutive Besonderheiten der fraglichen Sulfide.

Die Erscheinungen lassen sich unter der Annahme deuten, daß der Schwefel seine Eigenschaften, namentlich seinen Dampfdruck, bei der Verb. mit Metallen nicht ganz verliert, so daß individuell verschiedene Gleichgewichtszustände abhängig von der Temp., der Zeit und dem Drucke bestehen. Bei der nassen Bereitung kommen hinzu chemische Einflüsse der Lsgg. und des W., d. h. von OH- oder SH-Gruppen in den Sulfiden. W. wirkt auch auf erschmolzene u. natürliche Sulfide nachträglich ein, doch nur in geringem Grade. Die Sulfide lassen sich ihrem Verhalten nach in eine stetige Reihe ordnen, an deren einem Ende sehr leicht zersetzliche, am anderen äußerst beständige stehen.

Wenn Sulfide durch Schwefelwasserstoff peptisiert werden, so enthält das Hydrosol mehr Schwefel als das feste Sulfid. Bei Unterss. über das Gleichgewicht der Fällung von Schwermetallsalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium muß die wirkliche Zus. der Ndd. beachtet werden. Die hier eingehaltene Methode der Extraktion scheint dabei brauchbar zu sein; auch zur Unters. des Dampfdruckes von Schwefel in schwefelhaltigen Stoffen läßt sie sich ausgestalten. Für die Entstehung und das Verhalten natürlicher Sulfide ergeben sich neue Anhaltspunkte. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 577—91. 1/4. 1910. [15/11. 1909.] Chem. Inst. Univ. Erlangen.)

BLOCH.

Ludwig Weiss und Hans Kaiser, *Über metallisches Titan*. Die Vf. haben die bisherigen Angaben über metallisches Titan und Titanaluminide kontrolliert u. berichtet, rationelle Darstellungs- und Bestimmungsmethoden für Ti ausgearbeitet und das Metall in geschm. Zustand dargestellt. — Ausgangsmaterial war brasilianischer Rutil mit 86,53% TiO_2 , 10,40% Fe_2O_3 und 2,12% $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$, bezw. 93,45% TiO_2 , 3,98% SiO_2 und 2,25% Fe_2O_3 . Zur Reindarst. von TiO_2 eignen sich das Verf. von MARIIGNAC (Schmelzen mit KHSO_4) und eine Modifikation des Verf. von WÖHLER: Man schm. 20 g des Rutilpulvers mit der 4-fachen Menge KHF_2 u. löst den Schmelzkuchen in W. unter Zusatz von etwas HF; beim Stehen kristallisiert wasserfreies K_2TiF_6 aus. Die Löslichkeit des Salzes in W. von 98° beträgt 10,7%. — Zur Darst. von amorphem Titan reduziert man das Kaliumtitanfluorid mit umgeschm. Na in derselben Weise wie das K_2ZrF_6 (vgl. S. 1113); das so in guter Ausbeute erhaltene Metall behandelt man, wie das Zr, zweckmäßig zur Lsg. des überschüssigen Na erst mit absol. A., dann mit W. Tiefschwarzes Pulver, leitet die Elektrizität gut. — Bei der Reduktion von K_2TiF_6 mit Al erhielten die Vf. ganz ähnliche Resultate wie WÖHLER (LIEBIGS Ann. 113. 248) im Gegensatz zu MANCHOT und RICHTER (LIEBIGS Ann. 357. 140; C. 1908. I. 211). Man erhitzt 100 g K_2TiF_6 im Graphittiegel zum Schmelzen, trägt unter Rühren 140 g reines Barrenaluminium in Stücken ein u. befreit das von amorphen Partien getrennte u. mit sd. W. behandelte Reaktionsprod. durch 10—15%ig. HCl vom überschüssigen Al; schließlich erhält man silberglänzende, quadratische, bis zu 3 mm große Krystallblättchen der Zus. Al_3Ti_2 , unl. in konz. HCl, konz. HNO_3 oder Königswasser. Nach den Angaben von MANCHOT und RICHTER (l. c.) wurde nicht die Verb. Al_3Ti erhalten, sondern ein Aluminid, das sich im äußeren zwar ziemlich, nach Zus. u. D. jedoch nur wenig von dem WÖHLERSchen unterschied.

Zur Analyse bringt man das Ti nach dem Verglühen vor dem Gebläse am

besten durch Schmelzen mit Bisulfat in Lsg. Die Methode von GOOCH (Ztschr. f. anal. Ch. 26. 242) zur Trennung von Ti, Al u. Fe bietet Schwierigkeiten. Zweckmäßig bestimmt man das Fe für sich durch besondere Analyse, sodann die Summe von Fe, bezw. Al und Ti. Zur Best. des Fe versetzt man die saure Lsg. der Schmelze von 0,1 g des Titanprod. mit 2 g Weinsäure, erwärmt auf 60°, neutralisiert fast mit NH_3 , leitet 10 Min. H_2S ein u. neutralisiert dann vollständig, worauf gut filtrierbares FeS ausfällt. — Zur Trennung des Ti und Al eignen sich 2 Verf.: Bei dem einen, einer Abänderung des GOOCH'schen Verf., füllt man Ti, Al und Fe zusammen mit NH_3 , kocht den Nd. mit ca. 100—150 cem W. auf, versetzt h. mit 15 Vol.-% Essigsäure, erwärmt $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad, filtriert den geliebene Ti-Nd. und mischt mit 15%ig. w. Essigsäure. Bei der anderen Methode schm. man das Gemisch der Oxyde mit der 20—25-fachen Menge eines Gemisches gleicher Teile Soda und Borax und bringt die Schmelze in k. W., worin sich der Tiegelinhalt in ca. 24 Stdn. bis auf das leicht filtrierbar abgeschiedene Ti löst; das Al geht quantitativ als Aluminat in Lsg., das Fe_2O_3 bleibt beim TiO_2 . Durch Wiederholung des Verf. lassen sich absolut sichere Werte erzielen. Zur Titanbest. eignen sich ferner die titrimetrische Best. nach NEWTON (Ztschr. f. anorg. Ch. 57. 278; C. 1908. I. 1091), sowie die colorimetrische Best. mit H_2O_2 . Bei letzterer beeinträchtigt ein Ferrisalzgehalt die Ablesung erst, wenn die Menge Fe_2O_3 12% des Ti übersteigt.

Das mit Na reduzierte, dann mit W., nicht mit A. behandelte Metall enthielt bis ca. 76% Ti. D.¹⁸ 3,466 (in W.), bezw. D.¹⁹ 3,392 (in *Tetrachlorkohlenstoff*, dessen D.¹⁹ zu 1,5999 bestimmt wurde). Das Material ist frei von N, aber verunreinigt mit Fe, Si, H, Pb, K, Na, Cl, F; wl. in Königswasser, in HCl u. H_2SO_4 bei andauerndem Erwärmen, in HF oder $\text{HF} + \text{HNO}_3$ rasch l.; HNO_3 ist ohne Einw. in Cl verbrennt es unter B. von TiCl_4 . Rk. mit sd. W. wurde nur bei einigen Proben beobachtet u. ist auf Na-Gehalt zurückzuführen. — Mit Na doppelt reduziertes u. mit A. behandeltes Metall enthielt 85,65% Ti, 3,27% Fe, 2,67% H, 0,42% C, kein Si und Al. Es entwickelt mit sd. W. keinen H und ist erheblich dunkler als das vorige. D.¹⁹⁻²⁰ 3,988, spezifischer Widerstand (in gepreßten Stiften) = 0,222 Ohm, Verbrennungswärme zu TiO_2 = 22,432 Cal. pro 1 Äquivalent. — Ein technisches Prod. enthielt 82,44% Ti, 1,45% Al, 3,15% Fe, 2,12% H, 1,99% C, 0,94% Si; D. 3,952, Verbrennungswärme pro 1 Äquivalent = 22,034 Cal. Beim Erhitzen im Stickstoffstrom wird eine dem *Nitrid* TiN annähernd entsprechende Menge N aufgenommen.

Nach WÖHLER dargestelltes *Aluminid*, Al_3Ti_2 (Aluminid A), enthielt 53,72% Ti, 45,17% Al, 1,31% Si; es ist nur in feingepulvertem Zustand vor dem Gebläse zum Verbrennen zu bringen, während die Krystalle dabei nur einen gravimetrisch kaum nachweisbaren Überzug von Anlauffarben erhalten. D.¹⁸ 3,348. — Aluminid B (nach MANCHOT und RICHTER dargestellt) zeigte fast dieselbe Zus.: 51,71% Ti, 44,08% Al, 2,55% Si, D.¹⁸ 3,448. Es leistet selbst feingepulvert dem O bei Gebläsetemp. Widerstand, vermutlich wegen des etwas höheren Si-Gehaltes. Sonst stimmten die chemischen Eigenschaften beider Prodd. überein. Sie sind ungepulvert gegen SS. , selbst Königswasser, inaktiv, gepulvert in h. Königswasser langsam l. Die ungepulverten Prodd. werden nur von $\text{HF} + \text{HNO}_3$ gel., ferner von KHSO_4 und h. Cl. Konz. Laugen wirken nicht ein. Die Aluminide sind sehr spröde und ritzen Glas; beim Schlämmen mit W. zeigen sie große Ähnlichkeit mit aus Al krystallisiertem Si. Feingepulvert in die Flammen gestreut, geben sie, wie Ti, eine glänzende Lichterscheinung.

Die Darst. von geschmolzenem Titan erfolgte in derselben Weise wie die des Zr (l. c.) durch Erzeugung eines Lichtbogens zwischen stark gepreßten Stiften im Vakuumrohr, wobei die Stromstärke 15—20 Amp. betrug. Höhere Stromstärke

— bis zu 150 Amp. — veranlaßt besonders beim Schmelzen der Aluminide unter Verdampfen des Al lebhaftes Spritzen, ebenso erfolgt auch bei den reinen amorphen Titanmaterialien starkes Verdampfen des Metalles. Absichtlich durch große Stromstärke erzeugte Sublimate — gelbgraue, lockere Pulver — enthielten, im Wasserstoffvakuum dargestellt, 83,6% Ti, im Stickstoffvakuum 73,1% Ti. Bei den Schmelzverss. wurde der Strom ausgeschaltet, wenn sich an beiden Elektroden gleichmäßig runde u. glatte Schmelzkuppen gebildet hatten. Die Kuppen sind meist mit einem dünnen Überzug von Oxyd oder Nitrid bedeckt u. zeigen erst nach Eintauchen in S. oder Anfeilen eine silbergraue Farbe. Nach Zerschlagen im Diamantmörser ist das Material pulverisierbar, wobei die Farbe in ein dunkles Grau übergeht. Geschm. Ti ist sehr spröde und ritzt Glas und Stahl.

Die chemischen Eigenschaften des geschm. Ti decken sich zum großen Teil mit denen des amorphen. Es löst sich in h. Königswasser nicht ohne Rückstand, reagiert wie das amorphe mit HF u. HF + HNO₃, gibt aber nur durch Schmelzen mit KHSO₄ eine klare Lsg. In Cl und O verbrennt es bei Rotglut mit weißer, etwas bläulicher Flamme; Gemische mit KClO₃, KNO₃ oder KMnO₄ explodieren bei geringem Erwärmen. Die Stücke und das Pulver sind vorzügliche Leiter der Elektrizität. Laugen greifen das Schmelzmaterial nicht an. Bei der Verbrennung unter gewöhnlichem Druck wird nicht die der Formel TiO₂ entsprechende Menge O aufgenommen; erst Verbrennung in der Bombe ergibt dieser Oxydationsstufe entsprechende Werte. Beim Verbrennen im Stickstoffstrom entsteht quantitativ das Nitrid TiN. — F. des Metalles 2200—2400°. — Das aus den Aluminiden dargestellte Ti enthielt 95,40% Ti, 2,78% Al, 1,07% H, 0,42% C, kein Fe, Si, N, das aus amorphem Ti erschm. 97,41% Ti, 1,56% H, 0,30% C, frei von N, Fe, Si; D.¹⁰⁻²⁰ 5,174, Atomvol. = 9,304 (das Al-haltige Schmelzprod. hat D.^{18,5-20} 5,048). Spezifische Wärme im Mittel = 0,1418, daraus Atomwärme = 6,830. Verbrennungswärme zu TiO₂ = 24,443 Cal. pro Äquivalent.

Anhang. Die große Schwierigkeit und Ungenauigkeit der alten Trennungsmethode für Ti und Al erhellt aus folgendem: Ein technisches, nach DRP. 179403 erhaltenes Material sollte nach Angabe der Fabrikanten 92,45% Ti, 0,35% Al, 3,35% Fe, 2,78% Si und 0,78% C enthalten; die Unters. nach der neuen Methode ergab 77,96% Ti, 16,40% Al, 3,28% Fe, 1,63% Si, 0,41% C. (Ztschr. f. anorg. Ch. 65. 345—402. 8/2. 1910. [15/11. 1909.] München. Anorgan. Lab. d. Techn. Hochschule.) HÖHN.

B. Neumann, Zur Bestimmung des Titans. (Vgl. vorst. Referat.) Bei metallischem Ti ist die Ti-Best. durch Verglühen u. Wägen als Dioxyd unrichtig, weil keine vollständige Oxydation eintritt. Man verglüht im Pt-Tiegel über dem Gebläse, gibt die 10-fache Menge KHSO₄ zu, schm. im bedeckten Tiegel über dem Teclubrenner wenige Min., löst die erkaltete (auch bei Fe-Gehalt weiße) Schmelze im Becherglase in 100 ccm H₂SO₄ (1:3 bis 1:5), filtriert event. nach 3—5 Stdn. von der stets TiO₂-haltigen (Best. durch Differenz bei Verflüchtigung der SiO₂ mit HF) SiO₂, neutralisiert mit NH₃, kocht längere Zeit, fällt alles Ti (zusammen mit Fe u. Al) durch tropfenweisen Zusatz als Orthotitansäure (Auswaschen mit w. W. und einigen Tropfen NH₃) und glüht etwa 1/2 Stde. In einer zweiten Probe versetzt man die H₂SO₄-saure Lsg. der Schmelze mit 2 g Weinsäure, erwärmt auf 60°, neutralisiert fast mit NH₃, leitet 10 Min. H₂S durch, neutralisiert vollständig und bestimmt das Fe als Sulfid. — *Trennung von Titan und Aluminium.* Man fällt Ti, Fe und Al zusammen mit NH₃, kocht mit 100—150 ccm W. auf, versetzt mit 15 Vol.-% Essig, erwärmt noch 1/2 Stde., wobei Ti ungel. bleibt. Genauer und schneller verfährt man, indem man das geglühte Oxydgemisch im Pt-Tiegel mit der 20—25-fachen Menge eines Gemisches von gleichen Teilen Soda und Borax

schm., nochmals die Hälfte des Aufschlußmittels nachsetzt u. den Tiegel in k. W. bringt; alles löst sich bis auf Ti und Fe.

Titrimetrische Bestimmung des Titans. Man reduziert die in 10%ig. H_2SO_4 gel. Titanschmelze mit 2 g Zinkpulver, erwärmt unter Durchleiten von H_2 , läßt 25 cem saure Ferrisulfatlsg. (1:10) einfließen u. titriert das gebildete Ferrosalz mit $KMnO_4$. — *Colorimetrische Bestimmung.* Beruht auf der Gelb- bis Orangefärbung von Titanoxydulsalzlsgg. durch H_2O_2 . Das H_2O_2 darf nicht Fe-haltig sein, und die $KHSO_4$ -Schmelze darf nicht unter 5% freier H_2SO_4 enthalten. Man muß sich zur Vergleichslsg. selbst reines TiO_2 darstellen, da das Handelsprod. unrein ist. Ein Fe_2O_3 -Gehalt bis 12% des Ti beeinträchtigt die Best. nicht. (Stahl u. Eisen 30. 457—58. 16/3.)

GROSCHUFF.

Luigi Rolla, *Über die Optik des kolloidalen Goldes.* Für kolloidales Gold, dessen Teilchen einen kleineren Durchmesser als $10 \mu\mu$ haben, muß das BEERSche Absorptionsgesetz gelten. Die Absorption muß nur von der Konzentration oder der Menge des Metalls abhängen, nicht von dem Grade der Dispersion. Die Methoden, verd. Lsgg. herzustellen, werden durchgesprochen. Der Vf. reduziert die gleiche Menge einer Goldchloridlsg. mittels Glycerin mit und ohne Zusatz von K_2CO_3 . So kann man alle Schattierungen erhalten: blau bei Abwesenheit von Alkali, blauviolett, violett, rotviolett und rot bei steigenden Alkalimengen. Die letzte Lsg. ist unter dem Ultramikroskop optisch homogen. Ohne Alkali zählt der Vf. 4×10^7 Körnchen pro emm. Für die rote alkalireichste Lsg., die nur Amikronen enthält, bestätigt sich in der Tat das BEERSche Gesetz für alle Wellenlängen. Auch für andere ausgewählte Lsgg. wird der Absorptionskoeffizient bestimmt. Im Rot nimmt der Koeffizient mit wachsender Menge der Amikronen ab, im Blau zu. Das violette Gold ist ein Gemisch des blauen und roten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 141—46. 6/2.* Genua. Inst. f. allg. Chem. Univ.)

W. A. ROTH-Greifswald.

E. H. Archibald, *Das Atomgewicht des Platins.* Die von früheren Forschern untersuchten Platinsalze müssen merkliche Mengen Verunreinigungen (in Form von Mutterlauge) enthalten haben, da sehr abweichende Ergebnisse erzielt wurden. Sehr reines metallisches Platin ($D. 24$, 21,16) kann durch Fällung als Ammoniumchloroplatinat erhalten werden. Die Ausgangsmaterialien stellt Vf. unter Beobachtung aller durch RICHARDS eingeführter Vorsichtsmaßregeln her. Platinschnitzel (bezw. Osmiumiridiumerz) wurden zunächst mit HCl , dann mit HNO_3 ausgekocht, um Verunreinigungen (besonders Fe) zu entfernen, darauf in Königswasser gel., wiederholt mit überschüssiger HCl eingedampft, dann die Lsg. (bei einem Teil unter Zusatz von viel A., um Au zu entfernen) so weit verd., daß sie nur ca. 5% Pt enthielt, u. mit einer zur völligen Fällung unzureichenden Menge NH_4Cl gefällt, der Nd. sorgfältig gewaschen, getrocknet, in reinem H_2 reduziert u. das Platinschwarz erst mit W. (zur Entfernung des NH_4Cl) ausgewaschen, dann mit konz. HCl (zur Entfernung von Fe) mehrfach ausgekocht. Diese Operation wurde mehrmals (5-, bezw. 9-mal) wiederholt. Bei einem Teil des Pt wurde das Verf. von SCHNEIDER und SEUBERT zur Entfernung der Platinmetalle und des Fe angewendet und die Reduktion mit reinem Ammoniumformiat ausgeführt. Bei dem Erz wurde das Pt einmal elektrolytisch bei möglichst niedriger Spannung abgeschieden. F. A. SAUNDERS photographierte das Bogenspektrum der am wenigsten gereinigten der 4 so hergestellten Proben, ohne Ir, Os, Pd, Rh, Ru, Fe finden zu können. — Das reine metallische Platin führt Vf. ohne Benutzung von HNO_3 unter Verwendung der Methode von WEBER (Journ. Americ. Chem. Soc. 30. 29; C. 1908. I. 925) in Kaliumchloroplatinat, K_2PtCl_6 ($D. 24$, 3,499), Ammoniumchloroplatinat, $(NH_4)_2PtCl_6$ ($D. 24$, 3,034), Kaliumbromoplatinat, K_2PtBr_6 ($D. 24$, 4,658), bezw. Ammoniumbromo-

platinat, $(\text{NH}_4)_2\text{PtBr}_6$ (D.²⁴, 4,265), über. Die K-Salze ließen sich ohne jede Zers. auf 400° erhitzen (das Bromosalz ist noch etwas stabiler als das Chlorosalz). Die NH_4 -Salze zeigen oberhalb 185° geringe Zers.

Analyse. Die gewaschenen und getrockneten Salze wurden vor der Wägung im RICHARDS'schen Beschickapp. erhitzt, und zwar die K-Salze auf 400° , die NH_4 -Salze auf 175° . Nach der Wägung wurden die Salze in reinem H_2 erhitzt (mehrmaliges Erhitzen auf 350° u. Wiederabkühlen), das Platinschwarz mit KNO_3 -haltigem W. und reinem W. ausgewaschen und in H_2 , in Luft und im Vakuum auf Rotglut erhitzt und jedesmal gewogen (das Pt zeigte dabei keine Gewichtsunterschiede). Außerdem wurde die Halogenwasserstoffsäure quantitativ aufgefangen. Bei den Kaliumsalzen bestimmte Vf. die Halogene (nach RICHARDS mit reinem Ag) in der S. und in dem aus dem Pt ausgewaschenen Salze getrennt, bei den NH_4 -Salzen zusammen. — Die Verhältnisse, die Vf. aus den Analysen verschiedener Pt-Salzproben erhielt, führten im wesentlichen zu demselben Wert für das At.-Gew. von Pt: **195,23** (Cl = 35,46, N = 14,01, H = 1,008, Br = 79,92, Ag = 107,88, K = 39,11. (Ztschr. f. anorg. Ch. 66. 169—98. 21/3. [5/1.] Syracuse. N.-Y. U. S. A. Chem. Lab. d. Univ.) GROSCHUFF.

C. Richard Böhm, *Pyrophore Metalle*. Vf. beschreibt einen von ihm in Anlehnung an den Ofen von MUTHMANN, HOFER u. WEISS (LIEBIG'S Ann. 320. 231; C. 1902. I. 703) erbauten *elektrolytischen Schmelzöfen zur Darstellung der Ceritmetalle* (vgl. Abbildungen im Original) und vervollständigt die zusammenfassende Darst. von FATTINGER (Chem.-Ztg. 33. 1113; C. 1909. II. 1630). (Chem.-Ztg. 34. 361—63. 7/4. 377—79. 12/4.) GROSCHUFF.

Organische Chemie.

Theodore William Richards und Richard Henry Jesse jr., *Die Verbrennungswärmen der Octane und Xylole*. Die vorliegende Unters. bezweckt, den *Einfluß der Konstitution auf die Bildungswärmen und den Gesamtenergiegehalt isomerer Verb.* zu studieren. Vf. verwendeten dazu Octane, weil deren Molekül groß genug ist, um genügend Isomeriefälle zuzulassen, ohne doch durch zu große Fülle verwirrend zu wirken. — Der verwendete App. war in einer Anzahl von Best. derselbe, wie bei früheren Unterss. (RICHARDS, HENDERSON, FREVERT, Ztschr. f. physik. Ch. 59. 532; C. 1907. II. 1478), zu einer Anzahl anderer benutzten Vf. einen vereinfachten App., bei dem der äußere Mantel und Deckel durch ein einziges Flüssigkeitsgefäß ersetzt sind, in welches das Calorimeter untergetaucht wird. (Abb. und Einzelheiten s. Original.) Die verwendeten Thermometer waren BECKMANN'sche Thermometer von FUESS und GOETZE. Korrekturen wurden angebracht für die Verbrennung des Eisendrahtes, für die B. von HNO_3 (aus dem dem O beigemengten N) und für die Wärmewrkg. des Rührers.

In einer Reihe von Vorvers., bei welchen 1,7—2,2 g Zucker und 3760 g W. angewandt wurden, ergab sich für die Verbrennung von 1 g Zucker eine Erhöhung der Temp. um 1,0512 g, bei einer zweiten Reihe 1,0539 g.

Die schon früher (l. c.) beobachtete Unvollständigkeit der Verbrennung des Benzols bei Ggw. von N hat ihren Grund darin, daß sich der Dampf mit den übrigen Gasen vorzeitig mischt u. sich auf diese Weise der Verbrennung entzieht. (Die übliche Methode, eine flüchtige Fl. zur calorimetrischen Best. durch Cellulose aufsaugen zu lassen, ist also fehlerhaft.) Verss. mit Methylbutyrat, Methylisobutyrat und Äthylpropionat, bei denen die *molare Verbrennungswärme des Methylisobutyrats* zu 694,0 Cal. gefunden wurde, ergaben, daß auch, wenn man die Fl. in ein Glas-

kügelchen einschmelzt, im Moment des Zerbrechens ein Teil des Dampfes mit einer Geschwindigkeit fortgeschleudert wird, die größer ist als die Explosionsgeschwindigkeit, so daß nicht explosive Gemische entstehen. Schließlich gelang es, vollständige Verbrennung der Fll. zu erzielen, indem in dem sehr kleinen Pt-Tiegel oberhalb des Gefäßes mit Fl. auf einem Pt-Blech oder einem Asbestpapier eine Schicht Zucker, später ein an einem Pt-Draht aufgehängtes Kügelchen von Zucker angebracht wurde. Der Zucker fing dann zuerst Feuer, so daß die Gase einen ganz mit Flammen erfüllten Raum durchstreichen mußten. Eine Reihe so angestellter Verss. gab für Bzl. eine Erhöhung der Temp. um 2,6750° und für das Verhältnis Bzl.: Rohrzucker 2,5382. Bei Annahme des Wertes von E. FISCHER u. WREDE (Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1908. 129; C. 1908. I. 932) für die Verbrennungswärme des Rohrzuckers ergibt sich für 1 g Bzl. 41,99 Kilojoule = 10,049 Cal., die molare Verbrennungswärme = 3278 Kilojoule = 784,3 Cal.

Verbrennungswärmen der Octane und der Xylole. Die verwendeten Octane waren von Latham Clarke dargestellt. Von Diisobutyl wurden zwei auf verschiedenem Wege hergestellte Proben benutzt, die das gleiche Resultat ergaben. Die molaren Verbrennungswärmen (bei konstantem Volumen, gemessen bei 20°) betragen in Cal.: *n*-Octan: 1257, 2,5-Dimethylhexan: 1256, 2-Methylheptan: 1258, 3,4-Dimethylhexan: 1256, 3-Äthylhexan: 1255, *o*-Xylol: 1093,5, *m*-Xylol: 1093,5, *p*-Xylol: 1089,8. — Besser vergleichbar als diese für die fl. KW-stoffe geltenden Werte sind die Verbrennungswärmen der gasförmigen Körper, die aus den vorigen durch Addition der Verdampfungswärmen erhalten werden. Sie betragen in Kilojoule für Benzol: 3308, *o*-Xylol: 4607, *m*-Xylol: 4606, *p*-Xylol: 4590, *n*-Octan: 5290, 2,5-Dimethylhexan: 5282, 2-Methylheptan: 5294, 3,4-Dimethylhexan: 5285, 3-Äthylhexan: 5280.

Aus diesen Bestst. ergibt sich, daß das Hinzutreten einer CH₂-Gruppe eine Erhöhung der Verbrennungswärme um 644 Kilojoule = 154 Cal. bewirkt. Der weitere Schluß, daß 1 g-At. H eine Erhöhung um 172 u. 1 g-At. C eine Erhöhung von 300 Kilojoule erzeugt, ist unsicher, da die Addition von H, welche von Xylol zu Octan führt, auch die Beziehungen der C-Atome untereinander wesentlich ändert. (Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 268—98. März. Chem. Lab. of HARVARD COLLEGE.) PINNER.

N. Prileschajew, *Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Superoxyde. Zur Erwidern auf die Bemerkung von E. Lippmann* (vgl. LIPPMANN, S. 811). Vf. ist der Ansicht, daß Benzoylhydroperoxyd zum Unterschied von Benzoylperoxyd mit ungesättigten Substanzen zu unbeständige Verbb. bildet, daß dieselben schon während der Rk. in Benzoesäure und das entsprechende Oxyd zerfallen, so daß das Reaktionsgemisch nur aus diesen beiden Komponenten besteht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 959. 9/4. [21/3.]) ALEFELD.

Joseph Zeltner und B. Tarassow, *Ein Beitrag zur Darstellung von Äthern*. Bei der Einw. von magnesiumorganischen Verbb. auf die symm. Dihalogen-dimethyläther werden Äther von der Zus. R·CH₂·O·CH₂·R' erhalten. Die Rk. wird in der Weise ausgeführt, daß man zu einer absol.-äth. Lsg. des Organomagnesium-halogenids den Dihalogenäther hinzutropfen läßt, dann einige Zeit kocht u. schließlich das Reaktionsprod. mit W. zers. — Der Dichlordimethyläther wurde nach DESCUDÉ (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1906. 198; C. 1906. II. 226), u. der Dibromdimethyläther nach TISCHTSCHENKO (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 19. I. 473) durch Einw. von HBr-Gas auf Trioxymethylen in 90% Ausbeute dargestellt. — *Diisoamyläther*, (C₅H₁₁)₂O. Aus Isobutylmagnesiumbromid in Ä. mittels Dibromdimethyläther. Kp. 171—172°. Ausbeute 25%. — *Dibenzyläther*

$(C_6H_5 \cdot CH_2)_2O$. Mittels Phenylmagnesiumbromid dargestellt. Kp.₂₂ 182—183°. Ausbeute 56%. — *Symm. Dibenzyläther*, $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2O$. Aus Benzylmagnesiumchlorid und Dichlordimethyläther in Ä. Kp.₂₀ 194—195°. Ausbeute 40 bis 44%. — *Propylbenzyläther*, $C_3H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Man löst Mg in einem Gemisch von Brombenzol, C_2H_5Br und absol. Ä. und gibt Dichlordimethyläther hinzu. Öl von angenehmem Geruch, Kp.₇₅₅ 203,5—204,5° (korr.). Ausbeute 45—50%. Als Nebenprod. entstehen Dibenzyläther und Dipropyläther. — *Dinaphthyläther*, $C_{10}H_7 \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_{10}H_7$. Aus Dichlordimethyläther u. Naphthylmagnesiumbromid. Krystalle aus Bzl., F. 117°. Ausbeute ca. 35—40%. — *Di-p-Xyloläther*, $(CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2O$. Mittels p-Bromtoluol dargestellt. Krystalle, F. 61,5—62,5°, Kp.₇₅₅ 310—311° (korr.), ll. in A., Ä., Bzl. Ausbeute 61%. Gibt beim Erhitzen mit HBr im Rohr quantitativ p-Xylylbromid (F. 35°) und mit HJ *p-Xylyljodid*, C_8H_9J (Nadeln aus Ä., F. 45,5—46,5°). — *Di-o-Xyloläther*, $C_{10}H_{18}O$. Aus o-Bromtoluol. Kp.₂₄ 201—203°, D.₁₆²⁵ 1,02189. Ausbeute 41,2%. Gibt beim Erhitzen mit konz. HJ im Rohr auf 125° fast quantitativ das o-Xylyljodid (F. 34°). (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 941—45. 9/4. [22/3.] Kiew. Univ.-Lab. Organ. Abt. v. Prof. REFORMATSKY.)

SCHMIDT.

Wilh. Becker, *Zur Kenntnis des Dizinkformaldehydsulfoxylats*. (Vgl. BAZLEN, S. 269.) Leichter als nach DRPP. 172 217 u. 187 494, aber nach gleichem Prinzip erhält man die Dizinkformaldehydsulfoxylate ohne Zinkoxydhydrat in folgender Weise: Man teigt 80 g Zinkstaub (90%ig.) mit 400 g W. an, leitet unter Kühlung SO_2 bis zur Sättigung ein, setzt die berechnete Menge wss. Formaldehydsg. zu, filtriert, läßt zwei Tage bei 6—8° stehen, wäscht die ausgeschiedenen Krystalle mit W., A. und Ä., trocknet im Vakuum und erhält so die Verb. $(ZnSO_3 \cdot CH_2O \cdot H_2O) + 2H_2O$. Erwärmt man dagegen die filtrierte Zinkhydroxulfomaldehydsg. 1 Stde. auf dem Wasserbad, so fällt die Verb. $ZnSO_3 \cdot CH_2O \cdot H_2O$ in mkr. Rhomboedern aus. Aus diesen Salzen ließ sich das von BAZLEN erhaltene $Zn_2S_2O_7 \cdot C_2H_6$ auch durch langsames Entwässern im Vakuum nicht erhalten. Die beiden Verbb. sind bei Zimmertemp. und an der Luft überaus haltbar, zers. sich jedoch beim Erhitzen auf 50° unter O-Aufnahme. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 856—57. 9/4. [10/3.] Prag.)

BLOCH.

A. Haller und Ed. Bauer, *Alkylierung der aliphatischen Ketone unter Zuhilfenahme von Natriumamid*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 5; C. 1909. II. 600.) Behandelt man *Pinakolin* in äth. Lsg. mit der äquimolekularen Menge fein pulverisierten Na-Amids und nach erfolgter Auflösung mit etwas mehr als 1 Mol. CH_3J , so erhält man das *Monomethylpinakolin* (*Dimethyl-2,2-pentanon-3*), $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$, farblose, nach Campher und Menthol riechende Fl., Kp. 124—126°; *Oxim*; Tafeln aus A., F. 78—80°. Eine erneute Behandlung des Monomethylpinakolins, bezw. des bei seiner Darst. resultierenden Vor- u. Nachlaufes mit Na-Amid und CH_3J führt zum *Pentamethylaceton* (*Trimethyl-2,2,4-pentanon-3*), $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$, Fl., Kp. 133—134°, D.₂₅ 0,80536, $n_D = 1,40513$, Mol.-Refr. = 38,96, ber. 39,11; *Oxim*, F. 141°. Zwecks Darst. des Pentamethylacetons ist die vorherige Isolierung von Monomethylpinakolin natürlich nicht erforderlich. *Pentamethylisopropylalkohol* (*Trimethyl-2,2,4-pentanol-3*), $(CH_3)_3C \cdot CHOH \cdot CH(CH_3)_2$, durch Reduktion des Ketons mittels Na in absol.-alkoh. Lsg., stark nach Borneol riechende Fl., Kp. 145—148°; *Phenylurethan*, $C_{15}H_{22}O_2N$, F. 79°, wl. in Ä. — In äth. Lsg. reagiert das Pentamethylaceton nicht weiter mit Na-Amid u. Jodmethyl, wohl aber in Ggw. von sd. Bzl. Es entsteht hierbei *Hexamethylaceton* (*Tetramethyl-2,2,4,4-pentanon-3* oder *Pivalon*), $(CH_3)_3C \cdot CO \cdot C(CH_3)_3$, bewegliche, campherartig riechende Fl., Kp. 149—151°, D.₂₅ 0,81992, $n_D = 1,41702$, Mol.-Refr. = 43,55, ber. 43,71, verbindet

sich weder mit Hydroxylamin, noch mit Phenylhydrazin oder Semicarbazid, läßt sich durch Na und A. zum korrespondierenden Alkohol reduzieren. *Hexamethylisopropylalkohol* (*Tetramethyl-2,2,4,4-pentanol-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_3$, weiße, nach Pfeffer und Borneol riechende Krystallmasse, F. 50°, Kp. 165—166°; *Phenylurethan*, F. 118—119°; *Formiat*, Fl. Kp. 185°.

Äthylidimethylpinakolin (*Tetramethyl-2,2,4,4-hexanon-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, aus Pentamethylacetone, Na-Amid und Jod- oder Bromäthyl in Ggw. von sd. Bzl., Fl., Kp. 172—174°, bildet weder ein Oxim, noch ein Phenylhydrazon oder Semicarbazon, wird aber durch Na und A. zum *Pentamethyläthylisopropylalkohol* (*Tetramethyl-2,2,4,4-hexanol-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, stark nach Borneol riechende Fl., Kp. 187—188°, *Phenylurethan*, Nadeln aus PAc., F. 94—95°, ll. in A., reduziert. — Aus Pinakolin, Na-Amid und Jod- oder Bromäthyl erhält man in analoger Weise Trimethyläthyl- und Trimethyldiäthylacetone. *Monoäthylpinakolin* (*Trimethyläthylacetone* oder *Dimethyl-2,2-hexanon-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, bewegliche, campherartig riechende Fl., Kp. 146—148°, D.²⁵ 0,81055, $n_D = 1,40952$, Mol.-Refr. = 39,08, ber. 39,11; *Oxim*, Nadeln aus A., F. 76—77°. *Dimethyl-2,2-hexanol-3*, nach Pfeffer und Borneol riechende Fl., Kp. 155—157°; *Phenylurethan*, F. 70—71°. *Diäthylpinakolin* (*Trimethyldiäthylacetone* oder *Dimethyl-2,2-äthyl-4-hexanon-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, bewegliche Fl. vom Geruch des Monoäthylpinakolins, Kp. 174—176°, D.²⁵ 0,82521, $n_D = 1,42227$, Mol.-Refr. = 48,06, ber. 48,31, bildet weder ein Oxim, noch ein Semicarbazon, läßt sich aber durch Na und A. reduzieren. *Trimethyldiäthylisopropylalkohol* (*Dimethyl-2,2-äthyl-4-hexanol-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, nach Borneol riechende Fl., Kp. 187°; *Phenylurethan*, F. 107°. — *Triäthylpinakolin* (*Dimethyl-2,2-diäthyl-4,4-hexanon-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, aus Diäthylpinakolin, Na-Amid und Bromäthyl in Ggw. von sd. Toluol, bewegliche Fl. von erfrischendem u. campherartigem Geruch, Kp. 214—216°, verbindet sich nicht mit Hydroxylamin und Semicarbazid, wird durch Na u. A. zum Alkohol reduziert. *Trimethyltriäthylisopropylalkohol* (*Dimethyl-2,2-diäthyl-4,4-hexanol-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, dickliche Fl., Kp. 226—228°; *Phenylurethan*, F. 110°.

In der Absicht, ein Isomeres des Hexamethylacetons darzustellen, behandelten Vf. das Äthylpinakolin in äth. Lsg. mit Na-Amid u. Jodmethyl, überführten zur Trennung des Äthylmethylpinakolins vom unveränderten Äthylpinakolin letzteres in sein Oxim und entfernten die in der Mutterlauge gel. bleibenden Reste des Oxims durch Phenylisocyanat. *Äthylmethylpinakolin* (*Trimethyl-2,2,4-hexanon-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, Kp. 155—156°, bildet kein Oxim. *Tetramethyläthylisopropylalkohol* (*Trimethyl-2,2,4-hexanol-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$, Fl., Kp. 169°; *Phenylurethan*, F. 78°. — Ein weiteres Isomeres des Hexamethylacetons, das *Isopropylpinakolin* (*Trimethyl-2,2,5-hexanon-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, Kp. 157,5 bis 158,5°, *Oxim*, F. 77—78°, erhält man durch Einw. von Isopropyljodid auf die Na-Verb. des Pinakolins in Ggw. von Bzl. — In analoger Weise entsteht aus Pinakolin, Na-Amid und Allyljodid *Monoallylpinakolin* (*Dimethyl-2,2-hepten-6-on-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}=\text{CH}_2$, bewegliche, ziemlich angenehm riechende Fl., Kp.₁₄ 61—64°, und *Diallylpinakolin* (*Dimethyl-2,2-allyl-4-hepten-6-on-3*), $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$, weniger bewegliche Fl., Kp.₁₄ 83—86°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 582—589. [7/3.*].)

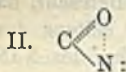
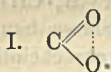
DÜSTERREHN.

Hans Thacher Clarke, *Die Beziehung zwischen Reaktionsfähigkeit und chemischer Konstitution bei einigen Halogenverbindungen*. Um den Einfluß einer Gruppe R auf die Reaktionsfähigkeit eines Halogens X in Verb. vom Typus $\text{R}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{X}$ zu ermitteln, wurden gleiche Volumina $\frac{1}{3}$ -n. alkoh. Lsgg. von Pyridin und der Halogenverb. gemischt, dem bei 55,6° stehenden Gemisch in gemessenen Zeiträumen aliquote Tle. zur Best. des ionisierten Halogens entnommen und aus den experi-

mentellen Daten nach der Formel für eine bimolekulare Rk. die Geschwindigkeitskonstanten K berechnet. Die erhaltenen Resultate für K :

1. Br·CH ₂ ·CH ₂ ·CH ₃ . . .	0,0179	13. Br·CH ₂ ·CO ₂ ·CH ₂ ·C ₆ H ₅ .	1,211
2. Br·CH ₂ ·CH : CH ₂ . . .	1,253	14. Br·CH ₂ ·CO ₂ ·C ₆ H ₅ . . .	0,768
3. Br·CH ₂ ·C ₆ H ₅	5,118	15. Br·CH ₂ ·CH ₂ ·CO ₂ ·C ₂ H ₅ . . .	0,0277
4. Br·CH ₂ ·CH : CH·C ₆ H ₅ . . .	0,472	16. Br·CH ₂ ·CH(OC ₆ H ₅) ₂ . . .	0,012
5. Br·CH ₂ ·CO ₂ H	0,666	17. Cl·CH ₂ ·CO·NH ₂	0,01115
6. Br·CH ₂ ·CO ₂ ·CH ₃	0,919	18. Cl·CH ₂ ·CO·NH·C ₆ H ₅ . . .	0,0264
7. Br·CH ₂ ·CO ₂ ·C ₂ H ₅	1,004	19. Br·CH ₂ ·CO·NH·C ₆ H ₅ . . .	1,533
8. Br·CH ₂ ·CO ₂ ·CH ₂ ·C ₂ H ₅ . . .	0,752	20. Cl·CH ₂ ·CO·N(C ₆ H ₅) ₂ . . .	0,0341
9. Br·CH ₂ ·CO ₂ ·CH(CH ₃) ₂ . . .	1,048	21. Cl·CH ₂ ·CO·CH ₃	0,0686
10. Br·CH ₂ ·CO ₂ ·CH ₂ ·CH ₂ ·C ₂ H ₅	0,770	22. Cl·CH ₂ ·CO·C ₆ H ₅	0,1339
11. Br·CH ₂ ·CO ₂ ·C(CH ₃) ₃ . . .	0,934	23. Br·CH ₂ ·CO·C ₆ H ₅	7,269
12. Br·CH ₂ ·CO ₂ ·C ₆ H ₅	1,927		

lassen einen Einfluß der Restaffinität der Gruppe R auf die Reaktionsfähigkeit des Halogens erkennen, den man sich vielleicht so erklären kann, daß zunehmende Restaffinität von R die Bindung zwischen R und der Methylengruppe auf Kosten der Haftfestigkeit des Halogens verstärkt. Die Umkehrung dieses Satzes ermöglicht dann ein Urteil über den Grad des Ungesättigtseins der Gruppen R. So zeigt ein Vergleich von 2 u. 4, daß die Konjugation der Äthylengruppe mit dem Phenyl in 4 die Reaktionsfähigkeit des Br vermindert. Ferner erscheint das Carbonyl der Ketone eine größere Restaffinität zu besitzen als das der Carboxylgruppe u. ihrer Abkömmlinge; diese Beobachtung ist ein weiterer Beitrag dafür, daß die beiden O des Carboxyls sich gegenseitig anziehen (SMEDLEY, Journ. Chem. Soc. London 95. 231; C. 1909. I. 1324.) Da aber die Stärke dieser Anziehung von der Natur der Gruppe abhängig ist, die das H des Hydroxyls ersetzt hat — die K der Ester lassen dies deutlich erkennen — so wird man dieser Anziehung keinen so statischen Ausdruck geben können, wie dies SMEDLEY getan hat, sondern dafür das Symbol I.



setzen können, aus dem sich dann II. ohne weiteres für die Amide ergibt. Im Original findet man graphische Darst. über den Einfluß der Alkyle auf K in den Estern. Im besondern sei

hervorgehoben, daß auch die Rk. zwischen Bromessigsäure u. Pyridin von zweiter Ordnung ist, und daß ein Vers. mit Bromessigsäuremethylester in verd. A. eine viel größere Reaktionsgeschwindigkeit als in absol. A. ergab. Monochlormethyläther reagiert mit alkoh. Pyridin so schnell, daß keine Messung möglich war, während Bromnitromethan nur unter Salzbildung mit Pyridin reagiert.

Neu dargestellt wurden: *Cinnamylbromid*, C₉H₉Br = C₆H₅·CH : CH·CH₂·Br, aus Cinnamylalkohol beim Sättigen mit trockenem HBr bei gewöhnlicher Temp. u. 2-stdg. Erhitzen des Prod. auf 100°, fast farbloses Öl, Kp.₁₀ 122—123°, unl. in W., zl. in organischen Fll. — *Bromessigsäure-n-butylester*, C₆H₁₁O₂Br = CH₂Br·CO₂·C₄H₉, aus molekularen Mengen Bromessigsäure und n-Butylalkohol bei 3-stdg. Erhitzen mit wenig H₂SO₄ auf 100°, farbloses Öl, Kp.₁₀ 78°, unl. in W., mit organischen Fll. mischbar. — *Bromessigsäure-tert-butylester*, C₆H₁₁O₂Br = CH₂Br·CO₂·C(CH₃)₃, aus trockenem Silberbromacetat, in Ä. suspendiert, u. tert-Butyljodid bei 12-stdg. Stehen in der Kälte, stechend riechendes Öl, Kp.₁₀ 50°, unl. in W., mit organischen Fll. mischbar. — *Bromessigsäurebenzylester*, C₉H₉O₂Br = CH₂Br·CO₂·CH₂·C₆H₅, aus Bromessigsäure und Benzylalkohol beim Erhitzen mit wenig H₂SO₄, farbloses Öl, Kp.₁₀ 143°, unl. in W., mit organischen Fll. mischbar. — *Bromessigsäureallylester*, C₅H₇O₂Br = CH₂Br·CO₂·CH₂·CH : CH₂, aus Allylalkohol u. Bromessigsäure beim Erhitzen mit wenig H₂SO₄, scharf riechendes, farbloses Öl, Kp.₁₀ 73°, unl. in W.,

mischbar mit organischen Fl. — *Diphenylchloracetamid*, $C_{14}H_{12}ONCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot N(C_6H_5)_2$, aus Diphenylamin, in trockenem CCl_4 gel., u. Chloracetylchlorid unter Kühlung; die filtrierte Lsg. wird eingedampft; farblose Nadeln aus A., F. 116° , zl. in organischen Fl. (Journ. Chem. Soc. London 97. 416—29. März. London. Univ.-College. Chem. Lab.)

FRANZ.

George Senter, *Reaktionsfähigkeit der Halogene in organischen Verbindungen*. Teil IV. *Reaktion der Bromessigsäure, α -Brompropionsäure, α -Brombuttersäure und ihrer Natriumsalze mit Silbersalzen in wässriger Lösung. Katalytische Wirkung der Silberhalogenide* (vgl. S. 814). Die Verss. über die Geschwindigkeit der *Ersetzung des Broms durch Hydroxyl* in den drei ersten α -Bromfettsäuren in Ggw. von Silbersalzen wurden so angestellt, daß man die wss. Lsg. des Gemisches der reagierenden Substanzen während einer gemessenen Zeit bei 26° stehen ließ und dann in eine Lsg. von Ammoniumthiocyanat goß, dessen Überschub mit Silberlsg. zurücktitriert wurde. Hierbei erhält man für die Rk. zwischen α -Brompropionsäure und $AgNO_3$ in W. eine Konstante, $k = 0,00056$, wenn man annimmt, daß die Rk. bimolekular ist. Dieses Resultat steht aber unter dem Einfluß zweier einander entgegen wirkender Faktoren; denn einmal beschleunigt das entstehende $AgBr$, und zwar wahrscheinlich als Hydrosol, diese Rk. sehr stark, während die ebenfalls als Prod. auftretende HNO_3 verzögernd wirkt. Die Wrkg. der letzteren dürfte darin bestehen, daß sie die B. des Silberbrompropionats, das vielleicht die wirklich reagierende Substanz ist, erschwert. Hierfür spricht auch, daß die starke Benzolsulfosäure ebenfalls kräftig, die als Reaktionsprod. auftretende Milchsäure nur sehr schwach hemmend wirkt; ferner erfolgt die Umsetzung zwischen $AgNO_3$ und dem α -brompropionsaurem Na viel schneller als mit der freien S. Dem entspricht ferner die Beobachtung, daß die Rk. mit Silberacetat u. α -Brompropionsäure die doppelte Anfangsgeschwindigkeit hat wie die mit $AgNO_3$; und da bei dieser Rk. die Hemmung durch HNO_3 fortfällt, so erhält man als Folge der Katalyse durch $AgBr$ nach der bimolekularen Formel eine wesentlich zunehmende Konstante. Neben dieser Erklärung der Rk. kommt noch die andere in Betracht, daß das $CH_3 \cdot CHBr \cdot CO_2^-$ -Ion mit dem Silbersalz reagiert. Wirkt dann seitens des Ag -Salzes hauptsächlich das Ag^- -Ion, was durch eine hemmende Wrkg. des $NaNO_3$ wahrscheinlich gemacht wird, so kann die im Verhältnis zu den bisher studierten Hydrolysen (S. 814) große Geschwindigkeit dieser Rk. damit erklärt werden, daß die Rk. zwischen zwei ungleichartig geladenen, also sich anziehenden Ionen erfolgt. Die Rk. zwischen α -Brombuttersäure u. $AgNO_3$ liefert ähnliche Resultate, nur nimmt die viel größere Anfangsgeschwindigkeit während der Rk. stärker ab; die Anfangsgeschwindigkeit der Rk. zwischen Bromessigsäure u. $AgNO_3$ beträgt nur ca. $\frac{1}{100}$ der Geschwindigkeit der Rk. mit α -Brompropionsäure. Bei der Rk. zwischen *Methyljodid* und $AgNO_3$ konnte der bisher noch nicht beobachtete (vgl. BURKE, DONNAN, S. 153) *katalytische Einfluß des Silberhalogenids* ebenfalls festgestellt werden. (Journ. Chem. Soc. London 97. 346—62. März. London. W. ST. MARYS Hospital. Medical. School. Chem. Department.)

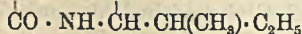
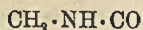
FRANZ.

Emil Fischer und Géza Zemplén, *Über ϵ -Amino- α -guanidocaprinsäure*. (Vgl. SÖRENSEN, S. 1346.) Die Vff. haben zur Einführung der Guanidogruppe die Bromverb. mit Guanidin behandelt (vgl. RAMSAY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4385; 42. 1137; C. 1909. I. 441. 1646). — Die Benzoyl- ϵ -amino- α -bromcaprinsäure geht mit einer konz., wss. Lsg. von Guanidin ziemlich glatt in die wl. *Benzoyl- ϵ -amino- α -guanidocaprinsäure*, $C_{14}H_{20}O_3N_4$ (Mol.-Gew. 292,20) $= C_6H_5CO \cdot NHCH_2CH_2CH_2 \cdot CH_2CH(CO_2H) \cdot NH \cdot C(NH)NH_2$, über; biegsame, farblose Nadeln (aus 30—40 Tln. h. W.); schm. unter Zers. gegen 230 — 235° (236 — 241° korr.); swl. in A., fast unl.

in Ä. Diese verliert beim Kochen mit konz. HCl das Benzoyl zum ϵ -Amino- α -guanidocapronsäureanhydrididihydrochlorid, $C_7H_{16}ON_4Cl_2$ (243,09; Formel nebstehend, analog dem salzsauren Kreatinin); mkr. Prismen (aus h. A. + alkoh. HCl); schm. gegen 208° (korr. 212°); sl. in W., viel schwerer l. in A.; reagiert sauer auf Lackmus; die wss. Lsg. wird durch Phosphorwolframsäure gefällt. — Pikrat der Verb.; mkr. gelbe Krystalle, meist schief abgeschnittene Säulen oder schiefe Platten; schm. unter Gasentw. und Bräunung gegen 220 — 225° (225 bis 230° korr.). — Die wss. Lsg. des HCl-Salzes gibt mit Ag_2O eine wl. Ag-Verb. der Base; das Salz gibt mit Ag_2SO_4 , dann nach quantitativer Abscheidung des Ag und des SO_4 aus dem Filtrat eine stark alkal. reagierende Lsg. der Base. — Auch die Nitrobenzoyl- ϵ -amino- α -bromvaleriansäure reagiert leicht mit einer Lsg. von Guanidin, u. es entsteht wahrscheinlich eine Guanidoverb., die der von SÖRENSEN erhaltenen δ -Benzoylamino- α -guanidovaleriansäure entspricht. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 934—36. 9/4. [21/3.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Emil Abderhalden und Josef Schuler, *Synthese von Polypeptiden: Derivate des Isoleucins*. (II. Mitteilung.) (Vgl. I. Mitteilung: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3394; C. 1909. II. 1545.) Es werden einige weitere Polypeptide des Isoleucins beschrieben. Es wurde das *Glycyl-l-isoleucin* gewonnen, das im Gegensatz zu dem *Glycyl-d-isoleucin* durch Hefepreßsaft nicht gespalten wird. Es entspricht diese Beobachtung den früheren Befunden, nach welchen im allgemeinen die peptolytischen Fermente nur Polypeptide spalten, an deren Aufbau die in der Natur vorkommenden Aminosäuren beteiligt sind, wie dies bei dem *Glycyl-d-isoleucin* der Fall ist. Die Angabe von H. FISCHER (S. 98) über die Abspaltung von Tryptophan aus *d-Leucyl-l-tryptophan* mittels zerhackter Leber u. Pankreatin bedarf der Nachprüfung, da Pankreatin, bezw. die zerhackte Leber an und für sich die Tryptophanrk. (Violett-färbung mittels Bromwasser) zeigen. Auch kann bei der Empfindlichkeit der Bromrk. der positive Ausfall der Rk. ein Hinweis auf das Vorhandensein von Spuren von Racemkörper sein.

Chloracetyl-l-isoleucin, $CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Aus *l-Isoleucin* in n. NaOH mittels Chloracetylchlorid in trockenem Ä. unter Kühlung. Nadeln aus Chlf. + PAe., beginnt bei 74° zu erweichen, ist bei 81° geschm., ll. in Ä., absol. A., Chlf., Aceton, etwas schwerer l. in Bzl., wl. in W., unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20} = -22,03$ (0,1855 g in absol. A. zu 3,9497 g Gesamtgewicht gel.). — *Glycyl-l-isoleucin*, $NH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Aus Chloracetyl-l-isoleucin u. 25%ig. NH_3 bei Brutschranktemp. An den Enden verjüngte, balkenförmige Krystalle aus W. + A., beginnt bei 245° (korr.) zu sintern, ist bei 257° (korr.) geschm., wl. in A., unl. in Ä.; in W. etwas schwerer l. als das *Glycyl-d-isoleucin*; $[\alpha]_D^{20} = +13,14$ (0,1892 g in W. zu 5,5611 g Gesamtgewicht gel.). — Das *Glycyl-d-isoleucin* sintert nach neuen Beobachtungen bei 246° (korr.) u. ist bei 256° (korr.) geschm. (frühere Angabe: F. 262°). — *Glycyl-l-isoleucinanhydrid* (s. nebensteh. Formel). Aus *Glycyl-l-isoleucin* mittels methylalkoh. HCl. Feine, kugelförmige Krystallaggregate aus W., F. 262° (korr.) unter Zers., $[\alpha]_D^{20} = -17,48$ (0,1964 g in



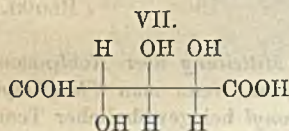
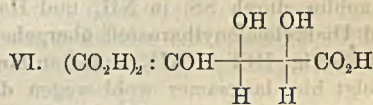
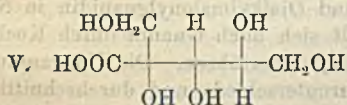
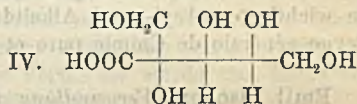
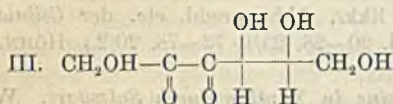
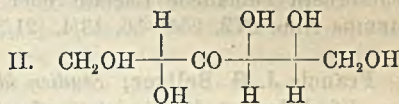
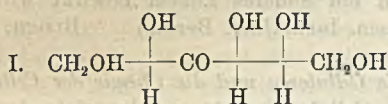
7 cem Eg.). — *d- α -Bromisocapronyl-l-isoleucin*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Aus *l-Isoleucin* in NaOH u. *d- α -Bromisocapronylchlorid* in Ä. Oktaedrische Krystalle aus Chlf. + PAe., sintert bei 104° (korr.), ist bei 113° (korr.) geschm., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, wl. in W., unl. in PAe.; $[\alpha]_D^{20} = +18,95$ (0,0595 g in absol. A. zu 3,1072 g Gesamtgewicht gel.). — *l-Leucyl-l-isoleucin*, $(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$. Aus der eben

beschriebenen Bromverb. mittels 25%ig. NH_3 bei Brutschranktemp. Nadeln und Platten mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser aus W., sintert bei 278° (korr.), schm. bei $283,5^\circ$ (korr.); zl. in W., wl. in A., unl. in Ä., $[\alpha]_D^{20} = +53,11^\circ$ (0,1175 g wasserhaltige Substanz in W. zu 5,6057 g Gesamtgewicht gel.). — *d*- α -Bromisocapronylglycyl-*d*-isoleucin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CHBr}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Aus Glycyl-*d*-isoleucin und *d*- α -Bromisocapronylchlorid in trockenem Ä. in Ggw. von NaOH. Blättchen aus A. + W., beginnt bei 138° zu sintern, ist bei 147° geschm., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, wl. in W., unl. in PAe., $[\alpha]_D^{20} = +37,3^\circ$ (0,0848 g in absol. A. zu 2,8078 g Gesamtgewicht gel.). — *l*-Leucylglycyl-*d*-isoleucin, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Aus der eben beschriebenen Bromverb. durch 25%ig. NH_3 bei Brutschranktemp. Bräunt sich bei schnellem Erhitzen bei $218,5^\circ$ (korr.), sintert bei 226° (korr.), zers. sich bei 229 – 230° (korr.), zl. in W., weniger l. in A., unl. in Ä., $[\alpha]_D^{20} = +14,97^\circ$ (0,1482 g in W. zu 4,3013 g Gesamtgewicht gel.); zeigt Biuretrk. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 907–13. 9/4. [17/3.] Berlin. Physiol. Inst. d. Tierärztl. Hochschule.) SCHMIDT.

H. A. Spoeher, *Über das Verhalten der gewöhnlichen Hexosen gegen Wasserstoffperoxyd bei Gegenwart von Alkalihydroxyden, sowie bei Gegenwart verschiedener Eisensalze*. Nach vorläufigen Unterss. von NEF und dessen Mitarbeitern entstehen aus Hexosen, wenn sie bei Ggw. von NaOH, KOH, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oder $\text{Ca}(\text{OH})_2$ durch Luft oder frisch gefälltes HgO oxydiert werden, praktisch dieselben Oxydationsprodd. in den gleichen Mengenverhältnissen, wie bei der Oxydation mit FEHLING-scher Lsg. (vgl. ANDERSON, S. 518). Vf. berichtet über die *Oxydation von d-Glucose und von d-Galaktose in alkal. Lsgg. bei Ggw. von H_2O_2* . Es war, besonders auch wegen der Beobachtungen von BUCHNER, MEISENHEIMER und SCHADE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 39. 4217; 41. 1009; C. 1907. I. 362; 1908. I. 1833) erwartet worden, daß neben viel Ameisensäure dieselben Oxyssäuren entstehen würden, die erhalten werden, wenn Luft, Quecksilberoxyd oder Kupferoxyd bei Ggw. von kaust. Alkali einwirken. Dies ist aber nicht der Fall. *d*-Glucose und *d*-Fructose geben jedes nur vier Oxydationsprodd., u. zwar kleine Mengen CO_2 , Glykolsäure, α -Oxymethyl-*d*-arabonsäure und als Hauptprod., 48,3–65,3% der ber. möglichen Menge Ameisensäure. *d*-Galaktose wurde zu mehr als 80% zu Ameisensäure oxydiert. Daneben entstanden kleinere Mengen der entsprechenden drei anderen SS. (CO_2 , Glykolsäure und α -Oxymethyl-*d*-lyxonsäure). Es liegen demnach bemerkenswerte Fälle selektiver Oxydation vor.

Eine alkal. Lsg. von *d*-Glucose gibt langsam die folgenden 8 Hexosen: *d*-Glucose, *d*-Mannose, *d*-Fructose, α - und β -*d*-Glucose, *d*-Allose, *d*-Lutose und *d*-Pseudo-fructose. Außerdem enthält die Lsg. infolge spontaner Dissoziation der 2,3- und 3,4-Dienole dieser Hexosen Formaldehyd, Diose, Triose und Tetrose. Ganz ähnlich verhält sich *d*-Galaktose, nur treten an Stelle der erwähnten Verb. die 8 entsprechenden Glieder der *d*-Galaktosereihe auf. Bei Ggw. von H_2O_2 sind demnach die einzigen Verb. die selektiv oxydiert werden, 1. Formaldehyd (Oxymethylen), der nur in sehr geringer Konzentration zugegen sein kann und doch die Quelle aller in Wirklichkeit gefundenen Ameisensäure ist, 2. Glykolaldehyd, der zum Teil in Glykolsäure übergeführt wird und zum Teil infolge einer intermediären B. von Glyoxylsäure in CO_2 und Ameisensäure übergeht, und 3. α - und β -Glucose (I. und II.), die dasselbe 2,3-Glutoson (III.) geben, das durch eine vollkommenen asymmetrische Benzilumlagerung nur α -Oxymethyl-*d*-arabonsäure (IV.) liefert. Die aus *d*-Galaktose gebildete α - u. β -Galtose gibt in vollkommen entsprechender Rk. α -Oxymethyl-*d*-lyxonsäure (V.). Der erste Fall selektiver Oxydation ist von DENIS (Amer. Chem. Journ. 38. 561; C. 1908. I. 345) bei der Oxydation von Acetol durch HgO beobachtet worden.

Experimentelles. I. Verhalten von d-Glucose, d-Fructose und d-Galaktose gegen alkal. H_2O_2 . (Einzelheiten betreffs der Versuchsanordnung siehe Original.) α -Oxymethyl-d-arabonsäure, $C_6H_{10}O_7$. B. aus d-Galaktose und d-Fructose bei Einw. von alkal. H_2O_2 . Das charakteristischste krystallinische Derivat ist das *Brucinsalz*. Durchscheinende Platten (aus $\frac{1}{3}$ des Gewichts W. u. 3 Tln. A.), F. 167—170°, nach dem Trocknen über H_2SO_4 im Vakuum 186—188°. Das wasserfreie Salz krystallisiert aus A. in opaken Knötchen, $[\alpha]_D^{20} = -25,7^\circ$. Das freie Lacton wird als dicker, viscöser Gummi erhalten, $[\alpha]_D^{20} = +72,5^\circ$. — *Phenylhydrazid*, $C_6H_{11}O_6 \cdot NHNHC_6H_5$, Nadeln (aus W.), F. 212—215°, praktisch unl. in absol. A. und Ä., $[\alpha]_D^{20} = -13,9^\circ$. — Ca-Salz, $C_6H_{11}O_7 \cdot Ca \cdot 5H_2O$, Nadeln (aus W.), l. in ca. 3 Tln. h. und in 20 Tln. k. W., $[\alpha]_D^{20} = 3,0^\circ$. Das aus dem Ca-



Salze durch Behandlung mit der her. Menge Oxalsäure entstehende Lacton geht bei Einw. von HNO_3 in die dreibasische Säure (VI.) über, aus der durch CO_2 -Abspaltung nur *d-Trioxylglutarsäure* (VII.), aber keine Spur der isomeren Ribotrioxylglutarsäure entsteht. — *d-Trioxylglutarsäure*,

$C_6H_8O_7$ (vgl. TOLLENS, RORIVE, Ztschr. f. Zuckerind. 1909. 579; C. 1909. II. 591), (aus Aceton durch Ä. gefällt), F. scharf 175°, $[\alpha]_D^{20} = +28,3^\circ$. — Ca-Salz, $C_6H_8O_7 \cdot Ca \cdot 2H_2O$, mkr. Krystalle (aus mäßig verd., wss. Lsgg.).

α -Oxymethyl-d-lyxonsäure, $C_6H_{12}O_7$. B. aus d-Galaktose durch Oxydation mit alkal. H_2O_2 . Brucinsalz, Platten (aus A.), F. 171—175°, Chininsalz, lange Nadeln (aus W.), F. 213°. — *Phenylhydrazid*, $C_{12}H_{18}O_6N_2$, F. 114° (aus A.).

II. Verhalten von H_2O_2 gegen Hexosen bei Ggw. von Spuren von Eisensalzen. Vf. hat die Verss. von MORELL und CROFTS (Journ. Chem. Soc. London 87. 280; C. 1902. I. 859) wiederholt. Es gelang dem Vf. jedoch nicht, aus den Oxydationsprodd. ein krystallinisches Derivat einer Trioxybuttersäure zu isolieren. Vf. ist der Meinung, daß an Stelle der Erythrönsäure eine Ketosäure oder ein Gemisch von Ketosäuren der C_4 -Reihe gebildet wird, doch konnte der Nachweis hierfür nicht erbracht werden. Bei der Oxydation von d-Galaktose, d-Glucose und d-Fructose mit überschüssigem H_2O_2 (14 Mol.) bei Ggw. von Ferro- oder Ferrisulfat entstehen wechselnde Mengen von CO_2 , Ameisensäure und Oxalsäure. Die Verss. zeigen, daß die zuerst gebildete Ameisensäure durch H_2O_2 und Fe-Salze leicht weiter zu CO_2 oxydiert wird, während Oxalsäure praktisch unverändert bleibt. Da Glykol, Glycerin und deren Oxydationsprodd., wenn überhaupt, nie mehr als Spuren Oxalsäure geben, nimmt Vf. an, daß die großen Mengen Oxalsäure, die aus den genannten Hexosen entstehen (18—27%), aus intermediär gebildeten Polyhexosen stammen. Es ist ohne Einfluß auf die katalytische Wrkg.

der Eisensalze, ob Ferro- oder Ferrisalz verwendet wird. (Amer. Chem. Journ. **43**. 227—54. März. Univ. of Chicago. Kent. Chem. Lab.) ALEXANDER.

Emil Fischer und Géza Zemplén, *Berichtigung. Verhalten der Cellobiose gegen einige Enzyme.* Bei erneuten Verss. über die Einw. eines wss. Auszuges von *Aspergillus niger* und eines *Kefirauszuges* unter gegen früher teilweise veränderten Bedingungen (vgl. LIEBIGS Ann. **365**. 1; C. **1909**. I. 1389) konnten die Vff. nun doch, wie BERTRAND und HOLDERER (S. 612 und 1005) eine Hydrolyse der Cellobiose feststellen. Sie erfolgt allerdings langsam. Diese Beobachtung weist wieder auf die Ähnlichkeit der Cellobiose mit dem Milchzucker hin (vgl. auch das Verhalten gegen Emulsin). Unentschieden ist, ob die Hydrolyse durch die in den Kefirkörnern enthaltene Lactase oder durch ein anderes Enzym bewirkt wird. (LIEBIGS Ann. **372**. 254—56. 13/4. [21/3.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

Francis J. G. Beltzer, *Studien über die Cellulosen und die Chemie der Cellulose.* Vf. diskutiert die bis jetzt aufgestellten Celluloseformeln und bespricht dann die wichtigsten Acyl- und Alkaliderivate, Rkk., Abbauprod. etc. der Cellulose. (Revue générale de Chimie pure et appl. **13**. 20—28. 23/1. 72—78. 20/2.) HÖHN.

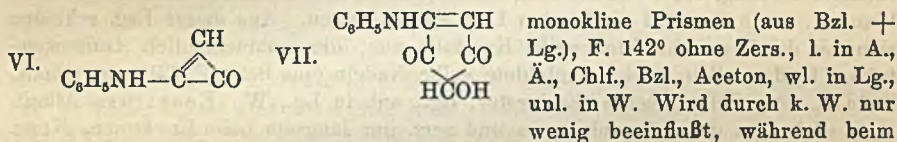
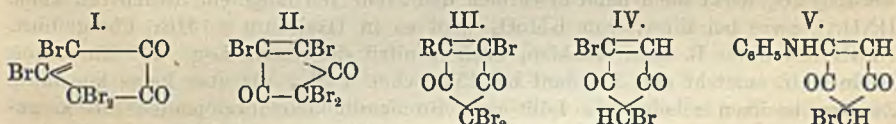
Emil Fischer, *Verwandlung des Guanins in Xanthin durch Salzsäure.* Wie Guanidin durch SS. in NH_3 und Harnstoff, und Dialkylmalonylguanidin in NH_3 und Dialkylmalonylharnstoff übergehen, so läßt sich auch Guanin durch Kochen mit 25%ig. HCl in NH_3 und Xanthin, $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4$, überführen. Die Umwandlung erfolgt hier langsamer wohl wegen des Strukturunterschieds und durchschnittlich zu 50% der Theorie. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. **43**. 805—6. 9/4. [12/3.] Chem. Inst. Univ. Berlin.) BLOCH.

James Dewar und Humphrey Owen Jones, *Mitteilung über Kohlenmonosulfid.* Ein polymeres Kohlenmonosulfid $(\text{CS})_x$ entsteht, wenn man Thiophosgen (Kp.₇₃₀ 72—73°) mit etwas mehr als 1 Mol. Nickelcarbonyl bei gewöhnlicher Temp. oder bei —20° oder im Gemisch mit trockenem Ä., PAe., CCl_4 oder Chlf. zusammenbringt, auch wenn die Komponenten vorher über P_2O_5 sorgfältig getrocknet waren. Die Gleichung ist wahrscheinlich: $x\text{Ni}(\text{CO})_4 + x\text{CSCl}_2 = x\text{NiCl}_2 + 4x\text{CO} + (\text{CS})_x$. Es ist ein braunes, bisweilen kohleartig aussehendes Pulver von D. etwa 1,6; D. eines festen Blockes 1,83; leitet die Elektrizität nicht; Molekularvolumen 24, anscheinend halb so groß als das des CS_2 ; das ist eine Bestätigung für den kondensierten Zustand. Es ist unl. in A., Ä., Bzl. und PAe., wl. in CS_2 , Äthylendibromid, Nitrobenzol, Naphthalin und Phenol und gibt tiefgefärbte, rötlichbraune Lsgg. Charakteristisch ist das Verhalten zu H_2SO_4 ; von verd. H_2SO_4 wird es nicht angegriffen; mit konz. H_2SO_4 gibt es eine purpurbraune Lsg., die erst beim Kp. der H_2SO_4 zerstört wird, wobei SO_2 und CO_2 auftreten. Gießt man die Lsg. in konz. H_2SO_4 in W., so scheidet sich Kohlenmonosulfid unverändert wieder aus. In konz. HNO_3 löst es sich bei gewöhnlicher Temp. mit rötlicher Färbung, die bei längerem Erhitzen zerstört wird. Es löst sich auch in einer wss. oder alkoh. Lsg. von NH_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, KOH, K_2S und KSH zu tiefbraunen Lsgg., aus denen es mit SS. anscheinend unverändert wieder ausfällt. Im hohen Vakuum verliert es etwas H_2S , bei niedriger Rotglut gibt es CS_2 ab, bei Rotglut zerfällt es in C und S. In trockenem H erhitzt, liefert es H_2S , der Rückstand bleibt schwefelfrei; in trockenem Cl-Strom schm. es und liefert S_2Cl_2 , etwas Thiophosgen und Kohle. Von dem SIDORSCHEN, aus CS_2 , im Licht erhaltenen Prod. (C. r. d. l'Acad. des sciences **74**. 179; **81**. 32) unterscheidet es sich durch die Farbe, das Verhalten zu H_2SO_4 , die Zers. durch Wärme und durch die Nichtlieferung von CS_2 beim Erhitzen

mit kochendem Schwefel. (Proc. Royal Soc. London. Serie A. **83**. 408—13. 22/3. [10/1.] Univ. Cambridge.) BLOCH.

C. Loring Jackson und H. A. Flint, *Tetrabromdiketocyclopenten*. Bei der Einw. von rauchender HNO_3 und Brom auf Tetrabrom-o-chinon erhielten JACKSON und RUSSE (Amer. Chem. Journ. **35**. 184; C. 1906. I. 1010) eine farblose S. und eine bei 142° schm. gelbe Verb. $\text{C}_6\text{Br}_4\text{O}_2$, die sie für ein Cyclopenten-o-chinon (I.) ansahen. In der vorliegenden Abhandlung berichten Vff. über eine eingehendere Unters. der gelben Verb. Die Bedingungen, unter denen gleichzeitig die farblose S. entsteht, konnten nicht wieder gefunden werden. Aus Tribromtriketocyclopentan hat HENLE (LIEBIGS Ann. **352**. 45; C. 1907. I. 957) Tetrabromdiketocyclopenten (II.) erhalten. Beim Vergleich erwies sich die aus Tetrabrom-o-chinon entstehende Verb. $\text{C}_6\text{Br}_4\text{O}_2$ als identisch mit II. *Tetrabromdiketocyclopenten* ist eine Verb. mit stark kontrastierenden Eigenschaften. Bei Ggw. von SS. ist sie auffallend beständig. Sie kann z. B. mit rauchender HNO_3 mehrere Stdn. lang gekocht werden, ohne daß eine Einw. bemerkbar ist. Auch Brom, allein oder bei Ggw. von W., wirkt nicht ein. Andererseits wird die Verb. beim Kochen mit W., Alkoholen, Alkali, ja sogar beim Kochen mit Natriumacetat leicht zers. Abgesehen von der Beständigkeit gegen SS. ist sie eine sehr reaktionsfähige Verb. Es wurde eine Reihe von Derivaten dargestellt, die im experimentellen Teil beschrieben sind.

Experimentelles. *Tetrabromdiketocyclopenten*, $\text{C}_6\text{Br}_4\text{O}_2$ (II.). B. Aus Tetrabrombrenzcatechin (oder Tetrabrom-o-chinon) beim Erwärmen mit rauchender HNO_3 und Br. Intensiv gelbe, dicke Platten (aus rauchender HNO_3), große, scheinbar



Kochen mit W. in kurzer Zeit eine dunkelgefärbte, HBr enthaltende Lsg. entsteht. In ähnlicher Weise wirken schon in der Kälte wss. Natriumacetat- u. wss. Sodalsg. ein. Bei Einw. von Zn u. HCl, sowie beim Erwärmen mit wss. SnBr_2 -Lsg. treten tiefgehende Zerss. ein. Durch SO_2 werden bei Ggw. von A. und W. 2 Br durch H ersetzt. Aluminiumamalgam wirkt bei Ggw. von A. nicht ein. Bei Einw. von wss. Sodalsg. entsteht neben schwarzem Teer in geringer Menge *Dibrommaleinsäure*, $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Br}_2$, F. 123° . In derselben Weise wirkt eine methylalkoh. Natriummethylat-lsg. ein. Bei Einw. von Anilin (10 cem) auf Tetrabromdiketocyclopenten (10 g) in Ä. entsteht neben Anilinhydrobromid *Tribromanilindiketocyclopenten*, $\text{C}_6\text{Br}_3(\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{O}_2$ (III., R = NHC_6H_5). Gelbe Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 178° ohne Zers., ll. in A., Ä., Chlf., l. in Bzl., Eg., unl. in k. Lg. Konz. HCl wirkt nicht ein, konz. HNO_3 gibt gelbe Lsg., die durch W. nicht gefällt wird, konz. H_2SO_4 gibt orangefarbige Lsg., aus der W. das ursprüngliche Prod. ausfällt. Wss. Sodalsg. gibt gelbe, nach Isocyanitril riechende Lsg. — *Oxyanilinoanilindiketocyclopenten*, $\text{C}_6(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})\text{O}_2$, entsteht bei Einw. von 10 cem Anilin auf 5 g Tetrabromdiketocyclopenten in 95% ig. A. Amorphes, dunkelrotes Pulver, das nicht umkristallisiert werden kann, weil es sich aus Anilin, dem einzigen Lösungsmittel, in dem es genügend leicht l. ist, nicht kristallinisch ausscheidet. Schm. nicht unterhalb 300° , wl. in h. A., Chlf., Bzl.,

Eg., unl. in h. Ä., Lg., sl. in Anilin. Konz. HCl wirkt nicht ein, konz. HNO₃ u. konz. H₂SO₄ lösen es. NaOH löst beim Erwärmen langsam unter Entw. von Isonitrilgeruch. Eine Substanz von ähnlichen Eigenschaften entsteht aus der Mononilinoverb. bei längerer Einw. von Anilin in Ä.

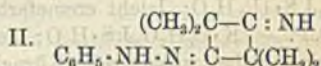
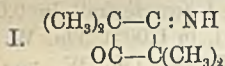
Dibromdiketocyclopenten, C₆H₂Br₂O₂ (IV.), entsteht, wenn man eine Lsg. einiger Gramm Tetrabromdiketocyclopenten in einem Gemisch aus 3 Tln. W. und 1 Tl. A. mit SO₂ sättigt und das Gemisch 10–12 Std. lang schüttelt. Bei Ggw. einer größeren Menge A. entsteht ein rotes Nebenprod., während bei Ggw. von weniger A. die Rk. zu langsam verläuft. Schwach gelbe Platten (aus Bzl. + Lg.), F. 151° ohne Zers., ll. in A., Methylalkohol, Ä. Diese Lsgg. zers. sich beim Stehen unter Dunkelfärbung. Ohne Zers. l. in Chlf., Bzl., Eg., wl. in Lg. Konz. HCl wirkt nicht ein, konz. HNO₃ und konz. H₂SO₄ lösen beim Erwärmen scheinbar ohne Zers. Beim Erwärmen mit verd. HNO₃ entstehen Oxalsäure und HBr. Alkalien, NH₃, wss. Sodalsg. zers. unter B. dunkelbraun gefärbter Lsgg. Bei Einw. von Br in Eg. oder Chlf. geht es wieder in Tetrabromdiketocyclopenten über. Beim Erwärmen mit Phenylhydrazin in Bzl. entsteht als braune, amorphe Ausscheidung eine Verb., die wahrscheinlich die Zus. C₆H₂(C₆H₅NHNH)₂(C₆H₅NHN)O besitzt. Schm. nicht unterhalb 300°, nahezu unl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wird durch SS. und Alkalien zers. — *Bromanilodiketocyclopenten*, C₆H₂Br(C₆H₅NH)O₂ (V.), erhält man, wenn man eine äth. Lsg. von 7 g Dibromdiketocyclopenten mit 10 ccm Anilin versetzt. Feine, gelbe Nadeln (aus Bzl. + Lg.), F. 121° unter Zers., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Bzl., Eg., fast unl. in k. Lg. Konz. HCl wirkt nicht ein, konz. HNO₃ u. konz. H₂SO₄ geben gelbe Lsgg., die durch W. nicht gefällt werden. Verd. HNO₃ wirkt auch beim Erwärmen nicht ein. Bei längerem Stehen mit konz. HNO₃, sowie bei Einw. von KMnO₄ wird es in Oxalsäure u. HBr übergeführt. NaOH löst unter B. einer dunklen, nach Isonitril riechenden Lsg. Bei Einw. von Br in Chlf. entsteht eine konstant bei 153° schm. Verb., die aber keine konstante Zus. zu besitzen scheint. — Läßt man Bromanilodiketocyclopenten mit k. gesättigter Sodalsg. ca. 1 Woche laug stehen, so wird es allmählich unter B. einer braunen, nach Isonitril riechenden Lsg. aufgenommen. Aus dieser Lsg. scheiden sich mit der Zeit sehr feine gelbe Krystalle aus, die wahrscheinlich *Anilinketotrien* (VI.) darstellen. Gut ausgebildete gelbe Nadeln (aus Bzl.), F. 221° unter Zers., ll. in Ä., A., Chlf., Aceton, Essigester, Eg., unl. in Lg., W. Konz., wss. Alkalilsgg. wirken in der Kälte nicht ein und zers. nur langsam beim Erwärmen. Konz. HCl wirkt nicht ein, konz. HNO₃ und konz. H₂SO₄ geben purpurfarbige Lsgg. Reduziert ammoniakal. AgNO₃-Lsg. nicht.

Tribrommethoxydiketocyclopenten, C₆Br₃(OCH₃)₂ (III. R = OCH₃), entsteht aus Tetrabromdiketocyclopenten bei längerem Stehen der methylalkoh. Lsg. Weiße Nadelchen (aus Methylalkohol), F. 67°, ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, Bzl., wl. in h. Lg. Alle diese Lsgg. haben die Tendenz, sich beim Erwärmen zu zers. Konz. HCl wirkt nicht ein, konz. HNO₃ und konz. H₂SO₄ lösen scheinbar ohne Zers. Alkalien geben dunkelgefärbte Lsgg., eine ähnliche Zers. tritt beim Kochen mit W. ein. — *Tribromäthoxydiketocyclopenten*, C₆Br₃(OC₂H₅)₂ (III. R = OC₂H₅), bildet sich, wenn man eine Lsg. von Tetrabromdiketocyclopenten in 95%ig. A. einige Minuten lang auf dem Dampfbade erwärmt und nach dem Stehen über Nacht mit viel W. versetzt. Weiße Nadelchen (aus wss. A.), F. 110° ohne Zers. (es ist bemerkenswert, daß das Äthoxyderivat höher schm. als das Methoxyderivat). Ll. in A., Ä., Chlf., Bzl., etwas l. in h. Lg., unl. in W. Verhält sich gegen SS. und Alkalien wie das Methoxyderivat. Aus dem Äthoxyderivat entsteht bei Einw. von Anilin in Ä. *Anilinooxydiketopenten*, C₆H₂(OH)(C₆H₅NH)O₂ (VII.). Rotes amorphes Pulver, (gereinigt durch Eingießen einer Chlf.-Lsg. in viel Lg.), F. 140° unter Zers., ll. in A., Ä., Chlf., Aceton, wl. in Bzl., W., unl. in Lg. Konz. HCl wirkt nicht

ein, konz. HNO_3 und konz. H_2SO_4 geben dunkelrote Lsgg. NaOH löst unter B. einer nach Isonitril riechenden Lsg. Dieselbe Verb. scheint bei Einw. von Anilin auf das Methoxyderivat, sowie bei Einw. von Anilin und A. auf Tribromanilinodiketocyclopenten (F. 178°) zu entstehen. Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geht sie in *Anilinoacetoxydiketocyclopenten*, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{OC}_2\text{H}_3\text{O})(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})\text{O}_2$, über. Hellbraunes, amorphes Pulver (durch Eingießen der Chlf.-Lsg. in viel Lg. gereinigt), F. 150° unter Zers., ll. in A., Chlf., Aceton, l. in Ä., wl. in warmem Bzl., unl. in Lg. Konz. H_2SO_4 gibt nicht, wie mit der Muttersubstanz eine rote, sondern eine dunkelgrüne Lsg. (Amer. Chem. Journ. 43. 135—62. Febr. Chem. Lab. of HARVARD College.)

ALEXANDER.

E. Wedekind und M. Miller, *Über die Einwirkung von Ammoniak auf Diketotetramethylcyclobutan*. 5. Mitteilung über Kondensationsprodukte aus Säurehaloiden (4. Mitt.: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1269; C. 1909. I. 1539.) Nach STAUDINGER, BEREZA (S. 424) wird Diketotetramethylcyclobutan bei 200 bis 220° durch Anilin in Isobuttersäureanilid übergeführt. Wie Vff. feststellten, wird das Diketon durch Ammoniak auch bei 120—130° noch nicht aufgespalten; dagegen entsteht das Moniminoderivat (I), welches basische Eigenschaften besitzt und durch h. Mineralsäuren rückwärts in NH_3 u. Diketon zerlegt wird. Der Vierring dieser Verb. dürfte relativ beständig sein. — Zur Darst. des *Iminoketotetramethylcyclobutans* (I) erhitzt man Diketotetramethylcyclobutan mit 20%ig. NH_3 -Fl. im Rohr bis auf 120—130°; Ausbeute fast quantitativ. Seideglänzende, verfilzte Nadeln aus Bzl.; F. 108,5°; sublimierbar, wenn auch nicht so leicht wie das Diketon; l. in Ä., A., Bzl., Chlf.; wl. in Lg. u. W.; zll. in Mineralsäuren. Gegen sd. W. ist der Iminokörper beständig; erst auf Zusatz von SS. erfolgt Spaltung; eine glatte Spaltung erzielt man durch Erhitzen im Rohr mit konz. HCl bei 120—130°. — In wenig Eg. liefert die Iminoverb. mit Phenylhydrazin das *Iminoketotetramethylcyclobutanphenylhydrazon* (II); farblose Kryställchen aus sd. Bzl.; F. 162°; ll. in



Methyl- u. Äthylalkohol, sowie in h. Bzl.; wird durch w., konz. HCl gespalten; die Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit FeCl_3 , bezw. Dichromat charakteristische Färbungen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 834—36. 9/4. [19/3.] Straßburg. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

Mary Boyle, *Über Jodbenzolmonosulfosäuren*. Teil II. *Ester und Salze der Di- und Trijodbenzolsulfosäuren*. (I. Teil vgl. S. 261.) Bei der früher angewendeten Methode der Esterifizierung (Sulfochlorid + A. und NaOH oder in äth. Lsg. mit Na-Äthylat u. A.) wurden die Ester weder rein, noch in genügender Ausbeute erhalten. Mit den unten angegebenen Methoden gelang es, alle im I. Teil besprochenen Sulfosäuren in wohldefinierte Ester umzuwandeln. Dabei verhielten sich isomere Substanzen oft ganz verschieden, und die Orientierung scheint die Stabilität des Sulfonylchlorids und der alkylierten Sulfogruppe zu beeinflussen. Sämtliche Sulfochloride lösten sich in h. A. unter allmählicher Esterifizierung, die Trijodverb. viel schwerer als die dijodierten. Die Stellung des Jods zur Sulfogruppe beeinflusst die Angreifbarkeit der letzteren durch A. Stets tritt neben der Esterifizierung Hydrolyse ein, so daß die Ausbeute an Ester 60—70% nicht überstieg. — Die Einführung eines zweiten und dritten Jodatoms in den Kern vermindert die Beständigkeit des Esters gegenüber h. A.; die durchschnittliche Hydrolyse bei 100° nach 5 Min. beträgt für Dijodbenzolmonosulfosäure etwa 25—35%, für 2,3,5-Trijodbenzolsulfosäure 45—55% (für Monojodbenzolsulfosäureester 20%

nach KASTLE, Amer. Chem. Journ. 17. 292; C. 95. I. 1019). Von den Dijodestern wird die 2,5-Verb. am leichtesten durch h. A. hydrolysiert, dann folgten 3,5-, 2,4- und endlich die 3,4-Verb. als die beständigste. In Übereinstimmung mit KASTLE werden Methylester leichter angegriffen als Äthylester.

Zur Darst. der Ester wurde zum Sulfochlorid in über Na getrocknetem Ä. eine etwa $\frac{2}{5}$ -n. Lsg. von Na-Alkylat in absol. A. in einer Spur eines Überschusses über die zur Fällung des gesamten Cl nötigen Menge zugegeben, etwa $\frac{1}{2}$ Min. stehen gelassen, dann W. zugegeben und die äth. Schicht abgehoben. Ausbeute fast quantitativ. Äthyl- und Methylester krystallisieren gut.

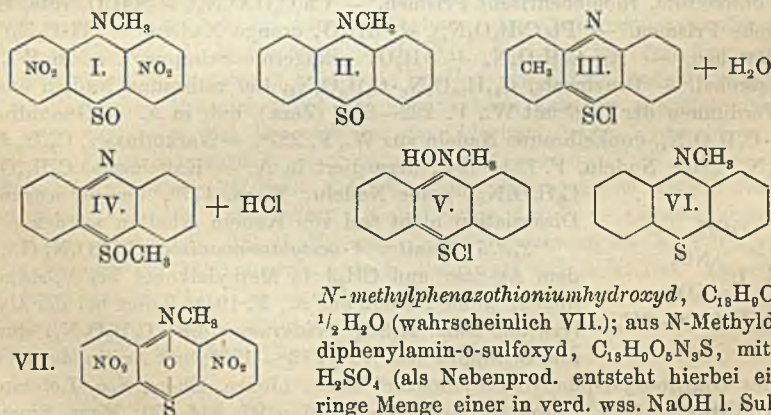
Experimenteller Teil. *2,4-Dijodbenzolsulfosäure*; *Äthylester*, $C_8H_6O_3J_2S$; aus dem Sulfochlorid in trockenem Ä. und alkoh. Na-Äthylat; lange Nadeln (aus A.); F. 57°. — *Methylester*, $C_7H_5O_3J_2S$; aus dem Sulfochlorid und Na-Methylat in Methylalkohol; plattenähnliche Nadeln (aus A.); F. 98°. — $Na \cdot C_6H_3O_3J_2S \cdot 2H_2O$; weiße, glänzende Schuppen; 100 Tle. W. von 13° lösen 1,90 g wasserfreies Salz. — $K \cdot C_6H_3O_3J_2S \cdot H_2O$; plattenähnliche Nadeln; 100 g W. von 11,5° lösen 0,76 g wasserfreies Salz. — NH_4 -Salz; glänzende, plattenähnliche, wasserfreie Nadeln; 100 g W. von 14° lösen 2,23 g. — *3,5-Dijodbenzolsulfosäure*; *Äthylester*; kleine, weiße Nadeln (aus A. und Ä.); F. 112°. — *Methylester*; plattenähnliche Nadeln (aus A.); F. 95°. — $Na \cdot C_6H_3O_3J_2S \cdot H_2O$; weiße Nadeln; 100 Tle. W. von 20° lösen 3,56 g wasserfreies Salz. — $K \cdot C_6H_3O_3J_2S$; weiße Platten; 100 g W. von 18,5° lösen 0,75 g. — NH_4 -Salz; farblose Nadeln; 100 g W. von 20° lösen 1,62 g. — $Ba \cdot C_{12}H_6O_6J_2S_2 \cdot 3\frac{1}{2}H_2O$; farblose Nadeln. — *3,4,5-Trijodbenzolsulfosäure*; *Äthylester*, $C_8H_7O_3J_3S$; aus dem Sulfochlorid und Na-Äthylat; durchsichtige Nadeln (aus A.); F. 143°. — *Methylester*, $C_7H_5O_3J_3S$; Nadeln (aus A.); F. 157°. — $Na \cdot C_6H_2O_3J_3S \cdot H_2O$; weiße Nadeln; 100 g W. von 15° lösen 0,86 g wasserfreies Salz. — $K \cdot C_6H_2O_3J_3S$; weiße Nadeln; 100 g W. lösen 0,128 g bei 16,5°. — NH_4 -Salz; Nadeln; 100 g W. von 15° lösen 0,25 g. — *2,4,5-Trijodbenzolsulfosäure*; *Äthylester*; glänzende Krystalle (aus A.); F. 155–156°. — *Methylester*; glänzende Krystalle (aus A. + Ä.); F. 166°. — $Na \cdot C_6H_2O_3J_3S \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$; leicht cremefarbige Nadeln; l. (wasserfrei) in 0,0064 Tln. W. von 16,5°. — $K \cdot C_6H_2O_3J_3S \cdot H_2O$; weiße Nadeln; l. in 0,0031 Tln. W. von 14°. — NH_4 -Salz; gelbe, wasserfreie Körnchen; l. in 0,0082 Tln. W. von 11°. — *2,3,5-Trijodbenzolsulfosäure*; *Äthylester*; kupfersulfatähnlich geformte Krystalle (aus A. + Ä.); bisweilen lange Nadeln, die beim Auflösen in A. in die andere Form übergehen; F. 110°. — *Methylester*; Nadeln (aus Methylalkohol und Ä.); F. 137°. — $Na \cdot C_6H_2O_3J_3S \cdot H_2O$; Krystalle; l. in 0,0055 Tln. W. von 18°. — $K \cdot C_6H_2O_3J_3S \cdot H_2O$; glänzende Krystalle; l. (wasserfrei) in 0,00139 Tln. W. von 18°. — NH_4 -Salz; l. in 0,0069 Tln. W. von 18°. — *Äthylester der 2,5-Dijodbenzolsulfosäure*; Nadeln (aus Ä. und A.); F. 120,5°; *Methylester*; wollige Nadeln (aus A.); F. 106°. — *Äthylester der 3,4-Dijodbenzolsulfosäure*; Nadeln (aus A.); F. 82,5°; *Methylester*; glänzende Würfeln (?) (aus Methylalkohol); F. 93°. (Journ. Chem. Soc. London 97. 211–20. Februar. Holloway Coll. Englefield Green.) BLOCH.

Edward de Barry Barnett und Samuel Smiles, *Über die intramolekulare Umlagerung von Diphenylamin-o-sulfoxyden*. Teil II. (I. Teil: Journ. Chem. Soc. London 95. 1253; C. 1909. II. 1325.) Die Vf. beschäftigten sich mit dem Mechanismus dieser Umlagerung. Um zu sehen, ob sie auf einer einfachen Wanderung des H von der Imino- zur Thionylgruppe beruhe, prüften sie Verb., in welchen der H der Iminogruppe durch Alkyl ersetzt ist, z. B. Dinitro-N-methyldiphenylaminsulfoxyd (I.) und N-Methyldiphenylaminsulfoxyd (II.). Auch diese Derivate erleiden ebenso rasch eine Umlagerung. Vorausgesetzt, daß diese die gleiche ist, wie bei den Iminoverbb., läßt sich danach schließen, daß sie nicht auf einer einfachen Wanderung des H beruht, denn die CH_3 -Gruppe entfernt sich bei der Rk. nicht

vom N. N-Methyldiphenylamin-o-sulfoxyd absorbiert 1 Mol. HCl zum Chlorid einer Base, das tiefrot ist und ähnliche Eigenschaften hat wie die Phenazothioniumderivate; die chinoide Struktur dieses Chlorids wird dadurch erwiesen, daß es bei weiterer Einw. von HCl ein Chlorderivat des N-Methylthiodiphenylamins liefert. Würde die Methylgruppe sich bei obiger Rk. vom N entfernen, so müßte dem Chlorderivat entweder Formel III. oder IV. zukommen, und es müßte bei der Reduktion entweder ein Methylthiodiphenylamin oder Thiodiphenylamin selbst ergeben. Beides ist nicht der Fall, sondern es entsteht N-Methylthiodiphenylamin (VI.). Danach muß der Chlorverb. Formel V. zukommen, wobei es unentschieden bleibt, ob die Salzbildung an der Ammonium- oder Sulfoniumgruppe stattfindet. Das Salz ist nicht sehr beständig, es wandelt sich leicht um in Chlor-N-methylthiodiphenylamin, was ein weiterer Beleg ist für die Unbeweglichkeit der CH_2 -Gruppe. — Die Umlagerung des Salzes in die *Phenazothioniumverb.* erfolgt entweder durch Verlust der Elemente des W. oder durch Wanderung von Hydroxyl vom vierwertigen S zum dreiwertigen N (Absorption der Elemente des W. bei der Rk.!).

Aus besonderen Verss. mit den o-Sulfoxyden des Diphenylamins, N-Methyldiphenylamins, Di-p-nitrodiphenylamins, Isodinitrodiphenylamins und Tetranitrodiphenylamins geht hervor, daß, je basischer der Charakter des Sulfoxyds ist, um so leichter die Umwandlung mit dem gleichen sauren Reagens stattfindet. Verss. mit Essigsäure, Chloressigsäure, Trichloressigsäure und HCl zeigen, daß die Umlagerung um so leichter erfolgt, je stärker die S. ist.

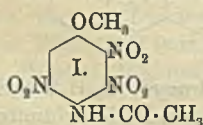
Experimentelles. *N-Methyldiphenylamin-o-sulfoxyd*, $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONS}$ (II.); entsteht in geringer Menge aus N-Methylthiophenylamin in Aceton mit H_2O_2 , besser aus der mit verd. H_2SO_4 angesäuerten Acetonlsg. mit pulverisiertem KMnO_4 (stets ein geringer Überschuß von H_2SO_4 !); farblose Flitter (aus A.); F. 193° ; wl. in k. Aceton oder A., unl. in W.; konz. H_2SO_4 oder HCl geben rote Lsgg. des Phenazothioniumderivates; das *Platinchlorid des N-Methylphenazothiazoniums*, $(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ONS}, \text{HCl})_2\text{PtCl}_4$, bildet rötlichbraune Nadeln, die bei 255° unter Zers. schm. — Das HCl-Salz gibt in methylalkoh. Lsg. mit Sn u. HCl N-Methylthiodiphenylamin. — *Dinitro-*



N-methylphenazothioniumhydroxyd, $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3\text{S} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ (wahrscheinlich VII.); aus N-Methyldinitrodiphenylamin-o-sulfoxyd, $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3\text{S}$, mit konz. H_2SO_4 (als Nebenprod. entsteht hierbei eine geringe Menge einer in verd. wss. NaOH l. Substanz, in welcher NO_2 wahrscheinlich durch OH ersetzt ist) oder auch mit methylalkoh. HCl; rötlichbraune Flitter; schm. nicht unter 250° ; wl. in k. Bzl. oder Eg.; gibt bei der Reduktion u. darauffolgenden Oxydation eine grünlichblaue Färbung, welche in gleicher Weise aus dem Dinitrosulfoxyd erhalten wird; enthält nicht mehr die Thionylgruppe, denn es gibt nicht mit Phenetol und H_2SO_4 ein S-Phenetylderivat (vgl. SMILES, LE ROSSIGNOL, Journ. Chem. Soc. London

89. 696; C. 1906. II. 112). Bei der B. mit methylalkoh. HCl entsteht nebenbei ein unl. Prod. von der Zus. $C_{13}H_9O_4N_3S$; orangerote Flitter (aus h. Eg.); bleibt bei 250° unzers.; gibt aus Nitrobenzol eine Verb. $2C_{13}H_9O_4N_3S \cdot C_6H_5O_2N$, welche bei etwa 280° unter Zers. schm.; die Substanz enthält nicht die Sulfoniumgruppe, da sie mit Phenetol und H_2SO_4 ein S-Phenetylsulfoniumsalz gibt; wahrscheinlich ist sie ein Isomeres (bezüglich der Nitrogruppen) zum ursprünglichen Sulfoxyd. (Journ. Chem. Soc. London 97. 186—96. Febr. Org. Chem. Lab. Univ.-Coll. London.) BLOCH.

Raphael Meldola und Harold Kuntzen, *Salze und Äther des 2,3,5-Trinitro-4-acetylaminophenols*. Das gelbliche 2,3,5-Trinitro-4-acetylaminophenol (vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 1378; C. 1909. II. 1051) bildet bei der Einw. auf Carbonate und Acetate von Metallen u. organischen Basen rotgefärbte Salze, die daher wohl als Derivate der Isonitroform anzusehen sind; der aus dem Ag-Salz dargestellte Methyläther ist farblos. Ein Vers., das 2,3,5-Trinitro-4-acetylaminophenol durch Krystallisation von Alkaloidsalzen in optisch-aktive Komponenten zu zerlegen, hatte keinen Erfolg, obwohl die Möglichkeit vorliegt, daß die Bindungen des dreiwertigen N der Acetylaminogruppe, das mit zwei stark negativen Radikalen neben dem positiven H verbunden ist, nicht in einer Ebene liegen, wodurch das N asymm. würde. Von den Salzen werden nur solche beschrieben, die leicht krystallisieren; das meistens vorhandene Krystallwasser kann im allgemeinen bei 100° nicht ausgetrieben werden. J. T. HEWITT hat das *Absorptionsspektrum* der alkoh. Lsg. des 2,3,5-Trinitro-4-acetylaminophenols in Ggw. von HCl, Natriumacetat und überschüssigem NaOH photographiert; aus diesen läßt sich die Farbenänderung bei der Salzbildung erkennen; das Spektrum der alkal. Lsg. deutet auf die Existenz einer Dinatriumverb. in der Lsg. — $NH_4 \cdot C_8H_5O_8N_4$, hellrote Nadeln, zers. sich bei ca. 203°. — $Na \cdot C_8H_5O_8N_4 + 3H_2O$, rote, trikline (W. J. POPE) Prismen. — $K \cdot C_8H_5O_8N_4$ verliert an der Luft sein Krystallwasser. — $Ba(C_8H_5O_8N_4)_2 + 3H_2O$, tiefrote Nadeln. — $Mg(C_8H_5O_8N_4)_2 + 6H_2O$, hellrote Prismen. — $Zn(C_8H_5O_8N_4)_2 + 6H_2O$, hellrote Prismen. — $Cd(C_8H_5O_8N_4)_2 + 6H_2O$, rote Schuppen. — $Ni(C_8H_5O_8N_4)_2 + 4H_2O$, dunkelrote Prismen. — $Co(C_8H_5O_8N_4)_2 + 6H_2O$, hellrote Prismen. — $Mn(C_8H_5O_8N_4)_2 + 4H_2O$, dunkelrote, rhomboedrische Prismen. — $Cu(C_8H_5O_8N_4)_2 + 4H_2O$, rote, rhomboedrische Prismen. — $Pb(C_8H_5O_8N_4)_2 + 3H_2O$, orange Nadeln. — $Tl \cdot C_8H_5O_8N_4$, rote Blättchen. — $Ag \cdot C_8H_5O_8N_4 + 3H_2O$, orangerote Schuppen, ll. in W., A., Methylalkohol. — Brucinsalz, $C_{22}H_{26}O_4N_2 \cdot C_8H_5O_8N_4$, tief rotbraune Nadeln aus Eg. beim Verdünnen der Lsg. mit W., F. 222—224° (Zers.), unl. in A. — Guanidinsalz, $CH_5N_3 \cdot C_8H_5O_8N_4$, dunkelbraune Nadeln aus W., F. 227°. — Narkotinsalz, $C_{22}H_{23}O_7N \cdot C_8H_5O_8N_4$, gelbe Nadeln, F. 193—194°, dissoziiert in A. — Kaffeinsalz, $C_8H_{10}O_2N_4 \cdot C_8H_5O_8N_4$, gelbe Nadeln, F. ca. 177°, konnte wegen der Dissoziation nicht frei von Kaffein erhalten werden.



2,3,5-Trinitro-4-acetylaminoisol, $C_8H_5O_8N_4$ (I), aus dem Ag-Salz und CH_3J in Methylalkohol bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen, weiße Nadeln aus A., F. 194°; liefert bei der Hydrolyse mit konz. H_2SO_4 *Trinitroanisidin*, $C_7H_7O_7N_4$, dunkelrote Schuppen aus A., F. 138—139°; mit Anilin der Methyläther des Dinitrooxy-1-phenylmethylbenzimidazols. (Journ. Chem. Soc. London 93. 1672; C. 1908. II. 1921.) (Journ. Chem. Soc. London 97. 444—56. März. Finsbury City and Guilds Technical College.) FRANZ.

Pierre Dupuis, *Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Guajacol*. (Vgl. AUGER und DUPUIS, C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 1151; C. 1908. II. 239.) Bei der Einw. von PCl_3 auf Guajacol entstehen Monogujacophosphordichlorid, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot OPCl_2$, Diguajacophosphorchlorid, $(CH_3O \cdot C_6H_4)_2PCl$, u. Guajacolphosphit, $(CH_3O \cdot$

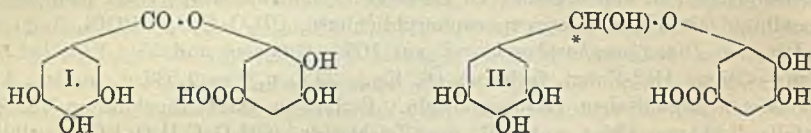
$C_6H_4O_3P$. Die beiden ersten Verbb. zers. sich in Ggw. von W. sofort in Guajacol, phosphorige S. und HCl, das Phosphit in Guajacol und phosphorige S.; bei der langsamen Zers. dieser 3 Verbb. an feuchter Luft bildet sich stets etwas Phosphor. — *Monogujacophosphordichlorid*, durch Erhitzen von 100 g Guajacol und 150 g PCl_3 am Rückflußkühler auf 115–120°, bis die berechnete Menge HCl abgespalten ist, farblose, an der Luft rauchende Fl., Kp_{13} 135°, $n_D^{21} = 1,568$, l. in Bzl., Ä., CS_2 . In stark abgekühlter äth. Lsg. fixiert die Verb. 2 Atome Chlor unter B. des *Tetrachlorids*, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot OPCL_4$, fester, gelber, dem PCl_3 ähnlicher, sehr hygroskopischer, in den organischen Lösungsmitteln swl. Körper, der sich bei der Behandlung mit SO_2 in Guajacophosphoryldichlorid, $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot OPOCl_2$ (l. c.) verwandelt. — *Diguajacophosphorchlorid*, aus 100 g Guajacol und 55 g PCl_3 bei 150° bis zur völligen HCl-Entw., farbloses Öl, Kp_{13} 235°, $n_D^{21} = 1,586$, l. in Bzl., Ä. u. den meisten organischen Lösungsmitteln. Fixiert in stark abgekühlter äth. Lsg. ebenfalls 2 Atome Chlor unter B. des *Trichlorids*, $(CH_3O \cdot C_6H_4O)_2PCl_3$, gelblich-weißer, sehr hygroskopischer Körper, swl. in den organischen Lösungsmitteln, liefert beim Behandeln mit SO_2 Diguajacophosphorylchlorid, $(CH_3O \cdot C_6H_4O)_2POCl$. — *Guajacolphosphit*, aus 100 g Guajacol u. 40 g PCl_3 bei einer 160° nicht übersteigenden Temp. kubische Oktaeder, F. 59°, Kp_{13} 275–280°, l. in Ä. und Bzl., ist von dem BALLARDSchen Prod. (DRP. Nr. 95578; C. 97. II. 49; 98. I. 811) völlig verschieden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 622–23. [7/3.*].) DÜSTERBEHN.

A. Knorr, *Neue Typen chinhydronartiger Verbindungen*. Die bisher bekannten chinhydronartigen Körper enthalten stets ein Chinon oder Chinondiimin; Vf. hat jetzt Verbb. von *Hydrochinon* mit *Chinonmonochlorimid* u. *Chinondichloridiimid* dargestellt, die im Aussehen dem gewöhnlichen Chinhydron vollkommen gleichen, analoge Zus. besitzen und ebenso leicht dissoziieren. Auch mit *Benzidin* liefert Chinondichloridiimid ein chinhydronartiges Additionsprodukt, das jedoch überraschenderweise 2 Mol. Benzidin auf 1 Mol. Diimid enthält. Außer Benzidin ist keines der untersuchten Diamine befähigt, sich mit Chinondichloridiimid zusammenzulagern. Nicht einmal Chinonmonochlorimid bildet solches Additionsprod. Einführung von Methylgruppen in den Kern der benzoiden oder chinoiden Komponente bewirkt Schwächung oder Aufhebung des Anlagerungsvermögens. — *Chinonmonochlorimid* + *Hydrochinon*, C_6H_4ONCl , $C_6H_6O_2$, aus den Komponenten in Ä.; schwarzgrüne, metallisch glänzende Büschel von Kristallnadeln; verpufft bei ca. 119°; geruchlos; löst sich in sd. W. violett, beim Erkalten scheidet sich aber nichts mehr aus; in w. Bzl. löst sich nur das Chlorimid (gelb), Hydrochinon bleibt in farblosen Kristallen zurück. — Analog gewinnt man die Verb. *Chinondichloridiimid* + *Hydrochinon*, $C_6H_4N_2Cl_2$, $C_6H_6O_2$; große, schwarzgrüne Nadeln vom Verpuffungspunkt 129–130°; dissoziiert wie die vorige Verb. — *Chinondichloridiimid* + *Benzidin*, $C_6H_4N_2Cl_2$, $2C_{12}H_{12}N_2$, aus den Komponenten in h. Bzl.; violette Nadeln; verpufft bei 121°; unzers. l. in h. Bzl.; fast unl. in k. Bzl. Durch verd. H_2SO_4 kann man der Bzl.-Lsg. das Benzidin entziehen. Chlf. und Aceton lösen schon in der Kälte rotgelb unter Dissoziation. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 798 bis 800. 9/4. [9/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) JOST.

L. F. Iljin, *Über die Einwirkung von Zinkoxyd auf Tannin*. Vf. hat kürzlich (Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 332; C. 1909. II. 2145) über ein einheitliches Prod. berichtet, das durch Einw. von Zinkstaub auf eine wss. Tanninlsg. erhalten wird. Es zeigte sich, daß der Verlauf der Rk. weit komplizierter ist, als es anfangs schien. Der wirksame Bestandteil des Zinkstaubs ist das Zinkoxyd. Man erhält die Verb., wenn man 100 g Tannin im Liter W. mit 100 g Zinkoxyd 4 Stdn. kocht. Der abfiltrierte Rückstand wird mit verd. H_2SO_4 zerlegt. Bräunliches, voluminöses Pulver

(Zus.: C 82,8—83%, H 3,5—3,6%), $[\alpha]_D^{18,4} = +24,2^\circ$ ($c = 1,0312$). (Journ. f. prakt. Ch. [2] 81. 327—28. 14/3. 1910. [Okt. 1909.] St. Petersburg.) POSNER.

M. Nierenstein, *Zur Konstitutionsfrage des Tannins*. (VII. Mitteilung. VI.: vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3552; C. 1909. II. 1553; vgl. auch HERZIG und RENNER, Monatshefte f. Chemie 30. 543; C. 1909. II. 1553.) Wie Vf. in früheren Mitteilungen ausgeführt hat, läßt sich das Handelstannin, Tanninum leviss. pur. Schering, in Digallussäure (Tannin) I. u. Leukotannin II. auflösen. Vf. ist es jetzt



gelungen, die optisch-inaktive Digallussäure I. über das Carboäthoxyderivat des Tanningemenges durch öfteres Carboäthoxylieren und Verseifen mittels Pyridin nach FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 2885; C. 1908. II. 1428) zu erhalten. Von der Pentaacetyldigallussäure gelangte er durch acetylierende Reduktion zum rac. Hexaacetylleukotannin, das sich in die aktiven Komponenten spalten ließ. Demnach beruht das Drehungsvermögen des Tannins sehr wahrscheinlich auf dem asymm. C des Leukotannins. — Von der SCHIFFSchen α -Digallussäure darf man auf das Tannin nicht schließen, wie es HERZIG u. RENNER (l. c.) tun; die vom Vf. aus dem Tanningemenge isolierte Digallussäure ist auch von der von FISCHER (l. c.) dargestellten verschieden.

Experimenteller Teil. *Digallussäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_9$ (I), B. aus 50 g Tannin in 500—750 ccm W., Sättigen mit H unter Kühlung, Eintragen von 700 ccm 2-n. KOH u. 55 g chlorameisensaurem Äthyl, Lösen des sich beim Ansäuern ausscheidenden Prod. in Aceton, Schütteln mit Tierkohle, Füllen mit W., Lösen des Carboäthoxyderivates in Pyridin, wobei es unter Entw. von CO_2 eine klebrige M. absetzt, die man mit h. Lg. auszieht, in W. löst und noch 3—4 mal mit chlorameisensaurem Äthyl und Alkali behandelt; das aus Pyridin gewonnene Prod. bildet aus A. + W. (1 : 3) Nadelchen, F. 268—270° (unter Gasentw.), sintert schon bei 214°, verliert bei 110° 2 Mol. Krystallwasser; gibt die für das Tannin charakteristische Gelatinefällung, wird von Hautpulver quantitativ gebunden; gibt mit FeCl_3 eine schwarzblaue Lsg., färbt sich mit cyansaurem K erst nach einigem Stehen, was auf Hydrolyse in Gallussäure zurückzuführen ist. Ist nach J. W. Mc BAIN optisch inaktiv. Gibt bei der Oxydation mit H_2O_2 *Luteosäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_9$, F. 339—341° u. *Ellagsäure*, $\text{C}_{14}\text{H}_6\text{O}_9$; bei der Hydrolyse mittels verd. H_2SO_4 entsteht glatt *Gallussäure*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_6$. — *Pentaacetyldigallussäure*, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_{14} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2(\text{COOH})$, flache Nadelchen aus A. + Essigsäure (1 : 5), F. 211—214°; gibt mit einer mit CO_2 gesättigten 10%igen Na_2CO_3 -Lsg. ein Na-Salz, $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{O}_{14}\text{Na}$, mikroskopische Nadeln, aus verdünntem A. (1 : 5), bräunt sich bei 300°, ohne zu schmelzen. — *Pentabenzoyldigallussäure*, $\text{C}_{46}\text{H}_{30}\text{O}_{14} = (\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2(\text{COOH})$, flache Nadeln, aus A., F. 187—189°; gibt ein Na-Salz. — *Pentacarboäthoxydigallussäure*, $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_{19} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC} \cdot \text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5)_2(\text{COOH})$, B. aus Digallussäure in W. unter Einleiten von H mit $\frac{1}{2}$ -n. KOH und chlorameisensaurem Äthyl; kleine Würfel, aus 25%ig. Essigsäure, F. 194—195°.

d,l-Hexaacetylleukotannin, $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{O}_{15} = (\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{O})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2(\text{COOH})$, B. aus Pentaacetyldigallussäure in Eg. mit Zn-Staub und Essigsäureanhydrid durch Erhitzen (zweimal 24 Stdn.); flache Würfel, aus verd. A.

(1 : 4), F. 154—155°. $C_{26}H_{23}O_{15}Na$: aus Methylalkohol, bleibt beim Erhitzen auf 360° unverändert. Über das Strychninsalz läßt es sich in die beiden aktiven Komponenten zerlegen. — *l-Hexaacetylileukotannin*, $C_{26}H_{24}O_{16}$, mkr. Nadelchen, aus verd. A., F. 151°, enthält 1 Mol. Krystallwasser, das es bei 110° verliert; $[\alpha]_D^{15} = -46^\circ$ (0,4706 g in 100 cem 25% ig. A.). — *d-Hexaacetylileukotannin*, $C_{26}H_{24}O_{16}$, kleine Schuppen, aus A. + W., F. 153—154°; $[\alpha]_D^{15} = +121,5^\circ$ (0,2122 g in 100 cem 50% ig. A.). — In einer Anmerkung teilt Vf. mit, daß in einer früheren Mitteilung (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 79; C. 1908. I. 824) die Acetylileukotanninformel, $C_{14}H_8O_6(CO \cdot CH_2)_6$ und nicht $C_{14}H_8O_8(CO \cdot CH_2)_6$ heißen muß. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 628—34. 12/3. [14/2.] Bristol. Chem. Lab. d. Univ.) BUSCH.

Hermann Pauly und John Weir, *Über die einseitige Esterbildung der Benzoylasparaginsäure*. Vf. haben von der *l*-Benzoylasparaginsäure zwei verschiedene Estersäuren dargestellt, die eine durch Aufspaltung des Anhydrids mit Methylalkohol, die andere durch teilweise Verseifung des neutralen Esters mit einem Mol. Alkali. Die erstere, für die der Konstitutionsbeweis erbracht werden konnte (vgl. den experimentellen Teil), erwies sich als die α -Methylester- β -säure, so daß der anderen die Formel der β -Methylester- α -säure zukommen dürfte. — Aus der Feststellung der Dissoziationskonstanten folgt, daß sie sowohl bei der Benzoylasparaginsäure selbst, als auch bei den Estersäuren durch den Einfluß des Benzamidrestes als Substituenten heraufgesetzt werden; die β -S. ist fast 6-mal, die α -S. annähernd 16-mal stärker als die nicht benzamidierte Estersäure, u. es ergibt sich daraus, daß es das stärker saure Carboxyl ist, welches bei der Aufspaltung des Anhydrids mit Methylalkohol das Methyl und bei der partiellen Verseifung des Neutralsalzes das Metall an sich reißt. — Durch den Vergleich der Dissoziationskonstanten der Hippursäure ($K = 0,0222$) und der Benzoylpropionsäure ($K = 0,0022$), in welcher an Stelle der NH-Gruppe ersterer sich ein CH_2 befindet, ersieht man die verstärkende Wrkg. des Aminstickstoffs; selbst der zur Ammoniumsalzbildung stark befähigte Aminstickstoff ist schon instande, den Aciditätsgrad einer S. zu steigern, da nach WALDEN u. WINKELBLECH (Ztschr. f. physik. Ch. 8. 481; 36. 547; C. 92. I. 3; 1901. I. 983) Asparaginsäure die Dissoziationskonstante $K = 0,0069$, Bernsteinsäure dagegen nur $K = 0,0066$ besitzt.

Experimenteller Teil. *Benzoylasparaginsäure*, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot COOH) \cdot COOH$, aus h., nicht sd. W. umkrystallisiert; scheint sich beim Kochen mit W. allmählich zu zers.; K^{25} ($K = 100 k$) 0,0531. — *Benzoylasparaginsäureanhydrid*, $C_{11}H_8O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH \cdot CO \cdot O \cdot OC \cdot CH_2$, B. aus Benzoylasparaginsäure und Acetylchlorid bei 65—70° am Rückflußkühler (6 Stdn.); asbestähnliche Nadeln (aus Aceton oder Essigsäureanhydrid, F. 208—209° (korr.); l. in Essigäther, Eg., wl. in Ä., Chlf., Bzl.; gibt durch sd. W. sofort Benzoylasparaginsäure zurück. — *Benzoylasparagin- α -methylester- β -säure*, $C_{12}H_{13}O_6N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot COOH) \cdot COOCH_3$, B. aus dem Anhydrid durch Kochen mit der $1\frac{1}{2}$ -fachen Gewichtsmenge reinsten Methylalkohols am Rückflußkühler (ca. 3 Stdn.); Nadeln aus Bzl., sintert bei 117—120°, schm. vollständig bei 123—124°; ll. in Alkoholen und Aceton, l. in W., Ä., Bzl., K^{25} 0,0186. — *Benzoylasparagin- α -methylester- β -säurechlorid*, $C_{12}H_{12}O_4NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot Cl) \cdot COOCH_3$, B. nach FISCHER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 612; C. 1905. I. 809) aus der in Acetylchlorid suspendierten S. und PCl_5 ; Nadeln, F. 143—144°; ll. in Bzl., Aceton, Eg., Chlf., wl. in Ä., Lg.; zers. sich allmählich an der Luft unter Entw. von HCl-Dämpfen. — *Benzoylasparagin- α -methylester- β -säureamid*, $C_{12}H_{14}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CO \cdot NH_2) \cdot COOCH_3$, B. aus dem Säurechlorid beim Eintragen in eine konz. Lsg. von Ammoniumcarbonat; Nadeln aus Aceton; sintert bei 180°, schm. bei 184°; l. in

A., Aceton, Eg., W., kaum l. in Ä., Bzl.; $[\alpha]_D^{20} = -14,03^\circ$ (0,5343 g in 25 ccm Methylalkohol).

Bei der Benzoylierung von Asparagin mit Benzoylchlorid in W. + Na_2CO_3 konnte *Benzoylasparagin*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, nicht in einheitlichem Zustande gewonnen werden; das Prod., Nadeln, F. 190—196°, enthielt nach der Analyse des Ag-Salzes ca. 10% Benzoylasparaginsäure. — Eine *Benzoylasparaginamidsäure*, $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$, entsteht auch durch Einw. von wss., konz. Ammoniak auf Benzoylasparaginsäureanhydrid; prismatische Nadeln, aus Eg. oder viel W., F. 211—212°; wl. in den meisten Lösungsmitteln; ob sie mit dem Benzoylasparagin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{COOH}$, identisch oder isomer ist, haben Vf. nicht festgestellt. — Durch Umsetzung des Ag-Salzes von Benzoylasparagin (s. o.) mit CH_3J in Lg. wurde das oben beschriebene Benzoylasparagin- α -methyl ester- β -säureamid erhalten neben kleinen Mengen des *Benzoylasparaginsäuredimylesters*, $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_5\text{N}$; dieser entsteht entweder aus dem Disilbersalz der Benzoylasparaginsäure und 2 Mol. CH_3J in Ä. oder durch Kochen der Benzoylasparaginsäure mit Methylalkohol und HCl am Rückfluß; Nadeln aus h. Holzgeist + W., F. 92,5° (korr.); l. in den meisten üblichen Lösungsmitteln, außer W. — *Benzoylasparagin- β -methyl ester- α -säure*, $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{COOCH}_3) \cdot \text{COOH}$, B. aus dem Neutralester in Holzgeist durch Versetzen mit 1 Mol. KOH bei Zimmertemp.; prismatische Täfelchen aus W., F. 154° (korr.); ist durch geringere Löslichkeit vor der isomeren S. ausgezeichnet; l. nur in A., Ä., Aceton, h. Bzl. u. h. W. in etwas größerer Menge; $K^{25} = 0,0500$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 661—70. 12/3. [22/2.] Würzburg. Univ.-Lab.)

BUSCH.

Th. St. Warunis und P. Lekos, Über die Kondensation des Cuminols mit Methylpropylketon. Dabei entstehen ebenso wie bei der Kondensation von Cuminaldehyd mit Äthylmethylketon (vgl. Diss. 1903) zwei isomere Prodd. — *α -Cuminalmethylpropylketon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}(4) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, B. aus 20 g Cuminol und 15 g Methylpropylketon in 310 ccm W. und 7 g 10%ig. NaOH durch Schütteln (15 Tage lang) neben p-Isopropylbenzoesäure; schwach gelb gefärbte Fl., Kp.₁₂ 173—178°; mischbar mit allen organischen Lösungsmitteln. Gibt in Eg. mit Br (ca. 1 g auf 2 g Keton) das *Dibromid*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{OBr}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}(4) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$; Blättchen aus A., F. 124—125°; l. in Eg. u. Methylalkohol. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ON}_3 = (\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, B. in Methylalkohol auf dem Wasserbade; kleine Krystalle, aus A., F. 163°. — *Oxim*, $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{ON} = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, B. in Methylalkohol; aus A., F. 122—123°. — *Phenylhydrazon*, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, B. aus dem Keton in A. und Phenylhydrazin in 50%ig. Essigsäure; weiße Nadeln, aus A., F. 111°; ll. in Ä.; zers. sich an der Luft leicht unter Gelbfärbung. — *α -Cuminylmethylpropylketon*, $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}(4) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, B. aus 5 g α -Cuminalpropylmethylketon in ca. 50 ccm wenig verd. A. u. 60 g frisch bereitetem 2,5%ig. Natriumamalgam, wobei die Lsg. stets schwach essigsauer gehalten werden muß, und die Temp. nicht über 5—10° steigen darf; farbloses Öl, Kp.₁₂ 155—160°. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{25}\text{ON}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}(4) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, Krystalle aus A., F. 126°.

γ -Cuminalpropylmethylketon, $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O} = (\text{CH}_3)_2\text{CH}(4) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, B. aus 23 g Cuminaldehyd u. 19 g Methylpropylketon mit trockenem HCl-Gas unter starker Kühlung; schwach gelbes Öl, Kp.₁₅ 174—175°, Kp.₁₂ 167°; mischbar mit allen organischen Lösungsmitteln; entfärbt in Eg. sofort Br. — *Semicarbazon*, $\text{C}_{16}\text{H}_{23}\text{ON}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}(4) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$, weiße Nadeln, aus A., F. 198°; l. in Methylalkohol, Chlf., Ä., Aceton, schwerer l.

in A. und Bzl., W. fällt es aus seinen Lsgg. — *Oxim*, $C_{15}H_{21}ON = (CH_3)_2CH(4) \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot (CH_2 \cdot CH_3) \cdot C \cdot (CH_3) : N \cdot OH$, B. auf dem Wasserbade am Rückflußkühler (1 Stde.); große, glänzende Krystalle, aus A., F. 107°; l. in Methylalkohol, A. und allen organischen Lösungsmitteln, unl. in W. — γ -*Cuminylpropylmethylketon*, $C_{15}H_{22}O = (CH_3)_2CH(4) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$, B. analog der seines Isomeren; farblose Fl., Kp_{14} 159—161°; aus dem Rückstand schieden sich kleine Krystalle aus, die wahrscheinlich ein bimolekulares Reduktionsprod. darstellen. — *Semicarbazon*, $C_{16}H_{25}ON_3 = (CH_3)_2CH(4) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot CH_3) \cdot C \cdot (CH_3) : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, weiße Blättchen, aus Methylalkohol, F. 135°. — *Cuminolsemicarbazon*, $C_{11}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2CH(4) \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$, B. in Methylalkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler; weiße Krystalle, F. 211°, l. in allen organischen Solvenzien; 15 Tle. l. in 100 Tln. Eg. bei gewöhnlicher Temp. — Zur Konstitutionsbest. der erhaltenen Ketone wurde ihr Verhalten gegen unterchlorigsaures Na untersucht, das nach STÖRMER und WEHLN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 3549; C. 1902. II. 1310) ein ausgezeichnetes diagnostisches Reagens für Ketone der Formel $\cdot C : C(R) \cdot CO \cdot CH_3$ ist; die Methode lieferte hier kein Resultat, sondern führte zur B. von Cuminol; es hat also eine Spaltung in der doppelten Bindung des Ketons stattgefunden, was bis jetzt bei ähnlichen ungesättigten Ketonen nicht beobachtet wurde. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 654—60. 12/3. [22/2.] Berlin. I. chem. Univ.-Lab. u. Athen. Privatlab. von WARUNIS.) BUSCH.

E. Richter, *Antwort auf die von Ernst Deussen gemachten Bemerkungen zu E. Richters Arbeit: „Zur Kenntnis des Möhrenöles, des ätherischen Öles von Daucus Carota“*. Vf. hält die von DEUSSEN (S. 1142) gemachten Bemerkungen nicht für geeignet, die Ergebnisse seiner Arbeit über das Möhrenöl zu beeinflussen. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 958. 9/4. [9/3.]) ALEFELD.

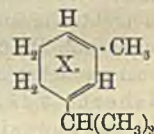
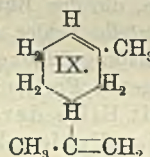
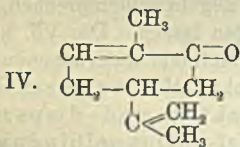
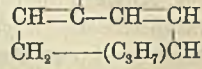
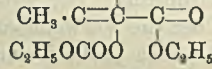
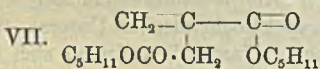
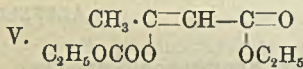
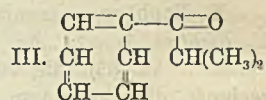
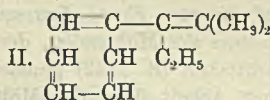
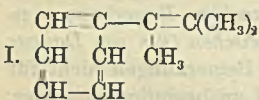
K. Auwers und F. Eisenlohr, *Zur Frage der Konstitutionsbestimmung auf spektrochemischem Wege*. Über die Verwendbarkeit spektrochemischer Unterss. für Konstitutionsbest. herrscht noch große Unsicherheit. Namentlich finden sich in der Literatur zahlreiche Angaben, die den BRÜHLschen Regeln widersprechen, und die sich nicht alle auf experimentelle Fehler zurückführen lassen. Die Vf. haben eine eingehende Prüfung der Leistungsfähigkeit dieser Methode unternommen und sich dabei zunächst auf das folgende Problem beschränkt. Mit welchem Grad von Sicherheit läßt sich mit Hilfe der Molrefraktion und -dispersion das Vorhandensein oder das Fehlen konjugierter Doppelbindungen beliebiger Art feststellen? Zur Beantwortung dieser Frage mußte folgendes ermittelt werden: 1. Werden optische Exaltationen ausschließlich durch „Konjugationen“ hervorgerufen, oder können sie auch eine Folge anderer struktureller Eigentümlichkeiten des Moleküls sein? 2. Bedingen konjugierte Doppelbindungen unter allen Umständen eine abnorme Erhöhung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens? 3. Läßt sich im Falle der Verneinung der zweiten Frage mit Sicherheit voraussehen, in welchen Substanzen Konjugationen eine Exaltation bewirken werden, und in welchen nicht? 4. Kann die Erkennung vorhandener optischer Exaltationen durch irgend welche Umstände verhindert werden? Die Vf. haben sich zunächst auf Verbb. von C, H und O unter Ausschluß heterocyclischer Verbb. beschränkt und auch von den Benzolderivaten nur eine Reihe einfacher Substitutionsprodd. mit einer kohlenstoffhaltigen Seitenkette untersucht.

1. Bei einem Teil der Literaturangaben von abnorm hoher Mol.-Refr. ohne konjugierte Doppelbindungen handelt es sich um eine scheinbare Anomalie, die durch die Größe der Molekulargewichte hervorgerufen wird. Es empfiehlt sich daher, beim Vergleich von Verbb. mit verschieden hohem Mol.-Gew. statt der

Mol.-Refr. die 100-fachen Werte der *spezifischen Refraktion*, für die die Zeichen Σ_a , Σ_D etc. vorgeschlagen werden u. die durch Multiplikation der Mol.-Refr. mit dem Faktor $\frac{100}{\text{Mol.-Gew.}}$ erhalten werden, zu benutzen. Die Exaltationen dieser

Werte sind direkt vergleichbar. Abgesehen von fehlerhaften Bestst. sind zurzeit nur zwei Gruppen von Verbb. mit abnorm erhöhter Mol.-Refr. bekannt, die keine konjugierten Doppelbindungen besitzen, nämlich die WALLACHSchen *Methenderivate*, $\text{>:C<} \text{ mit semicyclischer Doppelbindung u. die } \textit{Derivate des Kohlenstoffreirings}$.

2. Wie schon BRÜHL erkannt hat, ist die Atomgruppierung O:C:C:O optisch unwirksam. Außerdem gibt es aber, entgegen der BRÜHLschen Ansicht, Verbb. mit den Systemen C:C:C:C und O:C:C:C , deren Mol.-Refr. normal ist, oder deren Exaltation etwa innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Von einer unzweifel-Exaltation kann nur gesprochen werden, wenn die gefundenen Werte für Σ die theoretischen um wenigstens 0,3—0,35 übertreffen. Bei den Dispersionen sind für Werte $\Sigma_\gamma - \Sigma_a$ Differenzen von 0,12—0,15 (12—15% der theoretischen Werte) schon als Exaltationen anzusehen. Als Beispiele solcher Verbb. führen die Vff. *Trimethylstyrol* (I.), α -Äthyl- β, β -dimethylstyrol (II.), *Isopropylphenylketon* (III.), *Carvon* (IV.), β -Oxycarbäthoxyl- α, β -crotonsäureäthylester (V.), α -Äthyl- β -oxycarbäthoxyl- β -carbonsäureäthylester (VI.) und *Itaconsäuredimethylester* (VII.) an. Im Gegensatz zu den ganz oder fast normalen Mol.-Refr. sind hier die Mol.-Dispersionen fast stets abnorm erhöht (s. unten).



3. Für derartige Ausnahmen ergab sich eine bestimmte Gesetzmäßigkeit: Der Zutritt von Seitenketten an die zentralen Kohlenstoffatome eines konjugierten Systems setzt ganz allgemein dessen optische Wirksamkeit herab. Im allgemeinen (vielleicht auch immer) wird mit steigender Zahl derartiger Seitenketten die optische Anomalie, namentlich in bezug auf das Brechungsvermögen, immer mehr verringert. Ob auch einzelne Atome im gleichen Sinne wirken, ist noch nicht geprüft worden. Solche Systeme bezeichnen die Vff. als „gestörte Konjugation“ u. unterscheiden demnach „ungestörte“, „einfach gestörte“ und „mehrfach gestörte“ Konjugationen. Übrigens kann auch der Zutritt von Substituenten an die endständigen Kohlenstoffatome einer Konjugation deren optische Wirksamkeit vermindern, doch ist ihre Wrkg. sehr ungleich. Stark macht sich der Einfluß derartiger „seitlicher“ oder „lateraler“ Störungen in der Regel geltend, wenn bereits eine „zentrale“ Störung vorliegt.

Systeme wie: $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \quad \text{R}'' \\ | \quad | \quad | \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \end{array}$ und $\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}' \quad \text{R}'' \quad \text{R}''' \\ | \quad | \quad | \quad | \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} \end{array}$ zeigen stets nur geringe

Exaltationen. Die Dispersion ist auch dann noch stark exaltiert, wenn nur eine mäßige Erhöhung der Refraktion vorhanden ist. Verschiedene Seitenketten zeigen ungleiche Wirkung. Eine Alkoxygruppe setzt die exaltierende Wrkg. einer Konjugation kräftiger herab, als Hydroxyl oder Alkyl. Es existiert keine scharfe Grenze zwischen optisch normalen und abnormen Körpern, vielmehr gehen beide Gruppen allmählich ineinander über. Die angeführten Gesetzmäßigkeiten erklären, warum z. B. das *Phellandren* (VIII.) trotz seiner konjugierten Doppelbindungen annähernd optisch normal ist. $M_D = 45,63$ (ber. 45,24). Die Mol.-Dispersion zeigt eine Exaltation von 17% und beweist das Vorhandensein einer Konjugation und die Richtigkeit der WALLACHSchen Formel. Der Einfluß von Störungen der Konjugationen macht sich auch geltend, wenn der störende Substituent selbst eine Doppelbindung enthält, also auch bei sogenannten gekreuzten Doppelbindungen, während Verb. mit drei hintereinander angeordneten Doppelbindungen besonders starke Exaltation zeigen.

4. Schließlich untersuchen die Vff., ob, trotz sorgfältigen Arbeitens, wirklich vorhandene Exaltationen übersehen werden können. Abgesehen von nicht ganz reinen Substanzen, zeigen diese Gefahr namentlich Verb., die sich schnell verändern. Während freiwillige Oxydation oder Zers. bei genügend raschem Arbeiten vermieden werden kann, ist die Polymerisation weit gefährlicher. Es gibt Verb., die überhaupt nicht unpolymerisiert zur Messung gebracht werden können. Dies ist z. B. der Fall beim *Cyclopentadien*, das in reinem, monomolekularem Zustand überhaupt nicht gewonnen werden kann. Auch hier ist aber die Anwesenheit konjugierter Doppelbindungen viel leichter und sicherer aus der Mol.-Dispersion, als aus der Mol.-Refraktion zu erkennen.

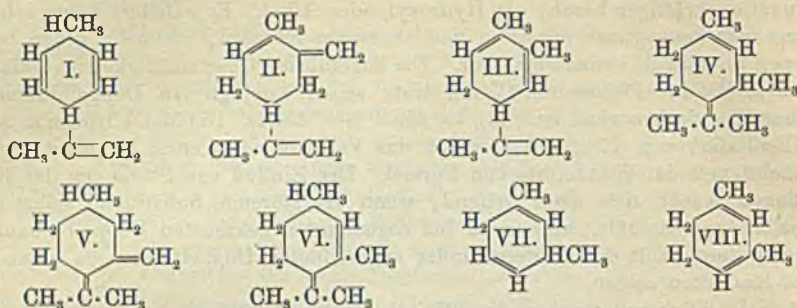
Nach dem Ausgeführten kann man aus einer vorhandenen Exaltation der Mol.-Refr. oder -Dispersion mit voller Sicherheit auf das Vorhandensein konjugierter Doppelbindungen schließen, wenn semicyclische Doppelbindungen und Dreiringe ausgeschlossen sind. Nach dem über Störung konjugierter Doppelbindung Gesagten, kann man aus der Höhe der Exaltation zuweilen auch zwischen mehreren Formeln mit konjugierten Doppelbindungen entscheiden. Ganz sicher erscheint der Satz, daß Verb., welche weder eine Konjugation, noch eine semicyclische Doppelbindung, noch einen Dreiring enthalten, auch keine Anomalien zeigen. So zeigt das *Iso-carvestren* von FISHER u. PERKIN (Journ. Chem. Soc. London 93. 1890; C. 1909. I. 171) die Werte $M_\alpha = 45,39$ (theor. 44,97) und $M_\gamma - M_\alpha = 1,70$ (theor. 1,43). Danach kann die von den genannten Autoren aufgestellte Formel IX. nicht richtig sein und ist vermutlich durch die Formel X. zu ersetzen.

Aus einem gefundenen normalen Wert für das Brechungsvermögen kann man dagegen nur mit großer Vorsicht auf das Fehlen von konjugierten Doppelbindungen schließen. Wertvoller als die Mol.-Refr. ist für die Konstitutionsbest. noch die Mol.-Dispersion. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 806—26. 9/4. [14/2.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)
POSNER.

K. Auwers und F. Eisenlohr, *Bemerkungen über einige Fälle von Konstitutionsbestimmungen auf optischem Wege*. Auf Grund der im vorhergehenden Ref. ausgeführten Erfahrungen über die Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Verhalten besprechen die Vff. einige in der Literatur nachweisbare Irrtümer.

Methylmethatrien (s. RUPE, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1393; C. 1908. I. 1972) zeigt bei erneuter Prüfung die schon festgestellten Werte. $M_D = 49,85 - 50,11$ (theor. 49,46), $M_\gamma - M_\alpha = 2,00 - 2,07$ (theor. 1,70). Hiernach kann die von RUPE angenommene Formel I. nicht richtig sein, sondern die Verb. hat die Konstitution II. oder III. Der aus Pulegon und Magnesiumjodmethyl entstehende *KW-stoff* (s. RUPE, EMMERICH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1750; C. 1908. II. 62) zeigt die

Werte $M_D = 50,35$ (theor. 49,84), $M_y - M_a = 1,74$ (theor. 1,54). Danach ist wahrscheinlich nicht die Formel IV., sondern entweder V. oder VI. die richtige. — *m*-Dihydroxytol (s. KLAGES, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 2362; C. 1907. I. 1742)



ergab die Werte: $M_D = 36,30-36,45$ (theor. 36,03), $M_y - M_a = 1,34-1,43$ (theor. 1,20). Die Mol.-Refr. ist also annähernd normal, aber die Mol.-Dispersion zeigt unverkennbare Exaltation. Hiernach ist die Formel eines $\Delta^{1,4}$ -Cyclohexadiens (VII.) ausgeschlossen und die Formel eines $\Delta^{1,3}$ -Cyclohexadiens (VIII.) die richtige. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 827—34. 9/4. [14/2.] Greifswald. Chem. Inst. der Univ.)

POSNER.

G. Blanc, *Campher*. (Amer. Chem. Journ. 43. 255—78. März. — C. 1909. I. 1872.)

ALEXANDER.

William Ord Wootton, *Versuchte Spaltung racemischer Aldehyde*. Verss. zur Spaltung rac. Aldehyde durch Kombination mit aktiven Basen (Journ. Chem. Soc. London 91. 1890; C. 1908. I. 255) hatten keinen Erfolg; ebensowenig gelang es, durch Abspaltung von CO_2 aus *d*- β -Phenyl- β -methylglycidsäure optisch-aktiven Hydratropaldehyd zu erhalten. Ferner werden Nitroderivate des Benzolcamphers und *Alkyl- und Arylderivate der Campheramidsäure und des Camphersäureimids* beschrieben.

Experimentelles. *d*- β -Phenyl- β -methylglycidsaures Brucin, $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_7\text{N}_2$, entsteht beim Eindunsten einer mit 1 Mol. Brucinhydrochlorid versetzten Lsg. von 2 Mol. β -phenyl- β -methylglycidsaurem Na, Prismen aus A., F. 141—142° (Zers.), $[\alpha]_D = -17,7^\circ$ (0,6475 g in 20 ccm W.). *d*- β -Phenyl- β -methylglycidsaures Na, $\text{Na} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}(\text{CO}_2\text{Na}) \cdot \text{O}$, farblose Blättchen aus verd. A., $[\alpha]_D = +16,6^\circ$ (0,6000 g in 20 ccm W.), liefert beim Ansäuern der wss. Lsg. mit H_2SO_4 , CO_2 und rac. Hydratropaldehyd. — Trichlorbutyridenbis-3-aminophenyl- α -campheramidsäure, $\text{C}_{36}\text{H}_{47}\text{O}_5\text{N}_4\text{Cl}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CCl}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_9\text{H}_{14} \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$, aus 1 Mol. Butylchloral und einer Lsg. von 2 Mol. *m*-aminophenyl- α -campheramidsaurem Na (s. unten) u. Ansäuern der entstandenen Lsg. mit Essigsäure, farblose Nadeln aus verd. A., F. 126—130° (Zers.), $[\alpha]_D = +27,4^\circ$ (0,5110 g in 20 ccm Aceton); die Drehung bleibt beim Umkrystallisieren konstant.

p-Nitrobenzaldehyd reagiert lebhaft mit einer k., äth. Suspension von Natriumcampher; das Prod. erwärmt man nach 1-stdg. Stehen kurze Zeit auf dem Wasserbade, zieht es mit W. aus und dampft die äth. Schicht ein; aus dem Rückstand scheiden sich Krystalle ab, die durch Waschen mit k. A. von einem Öl befreit werden, das sich in Alkali mit roter Farbe löst. Die Krystalle bestehen aus einer Verb. $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_4\text{N}_2$, orangefarbene Prismen aus CCl_4 , F. 280—281°, wl. in A., Ä., Bzl., ll. in Pyridin, CCl_4 , $[\alpha]_D = +605^\circ$ (0,0939 g in 25 ccm Chlf.), u. aus 4-Nitrobenzalcampher, $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$, gelbe Blättchen aus A., F. 156

bis 157° , $[\alpha]_D = +437^{\circ}$ (0,3102 g in 20 cem Chlf.). — *2-Nitrobenzalcampher*, $C_{17}H_{16}O_3N$, analog der 4-Nitroverb. dargestellt, hellbraune Prismen, F. 116—117°, $[\alpha]_D = \text{ca. } +50^{\circ}$ in Chlf. — *3-Nitrobenzalcampher*, $C_{17}H_{16}O_3N$, aus m-Nitrobenzaldehyd u. Natriumcampher, gelbliche Nadeln aus A., F. 110—111°, $[\alpha]_D = +311^{\circ}$ (0,0934 g in 15 cem Chlf.).

Die folgenden Alkylderivate der α -Campheramidsäure, $HO_2C \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot R$, wurden aus 1 Mol. Camphersäureanhydrid und 2 Mol. Amin in alkoh. Lsg. erhalten. *Äthyl- α -campheramidsäure*, $C_{12}H_{21}O_3N$, hexagonale Blättchen aus verd. Aceton, F. 173—175°, $[\alpha]_D = +17,1^{\circ}$ in Aceton. — *n-Propyl- α -campheramidsäure*, $C_{13}H_{23}O_3N$, hexagonale Blättchen aus verd. Aceton, F. 187—188°, $[\alpha]_D = +18,45^{\circ}$ in Aceton. — *n-Butyl- α -campheramidsäure*, $C_{14}H_{25}O_3N$, hexagonale Blättchen aus verd. Aceton, F. 124—125°, $[\alpha]_D = +15,8^{\circ}$ in Aceton. — *n-Amyl- α -campheramidsäure*, $C_{15}H_{27}O_3N$, Krystallmasse, $[\alpha]_D = +18,9^{\circ}$ in Aceton. — *n-Hexyl- α -campheramidsäure*, $C_{16}H_{29}O_3N$, hexagonale Blättchen aus verd. Aceton, F. 123 bis 124° , $[\alpha]_D = +16,9^{\circ}$ in Aceton. — *Äthyl- α -campheramidsäure*, $C_{13}H_{21}O_3N$, Blättchen aus verd. Aceton, F. 157—158°, $[\alpha]_D = +13,54^{\circ}$ in Aceton.

Die Arylderivate der α -Campheramidsäure wurden durch kurzes Erhitzen von Camphersäureanhydrid mit einem Amin auf 150 — 180° dargestellt. *3-Nitrophenyl- α -campheramidsäure*, $C_{16}H_{20}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, aus 13 g Camphersäureanhydrid und 10 g m-Nitroanilin bei 1-stdg. Erhitzen auf 150° , hexagonale Blättchen aus A., F. 212—213° (Zers.) nach dem Dunkelwerden bei ca. 200° , $[\alpha]_D = +32^{\circ}$ (0,6178 g in 20 cem Aceton); liefert bei der Reduktion mit $FeSO_4$ in ammoniakal. Lsg. *3-Aminophenyl- α -campheramidsäure*, $C_{16}H_{22}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, farblose Nadeln; F. 196—197°, $[\alpha]_D = +39,9^{\circ}$ (0,3908 g in 20 cem Aceton); Acetylderivat, Nadeln, F. 220—221°. — *4-Oxyphenyl- α -campheramidsäure*, $C_{16}H_{21}O_4N = HO_2C \cdot C_8H_{14} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$, aus Camphersäureanhydrid u. p-Aminophenol, bräunliche Prismen aus Eg, die bei 236° sintern und bei 250° sich zers., $[\alpha]_D = +49,16^{\circ}$ (0,3641 g in 20 cem Aceton). — *o-Tolyl- α -campheramidsäure*, $C_{17}H_{23}O_3N$, Nadeln, F. 194—196°, $[\alpha]_D = +33,9^{\circ}$ in Aceton. — *m-Tolyl- α -campheramidsäure*, $C_{17}H_{23}O_3N$, Nadeln, F. 208—209°, $[\alpha]_D = +31^{\circ}$ in Aceton. — *p-Tolyl- α -campheramidsäure*, $C_{17}H_{23}O_3N$, Blättchen, F. 212—214°, $[\alpha]_D = +37,0^{\circ}$ in Aceton. — *α -Naphthyl- α -campheramidsäure*, $C_{20}H_{23}O_3N$, Nadeln, F. 233 bis 235° , $[\alpha]_D = +7,46^{\circ}$ in Aceton. — *β -Naphthyl- α -campheramidsäure*, $C_{20}H_{23}O_3N$, Blättchen, F. 210—212°, $[\alpha]_D = +64,9^{\circ}$ in Aceton. — *4-Äthoxyphenyl- α -campheramidsäure*, $C_{18}H_{25}O_4N$, Nadeln, F. 195—197°, $[\alpha]_D = +39,5^{\circ}$ in Aceton. — *2-Chlorphenyl- α -campheramidsäure*, $C_{16}H_{20}O_3NCl$, kleine Krystalle, F. 139—140°, $[\alpha]_D = -16,4^{\circ}$ in Aceton. — *3-Chlorphenyl- α -campheramidsäure*, $C_{16}H_{20}O_3NCl$, Blättchen, F. 207—209°, $[\alpha]_D = +37,0^{\circ}$ in Aceton. — *4-Chlorphenyl- α -campheramidsäure*, $C_{16}H_{20}O_3NCl$, Prismen, F. 192—194°, $[\alpha]_D = +40,5^{\circ}$ in Aceton. — *2-Bromphenyl- α -campheramidsäure*, $C_{16}H_{20}O_3NBr$, glasige M., F. ca. 78° , $[\alpha]_D = -11,8^{\circ}$ in Aceton. — *3-Bromphenyl- α -campheramidsäure*, $C_{16}H_{20}O_3NBr$, kleine Tafeln, F. 215—217°, $[\alpha]_D = +33,2^{\circ}$ in Aceton.

Die N-Alkyl- u. -Arylcamphersäureimide wurden aus den entsprechenden α -Campheramidsäuren durch 2-stdg. Kochen mit Acetylchlorid in Eg. dargestellt. *N-n-Propylcamphersäureimid*, $C_{13}H_{21}O_2N$, Prismen, F. 40—41°, $[\alpha]_D = +10,9^{\circ}$ in Aceton. — *N-n-Butylcamphersäureimid*, $C_{14}H_{23}O_2N$, Krystalle, F. 61—62°, $[\alpha]_D = +12,8^{\circ}$ in Aceton. — *N-n-Amylcamphersäureimid*, $C_{15}H_{25}O_2N$, Öl, $[\alpha]_D = +7,7^{\circ}$ in Aceton. — *N-n-Hexylcamphersäureimid*, $C_{16}H_{27}O_2N$, Öl, $[\alpha]_D = +10,8^{\circ}$ in Aceton. — *N-o-Tolylcamphersäureimid*, $C_{17}H_{21}O_2N$, Nadeln, F. 195—196°, $[\alpha]_D = +15,7^{\circ}$ in Aceton. — *N-m-Tolylcamphersäureimid*, $C_{17}H_{21}O_2N$, Blättchen, F. 117—118°, $[\alpha]_D = +17,6^{\circ}$ in Aceton. — *N-p-Tolylcamphersäureimid*, $C_{17}H_{21}O_2N$, Prismen, F. 127—128°, $[\alpha]_D = +12,7^{\circ}$ in Aceton. — *N- α -Naphthylcamphersäureimid*, $C_{20}H_{21}O_2N$, Prismen, F. 211

bis 212° , $[\alpha]_D = +26,34^{\circ}$ in Aceton. — *N*- β -Naphthylcamphersäureimid, $C_{20}H_{21}O_2N$, Nadeln, F. $167-168^{\circ}$, $[\alpha]_D = +18,0^{\circ}$ in Aceton. — *N*-2-Chlorphenylcamphersäureimid, $C_{16}H_{15}O_2NCl$, Prismen, F. $125-126^{\circ}$, $[\alpha]_D = +14,1^{\circ}$ in Aceton. — *N*-3-Chlorphenylcamphersäureimid, $C_{16}H_{15}O_2NCl$, Nadeln, F. $172-173^{\circ}$, $[\alpha]_D = +16,2^{\circ}$ in Aceton. — *N*-4-Chlorphenylcamphersäureimid, $C_{16}H_{15}O_2NCl$, Prismen, F. $162-163^{\circ}$, $[\alpha]_D = +16,2^{\circ}$ in Aceton. — *N*-2-Bromphenylcamphersäureimid, $C_{16}H_{15}O_2NBr$, Prismen, F. $139-140^{\circ}$, $[\alpha]_D = +13,3^{\circ}$ in Aceton. — *N*-3-Bromphenylcamphersäureimid, $C_{16}H_{15}O_2NBr$, Nadeln, F. $184-185^{\circ}$, $[\alpha]_D = +15,4^{\circ}$ in Aceton. — *N*-3-Nitrophenylcamphersäureimid, $C_{16}H_{13}O_4N_2$, rhombische Prismen, F. $146-147^{\circ}$, $[\alpha]_D = +1,7^{\circ}$ in Aceton. (Journ. Chem. Soc. London 97. 405—15. März. South Kensington. Royal College of Science.)

FRANZ.

Heinrich Haensel, *Ätherische Öle. Alantöl*, aus der Wurzel von Inula Helenium L. gewonnen, ist bei gewöhnlicher Temp. fest; D.^{22,5} 0,9830. — *Attichblätteröl*. Aus den Blättern des Zwergholunders (Sambucus Ebulus) durch Dest. mit Wasserdampf dargestellt; Ausbeute 0,0763%. Dunkelbraunes, stark gewürzhaft, aber unangenehm riechendes Öl; D.¹⁵ 0,8998, SZ. 250,90, EZ. 46,0. Das verseifte Öl riecht nicht mehr unangenehm, ähnelt vielmehr im Geruch getrockneten Aprikosen und Pfirsichen und enthält einen noch nicht näher charakterisierten Alkohol; von Säuren konnten im Öle *Palmitinsäure* nachgewiesen werden. — *Hauhechelwurzelöl*. Die Wurzel von Ononis spinosa L. liefert, wenn lufttrocken mit Wasserdampf dest., direkt ein flüssiges Öl (Ausbeute 0,0066%), das aus dem Destillationswasser gewonnene (Ausbeute 0,0132%) ist fest; das direkt erhaltene Öl reagiert sauer, hat D.¹⁵ 0,9917 u. scheint keine größeren Mengen Terpene zu enthalten. — Für *destilliertes Limettöl* wurde gefunden D.¹⁵ 0,8612, SZ. 1,8, EZ. 12,5, nach der Acetylierung 53,42. Als Bestandteile konnten nachgewiesen werden *Limonen*, *l-Terpineol* und *Bisabolen*. — *Mönchspfefferöl aus Samen*. Aus den scharf gewürzhaften Scheinfrüchten des Mönchspfeffers (Vitis Agnus castus) durch Dest. mit Wasserdampf gewonnen; Ausbeute 0,47%. Das Öl ist von glänzend hellbrauner Farbe und riecht streng gewürzhaft, an scharf eingemachte Fische erinnernd. D.¹⁵ 0,8960, SZ. 7,41, EZ. 24, nach der Acetylierung 40. Nach der Verseifung riecht das Öl deutlich nach Pfeffer, nach der Acetylierung hat es den unangenehmen Geruch verloren; der Träger desselben scheint ein sehr stark empyreumatisch riechendes Phenol zu sein. — In Syrien dest. *Pfefferminzöl* war von gutem Geruche u. hatte D.¹⁵ 0,9130; SZ. 0, EZ. 22,25, nach der Acetylierung 151,5. (Bericht Oktober 1909 bis März 1910. Pirna a./E.)

HELLE.

Waldemar T. Schaller, *Brechungsindex des Canadabalsams*. Der Wert n wurde mit dem ABBE-ZEISSschen Refraktometer an Dünnschliffen für Na-Licht bestimmt. Solche, bei denen der Canadabalsam nicht in der gewöhnlichen Weise gekocht war, lieferten im Mittel 1,5387, solche, bei denen das Kochen wie üblich erfolgt war, ergaben 1,5377 und solche nach stattgefundenem Überkochen 1,5412. Diese Zahlen führen auf den allgemeinen Durchschnittswert 1,5395, so daß man im allgemeinen bei Dünnschliffen mit der Zahl 1,539 rechnen darf. Bei ungekochtem, flüssigem Canadabalsam ist $n = 1,524$, steigt nach dem Kochen auf 1,54 und schließlich nach langem Liegen an der Luft bis auf 1,545. (Amer. Journ. Science, SILLIMAN [4] 29. 324. April. U. St. Geol. Survey.)

ETZOLD.

Alex. Mc Kenzie und Henry Wren, *Optisch-aktive Glykole aus l-Benzoin und aus l-Mandelsäuremethylester*. Die aus l-Benzoin oder aus l-Mandelsäuremethylester und magnesiumorganischen Verbb. dargestellten Glykole $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(R)(R') \cdot OH$ unterscheiden sich vom l-Benzoin dadurch, daß sie durch Alkali nicht racemisiert

werden, was mit der Erklärung der Racemisierung des 1-Benzoins (Journ. Chem. Soc. London 95. 1593; C. 1909. II. 2006) im Einklang steht. Bei der Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 1-Benzoin sollte man die B. zweier isomerer α,β -Dioxy- α,β -diphenylpropane, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$, erwarten, da das C des CO asymm. wird; es wurde aber nur ein Isomeres erhalten, wie auch d,l-Benzoin nur eins der beiden möglichen inaktiven Glykole lieferte. Aktives Desylchlorid konnte nicht erhalten werden.

Experimentelles. *1,\alpha,\beta*-Dioxy- α,β -diphenylpropan, $C_{16}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$, aus 1-Benzoin beim Eintragen in die äth. Lsg. von 4 Mol. Magnesiummethyljodid, 3-stdg. Kochen der Mischung und Zers. des Prod. mit Eis und verd. H_2SO_4 , farbloser, amorpher Körper aus CS_2 , F. 81–82°, sll. in sd. CS_2 , k. Bzl., A., Ä., Aceton, l. in CCl_4 , wl. in k. CS_2 , swl. in W., $[\alpha]_D^{12.5} = +34,0^0$ ($c = 1,648$ in Aceton); die Lsg. in H_2SO_4 ist violett. — *Inaktives α,β -Dioxy- α,β -diphenylpropan*, $C_{16}H_{16}O_2$, aus d,l-Benzoin und Magnesiummethyljodid, farblose Nadeln aus CS_2 , F. 103,5–104,5°; ein Isomeres wurde nicht erhalten. — *1,\alpha,\beta*-Dioxy- α,β -diphenylbutan, $C_{16}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot OH$, aus 1-Benzoin und Magnesiumäthyljodid, farblose Prismen aus CS_2 , F. 96,5–97,5°, sll. in sd. CS_2 , ll. in Aceton, A., Bzl., Chlf., Ä., l. in CCl_4 , wl. in k. CS_2 , PAe., W., $[\alpha]_D^{12.5} = +19,6^0$ ($c = 2,883$ in A.); die fuchsinrote Lsg. in H_2SO_4 wird beim Erhitzen grün.

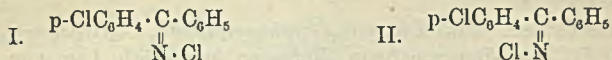
1,\alpha,\beta-Dioxy- α,β -triphenyläthan (Triphenyläthylenglykol), $C_{20}H_{18}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$, aus 1-Mandelsäuremethylester oder 1-Benzoin und Phenylmagnesiumbromid, farblose Nadeln aus Methylalkohol, F. 128–129°, ll. in sd. Methylalkohol, Aceton, Bzl., Ä., Chlf., wl. in PAe., unl. in W., $[\alpha]_D^{12.5} = +221,3^0$ ($c = 1,0156$ in Aceton); beim Erhitzen mit H_2SO_4 tritt Grünfärbung ein. — *1,\alpha,\beta*-Dioxy- α -phenylisobutan, $C_{10}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$, aus 1-Mandelsäuremethylester und Methylmagnesiumjodid, Krystalle aus PAe., F. 33,5–35°, $[\alpha]_D^{13} = -21,6^0$ ($c = 2,7352$ in Aceton); die Lsg. in H_2SO_4 ist orange. — Thionylchlorid verwandelt 1-Benzoin in inaktives *Desylchlorid*, Krystalle aus F. 66–68°, *inaktives Triphenyläthylenglykol* in *Triphenylvinylalkohol*, $C_{20}H_{18}O$, F. 135–136°. — *Inaktives β -Oxy- α -methoxy- α,β,β -triphenyläthan*, $C_{21}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$, aus inaktivem Triphenyläthylenglykol bei 6-stdg. Kochen mit Silberoxyd u. Methyljodid in Aceton; aus d,l-Benzoinmethylether oder *d,l*-Phenylmethoxyessigsäuremethylester, Kp.₈ 118–119°, u. Phenylmagnesiumbromid, farblose Prismen aus A., F. 139°, ll. in Aceton, Chlf., l. in h. PAe., Ä., wl. in W. — *1-Phenylmethoxyessigsäuremethylester*, $C_{10}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot CO_2CH_3$, aus 1-Phenylmethoxyessigsäure u. methylalkoh. H_2SO_4 , farbloses Öl, Kp.₈ 117,5–118°, $[\alpha]_D^{12.5} = -101,7^0$ ($c = 2,93$ in CS_2). — *1,\beta*-Oxy- α -methoxy- α,β,β -triphenyläthan, $C_{21}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OCH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$, aus 1-Triphenyläthylenglykol bei 7-stdg. Kochen mit Silberoxyd und Methyljodid in Aceton; aus 1-Phenylmethoxyessigsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid, farblose Nadeln aus A., F. 143–144°, l. in Aceton, Chlf., CCl_4 , Ä., Bzl., wl. in k. A., W., $[\alpha]_D^9 = +166,3^0$ ($c = 1,0176$ in A.), $[\alpha]_D^9 = +294,5^0$ ($c = 3,667$ in Bzl.). (Journ. Chem. Soc. London 97. 473–86. März. London. BIRKBECK College.)

FRANZ.

Julius Stieglitz und P. P. Peterson, *Über stereoisomere Chloriminoketone*. Die beiden von STEIGLITZ, EARLE (Amer. Chem. Journ. 399; C. 1908. I. 238) beschriebenen stereoisomeren Chlorimino-m-nitrobenzoesäuremethylester sind besonders dadurch interessant, daß sie weder bei gewöhnlicher Temp., noch bei kurzem Erhitzen bis 100° eine BECKMANNsche Umlagerung erleiden. Zur weiteren Erforschung der Frage der Existenzfähigkeit der neuen Gruppe von Raumisomeren, sowie des Zusammenhanges der BECKMANNschen Umlagerung mit Fragen der Raumisomerie, haben Vff. die Darst. von stereoisomeren Chloriminoketonen, (R)(R')C(N·Cl),

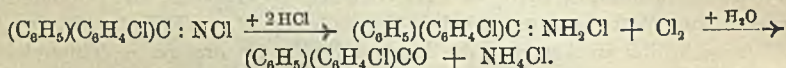
in Angriff genommen. Entsprechend der Theorie von HANTZSCH u. WERNER, liefert Benzophenon nur ein Chlorimin. Durch Anwendung unsymm. Derivate des Benzophenons gelang es, Vertreter der erwähnten Raumisomerie auch in dieser Gruppe darzustellen, die gleichfalls unter gewöhnlichen Bedingungen keine BECKMANNsche Umlagerung erleiden.

Das α - u. β -Chlorimin des *p*-Chlorbenzophenons (I. u. II.; die Best. der Raum-



formel ist noch nicht erfolgt) gewinnt man nach dem Verf. von HANTZSCH durch Behandeln des salzsauren *p*-Chlorbenzophenonimins bei 0° mit K_2CO_3 und einem kleinen Überschuß unterchloriger S. Damit beide Formen erhalten werden, muß man bei niedriger Temp. und rasch arbeiten. Beim Abkühlen der Lsg. des Rk.-Prod. in w. Lg. (Kp. 40—60°) scheiden sich die beiden Formen zusammen kristallinisch aus. Löst man das Gemisch in möglichst wenig Chlf. und gibt 4 Raumteile Lg. hinzu, so fällt die höher schm. α -Form aus; dünne Platten; F. 104°. — Durch Abkühlen der Chlf.-Lg.-Mutterlauge auf -10° kann man auch die β -Verbindung zur Abscheidung bringen; dünne Prismen oder Nadeln aus leicht sd. Lg.; bei langsamer Abscheidung große Krystalle; F. 55°. — Zur Analyse wurde das aus saurer KJ-Lsg. freigemachte Jod titriert.

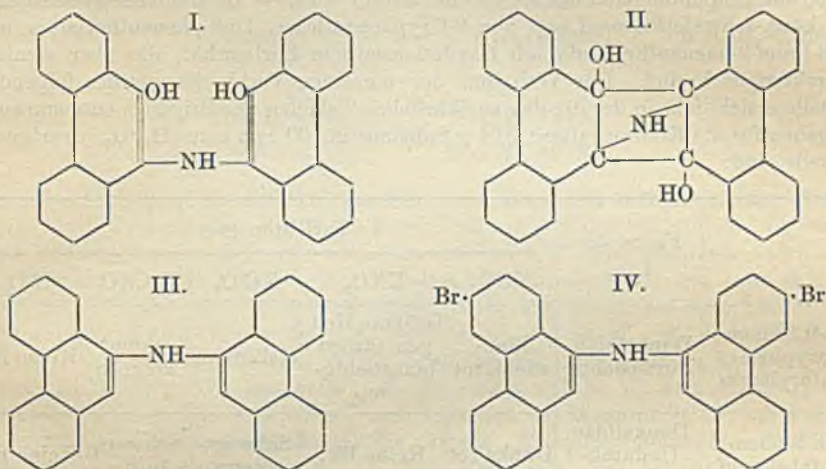
Der Beweis der Strukturgleichheit beider Verbindungen wurde erbracht durch die Behandlung der Lg.-Lsgg. der getrennten Formen mit HCl-Gas und die Spaltung des zurückgebildeten, salzsauren *p*-Chlorbenzophenonimins mittels W. in NH_4Cl und *p*-Chlorbenzophenon:



Beide Formen bilden mit quantitativer Ausbeute dasselbe *p*-Chlorbenzophenon (F. 75,5—76°), haben daher dieselbe Struktur. — Durch stufenweise Behandlung mit HCl und unterchloriger S. konnte die α -Form in ein Prod. verwandelt werden, aus dem die β - wie die α -Verb. gewonnen wurde; beide Formen sind daher Derivate des *d*-Chlorbenzophenons, Strukturisomerie somit ausgeschlossen. — Physikalische oder Kristallisomerie kann ebenfalls nicht vorliegen, denn jede Form behält ihre Identität, sowohl geschmolzen, wie in Lsg., für sich oder auch in Ggw. der anderen Form. Das Gemisch zeigt F.-Depression. — An dem in ganz gleicher Beziehung stehenden Raumisomerenpaar der *Chlorimine des p*-Methoxybenzophenons konnte Polymerie ausgeschlossen werden. Die höher schm. Verb. (F. 90°), für welche Polymerie zu erwarten wäre, besitzt in Bzl. das einfache Mol.-Gew. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 782—87. 9/4. [12/2.] Chicago. Kent Chem. Lab.) JOST.

Julius Schmidt und Hermann Lumpp, *Über die Einwirkung von Ammoniak und Aminen auf 9-Oxyphenanthren, 9,10-Dioxyphenanthren (Hydrophenanthrenchinon) und 3-Brom-9(10)-monoxyphenanthren. Studien in der Phenanthrenreihe. XXVII. Mitteilung. (XXVI. Mitteilung s. S. 926.)* Bei der Einwirkung von NH_3 auf 9,10-Dioxyphenanthren entsteht ein *Diphenanthrolamin*, $\text{C}_{28}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$, das nicht mit dem von den Vf. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 4222; C. 1909. I. 181) aus NH_3 und 9-Chlor-10-oxyphenanthren erhaltenen Diphenanthrolamin identisch ist. Vielleicht liegt hier ein Fall von Strukturisomerie vor, wie sie die Formeln I. und II. zum Ausdruck bringen. Die früher aus 9-Chlor-10-oxyphenanthren dargestellte Verb. wird als *Di-10-oxyphenanthryl-9-amin*, die jetzt dargestellte als *Di-9,10-monoxyphenanthrylamin* bezeichnet. Letztere Verb. löst sich in konz. H_2SO_4 mit blauer

Farbe. Diese Lsg. ist sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel; sie wird durch Spuren von HNO_3 rot gefärbt und kann als Reagens auf HNO_3 dienen (vergl. folgendes Ref.). Bei der Umsetzung von Anilin mit 9,10-Dioxyphenanthren wird, indem die Rk. sich zwischen je einem Mol. der Komponenten vollzieht, das 9-Phenylamino-10-oxyphenanthren, $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, erhalten. 9-Oxyphenanthren u. 3-Brom-9(10)-oxyphenanthren reagieren mit NH_3 analog dem 9,10-Dioxyphenanthren unter B. der Verbb. III. und IV. (Die weiteren, infolge Strukturisomerie für die beiden letzteren Verbb. möglichen Formeln sind der Kürze halber weggelassen.)



Die Reduktion des Phenanthrenchinons zu 9,10-Dioxyphenanthren wird zweckmäßig mittels $\text{Zn} + \text{Eg.}$ an Stelle von Hydroxylamin oder SO_2 ausgeführt. Die Vff. geben folgende Vorschrift: Man trägt in eine sd. Lsg. von 20 g Phenanthrenchinon in 150 ccm Eg. innerhalb 20 Minuten 15 g Zinkstaub ein, erhitzt die Fl. noch weitere 10 Minuten und läßt die filtrierte Lsg. möglichst rasch in 1 l W. einfließen, wobei das Dioxyphenanthren sich in weißen Flocken abscheidet. — *Di-9,10-monooxyphenanthrylamin* (II). Bei 8—9-stünd. Erhitzen von 9,10-Dioxyphenanthren mit konz. wss. NH_3 auf dem Wasserbade. Braunes Pulver, F. 385° , meist swl. Die blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich beim Erhitzen violett. Gibt mit konz. SS. Salze, die durch W. wieder zerlegt werden. — *9,10-Phenylaminooxyphenanthren*, $\text{C}_{14}\text{H}_8(\text{OH})\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$. Beim Kochen von 9,10-Dioxyphenanthren mit Anilin. Hellgrüne Prismen aus A., F. 165° ; unl. in verd. NaOH , l. in konz. HCl . Die hellgrüne Lsg. in konz. H_2SO_4 färbt sich mit KNO_3 intensiv rot. — *Di-9-phenanthrylamin* (III). Bei 10-stünd. Erhitzen von 9-Oxyphenanthren mit konz. wss. NH_3 auf dem Wasserbade. Hellbraun; F. 370° unter vorherigem Erweichen. Liefert mit konz. SS. Salze, die mit W. vollständig dissoziieren. Die blaue Lsg. in konz. H_2SO_4 gibt mit Oxydationsmitteln (KNO_3 , H_2O_2 , etc.) verschiedene Färbungen. — *Di-3-bromphenanthrylamin* (IV). Aus 3-Brom-9(10)-oxyphenanthren u. konz. wss. NH_3 auf dem Wasserbade. Braune Flocken, l. in konz. H_2SO_4 mit blauer Farbe. — *3-Brom-9,10-dioxyphenanthren* (3-Bromhydrophenanthrenchinon), $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}(\text{OH})_2$. Beim Eintragen von Zinkstaub in die sd. Eg.-Lsg. von 3-Bromphenanthrenchinon. Weiße Flocken; oxydiert sich in Lsg. sehr leicht. — *Diacetat*, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{Br}$ (vergl. S. 927). Aus der Dioxyverb. mittels Eg. + Acetanhydrid. Rotbraune Krystalle aus A., F. $176\text{--}178^\circ$. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 787—94. 9/4. [9/3.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. reine u. pharmaz. Chemie.)

SCHMIDT.

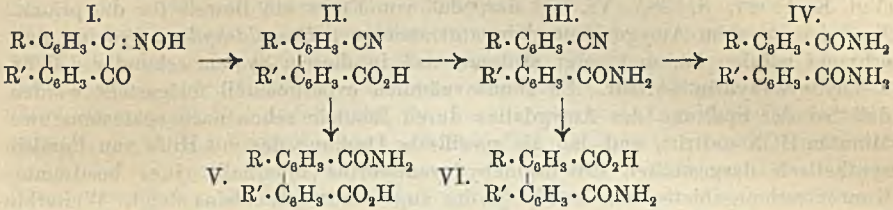
Julius Schmidt und Hermann Lumpp, *Über eine neue, sehr empfindliche Farbenreaktion zum Nachweis von Salpetersäure und Nitraten*. Wie in vorstehendem Ref. erwähnt, wird die blaue Lsg. des *Di-9,10-monooxyphenanthrylamins* in konz. H_2SO_4 durch Salpetersäure blautichig rot bis weinrot gefärbt und eignet sich zum *Nachweis von Salpetersäure* neben anderen Oxydationsmitteln. Die Konzentration der hierfür angewandten Lsg. beträgt 0,01 g Amin in 100 ccm Säure. In diese Lsg. (2—3 ccm) werden feste Substanzen direkt, fl. am besten nach Zugabe von konz. H_2SO_4 eingetragen. Die Ggw. von W. ist möglichst auszuschließen, da hierdurch die Empfindlichkeit der Rk. beeinträchtigt wird. — In ähnlicher Weise geben die konz.-schwefelsauren Lsgg. von 9-Oxyphenanthren, Di-9-phenanthrylamin und Di-3-brom-9-phenanthrylamin mit Oxydationsmitteln Farbenrkk., die aber weniger charakteristisch sind. Das Verhalten der einzelnen Verbb. ist aus der folgenden Tabelle ersichtlich, in der die den ausführlichen Tabellen des Originals entnommenen Angaben für die Konzentration: 0,01 g Substanz in 100 ccm konz. H_2SO_4 , zusammengestellt sind:

	Farbe der Lsg.	Verhalten gegen				
		KNO_3	KNO_2	$KClO_3$	$K_2Cr_2O_7$	H_2O_2
Di-9,10-monooxyphenanthrylamin	Dunkelblau. Durchsichtig	Blautichigrot	Größere Mengen färben blautichigrot	Hellbraun	Schmutziggrün	Keine Rk.
Di-9-phenanthrylamin	Dunkelblau. Undurchsichtig	Dunkelrot	Keine Rk.	Schwarzbraun	Schwarzgrün	Keine Rk.
Di-3-bromphenanthrylamin	Dunkelblau. Undurchsichtig	Dunkelrot	Keine Rk.	Braun	Blaugrün	Keine Rk.
9-Oxyphenanthren	Hell saftgrün	Braunrot	Blaugrün	Hellbraun	Schwarzgrün	Olivbraun, dann braunrot.

(Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 794—97. 9/4. [9/3.] Stuttgart. Techn. Hochschule. Lab. f. reine u. pharmaz. Chem.) SCHMIDT.

P. Lux, *Zur Kenntnis des Retens*. (Vgl. Monatshefte f. Chemie 29. 763; C. 1908. II. 1601.) Bezüglich der Struktur des *Retens* (*Methylisopropylphenylanthrens*) ist noch festzustellen, welche der beiden Seitenketten sich in m-, bezw. p-Stellung zur Diphenylbindung befindet. Vf. sucht das Reten in das entsprechende Diphenyl-derivat, das Methylisopropyldiphenyl überzuführen, das wahrscheinlich leichter der Oxydation oder Synthese zugänglich sein wird. — *Retenchinonmonoxim* (I.; R und R' bedeuten die Seitenketten CH_3 und C_3H_7) gibt bei der BECKMANN'schen Umlagerung nicht das erwartete Methylisopropyldiphenimid (*Retendiphenimid*), sondern hauptsächlich das *Mononitril der Methylisopropyldiphensäure* (*Retendiphensäure*), das über Chlorid und Amid in Diphenamidsäure, bezw. Methylisopropyldiphenamid überführbar ist. — Das Mononitril (II.), sowie die daraus durch Verseifung entstehende Diphenamidsäure (V.) sind nicht esterifizierbar, desgleichen ist im Amidnitril (III.) und im Diphenamid (IV.) die korrespondierende Säureimidgruppe nicht verseifbar; es muß daher diesem Carboxyl, resp. der Säureamidgruppe die eine der Seitenketten benachbart sein.

Das eine *Mononitril der Methylisopropylidiphensäure*, $C_{18}H_{17}O_2N$ (II.), entsteht durch 8—10-stdg. Einleiten von HCl-Gas in die Lsg. von 1 Tl. Retenchinonmonoxim in 8 Tln. Eg. und 2 Tln. Essigsäureanhydrid bei Wasserbadtemp.; ll. in Ä. und Bzl. und daraus umkrystallisierbar, unl. in W., F. 112—114°. — Gibt beim Kochen mit alkoh. KOH die eine der beiden *Methylisopropylidiphenamidsäuren*, $C_{18}H_{19}O_3N$ (V.), die auch bei der Umlagerung des Oxims in geringer Menge entsteht; F. 202 bis 204°, kaum l. in k., etwas l. in h. W., wl. in k., leichter in sd. Bzl. und Ä.;



wird von k. Thionylechlorid nicht verändert. — *Chlorid des Methylisopropylidiphensäuremononitrils*, $C_{18}H_{19}ONCl$, aus II. beim Stehen mit Thionylechlorid bei Zimmer-temp.; Krystalle (aus Ä.), F. 96—97°, zers. sich bei 150°, wahrscheinlich unter Abspaltung von HCl und B. des entsprechenden Fluorenonderivats; gut l. in Bzl. u. Ä. — *Methylisopropylidiphenamidsäurenitril*, $C_{18}H_{19}ON_2$ (III.), aus dem Chlorid in Bzl. mit NH_3 ; Krystalle (aus Bzl.), F. 141—142,5°, unl. in W., gut l. in Bzl. und Ä. — Das Amidnitril III. wird durch Verseifen mit verd., alkoh. KOH in das *Diamid* $C_{18}H_{20}O_2N_2$ (IV.) verwandelt; F. 204—206°, unl. in W. und Alkalien, wl. in k., leichter in h. Bzl. und Ä. — Durch Verseifen des Amidnitrils III. mit konz., alkoh. KOH entsteht anscheinend die zweite *Methylisopropylidiphenamidsäure*, $C_{18}H_{19}O_3N$ (VI.); Krystalle (aus Ä.), F. 194—196°, zers. sich bei 210° unter Gasentw., wahrscheinlich unter B. des Diphenimids. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 688 bis 692. 3/3. Prag. Chem. Lab. d. Deutschen Univ.) HÖHN.

K. Feist, *Spaltung racemischer Cyanhydrine durch Emulsin*. Wie Vf. kürzlich (Arch. der Pharm. 247. 226; C. 1909. II. 521) gezeigt hat, bildet sich bei der Einw. von Emulsin auf das rac.-Benzaldehydcyanhydrin die l-Modifikation. Nach AULD (Journ. Chem. Soc. London 95. 927; C. 1909. II. 369) entsteht aus *Benzaldehyd, KCN und HCl* selbst ohne Ggw. von Emulsin ein schwach *optisch-aktives Mandelsäurenitril*. Eine Wiederholung des AULDSchen Vers. durch den Vf. ergab indessen ein inaktives Nitril. Da ERLÉNMEYER bei seinen Unterss. über Zimtsäuren gefunden hat, daß sich die Benzaldehyde verschiedenen Ursprungs durchaus verschieden verhalten, ist eine Wiederholung des AULDSchen Vers. mit möglichst vielen Benzaldehyden angezeigt. — Es lag die Wahrscheinlichkeit sehr nahe, daß auch andere Cyanhydrine durch Emulsin spaltbar seien. Verss. mit den Cyanhydrinen des Acetaldehyds, Isobutylaldehyds und Zimtaldehyds, die bei ihrer Synthese in Ggw. von Emulsin nach ROSENTHALER sämtlich ein optisch-aktives Nitril liefern, ergaben beim rac. Acetaldehyd- u. rac. Zimtaldehydcyanhydrin ebenfalls ein positives Resultat, während für das rac. Isobutylcyanhydrin die für die Spaltung geeigneten Bedingungen bisher nicht gefunden werden konnten. 5 g Emulsin-Schuchard wurden mit 20 g W. angerieben, der M. innerhalb 1½ Stdn. 1,8 g *rac. Acetaldehydcyanhydrin* zugesetzt, sodann wurde 24 Stdn. lang ein Luftstrom durch die Fl. geleitet, mit Ä. ausgeschüttelt, der Ä. verdampft, der Rückstand in Chlf. gel., die Lsg. mit Na_2SO_4 ausgesüßert und auf 10 cem gebracht. Die Ablenkung betrug im 10 mm-Rohr $\alpha = -0,2^\circ$. Wurde der Vers. mit 4 g r-Zimtaldehydcyanhydrin wiederholt und die Wassermenge auf 100 cem erhöht, so ergab die mit Chlf. auf 20 cem gebrachte

Lsg. eine Ablenkung von $\alpha = -0,55^\circ$. — Unter geeigneten Bedingungen dürften auch alle anderen Cyanhydrine spaltbar sein, die bei ihrer Synthese in Ggw. von Emulsin ein optisch-aktives Nitril liefern. Die Drehung des durch Spaltung gewonnenen Nitrils ist der des durch Synthese erhaltenen entgegengesetzt. (Arch. der Pharm. 248. 101—4. 5/3. Gießen. Pharm.-chem. Abt. des chem. Univ.-Lab.)

DÜSTERBEHN.

L. Rosenthaler, *Die Spaltung des Amygdalins unter dem Einflusse von Emulsin*. (Vgl. K. FEIST, S. 538.) Vf. legt dar, daß von FEIST ein Beweis für die primäre B. des im System Amygdalinemulsin auftretenden *d*-Benzaldehydcyanhydrins nicht erbracht worden ist, und zeigt alsdann, daß in diesem System sekundär *d*-Benzaldehydcyanhydrin auftritt. Es konnte nämlich experimentell festgestellt werden, daß bei der Spaltung des Amygdalins durch Emulsin schon nach spätestens zwei Minuten HCN auftritt, und daß die spezifische Drehung des mit Hilfe von Emulsin synthetisch dargestellten *d*-Benzaldehydcyanhydrins innerhalb eines bestimmten Konzentrationsgebietes mit der Menge des angewandten Emulsins steigt. Weiterhin werden dann noch zwei Verss. erwähnt, die für eine primäre B. von *d*-Benzaldehydcyanhydrin sprechen. Insgesamt läßt sich der gegenwärtige Stand unserer Kenntnisse über das System Amygdalinemulsin wie folgt zusammenfassen. Die bei der Einw. von Emulsin auf Amygdalin und dessen Spaltungsprodd. sich abspielenden Vorgänge sind teils spaltende, teils aufbauende. Die Spaltung führt zunächst zu Glucose und Mandelsäurenitrilglucosid. Letzteres wird dann weiter zu Benzaldehyd, HCN und Glucose aufgespalten, wobei als Zwischenprod. wahrscheinlich *d*-Benzaldehydcyanhydrin auftritt. Die bisher bekannten synthetischen Vorgänge bestehen darin, daß Benzaldehyd und HCN zu Benzaldehydcyanhydrin zusammen-treten, u. zwar kann neben dem unter dem Einfluß des Emulsins entstandenen *d*-Nitril auch dessen inaktive Form entstehen. Die B. der letzteren wird katalytisch durch Cyanionen beschleunigt, welche durch die im Emulsin vorhandenen anorganischen Cyanionenbildner hervorgerufen werden. (Arch. der Pharm. 248. 105—12. 5/3. Straßburg. Pharm. Inst. d. Univ.)

DÜSTERBEHN.

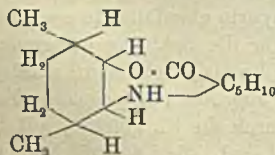
L. Marchlewski, *Notiz über Phylloporphyrin*. Polemik gegen die Ansicht von WILLSTÄTTER und FRITZSCHE (S. 836) über die Auffassung des Zinksalzes von Phylloporphyrin von SCHUNCK u. MARCHLEWSKI. (LIEBIGS Ann. 372. 252—53. 13/4. [23/2].)

BLOCH.

R. Willstätter, *Über Phylloporphyrin*. Entgegnung auf L. MARCHLEWSKIS Notiz (vgl. vorstehendes Ref.). (LIEBIGS Ann. 372. 253. 13/4. [2/3].)

BLOCH.

George Barger, *Die Konstitution des Carpains*. Teil I. *Carpain*, $C_{14}H_{25}O_2N$ (VAN RYN, Arch. der Pharm. 235. 332; C. 97. II. 554) ist das innere Anhydrid einer Säure von den Eigenschaften einer Aminosäure, die Carpainsäure genannt wird, und die, wie das Carpain selbst, ein Nitrosoderivat liefert, so daß Carpain



ein Lacton sein muß. Bei der Oxydation entsteht aus Carpain eine Säure $C_8H_{14}O_4$, wahrscheinlich α, δ -Dimethyladipinsäure, die das Spaltungsprod. eines Dimethylcyclohexanringes sein dürfte. Da nun bei der Oxydation des Carpains mit $KMnO_4$ Anzeichen dafür beobachtet wurden, daß das N mit dem die S. $C_8H_{14}O_4$ liefernden

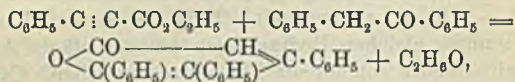
Komplex verbunden ist, so führt die bisher nicht bewiesene Annahme, daß ein alkoh. HO am Cyclohexanring steht, zu nebenstehender Konstitutionsformel des Carpains, in welcher die Natur der Gruppe C_6H_{10} noch unaufgeklärt ist.

Experimentelles. *Carpain*, $C_{14}H_{26}O_2N$, ist in einem mit Holzkohle und fl. Luft erzeugten Vakuum bei 215—235° Dampftemp. (Bad 260—290°) unzers. flüchtig; F. 121° (korr.). — *Carpamsäure*, $C_{14}H_{27}O_3N$, aus *Carpain* bei mehrstdg. Erhitzen mit 10%ig. HCl oder H_2SO_4 auf 130—140°; die salzsaure Lsg. dampft man unter vermindertem Druck ein und zers. das Chlorhydrat mit Ag_2O , die H_2SO_4 entfernt man mit $Ba(OH)_2$; Nadeln aus verd. A., F. 224°, sublimiert bei 1 mm Druck unzers., destilliert unter gewöhnlichem Druck unter geringer Zers., ll. in k. W., swl. in A., unl. in Aceton, Ä. und anderen organischen Fl.; $[\alpha]_D = +7,0^\circ$ ($c = 3,727$ in W.) hat im Gegensatz zum sehr bitteren *Carpain* einen schwach süßen Geschmack; bildet ll. Salze mit Alkalien und Mineralsäuren. Hydrochlorid, $C_{14}H_{27}O_3N \cdot HCl$, Nadeln aus Aceton, F. 161°. — *Carpamsäureäthylester*, aus *Carpain* oder *Carpamsäure* und alkoh. HCl und Zusatz von Na_2CO_3 zur wss. Lsg. des Chlorhydrats; amorph, ll. in Ä., Hydrochlorid, $C_{16}H_{31}O_3N \cdot HCl$, Nadeln aus A. auf Zusatz von Ä., F. 171—172°. — Beim Erhitzen mit 10%ig., wss. NaOH auf 140—150° ist *Carpain* beständig; unter gleichen Bedingungen erzeugt alkoh. Alkoholat *Carpamsäure*. In der Alkalischemelze scheint ein Phenol zu entstehen. *Carpamsäure* liefert bei der Dest. mit Kalk oder beim Erhitzen mit konz. HCl auf 225—250° eine ölige Base. — Bei der Oxydation von *Carpain* mit $KMnO_4$ (9 Atome O) in Aceton wurde eine kleine Menge einer zweibasischen *Säure*, $C_8H_4O_4$, Blättchen aus Bzl., F. 98 bis 100°, erhalten, die wahrscheinlich ein Gemisch zweier stereoisomeren α, δ -*Dimethyladipinsäuren* ist; eine wesentlich bessere Ausbeute hiervon erhält man beim Erhitzen von 0,2 g *Carpain* mit 2 ccm HNO_3 (D. 1,32) auf 140—170°. Beim Einleiten von Chlor in die wss. Lsg. von *Carpainhydrochlorid* oder *Carpamsäure* entsteht *Dichloroxycarpain*, $C_{14}H_{23}O_3NCl_2$, Blättchen aus Methylalkohol, F. 77° (Zers.), zers. sich beim Kochen mit A.; das Chlor ist sehr beweglich. (Journ. Chem. Soc. London 97. 466—73. März. London. New Cross. The GOLDSMITHS' College.) FRANZ.

Arthur Michael, Über die „Additionstheorie“; Herrn S. F. Acree zur Antwort. Über die Anwendung physikalisch-chemischer Methoden zur Bestimmung des Mechanismus organischer Reaktionen. Bei Besprechung der Rkk. von Derivaten des Phenylurazols kommt ACREE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3200; C. 1908. II. 1620) zu dem Schlusse, daß MICHAELS Additionstheorie (Journ f. prakt. Ch. [2] 60. 316. 72. 537; Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33. 37:1. 34. 4029. 38. 22. 1922. 2083; LIEBIGS Ann. 363. 64; C. 1900. I. 247. 1901. I. 503. 1902. I. 176. 1905. I. 601. 1701. II. 396. 1908. II. 1723) keine allgemein gültige Erklärung solcher Rkk. tautomerer Verbb. geben könne. Nach ACREE erklärt zwar die Additionstheorie die gleichzeitige Entstehung von O- u. N-Alkylderivaten, fordert jedoch, daß unter gleichen Bedingungen die in gelöster Form vorhandenen Salze sämtlich das gleiche Anion liefern. Demnach müßten alle Salze ein Gemisch von Äthern ergeben, in welchem das Verhältnis N : Äther zu O : Äther nahezu konstant sein sollte, was in Wirklichkeit nicht der Fall ist. Dieser Einwand gegen die Additionstheorie ist nur dann von Bedeutung, wenn die Ansicht ACREEs richtig ist, daß bei der Umsetzung der Salze sich die Enol-, wie auch die Ketoanionen mit den molekularen Alkylhaloiden umsetzen. Vf. bespricht deshalb die Gründe, auf welche ACREE seine Ansicht stützt, und kommt zu dem Ergebnis, daß sie jeder experimentellen Begründung entbehre. Auch die weiteren Einwendungen, daß die verschiedenen Salze des 4-Methylphenylurazols in Lsg. beim Umsetzen mit C_2H_5J N- zu O-Alkylderivat in erheblich schwankenden Verhältnissen liefern, und daß bei Änderung der Konzentration, sowie beim Zufügen von KJ zu Kalium-4-methylphenylurazol keine merkliche Verschiebung in dem Verhältnis O- zu N-Derivat eintritt, sind nach den Ausführungen des Vfs. mit der „Additionstheorie“ vollkommen in Einklang zu bringen. Die Annahme ACREEs, daß eine direkte Beziehung zwischen dem Ver-

hältnis N- zu O-Alkylderivat und dem %o-Gehalt der in Lsg. vorhandenen N- und O-Urazolsalz existiere, ist jedenfalls unhaltbar. Die ACREEschen Unterss. beweisen nur, daß das Massenwirkungsgesetz bei der Umsetzung der Urazolsalze mit Alkylhaloiden gültig ist. Dagegen sind ACREE'S Ansichten über den Mechanismus tautomerer Vorgänge nach den Ausführungen des Vfs. sämtlich experimentell unbegründet und unhaltbar. Anstatt mit der „Additionstheorie“ im Widerspruch zu stehen, liefern ACREE'S Unterss. neue Beweise dafür, daß diese Theorie zur Erklärung solcher tautomerer Vorgänge unentbehrlich ist. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 621—27. 12/3.; Amer. Chem. Journ. 43. 322—58. April.) ALEXANDER.

Siegfried Ruhemann, *Triphenyl-2-pyron*. *Desoxybenzoin* und *Phenylpropionsäureäthylester* (vergl. Journ. Chem. Soc. London 93. 1281; C. 1908. II. 800) kondensieren sich in Ggw. von Alkoholat zu 4,5,6-Triphenyl-2-pyron:



das durch alkoh. KOH zum Teil in Benzoesäure und β -Benzylzimtsäure, zum anderen Teil in CO_2 u. ein Gemisch stereoisomerer Phenyläthylidendesoxybenzoine zerlegt wird. β -Benzylzimtsäure wird durch Na-Amalgam zu β -Phenyl- β -benzylpropionsäure reduziert, durch H_2SO_4 zu 3-Phenyl-1-naphthol kondensiert.

Experimentelles. 4,5,6-Triphenyl-2-pyron, $\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_2$, entsteht bei Zusatz von 9,8 g Desoxybenzoin u. 8,7 g Phenylpropionsäureäthylester zu einer Suspension von 3,4 g Natriumäthylat in absol. Ä.; nach 24 Stdn. fügt man W. hinzu und krystallisiert den unl. Teil um; gelbliche Prismen aus Eg., F. 245—246°, unl. in W., A., zl. in sd. Eg. Nach 4—5-stdg. Kochen des Triphenylpyrons mit alkoh. KOH destilliert man den A. ab, fügt W. hinzu und zieht mit A. aus; die äth. Lsg. enthält ein Gemisch stereoisomerer Phenyläthylidendesoxybenzoine, $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{O} = \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, farblose Prismen aus A., F. 90° (nach dem Erweichen bei 76°), sll. in CS_2 , zl. in PAe., die Lsg. in H_2SO_4 ist rot; die alkal. Lsg. enthält Benzoesäure und β -Benzylzimtsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, farblose Nadeln aus Alkohol, F. 168—169°, wenig löslich in kaltem Alkohol; Ag· $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2$, wenig löslich in siedendem Wasser. — β -Phenyl- β -benzylpropionsäure, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, aus β -Benzylzimtsäure, in verd. Alkali gelöst, bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Schütteln mit überschüssigem Na-Amalgam, farblose Prismen aus verd. A., F. 95—96°, wl. in PAe., ll. in A., Chlf.; Ag· $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2$, weißer Nd. —

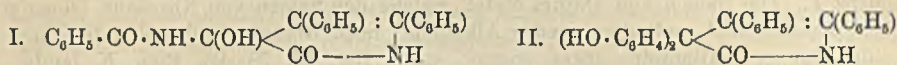
3-Phenyl-1-naphthol, $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O} = \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CH} : \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \end{array} \right\rangle$, aus β -Benzylzimtsäure bei

Zusatz von k. H_2SO_4 und Eingießen der gebildeten Lsg. nach längerem Stehen in k. W., bräunliche Nadeln aus verd. A., F. 100—101°, wl. in sd. W., ll. in Ä., A., Chlf. — In der alkoh. Mutterlauge der β -Benzylzimtsäure findet sich neben der Benzoesäure noch eine sll., mit Wasserdampf nicht flüchtige Säure $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$, Prismen aus PAe., F. 116° (nach dem Erweichen bei 104°), sll. in A., w. CS_2 , Chlf., wl. in PAe. (Journ. Chem. Soc. London 97. 457—61. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

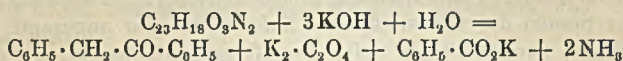
FRANZ.

Siegfried Ruhemann, *Diketodiphenylpyrrolin* und seine Analogen. Teil III. Die als *Benzamidderivat* der β -Benzoylaminozimtsäure beschriebene Verb. $\text{C}_{25}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{N}_2$ (Journ. Chem. Soc. London 95. 984. 1603; C. 1909. II. 434. 2171) ist nach ihrem Verhalten bei der Spaltung durch Alkali und durch konz. H_2SO_4 , wobei Desoxybenzoin, bezw. Diketodiphenylpyrrolin und Benzamid entstehen, als ein Additionsprod. aus Benzamid und Diketodiphenylpyrrolidin, u. zwar als 3-Benzoylamino-3-oxy-

2-keto-4,5-diphenylpyrrolin (I.) aufzufassen. Seine Verwandtschaft mit dem Isatin zeigt das *Diketodiphenylpyrrolin* auch darin, daß es mit Phenylmercaptan und Piperidin Additionsprodd. bildet u. sich mit Phenol in Ggw. von H_2SO_4 zu 2-Keto-3,3-bisoxyphehyl-4,5-diphenylpyrrolin (II.) kondensiert.



Experimentelles. *3-Benzoylamino-3-oxy-2-keto-4,5-diphenylpyrrolin* (I.) zerfällt beim Kochen mit konz. Alkali nach:



in Ammoniak, Desoxybenzoin, Oxalsäure und Benzoesäure. — *Additionsprod. aus Diketodiphenylpyrrolin und Phenylmercaptan*, $C_{22}H_{27}O_2NS = C_{10}H_{11}O_2N \cdot C_6H_5S$, aus den Komponenten in h. A., rötliche Tafeln, F. 174—175° nach dem Rotwerden bei 140°, wird beim Eintragen in H_2SO_4 in die Komponenten zerlegt. — *Additionsprod. aus Diketodiphenylpyrrolin und Piperidin*, $C_{21}H_{22}O_2N_2 = C_{10}H_{11}O_2N \cdot C_6H_{11}N$, aus den Komponenten in Ä., bräunliche Prismen, F. 180—181° (Zers.), wird erst beim Erhitzen mit Mineralsäuren in die Komponenten gespalten. — *2-Keto-3,3-bisoxyphehyl-4,5-diphenylpyrrolin*, $C_{28}H_{21}O_3N$ (II.), entsteht bei allmählichem Zusatz von konz. H_2SO_4 zu einer Lsg. von Diketodiphenylpyrrolin in Phenol bis zum Farbumschlag von Rot nach Tiefbraun; man gießt das Prod. in W.; gelbe Tafeln aus der mit Chlf. versetzten äth. Lsg., F. 220—221°, wl. in Chlf., Bzl., zl. in Ä., k. A., ll. in h. A., in KOH unzers. l. (Journ. Chem. Soc. London 97. 462—65. März. Cambridge. Univ. Chem. Lab.)

FRANZ.

Amé Pictet und Marie Finkelstein, *Synthese des Laudanosins*. Über die Arbeit ist schon früher (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1979; C. 1909. II. 454) referiert worden. Nachzutragen ist: *Dihydropapaverin*, $C_{26}H_{25}O_5N$, farbloses Öl, kristallisiert langsam im Exsiccator, F. gegen 90°; Chlorhydrat, sl. in W., Nadelchen, aus A. + Ä., F. 177°; Nitrat und Sulfat sind sl. in W. und schwer kristallisierbar. — In dem zitierten Referat, C. 1909. II. 454, muß es 137 mm v. o. statt C. 1908. II. 1888, C. 1909. I. 1888 heißen. (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4] 29. 245 bis 260. 15/3.)

BUSCH.

Victor C. Myers, *Über Salze des Cytosins, Thymins und Uracils*. Es wurden das Na-, K-, Mercuri- und Pb-Salz des *Thymins* und *Uracils* dargestellt, und zwar wurden diese Salze erhalten durch Auflösen der genannten Pyrimidin-,basen“ in NaOH oder KOH, in welchen Agenzien sie sich als ll. erwiesen, und Umsetzung mit $HgCl_2$ und Pb-Acetat. Das Na-Salz des Thymins, $NaC_5H_5O_2N_2$, kristallisiert aus verd. A. in Nadeln u. ist ll. in W. — Das K-Salz wird aus wss. Lsg. durch A. gefällt u. hat die Zus. $KC_5H_5O_2N_2 + \frac{1}{2}H_2O$. — Das Mercurisalz, $HgC_5H_4O_2N_2$, ist ein weißer Nd. — Das Pb-Salz, $PbC_5H_4O_2N_2 + 2H_2O$, kristallisiert in Nadeln. — Das Na-Salz des Uracils, $NaC_4H_3O_2N_2 + \frac{1}{2}H_2O$, kristallisiert aus wss. A. in Nadeln; das Mercurisalz, $HgC_4H_2O_2N_2$, ist ein flockiger, in W. nicht ganz unl. Nd.; das Pb-Salz, $PbC_4H_2O_2N_2$, ist ein schneeweiß, in W. wl. Nd. — Cytosin wird aus den Lsgg. seiner Salze durch $HgCl_2$ gleichfalls ausgefällt. (Journ. of Biol. Chem. 7. 249—58. März. YALE University.)

HENLE.

Physiologische Chemie.

G. de Plato, *Über die Anwesenheit des Allantoin in den Samen von Datura Metel L.* Die Samen von *Datura Metel*, welche den Samen von *Nicotiana tabacum* sehr ähnlich sind, enthalten weder Alkaloide, noch Blausäure abspaltende Glucose, dagegen Allantoin. (Staz. sperim. agrar. ital. **43**. 79—85. Rom. K. landw.-chem. Versuchsstation.) HEIDUSCHKA.

Wm. H. Kendall, *Phytochemische Notizen*. Nr. 72. *Palmzucker, Essig und Koproöl*. Der Stamm der Cocosnußpalme liefert, wenn er angezapft wird, gleich dem Zuckerahorn, zuckerhaltigen Saft; dampft man diesen ein, so resultiert ein roher Zucker, der braunem Rohrzucker ähnelt, und der ehemals — weniger wegen seiner Billigkeit, als wegen seines Wohlgeschmacks — mehr im Verkehr war, als es jetzt der Fall ist. Durch Gärung entsteht aus dem Zuckersaft ein alkoholhaltiges Getränk, das als Palmwein oder Toddy bekannt ist; wenn Essiggärung einsetzt, geht der Wein in Essig über. Der Palmzucker ist frei von Invertzucker; sein Zuckergehalt entsprach — nach Invertierung mittels Oxalsäure nach O'SULLIVANs Methode bestimmt — 87,90, bezw. 88,03% Rohrzucker. Der aus dem Wein gewonnene Essig ist schwach strohgelb gefärbt u. hat einen milden Geruch; sein Essigsäuregehalt ergab sich durch Titration zu 1,3, bezw. 1,29% (bei 4,9, bezw. 4,85% Abdampfdruckstand). Die Kopro wurde gerieben und das fette Öl durch Perkolation mit Ä. ausgezogen; die Ausbeute belief sich auf 59,6, bezw. 62,4%. Das schwach bräunlich gefärbte Öl hatte F. 19—20°, E. 17—18°, $n_D = 1,4478$, SZ. 4,18, VZ. 259,3, Jodzahl 7,1. Von einem gleichzeitig untersuchten Cocosnußöl unterschied sich das Koproöl hauptsächlich durch niedrigeren Schmelz- und Erstarrungspunkt, auch war die Säurezahl etwas geringer. — Die erwähnten Prodd. hatten als Ausstellungsobjekte gedient und sind erst etwa 16 Jahre später untersucht worden. (Midl. Drugg and Pharm. Rev. **44**. 78—80. März. Lab. v. EDWARD KREMERS.) HELLE.

Frederick B. Power und Arthur H. Salway, *Chemische Untersuchung des Kürbissamens*. Den Samenkernen von *Cucurbita pepo* entzieht PAe. ein fettes Öl, dessen Menge 34,3% des Samengewichtes ausmacht; beim Abpressen der von der Schale befreiten Kerne erhält man 19,3% Öl. Beide Öle haben gleiche Eigenschaften: D.₂₀²⁰ 0,9220; SZ. 3,4; VZ. 189,4; Jodzahl 119,7; bei der Hydrolyse liefern sie Linolsäure (45%, als fettes Öl berechnet), Ölsäure (25%), Palmitinsäure u. Stearinsäure (zusammen 30%). Als Unverseifbares wurde eine kleine Menge eines *Phytosterins*, C₂₇H₄₆O, farblose Nadeln aus Essigester, F. 162—163°, erhalten. Der alkoh. Extrakt des vom Öl völlig befreiten Preßkuchens ergibt bei der Behandlung mit Wasserdampf einen wasserlöslichen Anteil und ein Harz. In der wss. Lsg. konnte etwas Salicylsäure und Zucker nachgewiesen werden; das Harz enthält außer den schon im Öl gefundenen Stoffen eine *Oxycerotinsäure*, C₂₆H₅₂O₃, Krystalle aus A., F. 99°, swl. in PAe., k. A., zl. in h. A., l. in Essigester; Äthylester, F. 61°. Die Schalen des Samens enthalten eine Spur *Kupfer*. Die dem Pepo zugeschriebene Wrkg. als Bandwurmmittel ist nach Verss. von H. H. DALE nicht vorhanden, so daß seine Aufnahme in Pharmakopoen nicht gerechtfertigt ist. (Journ. Americ. Chem. Soc. **32**. 346—60. März. [13/1.] London. The Wellcome Chemical Research Lab.) FRANZ.

Frederick B. Power und Arthur H. Salway, *Chemische Untersuchung der Samen der Wassermelone*. Die Samenkern von *Cucurbita citrullus* enthalten 19% eines fetten Öles, D.₂₀²⁰ 0,9233, SZ. 3,9, VZ. 191,8, Jodzahl 121,1, das man durch

Extraktion, zum Teil auch durch Abpressen gewinnen kann. Bei seiner Hydrolyse wurden Linolsäure (45%, als Öl berechnet), Ölsäure (25%), Palmitin- und Stearinsäure (zusammen 30%) erhalten. Als unverseifbarer Bestandteil findet sich eine kleine Menge eines *Phytosterins*, $C_{20}H_{34}O$, Blättchen aus einem Gemisch von Essigester und A., F. 163—164°. Der wasserunlösliche Anteil des alkoh. Extraktes des vom Öl befreiten Preßkuchens enthält einen Alkohol *Cucurbitol*, $C_{24}H_{40}O_4$, farblose Nadeln aus Pyridin, F. 260° (Zers.), Acetylderivat, F. 150°, der durch Extraktion mit P.Ae. u. Ä. isoliert werden kann. Die Schalen der Samenkerne enthalten ein fettes Öl, in dem etwas Arachidinsäure nachgewiesen werden konnte, u. eine Spur *Kupfer*. Physiologische Wrkkg. (H. H. DALE) konnten nicht beobachtet werden. (Journ. Amer. Chem. Soc. 32. 360—74. März. [13/1.] London. The Wellcome Chemical Research. Lab.)

FRANZ.

K. Asö, Können Bromeliaceen durch die Schuppen der Blätter Salze aufnehmen? Vf. schließt aus seinen Unters., daß bei *Ananas* die Schuppen jedenfalls nur die Regelung des Wasserbedürfnisses besorgen, während bei *Tillandsia*, die ganz in der Luft lebt, die Schuppen auch fähig sind, Salze (zu den Verss. diente hauptsächlich Lithiumnitrat) aus dem Staub durch Vermittlung des Regens aufzunehmen. (Flora 100. 447—50. München. Pflanzenphysiol. Inst. Sep. v. Vf.)

MACH.

H. Wislicenus, Über kolloidchemische Vorgänge bei der Holzbildung und die stoffliche Natur des Holzes und „Lignins“. Nach Verss. mit **M. Kleinstück**. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 6. 17—23. Jan. 87—94. Febr. [16/12. 1909.] — C. 1909. II. 919.)

MACH.

G. de Plato, Die Wirkung der Kaliumsalze auf die Bildung des Rohrzuckers in den Samen. Vf. untersuchte Erbsen, die auf verschiedenen Böden gewachsen waren. Die Analyse ergab als Hauptunterschied bei den 2 Erbsensorten, daß die, welche dem Ca- und K-reicheren Boden entstammten, mehr Kohlenhydrate, besonders Rohrzucker, mehr K, Ca und Mg und wenig stickstoffhaltige Stoffe enthielten. Aus den Verss. geht hervor, daß K die B. der Kohlenhydrate, Mg den Transport und das Anhäufen derselben in den Samen und Ca die Salzbildung mit den organischen SS. begünstigt. Diese 3 Punkte sind die Hauptfaktoren, welche die verhältnismäßig hohe Rohrzuckerablagerung in den *Erbsensamen* bewirken. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 97—104. Rom. K. landw.-chem. Versuchsstation.)

HEIDUSCHKA.

Aurel von Szily, Über die agglutinationsvermittelnde Funktion des Kreuzspinnengiftes. Durch das Zusammenwirken von Kreuzspinnengiftlag. und inaktivem hämolytischen Immenserum wird eine außerordentlich starke Agglutination hervorgerufen, wobei dem Gift keine komplementartige Wrkg. zukommt, wobei es vielmehr direkt von den roten Blutkörperchen gebunden wird. Die wirksame Komponente des Kreuzspinnengiftes ist von dem eigentlichen lytischen Toxin, dem Arachnolysin, verschieden, wofür Vf. die Beweise anführt. Es handelt sich um einen neuartigen Vorgang der Agglutination durch das Zusammenwirken zweier Komponenten, von denen jede direkt von den Zellen aufgenommen werden kann. Die im Kreuzspinnengift enthaltene Komponente wirkt offenbar derart auf die Blutzellen ein, daß sie der sonst nicht wahrnehmbaren Funktion von Antikörpern sinnfällig unterliegen. Die Identität der letzteren mit den Agglutininen erscheint wenig wahrscheinlich; ob sie mit den Amboceptoren zu identifizieren sind, bleibt dahingestellt. Es gelingt auch bei Verwendung von n. amboceptorhaltigem Serum, die gleiche Erscheinung hervorzurufen. (Ztschr. f. Immunitätsforsch. u. experim. Therap. I. Teil. 5. 280—96. 26/3. [10/2.] Frankfurt a. M. Institut für experim. Therapie.)

PROSKAUER.

Fukutaro Yoshinaga, *Sind die Alexine ein Endoenzym der Leukocyten? Alexine oder Zystasen sind Endoenzyme von Leukocyten und treten erst nach Phagolyse ins Blut über; die Alexinmenge ist von der Leukocytenzahl abhängig.* (Arch. f. Hyg. 72. 182—90. Kyoto. Hyg. Inst. d. Univ.)
PROSKAUER.

Serafino Dezani, *Beitrag zum Studium des Pepsins.* (Vgl. Vf., Giorn. Farm. Chim. 58. 333; C. 1909. II. 1384.) Vf. untersuchte ein aus Schweinemagen gewonnenes Pepsin von starker proteolytischer Wrgk. Die Hydrolyse und die Trennung der Hexonbasen wurde nach KOSSEL ausgeführt. Die Analysenergebnisse sind folgende: Gesamtstickstoff 12,09%, dieser bestand aus 3,39% ammoniakal. N, 4,46% Histidin-N, 4% Arginin-N, 4,43% Lysin-N, zusammen basischer N 16,3%. Der noch verbleibende Rest des Gesamtstickstoffs, der nicht bestimmte N 83,7% enthielt folgende Gruppen: 0,98% unl. N, 7,45% N im Bariumnd., 13,44% N im Magnesium-Bariumnd., 6,57% im Silbernd., 4,24% N im Phosphorwolframsäurend. Außerdem wurden noch Spuren von Tyrosin und scheinbar auch Leucin gefunden. Vf. kommt zu folgenden Schlüssen: 1. Pepsin hat tatsächlich Eiweißnatur, u. sein Mol. besitzt eine sehr komplizierte Zus. 2. Es ist vorläufig noch nicht möglich, das Pepsin irgend einem der bekannten Proteinstoffe an die Seite zu stellen. (Atti R. Acc. delle Scienze di Torino 45. [30/1.] Turin. Mediz. u. iatrochem. Lab. d. Univ. Sep. v. Vf. 9 Seiten.)
HEIDUSCHKA.

Alice Rohde und Walter Jones, *Die Purinfermente der Ratte.* Die Unters. zahlreicher Extrakte aus Organen und Geweben der Ratte ergab, daß in den Organen der Ratte reichliche Mengen *Guanase* enthalten sind, daß aber *Xanthooxydase* u. *Adenase* in denselben nicht auftreten. Gleichwohl ließ sich im Rattenharn Harnsäure nachweisen. (Journ. of Biol. Chem. 7. 237—47. März. Baltimore, Maryland. Physiol. Lab. d. JOHNS HOPKINS-UNIV.)
HENLE.

H. Gideon Wells, *Die Gegenwart von Jod in der menschlichen Hypophyse.* Die Vorderlappen von 25 menschlichen Hypophysen wurden auf die Ggw. von Jod untersucht; von diesen Hypophysen stammten 22 von Personen, denen während ihres Aufenthalts in der Klinik kein Jod verabfolgt worden war, wogegen die drei anderen Patienten vor ihrem Tod Jodide erhalten hatten. In den 22 erstgenannten Hypophysen wurde kein J gefunden; in den drei übrigen ließen sich geringe Mengen J nachweisen. (Journ. of Biol. Chem. 7. 259—61. März. Chicago. Pathol. Abt. d. Univ.)
HENLE.

S. P. L. Sørensen, *Ergänzung zu der Abhandlung: Enzymstudien II. Über die Messung und die Bedeutung der Wasserstoffionenkonzentration bei enzymatischen Prozessen.* (Comptes-Rendus des trav. du Lab. de CARLSBERG 8. 396—401. — C. 1910. I. 752.)
BUSCH.

A. J. Carlson und Clara Jacobson, *Die Verringerung der ammoniakzerstörenden Kraft der Leber nach vollständiger Entfernung der Schilddrüse.* Lebern von verschiedenen Katzen und Füchsen, und zwar sowohl von normalen Tieren, wie auch von solchen, deren Schilddrüse man vollständig entfernt hatte, wurden durchströmt mit RINGERScher Lsg., welcher defibriertes Blut u. NH_4 -Carbonat zugesetzt war, und es wurde der NH_3 -Gehalt dieser Lsg. vor u. nach der Durchströmung quantitativ bestimmt. Auch wurde der NH_3 -Gehalt des Blutes von normalen und von schilddrüsenlosen Tieren ermittelt. Es zeigte sich, daß diejenigen Tiere, welche nach Entfernung der Schilddrüse die typischen Erregungs- u. Depressionssymptome aufwiesen, stets einen abnorm hohen NH_3 -Gehalt im Blut zu verzeichnen hatten,

und daß die NH_3 -zerstörende Kraft der Leber dieser Tiere in hohem Maße herabgesetzt war. (Amer. Journ. Physiol. 25. 403—18. 1/3. Chicago. Physiol. Univ.-Lab.)
HENLE.

A. Scheunert, E. Lötsch und W. Grimmer, Über die Celluloseverdauung bei den Haustieren. Mit Rücksicht auf Verss. von LOHRISCH aus dem Jahre 1907, die dartun sollen, daß der Hund Cellulose zu verdauen imstande ist, wurde ein Hund mit cellulosehaltiger Nahrung gefüttert, u. der Cellulosegehalt sowohl der Nahrung wie auch der Faeces des Hundes nach dem von SIMON und LOHRISCH (Ztschr. f. physiol. Ch. 42. 55; C. 1904. II. 618) angegebenen Verf. bestimmt. Es wurde ebensoviele Cellulose in den Faeces wiedergefunden, wie in der Nahrung verabfolgt worden war; eine Celluloseverdauung findet also, entgegen den Angaben von LOHRISCH, nicht statt. Wurde reine Cellulose, die aus Weißkraut oder Papier nach dem Verf. von SIMON und LOHRISCH (Behandlung mit KOH und H_2O_2) dargestellt worden war, erneut der Einw. von KOH und H_2O_2 unterworfen, so wurde sie in erheblichem Maße angegriffen, u. es resultierte demgemäß ein wesentlicher Verlust an Cellulose; diese Tatsache erklärt den Befund von LOHRISCH, welcher reine Cellulose verfütterte, nur einen Teil derselben in den Faeces zurückfand u. daraus auf eine partielle Verdauung schloß.

Um festzustellen, ob Schafspeichel Cellulose zu lösen vermag, ließ man je 20 ccm Schafspeichel 4 Tage lang im Thermostaten bei 40° auf 1 g Rohfaser, 0,5 g Cellulose nach KÖNIG und 1 g Papiercellulose einwirken und bestimmte alsdann den Cellulosegehalt der Reaktionsmasse. Eine Verdauung trat nicht ein; ein celluloselösendes Enzym wird also von den Speicheldrüsen des Schafs nicht gebildet. (Berl. Tierärztl. Wchschr. 25. 826—29. 11/11. 867—69. 25/11. 1909; 26. 113—14. 3/2. 152—53. 17/2. 1910. Dresden. Physiol.-chem. Versuchsstat. d. tierärztl. Hochschule. Sep. v. Vff.)
HENLE.

A. Carrel, G. M. Meyer und P. A. Levene, Der Einfluß der Entfernung von Teilen des Darmtrakts auf den Charakter des Stickstoffwechsels. Teil II. Die Entfernung des Dünndarmes. Zwei Hunde, denen der größte Teil des Dünndarmes entnommen war, wurden mehreren, über 3—12 Tage sich erstreckenden Stoffwechselverss. unterworfen, und zwar wurden sie mit Plasmon, Zwieback, Zucker u. einige Male auch mit Rindfleisch und mit Leucin gefüttert, und es wurde der N-Gehalt der Nahrung und der Faeces und der N-, Harnstoff- und NH_3 -Gehalt des Harnes quantitativ bestimmt. Es zeigte sich, daß nach Entfernung eines größeren Teiles des Dünndarmes die Resorption des aufgenommenen Proteins u. insbesondere auch die Resorption von Leucin beträchtlich verringert ist, daß aber das Verhältnis zwischen Assimilation und Retention des resorbierten Proteins das gleiche ist, wie bei normalen Tieren. Vergleicht man diesen Befund mit den Resultaten der Verss. über Gastroenterostomie (S. 554), so kommt man zu dem Schlusse, daß der Magen, und nicht der Darm, das wichtigste Organ für die Proteinassimilation ist. (Amer. Journ. Physiol. 25. 439—55. 1/3. New York. ROCKEFELLER Inst. for Med. Research.)
HENLE.

L. W. Gorham und A. W. Morrison, Die Einwirkung der Proteine des Blutes auf das isolierte Säugetierherz. Isolierte Katzenherzen wurden mit Lsgg. von Fibrinogen, Serumalbumin, Serumglobulin und von Ca-freiem Blutplasma durchströmt u. die Zus. der Lsgg. vor und nach der Durchströmung quantitativ bestimmt. Bei Durchströmung mit Fibrinogen, Ca-freiem Blutplasma oder Serumglobulin nahm die Proteinkonzentration der Fl. während der Durchströmung ab; war aber die durchströmende Fl. eine Lsg. von Serumalbumin, so wurde eine Konzentrationsabnahme nicht beobachtet, sondern es nahm im Gegenteil der Proteingehalt der Lsg. zu.

(Amer. Journ. Physiol. 25. 419—32. 1/3. Baltimore, Maryland. Physiol. Lab der
JOHNS HOPKINS Univ.) HENLE.

Tadasu Saiki, *Notiz über das physiologische Verhalten von Iminoallantoin und Uroxansäure.* Injektion von 1 g Iminoallantoin verursacht beim Kaninchen keine toxischen Symptome; die Verb. wurde zum Teil unverändert im Harn wieder ausgeschieden. Uroxansäure zeigte in Dosen bis zu 5 g gleichfalls keine toxischen Wrkgg. (Journ. of Biol. Chem. 7. 263—65. März. YALE University.) HENLE.

Gärungschemie und Bakteriologie.

H. Kappen, *Über die Zersetzung des Cyanamids durch Pilze.* Durch die Unterss. wurde die Befähigung zur Zers. des Cyanamids bei 5 verschiedenen Pilzen festgestellt, wozu letztere nur sehr geringe Mengen organischer Nährstoffe notwendig haben. Bei einigen Pilzen ging die Zers. sogar vor sich ohne absichtliche Hinzufügung irgend welcher organischer Nährstoffe, und ohne daß Wachstum der Pilze zu erkennen gewesen wäre. Die Empfindlichkeit der Pilze gegen die Giftwrkg. des Cyanamids ist verschieden. Während zwei der untersuchten Pilze noch bei einem Gehalte der Nährlsg. von 2‰ $\text{CH}\cdot\text{NH}_2$ wuchsen u. das Amid zersetzten, stellten die drei anderen Pilze bereits bei 1‰ $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ ihr Wachstum und ihre Wrkg. ein. Die Zers. des $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ durch Pilze führt zunächst zur B. von Harnstoff; je nach der weiteren Befähigung des Pilzes zur Zers. von Harnstoff wird dann mehr oder weniger NH_3 gebildet. Das Enzym der $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ -Zers. ist demnach nicht identisch mit der Urease.

Über die *Art des Enzyms* läßt sich bisher nur sagen, daß bei der Zers. der untersuchten Pilze Ektoenzyme keine Rolle spielen. Nebenher ergab sich bei den vorliegenden Unterss. eine Bestätigung der früher gemachten Beobachtung, nach der Mikroorganismenwachstum in einer Kalkstickstofflsg. unmöglich ist, solange die ätzende Beschaffenheit der Lsg. nicht auf ein erträgliches Maß herabgesetzt ist. Ferner ergab sich, daß das Dicyandiamid zur N-Ernährung der vom Vf. gezüchteten $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ -zersetzenden Pilze nicht brauchbar ist. Die Frage der Bedeutung der Pilze für die Zers. des Kalkstickstoffs im Ackerboden bleibt noch offen, bis die Prüfung der Bakterien auf ihre Befähigung zur $\text{CN}\cdot\text{NH}_2$ -Zers. auf zweckentsprechend veränderter Grundlage wiederholt ist. (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. II. Abt. 26. 633—43. Jena. Agrikulturchem. Abt. d. landwirtschaftl. Vers.-Stat. d. Univ.)

PROSKAUER.

Alcides Godoy, *Über die Vermehrung der Bakterien in den Kulturen. I. Die Konstante ihrer Geschwindigkeit.* Diese Frage ist von NAEGEL, BUCHNER, LONGARD, RIEDLIN, sowie von RAULIN behandelt worden. Letzterer hat nachgewiesen, daß zwischen dem Gewichte des gebildeten Pflanzengewebes u. der aus dem Nährmedium verschwundenen Nährsubstanz ein konstantes Zahlenverhältnis besteht. Funktionell können die Zellen als begrenzte Teile einer ihrer chemischen Natur nach unbekanntem Substanz aufgefaßt werden, welche die Fähigkeit besitzen, an Masse zuzunehmen, sobald ihnen die zu dieser Synthese nötigen chemischen Verb., die notwendige Energie und günstige Bedingungen des Mediums geboten werden. Es stellt somit die lebende Substanz eine Art Katalysator dar, der imstande ist, seine M. durch seine eigene Tätigkeit zu vermehren. Bei der Kultur der Mikroben sollte die Gleichung der elementaren Lebensäußerung $a + q = \lambda a + R$ ihre Anwendung finden. a bedeutet darin die lebende Substanz, q die Nährstoffe, λ einen Koeffizienten, der größer ist als die Einheit, u. R die Residuen der Assimilation. Es folgt daraus, daß die gebildete Menge der Substanz a eine Funktion von q ist,

falls nicht λ durch seinen Wert ein neues Element in der Rechnung bildet. Im speziellen Falle der Bakterien und in Nährmedien von nicht genau definierter Zus. ist die direkte Schätzung von q unmöglich, dagegen kann a aus der Zahl der gebildeten Einheiten bestimmt werden. Die Zahl der gebildeten Bakterien und die Menge der vorhandenen Nährstoffe verhalten sich umgekehrt. Vf. bestätigt die RAULINSchen Angaben; man muß aber der Reihe von Analogien, die RAULIN zwischen der B. der pflanzlichen Zellen und derjenigen anorganischer Verbb. angegeben hat, hinzufügen: „Die B. gewisser mkr. Pflanzen geht nach denselben Gesetzen vor sich, welche die nicht organisierten Körper regiert. (Gesetz von GUILDBERG u. WAAGE.) (Memorias do Inst. OSWALDO CRUZ 1. 81—98. Aug. 1909. Rio de Janeiro. Sep. v. Vf.)

PROSKAUER.

Heinrich Wichern, *Quantitative Untersuchungen über die Reduktionswirkung der Typhus-Coligruppe*. Zu vergleichenden Unters. über die Reduktionswrgk. der Bakterien eignet sich von den reduzierbaren Farbstoffen das *Methylenblau* am besten. Wählt man bei Kulturen (in Methylenblaubouillon) als Ausdruck für die „Reduktionsgröße“ die von 1000 Keimen in 1 Std. reduzierte Menge des Farbstoffes, so beträgt dieser Wert für die Typhus-Coligruppe durchschnittlich 28 bis 30 Millionstel mg. Die Durchschnittswerte für *Bact. coli* liegen etwas höher, für Typhusbazillen etwas niedriger u. endlich für *Bac. paratyphus* in der Mitte. Bei Gleichsetzung der Reduktionsgröße mit der „Sauerstoffzehrung“, d. h. mit der dem reduzierten Methylenblau entsprechenden Menge des aus dem Nährboden freigemachten O ergab sich, daß bei *Bac. typhi* der Umsatz an O im Verhältnis zum Ansatz größer ist als bei *Bact. coli*. — Es wurden durch ein neues Verf. die „labilen (leicht oxydablen) Stoffwechselprodd.“ der Bakterien von diesen selbst getrennt. Für *Bact. coli* konnte dadurch nachgewiesen werden, daß Stoffwechselprodd. bei der Reduktion der Farbstoffe beteiligt sind. (Arch. f. Hyg. 72. 1—72. Leipz. Mediz. Klinik.)

PROSKAUER.

W. Fromme, *Über die Beurteilung des Colibakterienbefundes im Trinkwasser nebst Bemerkungen über den Nachweis und das Vorkommen der Colibacillen*. Die bisher zum Nachweise von Colibakterien vorgeschlagenen Verff., insbesondere die Anreicherungsflüssigkeiten, gestatten das Auffinden der Colibakterien nur in einem gewissen %-Satz. Als besonders geeignet empfiehlt sich die Anreicherung in 1%ig. Dextrosebouillon bei 37°. Die EIJKMANSche Methode (Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 37. 742; C. 1905. I. 466) reicht zum Nachweise von Colibakterien in einem W. nicht aus u. kommt nur als weitere Anreicherungsmethode in Betracht. Die Temperatur von 46° schädigt das Wachstum der Colikeime.

Die Colibakterien sind nicht ubiquitär. Ihre Ggw. im Trinkwasser ist ein wertvolles Zeichen für die Beschaffenheit des W. Es empfiehlt sich daher, bei der bakteriolog. Unters. von Wasserversorgungsanlagen stets auch auf Colibakterien zu untersuchen. Bei eigentlichen Grundwässern u. Quellwässern läßt schon die Ggw. von Colibakterien im W. dieses als bedenklich erscheinen u. sollte Anlaß zu Nachforschungen nach der Ursache der Verunreinigung geben. Der Colibefund ist häufig das erste Anzeichen einer Verunreinigung. Bei gereinigten Oberflächengewässern, natürlich u. künstlich filtriertem Flußwasser oder Talsperrenwasser ist die Colibest. wichtig für den Grad der Reinigung des W. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 65. 251—96. 12/4. Hamburg. Staatl. Hygien. Inst.)

PROSKAUER.

Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

Josef Höhn, *Die Radeiner „Giselaquelle“*. Die Quelle hat eine Temp. von 11,9°, ist völlig klar u. infolge hohen Gehaltes an CO₂ stark perlend. Die Quelle ist ein alkal. Säuerling; infolge des Überwiegens der freien CO₂ über die Summe der fixen Bestandteile nähert sie sich den einfachen Säuerlingen und gehört zu jener Gruppe von Quellen, für die der Gießhübler Sauerbrunn vorbildlich ist. Die Bestandteile in 1 l sind in g (die Carbonate als wasserfreie Dicarbonate gerechnet): Kaliumsulfat 0,0695, Kaliumchlorid 0,0720, Kaliumjodid 0,0004, Kaliumdicarbonat 0,2085, Natriumdicarbonat 1,6664, Lithiumdicarbonat 0,0068, Calciumdicarbonat 0,2616, Magnesiumdicarbonat 0,3996, Eisenoxyduldicarbonat 0,0104, Aluminiumsulfat 0,0171, Kieselsäure 0,0502, freie CO₂ (nicht an der Quelle, sondern im Laboratorium aus der Flasche bestimmt) 2,9334. (Heilmittel-Revue 8. Nr. 2. Februar. Sep. v. Vf. 1/4.) RÜHLE.

Boehncke, *Aldogène, ein neues Mittel zur Raumdesinfektion*. Das Präparat besteht aus Chlorkalk u. Paraformaldehyd, die getrennt, das erstere in einer Holzbüchse, letzteres in einem Papierbeutel, beide in einer Weißblechbüchse enthalten, in den Handel kommen. Durch Zusatz von W. entwickelt sich aus dem Gemenge Formaldehyd. Am besten hat sich nach M. und E. CARTERET ein Gemisch von 1 Gew.-Tl. Paraformaldehyd, 2 Gew.-Tln. trockenen Chlorkalkes u. 3 Gew.-Tln. W. bewährt. Vf. hat mit dem Verf. brauchbare Desinfektionsresultate erzielt; jedoch muß man die Menge der Subst. ca. um $\frac{1}{4}$ der angegebenen vermehren. (Ztschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 65. 221—27. Berlin. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Kessler, *Morbicid technisch, als Ersatz für Kresolseifenlösung in der Allgemein-desinfektion*. (Vgl. SELIGMANN, TÖPFER, KÜSTER, Desinfektion 1. 12; Dtsch. med. Wchschr. 34. 1512; Hygien. Rdsch. 19. 930; C. 1908. II. 968. 1529; 1909. II. 1885.) Das erwähnte Präparat ist nach diesen Verss. ein gute Lösungsverhältnisse aufweisendes Desinfektionsmittel, welches in etwa 4%ig. Lsg. eine dem Seuchengesetze genügende Desinfektionswrkg. besitzt. Die gebräuchlichen Lsgg. sind nahezu ungiftig und geruchlos. (Desinfektion 3. 133—40. März. [19/1.] Saarbrücken. K. bakteriol. Unters.-Anst.) PROSKAUER.

Ludwig Bitter, *„Automors“*. *Experimentelle Studie*. Automors besteht im wesentlichen aus Rohkresol und Schwefelsäure und ist entgegen den in der Reklame aufgestellten Behauptungen weder giftfrei, noch geruchlos in den vorgeschriebenen Lsgg. Das Desodorierungsvermögen ist nicht unbeschränkt. Die in ihm enthaltene freie Schwefelsäure macht es zur Wäschedesinfektion ungeeignet. Schon eine 3%ig. Kresolseifenlsg. desinfiziert durchweg besser, mindestens gerade so gut, als eine 1%ig. Automorslsg., sie ist weniger giftig, wird auch von Alkalien nicht beeinflusst und ist zur Wäschedesinfektion ohne Bedenken zu verwenden. Milzbrandsporen werden weder durch 3- u. 5%ig. Kresolseife, noch durch 6%ig. Automorslsg. schnell genug getötet. Lsgg. von Automors büßen im Gegensatz zu denen der Kresolseife bei längerem Stehen von ihrer Wirksamkeit ein und werden durch Alkalien ungünstig beeinflusst. 3%ig. Kresolseife ist ebenso billig als 1%ig. Automors. — Automorsseife ist zur alleinigen Händedesinfektion nicht ausreichend. (Hygien. Rdsch. 20. 57—67. 15/1. Kiel. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Joseph Baehr, *Vorkommen und Bedeutung der Streptokokken in der Milch*. Nur in 2 Milchen von 80 Proben der aus Düsseldorf und Umgebung stammenden

Milch wurde der *Streptococc. pyogenes* gefunden; in dem einen Falle handelte es sich um Milch von einer euterkranken Kuh. In fast allen anderen Milchproben (61 von 81 = 75%) ließen sich nach dem von PETRUSCHKY angegebenen Verf. Kettenkokken nachweisen, die sich als identisch mit dem KRUSEschen *Streptococc. lact.* erwiesen. Diese Kokken gelangen wahrscheinlich aus dem Kot in die Milch. Es ist unwahrscheinlich, daß durch diese Streptokokken Säuglingen Schädigungen zugefügt werden können. Der nicht ganz abzuleugnenden Gefahr, daß diese an sich harmlosen Streptokokken unter besonderen Bedingungen krankmachende Eigenschaften erwerben könnten, kann durch Vornahme des Melkgeschäftes in besonderen Melkräumen u. durch Aufbewahren der Milch in Kühlräumen vorgebeugt werden. (Arch. f. Hyg. 72. 91—160. Düsseldorf. Inst. f. experim. Therap. d. Akad. f. prakt. Medizin.) PROSKAUER.

G. Filaudean, *Über die schweflige Säure im Champagnerwein.* Der Vf. bestimmte in diesen Weinen die freie schweflige S. und die gesamte schweflige S. Zur Best. der geringen Mengen der freien schwefligen S. wurden 50 ccm mit etwa 2 ccm H_2SO_4 (1 : 3) und mit Stärke versetzt, dann $\frac{1}{250}$ -n. Jodlsg. (0,508 g Jod im l) zulaufen gelassen, bis die blaue Färbung einige Augenblicke anhielt. Die gesamte schweflige S. wurde nach RIPPER und nach HAAS bestimmt. Sie schwankte im allgemeinen zwischen 30 und 50 mg im l, ging manchmal bis auf Spuren herab, scheint aber 75 mg nicht zu überschreiten. Die Menge der freien schwefligen S. ist unbedeutend. Es ist ausgeschlossen, anzunehmen, daß eine solche geringe Menge als Antisepticum zugefügt wird, da sie eine vollständigere Gärung nicht verhindern könnte. Sie kann daher nur von der Schwefelung des Fasses stammen. (Ann. des Falsifications 3. 58—60. Febr. Lab. Centr. Minist. Agric. Paris.) BLOCH.

Rouillard und Goujon, *Über die Entschwefelung der Weine durch Hexamethylenetetramin.* Ergänzende Berichtigung zu den Angaben S. 1160. (Ann. des Falsifications 3. 60. Februar.) BLOCH.

X. Rocques, *Über die schweflige Säure im Wein. Einfluß des Zuckerreichtums auf den Gehalt an gebundener schwefliger Säure.* Der Vf. zieht aus seinen Unterss. folgende Schlüsse: Die Begrenzung der gesamten schwefligen S. auf einen einheitlichen Gehalt in allen Weinen wäre unlogisch; denn für likörartige Weine ist ein relativ hoher Gehalt an SO_2 nützlich, für vollkommen ausgegorene Weine wäre der gleiche Gehalt schädlich. Den Gehalt an Zucker als Basis für den Gehalt an SO_2 zu nehmen, wäre unstatthaft, da die Wrkg. der schwefligen S. auf den Wein nicht allein eine Funktion des Zuckerreichtums ist. Der Vf. schlägt vor, eine einheitliche Grenze für den Gehalt an freier schwefliger S. festzusetzen. (Ann. des Falsifications 3. 94—99. März.) BLOCH.

A. Hubert, *Über den Nachweis des Formaldehyds im Wein.* Der Vf. verhält sich ablehnend gegen die von ROUILLARD u. GOUJON (S. 1160) vorgeschlagene Methode der Best., da diese Rk. den Aldehyden im allgemeinen zukommt. Die von Hexamethylenetetramin mit schwefliger S. gebildete Verb. ist teilweise unl. in der alkoh. Fl.; die Verminderung an SO_2 ist deshalb nicht allein auf die B. einer mit den üblichen Methoden nicht nachweisbaren Verb. zurückzuführen. Nach der Methode von HAAS ist im Gegensatz zur Methode von RIPPERT fast die gesamte SO_2 aufzufinden. Zur Best. des Formaldehyds eignet sich die Rk. von ARNOLD u. MENTZEL, sowie die von SCHAFFER abgeänderte Methode von LÉGLER, die von ALBA weiter abgeändert ist. ALBA nimmt eine etwa $\frac{1}{1}$ -n. NH_3 -Lsg.; er fügt zu 30 ccm A. von etwa 40° KOH, H_2SO_4 u. NH_3 wie nach LÉGLER-SCHAFFER, läßt

3 Stdn. damit in Berührung und titriert gleichzeitig das Destillat des Weines und den so bereiteten A. mit Lackmus als Indicator. Die Differenz zwischen beiden Resultaten ergibt den Gehalt an Formaldehyd. — Ein fast sicherer Nachweis des Zusatzes eines Antisepticums ist die Best. der SO_2 ; wenn man nämlich in einem gesüßten Wein oder teilweise vergorenen Most 200—250 mg Gesamt- SO_2 oder darunter findet. Eine so geringe Menge könnte fast nie ihre Gärung verhindern. — Sehr häufig bemerkt man den reinen Geruch des zugefügten Formaldehyds, wenn man ein wenig Wein im Reagensglas nach der Oxydation mit Calciumperoxyd erhitzt. (Ann. Chim. analyt. appl. 15. 100—3. 15/3. Lab. oenol. Béziers.)

BLOCH.

Medizinische Chemie.

H. Bechhold und J. Ziegler, *Vorstudien über Gicht II. Zugleich eine Erwiderung an Herrn Dr. Gudzent*. Vff. weisen die Kritik von GUDZENT (S. 947) zurück. GUDZENTS experimentelle Ergebnisse stützen nicht seine Theorie. Die Löslichkeit von *Mononatriumurat* in natürlichem Serum differiert um 40% von der auf Grund von GUDZENTS Theorie geforderten Löslichkeit. Läßt man *Mononatriumurat* durch Lösen von Harnsäure im Serum entstehen, so beträgt die Differenz zwischen Theorie und Experiment mehrere hundert Prozent. Von beiden Seiten wird nicht das gleiche Lösungsgleichgewicht erreicht, wie GUDZENT irrtümlich annimmt. (Biochem. Ztschr. 24. 146—51. 26/2. [27/1.])

RONA.

Julius Joersen, *Über die Wirkung des neuen Arsenpräparates (606) Ehrlichs bei Recurrens*. Die Unterss. betreffen die Feststellung des therapeutischen Wertes des *Natriumsalzes des Dioxydiaminoarsenobenzols*. (Münch. med. Wchschr. 57. 777 bis 779. 12/4. [4/3.*] Petersburg. Ges. Russ. Ärzte.)

PROSKAUER.

John D. Thomson und Arthur R. Cushny, *Über die Wirkung von Antimonverbindungen bei Trypanosomiasis bei Ratten*. Tetraäthylstiboniumjodid, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{SbJ}$, u. Diphenylstibinchlorid, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$, zeigten bei Ratten, die mit *Trypanosoma brucei* infiziert waren, keinerlei Wrkg.; gleichfalls als wertlos für die Behandlung von Trypanosomiasis bei Ratten erwiesen sich K-Metaantimoniats, KSbO_3 , und kolloides Sb_2O_3 . Na-Sulfantimoniats, Na_3SbS_4 , und ein durch Erhitzen von Sb_2O_3 mit Glycerin gewonnenes Glycerid zerstörten zwar die Trypanosomen, machten aber gleichzeitig heftige lokale Erscheinungen, die ihre Verwendung in der Therapie ausschließen. Eine Unters. der trypanociden Eigenschaften der Sb-Salze verschiedener organischer SS. ergab, daß die Sb-Salze von Oxysäuren der Fettsäurereihe am wirksamsten sind; als außerordentlich brauchbar erwies sich das durch Erhitzen von frisch gefälltem Sb_2O_3 mit Äthyltartrat auf 150° im Rohr zu gewinnende *Äthylantimonyltartrat*. (Proc. Royal Soc. London, Serie B. 32. 249—56. 3/3.) HENLE.

Walter Geißler, *Eine Eiweißreaktion im Blute Geisteskranker*. Im Blutserum von Geisteskranken (Hebephrenie u. Katatonie) zirkulieren Stoffe, welche sich bei geistig Gesunden nicht finden; sie sind eiweißartiger Natur u. dem Serum geistig Gesunder artfremd. Die im Blute der Hebephrenen kreisenden Körper sind jenem im Blute bei Katatonie nur zum Teil artgleich. Diese Stoffe lassen sich mittels Vorbehandlung mit der Präcipitink. nachweisen. N. Sera, d. h. Sera von geistig Gesunden, sowie von körperlich Kranken und Geisteskranken anderer Psychosenkomplexe geben, als Antigen angewendet, diese Rk. nicht. Die Serodiagnostik läßt, soweit man nach diesen Unterss. schließen darf, nur die beiden angeführten Psychosen als zusammengehörig erscheinen. Die Rk. ist nicht nur diagnostisch,

sondern vielleicht auch prognostisch u. forensisch von Wert. (Münch. med. Wchschr. 57. 785—89. 12/4. Köln. Psychiatr. Klin. d. Akad. f. prakt. Med.) PROSKAUER.

Edmund Weil, *Über die Bedeutung der Antigen-Antikörperverankerung für die spezifische Komplementbindung.* Die Unterss. erstrecken sich auf die Frage, ob die komplementbildenden Antikörper von Bakterienextrakten verankert werden. Aus den Verss. schließt Vf., daß die spezifische Komplementbindung durch Extrakt-Immunsrumgemisch sich nicht mit Hilfe der jetzt allgemein anerkannten Anschauung, die darin einen Bindungsvorgang sieht, in Einklang bringen läßt. Diese Rk. muß also nach einem ganz anderen Mechanismus verlaufen, und die eingangs gestellte Frage kann deshalb verneint werden. Der Vorgang erinnert eher an die Wrkg. von Enzymen. (Biochem. Ztschr. 24. 219—38. 21/3. [20/1.] Prag. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Agrikulturchemie.

Paul Rohland, *Die Kolloidstoffe in der Ackererde.* Vf. wendet sich gegen EIRENBERG (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 100; C. 1909. II. 1273) und betont, daß noch jetzt der hohe Wert der Kolloide, deren Bedeutung für den Boden und deren Verhalten in ihm kurz gekennzeichnet werden, in landwirtschaftlichen Kreisen nicht genug bekannt ist. Im allgemeinen läßt sich sagen: Je mehr Kolloidstoffe im Boden enthalten sind, um so fruchtbarer sind sie. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 243—44. November 1909. Stuttgart. Inst. f. Elektrochem. u. techn. Chem. d. techn. Hochschule.) MACH.

J. E. Greaves, *Wirkung löslicher Salze auf unlösliche Phosphate.* Verschiedene in W. unl. Phosphate, nämlich drei braune, zwei blaue und ein weißes, sowie eine Verb. von braunem Phosphat mit Boden wurden 10—14 Tage lang mit 1%ig. Lsgg. von K-, Na-, Ca-, Mg-, NH_4 - u. Ferrosulfat und von K-, Na-, Ca-, Mg- und NH_4 -Chlorid u. -Nitrat extrahiert u. die in Lsg. gegangenen Mengen P quantitativ bestimmt. Es zeigte sich, daß Ca- und Fe-Salze die Löslichkeit der Phosphate verringern, daß Na-, K-, NH_4 -Sulfat, NH_4Cl , NH_4NO_3 und $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ die Löslichkeit der Phosphate erhöhen, daß NaNO_3 u. KNO_3 die Löslichkeit des Ca-Phosphats erhöhen, die des Fe-Phosphats verringern, daß die Wrkg. von MgSO_4 , NaCl, MgCl_2 und KCl gering oder bei den einzelnen Phosphaten verschieden ist, und daß die gleichzeitige Ggw. des Bodens — insbesondere bei Anwendung von NH_4NO_3 — die löslichkeitsfördernde Wrkg. des löslichen Salzes noch unterstützt. (Journ. of Biol. Chem. 7. 287—319. März. Utah Exp. Station.) HENLE.

Sante de Grazia, *Über die Wirksamkeit der löslichen Düngesalze in den trockenen Klimaten.* Es wurden mit NaNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl, K_2SO_4 hauptsächlich an Roggen Düngeverss. teils im Topf, teils im freien Felde angestellt. Aus diesen umfangreichen Verss. geht hervor, daß eine schädliche Wrkg. nicht zu befürchten ist, auch wenn die gewöhnlich verwendete Menge an Düngesalzen bedeutend überschritten wird. Ferner wurde festgestellt, daß die klimatischen Mängel der italienischen Trockengegenden durch erhöhte Düngung ausgeglichen werden können. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 49—78. Rom. K. landw.-chem. Versuchsstation.) HEIDUSCHKA.

K. Spisar, *Einiges über die Curly-Blattkrankheit der Zuckerrübe.* Die Curly-leaf-Krankheit wird wahrscheinlich dadurch hervorgerufen, daß das erregende Insekt, Eutettix benella, die Blätter der Rübe nach Art der gallenbildenden Tiere

vergiftet. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 345—49. März. Prag. Versuchsstation für Zuckerindustrie.) FRANZ.

H. Uzel, *Bericht über Krankheiten und Feinde der Zuckerrübe in Böhmen und der mit derselben abwechselnd kultivierten Pflanzen im Jahre 1908*. Bericht über die Erfahrungen der Versuchsstation im Jahre 1908. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 349—57. März. Prag. Versuchsstat. f. Zuckerindustrie.) FRANZ.

Artur Bretschneider, *Vergleichende Versuche mit einigen Spritzmitteln gegen die Blattfallkrankheit (Ponospora viticola D. By.) des Weinstockes*. Die 1908 und 1909 an verschiedenen Orten durchgeführten Verss. haben der Hauptsache nach ergeben, daß neben Kupferkalkbrühe an erster Stelle *Tenax* (1 Tl. Kupfervitriol, 1 Tl. Aluminiumsulfat u. 1 Tl. entwässerte Soda), an zweiter Stelle *Cucasa*, Kupferkalksaccharat (D.R.P. 198116; siehe C. 1909. II. 2191) in Betracht kommen. Alle übrigen Präparate: 2 und 3%ig. Kuper-Schwefel-Formaldehydbrühe, 1 und 2%ig. rationelle Hydro-Kupfersalzlsg., 0,1 u. 0,15%ig. Formaldehydlsg. sind einerseits zu teuer, andererseits nicht genügend wirksam. (Ztschr. f. landw. Vers.-Wesen Österr. 13. 135—48. März. Wien. Pflanzenschutzstat.) MACH.

F. Scurti, *Über die sogenannten stickstofffreien Extraktivstoffe des Futters. Experimentelle Untersuchungen mit Süßklee (Hedysarum coronarium L.)*. Vf. untersuchte die stickstofffreien Extraktivstoffe der Stiele des Süßklee, welche bei der Analyse durch Differenz gefunden werden, um festzustellen, inwieweit diese bei der Bewertung des Futters in Betracht kommen. 100 Tle. der trockenen gepulverten Substanz enthielten 46,38% stickstofffreie Extraktivstoffe. Letztere bestehen im allgemeinen aus folgenden 3 Gruppen von Verb.: 1. Eigentliche Zucker, teils Monosaccharide mit 5 oder 6C, teils Disaccharide. 2. Zuckeranhydride, gebildet durch Kondensation verschiedener Monosaccharide, wovon aber Glucose ausgeschlossen zu sein scheint. 3. Saure Verb., wahrscheinlich SS., die sich von Kohlenhydraten ableiten. — Im vorliegenden Falle war die Zus. der Extraktivstoffe folgende: 100 Tle. Trockensubstanz enthielten 7,42 Tle. Glucose, Lävulose u. Arabinose; 2,93 Rohrzucker; 3,73 Galaktane, Arabane etc. 1. in NaOH (0,06%); 0,67 freie organische SS.; 8,43 Verb. saurer Natur als Salze; 23,2 Galaktane, Arabane etc. unl. in Alkalien, aber hydrolysierbar durch verd. H_2SO_4 (durch Differenz gefunden). Zum Schluß weist Vf. auf den wesentlichen Nährwert dieser stickstofffreien Extraktivstoffe des Süßklee hin. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 5—32. Rom. K. landw.-chem. Versuchsstation.) HEIDUSCHKA.

Mineralogische und geologische Chemie.

F. Grandjean, *Zweite Mitteilung über neugebildeten Feldspat in nicht metamorphen sedimentären Schichten*. Im Verfolg seiner früheren Studien (Bull. Soc. franç. Minéral. 32. 103; C. 1909. I. 2012) konstatierte Vf. in verschiedenen Kalken (Fusulinenkalk von Miatschkowo, roter Triaskalk von Hallstatt etc.) die Anwesenheit von neu gebildetem Feldspat. Durch Behandlung des Pulvers mit SS. wurde der unl. Rückstand bestimmt, aus diesem mit HF und H_2SO_4 der Feldspat herausgelöst u. in letzterem die Alkalien u. der Kalk gewogen. Es ergab sich, daß ein reiner Alkalifeldspat vorliegt, der zur Reihe Mikroklin-Anorthoklas gehört, und in dem K_2O stark vor Na_2O vorwiegt. Die optischen Eigenschaften s. im Original. (Bull. Soc. franç. Minéral. 33. 92—97. Februar.) ETZOLD.

Ph. Barbier und F. Gonnard, *Analysen französischer Feldspäte*. Die Analysen beziehen sich auf *Orthoklase* aus porphyrischen Graniten und Pegmatiten, unter denen der von Chausseroze dadurch auffällt, daß er 5,29 K_2O u. 8,16 Na_2O enthält, während der von Francheville-le-Haut sich durch seinen Gehalt an Li u. Rb auszeichnet. Während JANNETAZ in dem Orthoklas aus Hohlräumen des Basalts von Montaudou fast gleich viel Na_2O und K_2O (zwischen 6 u. 7%) fand, konstatierten Vf. mehr als den doppelten Gehalt an K_2O (fast 9%) gegenüber Na_2O (4%). (Bull. Soc. franç. Minéral. 33. 81—86. Februar.) ETZOLD.

Ph. Barbier und F. Gonnard, *Der Beryll und Muscovit aus der Gegend von Olliergues (Puy-de-Dôme)*. Der Beryll von Biauchaud hatte Zus. 1., woraus sich die Formel $H_2, 5Be, 2Al_2, Si_{11}O_{34}$ ergibt. Das Mineral ist zur Gewinnung der Beryllerde eine Zeitlang nach Deutschland ausgeführt worden. — Der Muscovit vom nämlichen Fundort hatte Zus. 2. und bildet Blöcke von 0,5 cbm Größe. Er enthält kein F, aber 5,09% flüchtige Stoffe (W.), unter deren Berücksichtigung sich die Formel $3H_2 \cdot 2(K_2, Na_2, Fe, Mg), 4Al_2, 9Si, O_{35}$ ergibt.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	BeO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	H ₂ O	Summe
1.	65,87	19,61	—	12,41	—	—	—	—	2,12	100,01
2.	46,42	34,85	1,95	—	0,27	1,31	10,03	Sp.	5,09	99,92.

(Bull. Soc. franç. Minéral. 33. 74—78. Februar.)

ETZOLD.

Ph. Barbier und F. Gonnard, *Über den Beryll von Montjeu (Saône-et-Loire)*. Das aus einem Pegmatitgang stammende Mineral bestand aus 65,83 (65,86) SiO₂, 19,27 (19,52) Al₂O₃, 13,22 (12,87) BeO, 1,57 (1,58) H₂O, woraus die Formel $H_2, 5Be, 2Al_2, Si_{11}, O_{34}$ folgt. (Bull. Soc. franç. Minéral 33. 78—79. Februar.) ETZOLD.

Ph. Barbier und F. Gonnard, *Über den Christianit in dem schlackigen Basalt von Sirgwitz bei Löwenberg in Schlesien*. Vf. fanden 45,21 SiO₂, 21,34 Al₂O₃, 6,41 CaO, 4,53 MgO, 3,49 K₂O, 18,86 H₂O und leiten daraus für diesen *Phillipsit* die Formel $15 SiO_2, 4 Al_2O_3, 5(Ca, Mg, K_2)O, 20 H_2O$ oder $Si_{15}(Al_4)(Ca, Mg, K_2)(H_2)_{20}O_{67}$ ab. (Bull. Soc. franç. Minéral 33. 79—81. Februar.) ETZOLD.

A. Lacroix, *Vorkommen von Cristobalit im Mont-Dore-Massiv*. Im Chaufour-tale wurde cavernöser Sanidintrachyt gefunden, dessen Hohlräume vollkommen mit Tridymit und Cristobalit ausgekleidet waren. Die Kryställchen waren im Innern der Blöcke durchsichtig, nach außen hin weiß. Die Umwandlungstemperatur des Tridymits lag bei 130, die des Cristobalits bei 175°. (Bull. Soc. franç. Minéral 33. 86—88. Februar.) ETZOLD.

Oswald, *Über die heterogene Beschaffenheit des „Rhabdits“ von Commentry*. In den Schlacken der ausgebrannten Halden von Commentry finden sich Erzklumpen („Rhabdit“), die auf Grund des Verhaltens polierter Flächen gegenüber verd. HCl aus verschiedenen Stoffen bestehen müssen. Durch Behandlung mit verd. SS. und Unters. des Gelösten wurde die Ggw. von FeS (1,15), des Eutektikums P (0,90) + Fe (52,60) und von Fe₃P (45,35) festgestellt. FeS wurde durch SS. am leichtesten sowohl in der Kälte wie in der Wärme angegriffen und war nach höchstens zwei Stunden aus dem Pulver verschwunden. Das freie Fe, oder dessen Eutektikum mit P, wurde zwar auch leicht angegriffen, hielt sich aber sowohl in der Wärme wie in der Kälte wesentlich länger als FeS. Fe₃P war in der Kälte wl., viel leichter angreifbar in der Wärme, war ferner dunkler gefärbt und weniger hämmerbar als das Eisen. (Bull. Soc. franç. Minéral 33. 88—92. Februar.) ETZOLD.

H. Stremme und K. Endell, *Über den Kalkgehalt einiger brauner Porzellanerden aus der Gegend von Halle*. Vf. konstatierten in durch die Einw. von Moorwassern auf Eruptivgesteine entstandenen braunen Tönen eine auffallende Zunahme des Kalkgehaltes, den wohl die kolloiden Humusstoffe absorbiert enthielten. Auch weiße feinemehlige Gypsknollen wurden in einer braunen Porzellanerde beobachtet. Aus der ursprünglichen Zus. der kaolinisch verwitterten Gesteine läßt sich der relativ hohe Kalkgehalt nicht ohne weiteres herleiten. Es ist dann eine lange Dauer der durch H_2SO_4 -haltige Wässer bewirkten Auslaugung anzunehmen und deren Beginn vielleicht vor das Diluvium zu setzen. Analysen von braunem Kaolin (0,41 CaO) und grauem Kaolin (0,00 CaO) aus verschiedenen Etagen eines Vorkommnisses sind beigegeben. (Sprechsaal 43. 153. 17/3. Berlin.) ETZOLD.

E. Schepilewsky, *Über den Prozeß der Selbstreinigung der natürlichen Wässer nach ihrer künstlichen Infizierung durch Bakterien*. Die natürlichen Wässer besitzen baktericide Eigenschaften, durch welche sie schnell von den in dieselben hineingetragenen Bakterien befreit werden; nur ausschließlich seltene Quellen geben W., das diese Eigenschaften nicht besitzt. Letztere sind mit der Ggw. und der Vermehrung der Protozoen verbunden. Die Reinigung des W. von Bakterien tritt kritisch ein nach einer gewissen Dauer der Periode, im Verlauf welcher die Entw. der baktericiden Kräfte des W. sich vorbereitet, resp. die Vermehrung der Protozoen vor sich geht. Diese Vermehrung besteht in der erregenden Wrkg. auf die incystierten und vegetativen Formen der in W. l. Prodd. der Bakterienautolyse und wahrscheinlich auch der Prodd. der Lebenstätigkeit der Bakterien überhaupt. (Arch. f. Hyg. 72. 73—90. Dorpat. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

Telemachos Komnenos, *Über die Radioaktivität der griechischen Heilquellen*. Der Vf. untersuchte zusammen mit **Anastas Dambergis** und **Basil Aeginitis** die Radioaktivität der Heilquellen von Aedipos, Hypati, Cyllene, Loutraki u. Methana. Die Resultate sind in elektrostatischen Einheiten tabellarisch wiedergegeben. Bei einigen Heilquellen ist die Aktivität auffallend gering (Cyllene), während andere Mineralwässer (Loutraki, Tombasi) zu den stärksten bekannten radioaktiven Quellen gehören. Die Bestst. der Radioaktivität der Quellen werden ergänzt durch analytische und Temp.-Angaben. (Pharm. Post 43. 189—90. 11/3.) BUGGE.

Albert Gockel, *Luftelektrische Beobachtungen bei einer Ballonfahrt*. Das wichtigste Resultat der Messungen (11. Dezember 1909 zwischen Zürich und Biel, maximale Höhe 4500 m) ist, daß in der freien Atmosphäre eine Verminderung der durchdringenden Strahlung eintritt, aber nicht in dem Maß, wie es zu erwarten wäre, wenn die Strahlung in der Hauptsache vom Boden ausgeht. (Physikal. Ztschr. 11. 280—82. 1/4. [Febr.] Freiburg [Schweiz].) W. A. ROTH-Greifswald.

Analytische Chemie.

E. Murmann, *Über das analytische Wägen und die Gewichte*. Vf. gibt praktische Ratschläge für das analytische Wägen und die Behandlung der Gewichte. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 13. 84—85. 1/4. Pilsen.) ALEFFELD.

Bernhard Halle, *Über die Methoden der Härtemessung*. Nachteile der Härtemessung nach PÖSCHL (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 104; C. 1909. II. 1493) bestehen darin, daß sich die Diamantspitze bei harten Mineralien leicht abnutzt, und daß die häufigen Unebenheiten in den zu ritzenden Flächen das Zustande-

kommen eines gleichmäßigen Ritzes verhindern. Bei dem vom Vf. konstruierten *Apparat* (Mechanikerzeitung 1909. 81) werden die Mineralien auf einer rotierenden Messingscheibe mit den gleichen Schleifmitteln unter gleichem Druck einzeln abgeschliffen; aus dem Gewichtsverlust bei einer bestimmten Dauer des Abschliffs ergibt sich unter Berücksichtigung der D. der Härtegrad. Der App. gestattet auch die Bestimmung ganz kleiner Härteunterschiede. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 424—25. 18/1. 1910. [24/10. 1909.] Steglitz.) HÖHN.

H. H. F. Clarke, *Ein einfaches Verfahren zum Entleeren von Korbfaschen. (Ballons)*. Die Fl. wird durch ein bis auf den Boden des Ballons gehendes Rohr aus dem Ballon herausgedrückt in die damit zu füllenden Flaschen, von denen nötigenfalls mehrere hintereinander geschaltet werden können. (Chem. News 101. 146. 1/4. Wokingham. Road School.) RÜHLE.

Fieber und Rohrbeck, *„Neuer „Universal-Gasanalysenapparat“*. Der Apparat (DRGM. Nr. 405 658) umfaßt alle jene Bestandteile, die zur vollständigen Analyse eines jeden Gases unbedingt notwendig sind, ist aber dabei von denkbar größter Einfachheit. Seine Vorteile sind der Wegfall sämtlicher Kautschukverb. und das Vorhandensein nur eines einzigen Hahnes, der die Verb. der Meßbürette mit den einzelnen Absorptionsgefäßen und mit der Gasentnahmestelle ermöglicht. Eine Explosionspipette zur Verbrennung von H und der leichten KW-stoffe entfällt, da diese Verbrennung in der Meßbürette erfolgt. Die Einrichtung des App. ist durch 2 Abbildungen erläutert. Zu beziehen in 4 Arten von W. J. ROHRBECKS Nachfolger, Wien I, Kärntnerstr. 59. (Chem.-Ztg. 34. 331—32. 31/3.) RÜHLE.

A. Gwiggner, *Modifizierte Hempelbürette*. (Vgl. J. F. SPENCER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 1786; C. 1909. II. 58.) Die Firma PAUL, ALTMANN hat seit 4 Jahren eine im Original abgebildete modifizierte Hempelbürette im Vertrieb. Dieselbe besitzt am oberen Ende einen Hahn mit einer Bohrung, deren Öffnungen 120° voneinander abstehen, wodurch es möglich ist, die Außenluft oder Gasleitung und die Gaspipetten in Verbindung zu setzen und den Abschluß auch während der Absorption zu bewirken. Mit der Pipette erfolgt Verbindung durch eine aufwärts gebogene Capillare. Das Füllen der Bürette mit Gas erfolgt derart, daß man etwa 3 Minuten Gas durchströmen läßt, dann den unteren Hahn gegen die Bürette hin schließt und den Gasrest im unteren Ansatzrohr durch Heben des Niveaugefäßes verdrängt. Nach Herst. der Verbindung der Bürette mit der Pipette mit Hilfe eines zweimal rechtwinklig gebogenen Capillarrohres kann die Luft aus letzterer durch die Absorptionsflüssigkeit, welche bis zum Bürettenhahn gedrückt wird, entfernt werden. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 642. 8/4. [16/2.]) ALEFELD.

Georg Preuss, *Apparate zur Schwefelbestimmung in Eisen und Stahl*. (Vgl. S. 379 und Eisen u. Stahl 29. 1444; C. 1909. II. 2195.) Der früher beschriebene App. ist weiter vereinfacht worden, so daß der KIPPSche App. fortfällt. Durch eine Füllung des Kühlers mit kaltem W. werden die Gase unter Kondensation der HCl-Dämpfe bis zur Vollendung der Operation vollständig absorbiert. Wegen des Rückschlagventils erfolgt auch ohne Kohlensäuredruck kein Zurücksteigen. — Man füllt den Kolben mit der nötigen Menge HCl (D. 1,2), das Absorptionsgefäß im Kühler mit der Cadmiumlsg., kippt aus einem Schiffehen das abgewogene Probegut in den Kolben, setzt sofort das Absorptionsgefäß mit Kühler darauf, verschließt, dichtet mit W. ab, füllt durch eine oben befindliche Öffnung des Kühlers mittels Spritzflasche k. W., worin auf 1 l etwa 50 g NaHCO₃ gel. sind, erhitzt den Kolben mit einer schwachen Flamme bis zur vollständigen Lsg.

des Materials, dreht den Kühler auf eine im Kolbenhals befindliche Nute, worauf sich die Bicarbonatlsg. entleert, und die CO_2 noch die letzten Reste von H_2S zum Absorptionsgefäß überführt. Dann wird das CdS in ein Becherglas gebracht. — Soll die Lsg. des Materials mit konz. HCl (D. 1,19) ausgeführt werden, so ist ein App. mit einer unterhalb des Kühlers angebrachten Wasservorlage erforderlich. — Bei diesem App. — zu beziehen von STRÖHLEIN & Co., Düsseldorf — kommt keine Gummiverb. in Anwendung. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 250. 11/2. 1910. [29/10. 1909.] Gelsenkirchen-Schalke.) BLOCH.

C. Viola, *Über die Bestimmung des Brechungsindex mit dem Mikroskop.* CLERICI hat (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 18. I. 351; C. 1909. I. 1959) eine einfache Methode angegeben, um den Brechungsindex einer Fl. mkr. zu messen. (Ein kleines, rechtwinkliges Prisma steht in einem Zylinderchen, das oben mit einem Deckglas bedeckt ist. Man mißt die horizontale Verschiebung einer Strichmarke, wenn der Trog Luft oder Fl. enthält.) Die Vorrichtung kann dazu dienen, den mittleren Brechungsindex eines Minerals zu bestimmen, zu dem man die optisch gleiche Fl. gefunden hat. Kann man die Verschiebung auf 0,01 mm genau messen, so ist der Fehler der Best. $\pm 0,004$. Um diese Genauigkeit zu erhalten, legt man unter den Objektträger mit dem Zylinder ein Glasmikrometer, das in $\frac{1}{50}$ mm geteilt ist, und wählt die Basis des Prismas nicht zu klein. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 192—97. 20/2.*) W. A. ROTH-Greifswald.

E. Berl und A. W. Jurissen, *Über gasvolumetrische Analyse mit dem „Zersetzungskolben“ und die Stickstoffbestimmung in rauchschwachen Pulvern.* Beim Arbeiten mit dem LUNGESchen Nitrometer liegt die Hauptschwierigkeit in der geringen Lösungsgeschwindigkeit mancher Prodd., vorzüglich gelatinierter Pulver, in konz. H_2SO_4 . Zur Vermeidung dieser und damit zusammenhängender Fehlerquellen konstruierten die Vff. den in Fig. 53 abgebildeten „Zersetzungskolben“, einen 250—300 ccm fassenden, starkwandigen Rundkolben A; durch einen Schliff ist die Glashaube B anzufügen, welche einerseits einen Tropftrichter C mit Glashahn D, andererseits ein durch Dreiweghahn F abschließbares Capillarrohr E trägt. Der Apparat gestattet es, die Analyse von trockenen und feuchten Nitraten oder Nitriten nach der nitrometrischen Quecksilbermethode mit kleinen Mengen Hg (1—2 ccm) durchzuführen, die Analyse von rauchschwachen Pulvern mit geringem Zeitverbrauch zu bewerkstelligen und die Stickstoffbest. in Gemischen auszuführen, welche, wie Zuspulver u. viele Sicherheitssprengstoffe, Zusätze von Carbonaten, Mehl etc. enthalten.

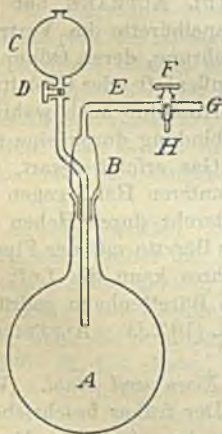


Fig. 53.

Bei leicht löslichen Nitraten und Nitriten bringt man die Substanz in den Zersetzungskolben, verbindet den Dreiweghahn F über G mit einer Wasserluftpumpe, über H mit einem luftfreien Kohlensäureentwicklungsapp., evakuiert, hebt das Vakuum durch Einströmlenlassen von CO_2 auf, wiederholt dies dreimal, evakuiert schließlich möglichst vollständig, läßt durch C 15—20 ccm konz. H_2SO_4 eintreten u. bewirkt durch gutes Schütteln rasche Lsg. der Substanz. Dann fügt man durch C 1—2 ccm Hg zu, bewerkstelligt durch Schütteln die Reduktion der HNO_3 , bezw. Nitroschwefelsäure, hebt, nachdem die Temp. wieder gesunken ist, das Vakuum durch Eintreten-

lassen von ausgekochter, gesättigter Natriumsulfatlsg auf und führt das NO über *G* in ein Meßgefäß, das mit Hg, ausgekochter Glaubersalzlsg. oder luftfreier, ca. 20—30%ig. KOH beschickt ist. Anwendung konzentrierterer Lauge ist zu vermeiden, da diese mit dem NO unter B. von l. N₂O reagiert.

Bei der Stickstoffbest. in Substanzen, welche wie gelatinerores Pulver in k., konz. H₂SO₄ wl. sind, oder in *Nitroverb.*, z. B. Di- und Trinitrotoluol, wird vor dem Schütteln mit Hg die organische Substanz durch Erhitzen mit CrO₃ u. H₂SO₄ zerstört. Man bringt im Zersetzungskolben nach mehrmaligem Evakuieren und Füllen mit CO₂ zur Substanz 20—25 cem konz. H₂SO₄, dann 4—5 cem gesättigte Chromsäurelsg. und erwärmt vorsichtig, wobei der als NO₂ vorhandene N in eine Oxydationsstufe umgewandelt wird, die beim nachfolgenden Schütteln mit Hg zu NO reduziert wird. Das resultierende NO enthält CO und N und wird deshalb nach der Messung in einer DREHSCHMIDT'schen Absorptionspipette durch gesättigte Ferrosulfatlsg. absorbiert. Da bei dieser Verbrennung und darauffolgenden Reduktion der Amid- und Imidstickstoff, z. B. in Harnstoff, Dimethylanilin, Diphenylamin, nicht angezeigt wird, ist es möglich, in *Verb.*, die, wie p-Nitrodimethylanilin und Aurantia, den N in verschiedener Weise gebunden enthalten, nur den Nitrostickstoff allein zu bestimmen. Durch Kombination der nitrometrischen Best. einmal ohne, dann mit Anwendung von CrO₃ in der Wärme, läßt sich der Nitrat-, bezw. Nitritstickstoff allein und dann zusammen mit dem NO₂-Stickstoff bestimmen, so daß es möglich ist, ohne Extraktion den Betrag von zu Salpetersäureestern zugesetzten Nitroverb. zu ermitteln. — Verss. über den Einfluß der Schwefelsäurekonzentration ergaben, daß die Konzentration von 80% H₂SO₄ nicht unterschritten werden darf, da in verdünnteren SS. die Resultate niedriger ausfallen, und die Reaktionsgeschwindigkeit mit fallender Säurekonzentration außerordentlich geringer wird. Andererseits oxydieren Monohydrat und Oleum Hg schon bei gewöhnlicher Temp. unter B. von SO₂. Am besten ist die Verwendung von 90—96%ig. Säure. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 241—48. 11/2. 1910. [2/12. 1909.]; Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 61—67. 15/2. Zürich. Techn.-Chem. Lab. d. Polytechnikums.)
HÖHN.

E. Berl und A. W. Jurissen, *Calciumcarbid-, Natriumamalgam- und Zinkstaubanalyse mit dem Zersetzungskolben*. Der im vorstehenden Referat beschriebene Zersetzungskolben kann zu gasanalytischen Unterss. in allen Fällen Anwendung finden, wo feste oder fl. Körper beim Behandeln mit Fl. gasförmige Reaktionsprodd. liefern. — Bei der *Carbid-* und *Natriumamalgamanalyse* wird der Zersetzungskolben, dessen Volumen *v* durch Auswägen ermittelt ist, bis zu einem gemessenen Vakuum *c* mm Hg beim herrschenden Barometerstand *b* ausgepumpt und der im Kolben verbliebene Luftrest $= \frac{c \cdot v}{b}$ von dem nach Vollzug der Rk. im Meßgefäß ermittelten Gasvolumen in Abzug gebracht. Zur Zers. des CaC₂ dient W., das bei der Versuchstemp. mit Acetylen gesättigt wurde. Natriumamalgam zers. man mit angesäuertem W. und absorbiert das aus der Zers. der am Amalgam haftenden Natriumcarbonatreste herrührende CO₂ mit etwas CO₂; bei dieser gasanalytischen Methode wird also nur das als Amalgam vorhandene Na ermittelt, während die titrimetrische Unters. des nach Zers. mit W. resultierenden Gesamtalkaligehaltes auch das durch Absorption von H₂O und CO₂ entstandene NaOH und Na₂CO₃ mitbestimmt. — Die *Zink-* und *Zinkstaubanalyse* wird nach mehrmaliger Fällung des Kolbens mit CO₂ ausgeführt. Die Zers. durch HCl läßt sich mittels PtCl₄ erheblich beschleunigen (DE KONINCK, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 17. 112; C. 1903. II. 521); Ersatz des PtCl₄ durch CuCl₂ gibt

zu niedrige Werte. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 248—49. 11/2. 1910. [2/12. 1909.]
Zürich. Techn.-Chem. Lab. des Polytechn.) HÖHN.

E. Berl, *Notiz über die Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung in rasch abbrennenden Flüssigkeiten*. Man fertigt aus geglühtem, feinmaschigem Kupferdrahtnetz durch Umlegen um einen dicken Glasstab ca. 2 cm lange Becher, die an der einen Seite durch Zusammendrücken geschlossen werden, füllt sie mit einer Lage grobem, dann feinem CuO, glüht im Kupfertiegel aus, läßt aus einer gewogenen Kugelhahnpipette in jeden Becher 1—2 Tropfen der zu analysierenden Fl. tropfen und läßt die Becher in das Verbrennungsrohr gleiten, wobei man zwischen je 2 etwas grobes CuO schaltet. Die Fl. ist so auf einen großen Raum verteilt und in inniger Berührung mit CuO, so daß auch bei rasch abbrennenden Substanzen ein normaler Verlauf der Verbrennung ohne Abscheidung von graphitischem, schwer verbrennlichem C ermöglicht ist. Das Verf. hat sich besonders zur Unters. von sogenanntem „flüssigen Trinitrotoluol“ bewährt. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 249—50. 11/2. 1910. [2/12. 1909.] Zürich. Techn.-Chem. Lab. des Polytechn.) HÖHN.

E. Weber, *Die vom 1. Januar bis 30. September 1909 untersuchten Wässer*. Bericht über die Analysen von 244 größtenteils für Zwecke der Brauerei bestimmten Wässern. — Die chemische Analyse muß durch die biologische ergänzt werden. — Vf. warnt vor sog. Mitteln zur Verhütung des Kesselsteins. (Wchschr. f. Brauerei 27. 169—72. 9/4. Berlin. Versuchs- und Lehranstalt für Brauerei. Anal. Lab.) PINNER.

F. Henrich, *Über die Bestimmung und zweckmäßige Berechnung der Radioaktivität von Mineralquellen*. (Vgl. HINTZ, GRÜNHUT, S. 1289.) Zur Messung der Radioaktivität von Mineralquellen bedient man sich am besten des Fontaktoskops. Doch ist die Benutzung dieses App. nicht unbedingt nötig, damit man allgemein vergleichbare Zahlen erhält. Man kann die Aktivität auch mit dem Elektroskop von ELSTER u. GEITEL messen, indem man entweder nach dem „Zirkulationsverf.“ arbeitet oder das aus 1 l W. ausgekochte radioaktive Gas in die Elektroskopglocke einführt. In jedem Falle muß aber der korrigierte Voltabfall in absolutes, elektrostatisches Maß umgerechnet werden. Hierzu ist es nötig, die Kapazität des Elektroskops zu kennen. In welcher Weise die Umrechnung auszuführen ist, wird vom Vf. eingehend erläutert. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 340—42. 25/2. [10/1.] Erlangen.) BUGGE.

Paul Dutoit, *Physikalisch-chemische Maßanalyse. I. Verfolgung von Fällungen durch Bestimmung des elektrischen Leitvermögens*. Bei den Rkk., die maßanalytisch verfolgt werden sollen, spielt das Leitvermögen (oder eine andere physikalische Eigenschaft) die Rolle des Indicators. Zeichnet man das Leitvermögen in seiner Abhängigkeit von dem zugegebenen Volumen Titerflüssigkeit auf, so erhält man „Fällungskurven“ (den Neutralisationskurven in der Acidi- und Alkalimetrie entsprechend). In manchen Fällen ist die Leitvermögensanalyse bequemer u. genauer als die gewöhnliche titrimetrische u. gravimetrische. Wo sie versagt, kann häufig die Best. von Potentialdifferenzen an ihre Stelle treten.

Die Fällungskurven werden diskutiert. Der Knick, der vollständigen Fällung entsprechend, ist um so schärfer, je größer die Beweglichkeit des verschwindenden Ions des Fällungsmittels ist, und je kleiner diejenige des in Lsg. verbleibenden ist. So wird man Ba-Salze mit Lithiumsulfat, Sulfate mit Bariumacetat fällen.

Das in Lsg. verbleibende Radikal des zu bestimmenden Salzes ist ebensowenig von Einfluß wie die Ggw. von nichtreagierenden Zusätzen. Die zu analysierende Lsg. muß möglichst verd. sein, die des Fällungsmittels möglichst konz. ($1/100$ — $1/200$, bzw. $1/1$ -n.). Ist der Nd. etwas 1., so wird man in der Nähe des Neutralpunktes

keine Bestst. machen, sondern die beiden Kurvenäste bis zum Schnittpunkt extrapolieren. Adsorbiert der Nd. gel. Salz, so muß man einige Min. warten, ehe man nach der Zugabe des Fällungsmittels wieder mißt. Häufig macht ein kleiner Zusatz von A. oder Aceton, von S., wenn mehrwertige positive, oder von Alkali, wenn mehrwertige negative Ionen in der Lsg. vorhanden sind, die Messung genauer. Das *Leitvermögensgefäß* (ein Fläschchen mit glattem Boden) faßt ca. 80 ccm, die senkrechten Elektroden, deren Zuleitungsdrähte durch die Wand geschm. u. dann zum Eintauchen in Quecksilbernäpfchen nach unten umgebogen sind, brauchen 30 ccm, um ganz bedeckt zu sein. Das Gefäß ist dünnwandig und trägt ein eingeschliffenes, bis in die Mitte der Elektroden reichendes, empfindliches Thermometer. Zum Eintropfen des Fällungsmittels dient eine kleine Öffnung neben dem Thermometer. 6—7 Bestst. des Leitvermögens genügen meist. Arbeitet man mit demselben Widerstand, so zeichnet man $\frac{a}{100-a}$ als Ordinate gegen v als Abszisse. Da man am besten nur 1 ccm Fällungsmittel gebraucht, muß man mit sehr engen, gut kalibrierten Büretten mit ausgezeichneten Hähnen arbeiten. Zur *Reinigung der Büretten* dient am besten konz. *Essigsäure*. Man kann ohne Schwierigkeit auf $\frac{1}{2}\%$ genau arbeiten, selbst wenn das Leitvermögen der fremden, nicht zu bestimmenden Substanzen 6-mal so groß ist als dasjenige des zu bestimmenden Körpers. Die Methode läßt sich auch zu Präzisionszwecken ausarbeiten, ist dann aber weniger bequem. (Journ. de Chim. physique 8. 12—26. 28/2. Lausanne. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Paul Dutoit und Pierre Mojoïu, *Physikalisch-chemische Maßanalyse. II. Bestimmung und Trennung der Erdalkalimetalle*. Siehe vorst. Ref. Die Vorzüge der Methode gegenüber den gebräuchlichen treten namentlich hervor, wenn man nur wenig Substanz zur Verfügung hat (4—5 mg genügen). Bei Ggw. von großen Alkalimengen fällt man mit Ammoniumcarbonat und löst in geringem Überschuß von Salzsäure auf. *Calcium* bestimmt man als Oxalat (Fällung mit K- oder besser mit Li-Oxalat) oder als Sulfat bei Ggw. von A. (Fällung mit Li_2SO_4). Die Fällung als Carbonat ist untunlich. *Strontium* schlägt man als Chromat in wss.-alkoh. Lsg. mit Li_2CrO_4 nieder, oder bei Ggw. von A. als Sulfat, oder auch bei Ggw. von Essigsäure und etwas A. als Oxalat. *Barium* bestimmt man gut als Sulfat in schwach saurer Lsg., der man, falls sie verdünnter als $\frac{1}{100}$ -n., etwas A. zusetzt (Li_2SO_4). Noch besser ist die Fällung mit Lithiumchromat bei Ggw. von A. Sind nicht zuviel fremde Salze vorhanden, so kann man auch als *Bariumfluorsilicat* fällen (mit Kupferfluorsilicat bei Ggw. von A.). Als *Carbonat* läßt es sich besser bestimmen als Sr oder Ca, doch sind die anderen Methoden vorzuziehen. Den Titer der Fällungslsgg. bestimmt man mit analysierten Lsgg. von BaCl_2 . 2—3 Bestst. geben einen bis auf ca. 0,1% genauen Titer.

Zu *Trennungen der drei Erdalkalimetalle* bestimmt man die Summe nach Zusatz von 2 Vol. A. mit Lithiumsulfat, Ca + Sr in essigsaurer Lsg. nur, wenn wenig Ba vorhanden ist. Besser schlägt man Ba + Sr bei Ggw. von 1 Vol. A. mit Lithiumcarbonat nieder. Man erhält dabei einen schwach markierten Inflektionspunkt, der das Ende der BaCrO_4 -Fällung anzeigt, der zweite Punkt, der der Summe entspricht, ist scharf. In einer dritten Portion bestimmt man nach Zusatz von 1 Vol. A. das Ba mittels Kupferfluorsilicat, falls nicht zu wenig Ba vorhanden ist. Im Filtrat des Ba, Sr-Chromats bestimmt man das Ca als Oxalat (Genauigkeit $\frac{1}{2}$ —1%). Mit größeren Leitfähigkeitsgefäßen und Büretten läßt sich leicht eine wesentlich höhere Genauigkeit erzielen. Sind von einem Metall nur Spuren vorhanden, so versagt die Methode. Die Vff. geben zahlreiche Beleg-

analysen. (Journ. de Chim. physique 8. 27—41. 28/2. Lausanne. Phys.-chem. Lab. d. Univ.) W. A. ROTH-Greifswald.

Bernhard Rawitz, *Neue Methoden zur Untersuchung des Zentralnervensystems der Vertebraten*. Azosäureblau B (Höchst) färbt, mit Brechweinstein und Oxalsäure in wss. Lsg. gekocht, bei mit Jodalkohol nachfixierten und mit wss. $K_2Cr_2O_7$ gehärteten Präparaten die Ganglienzellen im Zentralnervensystem, sowie die Glia purpurn, die Achsenzylinder hellblau; in dieser Kombination ist also Azosäureblau als amphichromatischer Farbstoff zu bezeichnen. Die Farbstoffkombination ist auch in stärkster Kombination sehr empfindlich gegen minimale Alkaleszenz und vielleicht als Indicator zu verwenden. (Ztschr. f. wiss. Mikroskop. 26. 337—52. 18/1. 1910. [22/7. 1909.] Berlin.) HÖHN.

J. Prats, *Neue Formeln, um eine Mischung von Oleum von gegebenem Gehalte zu bereiten*. Nachstehende Formeln gestatten, die erforderlichen Mengen sehr schnell und (im Gegensatz zu den GNEHMSchen Formeln) ohne Hilfe von Tabellen zu berechnen. Ist a die herzustellende Oleummenge mit $h\%$ SO_3 , x das Gewicht des zu mischenden Oleums mit $k\%$ SO_3 , y das Gewicht der gewöhnlichen Schwefelsäure, die mit dem Oleum zu mischen ist, mit einem Gehalt von $s\%$ H_2SO_4 , so hat man

$$1. \quad x = a \cdot \frac{9h + 40(100-s)}{9k + 40(100-s)}, \quad 2. \quad y = a - x = a \cdot \frac{9(k-h)}{9k + 40(100-s)}.$$

Da die konz. H_2SO_4 der Technik gewöhnlich die D. 1,840 hat (65,9° Bé. = 95,60% H_2SO_4), so ist $100-s = 4,4$; nimmt man dafür den Näherungswert 4,5, so vereinfachen sich die Formeln zu: 3. $x = a \cdot \frac{h + 20}{k + 20}$; 4. $y = a \cdot \frac{k-h}{k + 20}$. (Chem.-Ztg. 34. 264—65. 15/3. Barcelona.) BLOCH.

Otto Johannsen, *Graphitbestimmung durch direkte Wägung*. Graphit in Eisen läßt sich leicht und genau in folgender Weise bestimmen: Man löst 3 g Eisen auf dem Wasserbade in HNO_3 von der D. 1,10, filtriert durch einen ziemlich porösen GOOCH-NEUBAUERSchen Tiegel (mit Platinschwammfiltrierschicht), wäscht mit h. W. (bei Verstopfung des Filters durch gelatinöse SiO_2 mit etwas HF), dann mit w. KOH, mit W., zuletzt mit HF und abermals mit W., erhitzt $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stde. im Luftbad auf 200—250° und wägt. Darauf verascht man vor dem Gebläse oder in der Muffel und wägt die verbleibende geringe Asche (meist weniger als 0,5 mg) zurück. Die Resultate stimmen mit den durch Verbrennung im CORLEISSchen Kolben erhaltenen Werten gut überein. (Stahl u. Eisen 30. 456—57. 16/3. Brebach a. d. Saar. Lab. d. Halbergerhütte.) GROSCHUFF.

Arthur Marsden, *Eine Abänderung zu Pottenkofers Verfahren der Bestimmung von Kohlensäure*. Das CO_2 -haltige Gas wird in einen etwa 600 ccm fassenden Jenaer Kolben gefüllt; die etwa $\frac{1}{10}$ -n. $Ba(OH)_2$ -Lsg. befindet sich in einem 50 ccm-Meßkolben, der mittels Gummistopfens fest auf den Hals des Jenaer Kolbens aufgesetzt wird. Die $Ba(OH)_2$ -Lsg. tritt in letzteren über. Die Absorption der CO_2 wird durch kräftiges Schütteln des ganzen App. befördert. 10 ccm der Lsg. werden dann titriert. Die Berechnung des CO_2 -Gehaltes geschieht nach der Formel:

$$P = \frac{E(B - A) \times 5 \times 100}{V},$$

worin bedeutet P : den gesuchten %-Gehalt des Gases an CO_2 , V : das Gasvol., das zur Unters. diente, A : ccm $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 zur Titration gebraucht nach der Ab-

sorption der CO_2 , *B*: cem $\frac{1}{10}$ -n. H_2SO_4 , die 10 cem des verwendeten $\text{Ba}(\text{OH})_2$ entsprechen, *E*: Volumen in cem derjenigen Menge CO_2 , die 1 cem der verwendeten $\text{Ba}(\text{OH})_2$ -Lsg. äquivalent ist. Das Verf. gibt bei Gas mit über 0,5% CO_2 in der 2. Dezimale genaue Werte. NH_3 und H_2S in mehr als Spuren sind vorher zu entfernen. (Chem. News 101. 146—47. 1/4.)

RÜHLE.

Gabriel Bertrand und H. Agulhon, *Über die Bestimmung der Borsäure in den komplexen Gemischen und insbesondere in den Aschen organischen Ursprungs.* (Vgl. S. 1382.) Abscheidung der Borsäure. Man bringt etwa 5 g der betreffenden Asche, welche nicht völlig kohlefrei zu sein braucht, in einen Kolben von etwa 200 cem Rauminhalt, verschließt denselben mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen, welcher einen Tropftrichter und ein Destillationsrohr trägt, verbindet letzteres mit einem Kühler und diesen durch einen Vorstoß mit einer durch W. gekühlten Vorlage, an die wiederum eine mit etwas Holzgeist beschickte WILL-WARRENTRAPPSche Waschflasche angeschlossen ist. Durch diesen Tropftrichter läßt man nacheinander 50 cem Holzgeist und 10—15 cem konz. H_2SO_4 in den Kolben fließen, erhitzt zur Unterstützung der sogleich beginnenden Dest. den Kolben im Sandbade unter zeitweiligem Schütteln des App. bis zum Auftreten weißer Dämpfe, läßt dann kurze Zeit abkühlen, gießt 20 cem frischen Holzgeist nach u. treibt auch diesen in die Vorlage über. Nach beendigter Dest. vereinigt man den Inhalt der Waschflasche mit demjenigen der Vorlage, setzt einige Tropfen Phenolphthaleinslg. hinzu, neutralisiert mit k. gesättigtem Barytwasser, gibt darauf einen Überschuß an letzterem (mindestens 20 cem) hinzu u. destilliert den Holzgeist im Wasserbade ab. Man sättigt hierauf den Barytüberschuß durch $\frac{1}{10}$ -n. HCl ab — die Entfärbung wird durch die sich entwickelnde CO_2 bewirkt —, gibt einen Tropfen Helianthinslg. u. von neuem $\frac{1}{10}$ -n. HCl bis zum Auftreten der Rosafärbung und sodann einen weiteren Tropfen HCl hinzu und kocht die Fl. zur Entfernung der CO_2 10 Minuten an einem gut wirkenden Rückflußkühler, worauf titriert werden kann.

Titration der Borsäure. Zur Titration dürfen nur völlig kohlenstofffreie Fll. verwendet werden. Man versetzt die zu titrierende Fl. tropfenweise mit einer Lsg. von 10% KJ u. 4% KJO_3 , nimmt die durch die Ggw. einer geringen Menge HCl bedingte Jodfärbung in dem Maße, wie sie entsteht, durch etwas pulverisiertes Na-Hyposulfit wieder weg — die Fl. zeigt jetzt die Neutralfarbe des Helianthins — und läßt dann zuvor gegen reine, trockne Borsäure eingestelltes Barytwasser zufließen. Das in der Fl. enthaltene Phenolphthalein färbt sich sofort rot; man setzt jetzt abwechselnd kleine Mengen von reinem Mannit u. eingestelltem Barytwasser zu, bis die rosa Färbung auch bei weiterem Zusatz von Mannit bestehen bleibt, u. berechnet aus der verbrauchten Menge Barytwasser die in der Asche enthaltene Borsäuremenge. — Die Ggw. von NaF in der Asche stört die Titration nicht merklich. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 125—30. 20/2.)

DÜSTERBEIN.

Kurd Endell, *Zur quantitativen Bestimmung der Kolloide in Tonen.* Nach dem Vorschlag von CORNU (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 4. 304; C. 1909. II. 1163) färbt Vf. Dünnschliffe, zu deren Herst. trockener Ton in Canada-balsam gekocht und nach dem Erhärten geschliffen wurde, mit konz. k. Fuchsinlg., läßt die Präparate 12 Std. in der Lsg. u. wäscht mit k. W. aus. Die bei 280facher Vergrößerung hergestellten Photographien lassen das Verhältnis von Kolloiden zu Krystalloiden deutlich erkennen. Zur annähernd quantitativen Best. schneidet Vf. die schwarzen Teile aus und wägt sie.

In einem zu Ton verwitterten Basalt (Untergrund von Wiesenboden), der 89,12% an für die Färbung in Betracht kommenden Bestandteilen in der Trockensubstanz

enthielt, ergab sich ein Gehalt von etwa 60% Kolloidstoffen. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 5. 244—45. Nov. 1909. Steglitz.) MACH.

Kinder, *Titerstellung von Kaliumpermanganatlösungen zur Eisentitration nach Reinhardt*. (Bericht der Chemikerkommission des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute.) Der in schwefelsaurer Lsg. bestimmte oder aus einem Oxalat berechnete Eisentiter kann dem REINHARDT'schen Verf. nicht ohne weiteres zugrunde gelegt werden, vielmehr muß man bei Titrationen in salzsaurer Lsg. einen in gleicher Weise ermittelten Titer benutzen. Als Titersubstanz wird metallisches Eisen noch sehr viel verwendet; die Benutzung von Blumendraht kann im allgemeinen nicht empfohlen werden, weil es kaum gelingt, solchen blank zu erhalten, namentlich wenn er bereits etwas angerostet ist. Reines Elektrolyteisen wird wegen der geringen und langsamen Ausbeute kaum allgemein zugänglich werden (vgl. SKRABAL, Ztschr. f. anal. Ch. 43. 97; C. 1904. I. 1029). Der aus Natriumoxalat SÖRENSEN abgeleitete Eisentiter stimmt mit dem aus reinstem Elektrolyteisen in schwefelsaurer Lsg. ermittelten überein. Ein reines Eisen, das diese Bedingung auch erfüllt, läßt sich aus Fe_2O_3 durch Reduktion im H-Strome gewinnen. Vf. bespricht verschiedene Verf. zur Darst. von solchem Fe_2O_3 , u. gibt selbst folgendes Verf. dazu an: Die salzsaure Lsg. eines weichen Flußeisens wird mit Ä. ausgeschüttelt, u. nach dem Vertreiben des Ä. die Eisenchloridlsg. mit H_2S reduziert. Nach dem Abfiltrieren vom Schwefelnd. und Verjagen des H_2S wird mit H_2SO_4 eingedampft, bis Ferrosulfat auskristallisiert; das Salz wird in W. gel. u. das Eisen mit Ammoniumoxalat als Ferrooxalat gefällt. Das getrocknete Oxalat wird dann in einer Platinschale in der Muffel bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Das erhaltene Fe_2O_3 war frei von Pt und von dunkelroter Farbe. Der Eisengehalt des Fe_2O_3 wird bestimmt durch Reduktion im H-Strom, Lösen des reduzierten Eisens unter Luftabschluß in verd. H_2SO_4 und Titration in einer CO_2 -Atmosphäre mit einer Permanganatlsg., deren Titer auf Natriumoxalat SÖRENSEN eingestellt wurde. Vf. hat den Eisengehalt von auf verschiedene Weise hergestellten Eisenoxyden nach vorstehendem Verf. ermittelt. Es ergab sich, daß die durch Ätherausschüttlung über Ferrooxalat hergestellten Eisenoxyde einen gleichmäßigeren, kaum vom theoretischen Werte abweichenden Gehalt an Eisen besitzen als auf anderen Wegen gewonnene Eisenoxyde. Der durch Titration in salzsaurer Lsg. mit metallischem Eisen ermittelte Eisentiter stimmt gut mit dem mittels verschiedener Eisenoxyde in salzsaurer Lsg. festgestellten Titer überein. Es kann demnach auch ferner metallisches Eisen als Titersubstanz benutzt werden, wenn der schädliche Einfluß der KW-stoffe auf die Titration nach REINHARDT durch Oxydation der Eisenlsg. mit $KClO_3$ oder $KMnO_4$ beseitigt wird. Bei Verwendung von Eisenoxyden als Titersubstanz ist der wahre Eisengehalt nicht nach REINHARDT, sondern nach dem oben angegebenen Verf. zu bestimmen und bei der Titerstellung nach REINHARDT zugrunde zu legen. (Stahl u. Eisen 30. 411—14. 9/3.) RÜHLE.

B. J. Meyer und **M. Speter**, *Die Bestimmung des Thoriums im Monazitsande*. Vf. haben versucht, das Thorium direkt aus der Lsg. des Aufschlusses auszufüllen, also ohne Abscheidung der gesamten Erden mittels Oxalsäure. Hierfür hat sich die Jodsäure als brauchbar erwiesen. Es werden zunächst 50 g Sand mit 100 ccm konz. H_2SO_4 in einer Eisenschale 5—6 Stdn. auf etwa 250° erhitzt, nach dem Abkühlen in $\frac{1}{2}$ l k. W. gel. und nach dem Lösen der Sulfate und Filtrieren auf 1 l aufgefüllt. 100 ccm dieser Lsg. werden mit 50 ccm konz. HNO_3 (D. 1,4) u. nach Kühlung mit 15 g K-Jodat, die in 50 ccm konz. HNO_3 und 30 ccm W. gel. sind, versetzt. Der entstehende Nd. von Thoriumjodat ist durch wiederholtes Abfiltrieren u. Dekantieren mit einer Waschflüssigkeit, die 2 g KJO_3 in 50 ccm verd.

HNO₃ und 200 ccm W. enthält, völlig frei von Cer zu erhalten; es wird in der Hitze durch HCl unter Zusatz von SO₂ reduziert und gel. Aus dieser Lsg. wird das Thorium mittels NH₃ als Hydroxyd gefällt, nach dem Auswaschen wieder in HCl gel. u. als Oxalat gefällt. Die Übereinstimmung der Ergebnisse ist sehr gut. Je 100 ccm der Aufschlußlg. ergaben: 5,54—5,57—5,58—5,57% ThO₂. (Chem.-Ztg. 34. 306—8. 24/3. [Februar.] Berlin N. Wissenschaftl. Chem. Lab.) RÜHLE.

E. Rupp und F. Pfenning, *Über neue Direkttitrationen von Kobalt und Nickel*. Entsprechend der Best. des Zn mit KCy (vgl. RUPP, S. 1055) wird ein gemessenes Volumen KCy-Lsg. bekannten Gehalts bis zum Auftreten einer bestehenden Trübung mit der zu bestimmenden säurefreien Kobaltsalzlsg. versetzt. Der Reaktionsendpunkt ist sehr gut zu erkennen, da im Augenblick, wo die Komplexsalzbildung überschritten ist, braunes, stark trübendes Kobaltcyanid ausfällt. Verwendet man entsprechend eine neutrale Nickelsalzlsg., so wird der Endpunkt durch eine durch Niclecyanür bedingte Trübung angezeigt, die an Schärfe gewinnt, wenn der KCy-Lsg. vor der Titration 5—20 Tropfen 10%ig. NH₃ zugefügt werden. Umgekehrt kann auch ein gemessenes Volumen der neutralen Nickellsg., die 10 Tropfen 1%ig. Phenolphthaleins enthält, mit $\frac{1}{2}$ -n. KCy-Lsg. auf Rötung titriert werden, oder man versetzt die neutrale Nickellsg. mit einem Überschuß von $\frac{1}{2}$ -n. KCy und titriert in der klaren Komplexsalzlsg. diesen Überschuß mit $\frac{1}{2}$ -n. HCl oder H₂SO₄ (2 Tropfen Methylorange als Indicator) zurück. Die beiden letzten Verff. sind auf Co nicht übertragbar (vgl. GROSSMANN, Chem.-Ztg. 32. 1223; C. 1909. I. 216). (Chem.-Ztg. 34. 322—23. 29/3.) RÜHLE.

Paul Bogolubow, *Beitrag zur Nickelbestimmung mittels Dimethylglyoxims*. Die nach den Methoden von BRUNCK (Stahl u. Eisen 28. 331; C. 1908. I. 1424), WADOWISZEWSKI (Stahl u. Eisen 28. 960; C. 1908. II. 445), bezw. FRESSENIUS und BERGMANN [Ztschr. f. angew. Ch. 1908. 2579 (Elektrolyse in ammoniakalischer Lsg.)] ausgeführten Ni-Bestst. geben nach Vf. gut übereinstimmende Werte. Bei der Methode von WADOWISZEWSKI findet keine Sublimation des Nd. beim Veraschen statt; die Werte sind eher etwas höher, da auch bei stärkstem Glühen noch etwas Kohlenstoff zurückbleibt. Das Filter samt Nd. muß im Tiegel anfangs über kleiner Flamme verkohlt werden, ohne daß ein Aufflammen stattfindet. (Stahl u. Eisen 30. 458—59. 16/3. Permaer Kanonenfabrik.) GROSCHUFF.

P. E. Raaschou, *Eine mikrochemische Quecksilberbestimmungsmethode*. Zur quantitativen Best. sehr kleiner Quecksilbermengen kann auch die Messung des Durchmessers einer Quecksilberkugel herangezogen werden. Hierzu gestaltet sich das Verf. so, daß man unter Zusatz einer kleinen Menge Kupferlsg. mit H₂S fällt, den Sulfidniederschlag mit einem passenden Zersetzungsmittel destilliert, und zwar so, daß sämtliches Hg sicher zur Abscheidung gelangt und sich zu einer trockenen Quecksilberkugel vereinigt, die man entweder wägen oder u. Mk. messen kann.

Für die *Bestimmung des Quecksilbers im Harn* gibt Vf. folgende Ausführung an: 250 ccm Harn werden mit 1,5—2 g KClO₃ und 20 ccm konz. HCl $\frac{1}{2}$ Stde. lang gekocht und nach dem Abkühlen filtriert. Ein aliquoter Teil des Filtrats wird mit 0,05—1 g Kupfersulfat versetzt und 40 Minuten lang kalt mit H₂S gefällt. Man läßt den Nd. absetzen und filtriert durch ein Asbestfilter in einem Porzellansiebtrichter, wäscht 4 mal mit Schwefelwasserstoffwasser, je 3 mal mit A. und Ä. aus und saugt mit der Saugpumpe lufttrocken. Während des Auswaschens hält man den Trichter bedeckt. Zur Dest. des Sulfidniederschlages benutzt man Doppelröhren (ein 5 ccm fassendes Wägerohr, das in ein 16 cm langes Präparatenrohr hineinpaßt). In das kleine Rohr werden ca. 0,15 g Magnisit gebracht und etwas

Asbest darauf festgestopft. Hierauf kommt eine ca. 8 mm hohe Schicht gepulvertes Bleichromat. Der ganze Asbestkuchen wird in das kleine Rohr gebracht, der Trichter mit etwas Asbest sauber gerieben und dieser gleichfalls in das Röhrchen gegeben. Nun drückt man das Ganze im Röhrchen zusammen. Dieses wird mit Bleichromat bis ca. 1,4 cm vor der Öffnung gefüllt, etwas Asbest und eine ca. 1 cm hohe Schicht getrocknete Soda und zum Schluß wieder etwas Asbest daraufgegeben. In das große Rohr bringt man zuerst einige mg Kreide und dann das so gefüllte kleine Rohr. Mit Hilfe eines besonderen App. (Fig. 54) wird sodann

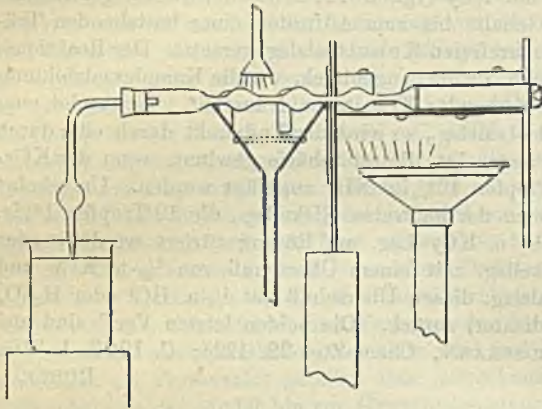


Fig. 54.

die Dest. durchgeführt. Beim Beginn der Dest. wird die Hälfte der Flamme mit einer Asbestplatte bedeckt, so daß die erste Kugel u. das reine Bleichromat ca. 5 Min. zuerst erhitzt werden. Dann werden nur die hinteren 2 cm vom Aufsatz bedeckt und zuletzt die Platte ganz abgenommen und die Substanz so lange erwärmt, bis einige Zeit keine Gasentw. zu sehen ist. Um die Quecksilberdämpfe in die Kugelcapillare hineinzutreiben, wird wieder der Aufsatz teilweise bedeckt. Die volle Erhitzung behält man

endlich so lange bei, bis der Magnesit ca. 3—4 cm CO_2 entwickelt hat, dann wird mit einer Stichflamme die Capillare zugeschmolzen, mit Salzsäure gefüllt und die unterste Kugel vorsichtig in 80—90° heißes Wasser getaucht und so bewegt, daß das grauschwarze Pulver sich möglichst in einer Kugel sammelt, dann bricht man die Capillare so durch, daß eine gerade Bruchfläche entsteht. Das abgebrochene Rohrende wird nun umgewendet, so daß die Öffnung in einen Tropfen W. zu stehen kommt, welcher in ein Uhr- oder Objektglas mit Vertiefung getropft worden ist. Die Quecksilberkugel wird mit Filtrierpapier getrocknet und der horizontale Hauptdurchmesser u. Mk. mit Meßokular gemessen. Dieser Wert, multipliziert mit dem Vergrößerungsfaktor, gibt den Durchmesser d in Tausendstel mm ausgedrückt an. Aus folgender Formel ergibt sich dann das berechnete Gewicht:

$$P = \frac{1}{6} \cdot 13,551 \cdot \pi \cdot (d : 1000)^3 \text{ mg Hg.}$$

Vf. glaubt auch, daß sich diese Methode infolge ihrer schnellen Ausführbarkeit sehr gut für Betriebsanalysen eignet. (Ztschr. f. anal. Ch. 49. 172—204. März. Wiesbaden. Chem. Lab. FRESSENIUS.) HEIDUSCHKA.

Heinrich Biltz und Wilhelm Biltz, *Über die Bildung von Rubanwasserstoff bei der analytischen Trennung von Cadmium und Kupfer*. Die Angabe der B. dieses Körpers bei obiger Trennung findet sich entgegen der Annahme von WÖHLER u. von HIRSCHBERG (S. 1384) sowohl in der „qualitativen Analyse unorganischer Substanzen“ von H. BILTZ, als auch in den „Übungsbeispielen aus der unorganischen Experimentalchemie“ von H. u. W. BILTZ. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 958—59. 9/4. [16/3.] Kiel u. Clausthal i/H.) BLOCH.

Albert Atterberg, *Die Plastizität und Kohärenz der Tone und Lehme*. (Vorläufige Mitteilung.) Vf. bespricht die Bestimmung der Plastizitätsgrenzen (obere

Dickflüssigkeitsgrenze, Fließbarkeits- oder obere Plastizitätsgrenze, Formbarkeitsgrenze, untere Plastizitätsgrenze, Grenze der Zusammenhaftbarkeit), der Schwingungsgrenze, des Plastizitätsgrades u. der Kohärenz der Tone und Lehme u. ihre Bedeutung für die *Bodenanalyse*. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Chem.-Ztg. 34. 369—71. 9/4. 379—80. 12/4.) GROSCHUFF.

M. Gary, *Die Prüfung von Traß*. (Vgl. GARY und SCHNEIDER, S. 65.) Auf Antrag des Ausschusses VI hat der „Deutsche Verband für die Materialprüfungen der Technik“ am 18/9. 1908 einige Abänderungen der früheren Beschlüsse über die Prüfung von Traß vom 29/9. 1900 (Mitt. K. Techn. Vers.-Anst. Berlin 19. S) beschlossen. Danach soll guter Traß mindestens 7% Glühverlust ergeben; außerdem sind einige Änderungen für die Best. der Zug- und Druckfestigkeit für notwendig erachtet worden. Der Vorschriftentext wird nebst Begründung für die beschlossenen Änderungen gegeben. (Mitt. K. Materialprfgs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 155—60. Abt. 2. [Baumaterialprüfung.]) RÜHLE.

A. Bukowski, *Einige Worte über Methylalkohol und dessen Nachweismethoden*. Zuerst gibt Vf. eine Zusammenstellung der Berichte über die sich immer mehr häufenden Vergiftungen durch Methylalkohol, der sich in Rußland des öfteren an Stelle des Äthylalkohols in pharmazeutischen Präparaten befindet. Dann berichtet Vf. über die *toxische Wrkg. desselben* und über die bekanntesten Methoden zum Nachweis des Methylalkohols. Die genaueste Methode ist die von RICHE und BARDY; sie beruht auf dem Entstehen von Methylviolett. Die vom Vf. angewendete, einfachere Methode ist folgende: Zu 2—3 cem des aus der zu prüfenden Fl. hergestellten Destillats fügt man ca. 10 cem 15%ig. H_2SO_4 und nach dem Abkühlen durch Einstellen in Eis nach und nach fein pulverisiertes $KMnO_4$ (im ganzen 0,8—1 g). Sofort nach der letzten Entfärbung wird die Fl. filtriert, so daß ein vollkommen klares, mehr oder weniger rot gefärbtes Filtrat erhalten wird. Dieses Filtrat wird durch leichtes Erwärmen entfärbt und dann abgekühlt, es enthält, wenn Methylalkohol vorhanden war, Formaldehyd; folgende Proben wurden damit ausgeführt: 1. Probe nach KENNTMANN. Man überschichtet 1 cem des Filtrats mit der gleichen Menge einer aus 0,25 g Morphium hydrochl. in 10 cem konz. H_2SO_4 hergestellten Lsg. Bei Ggw. von Formaldehyd entsteht an der Berührungsfläche schon nach einigen Sekunden ein violetter Ring. 2. Probe nach ARNOLD MENTZEL. In 1 cem des Filtrats wird ca. 0,01 g salzsaures Phenylhydrazin gel., hierauf einige Tropfen 10%ig. Eisenchloridlsg. und 10—15 Tropfen konz. H_2SO_4 dazugegeben. Bei Ggw. von Formaldehyd färbt sich die Fl. carminrot. Die KENNTMANNsche Rk. tritt noch bei einer Beimengung von 5% Methylalkohol ein.

Vf. untersuchte 105 Präparate (darunter befanden sich Kinderbalsam, Jodtinktur, Ätherweingeist, Camphergeist, Arnicatinktur, Pfefferminzgeist, Opodeldok und Kölnisches W.), davon enthielten 85 Methylalkohol. Nach vergleichenden Proben hat Vf. die Präparate: Kinderbalsam, Kölnisches W., Ätherweingeist und Camphergeist, letzterer wurde zur Hälfte mit W. verd. und vom Campher abfiltriert, ohne vorhergehende Dest. der Oxydation unterzogen. Jodtinktur muß vor der Dest. durch Überschuß von $Na_2S_2O_3$ entfärbt werden, während Opodeldok zu diesem Zwecke anzusäuern ist. (Pharm. Post 43. 129—32. 18/2. Warschau.)

HEIDUSCHKA.

André Kling, *Neue Methode zur Bestimmung der d-Weinsäure*. Das neue Verf. beruht auf der B. von Calciumracemat, $(C_4H_7O_6)_2Ca + 8H_2O$, die stets dann eintritt, wenn man eine überschüssiges Calciumacetat enthaltende Lsg. von d-Weinsäure oder einem d-Tartrat mit einer Lsg. von l-Weinsäure oder umgekehrt versetzt. Die im Überschuß befindliche Weinsäure fällt alsdann die Gesamtmenge ihres optischen

Antipoden aus. Das Calciumracemat ist so gut wie unl. in k. W., verd. Essigsäure, Weinsäure oder deren Salzlsgg., in k. verd. Lsgg. von Calciumacetat und Ammoniumsalsen, ll. dagegen selbst in stark verd. Mineralsäuren. Die Lsg. des Calciumracemats in verd. H_2SO_4 reduziert sd. $KMnO_4$ -Lsg. nach Maßgabe der vorhandenen Weinsäuremenge. — In Ggw. von überschüssigem d- oder l-Tartrat reißt das Calciumracemat eine geringe Menge des opt.-akt. Tartrats mit, von dem es durch Auflösen in verd. HCl und Wiederausfällen durch überschüssiges Na-Acetat befreit wird. Alkaliphosphate, -sulfate, -disulfate, l. Ca-Salze, Essigsäure, Äpfelsäure, Bernsteinsäure, Glucose, Glycerin, Tannin, Farbstoffe beeinflussen in Mengen, in denen sie sich im Wein, Most etc. finden, die Best. nicht. Al-, Fe-, Sb-Salze etc., welche mit Weinsäure Brechweinsteine bilden, stören dagegen die Ausfällung des Racemats. d-Weinsäureester füllen auf Zusatz von l-Calciumtartrat keine merklichen Mengen von Racemat.

Man versetzt 25 ccm der 0,3—0,4%ig. d-Weinsäurelsg. mit 100 ccm W., 25 ccm einer 1,6%ig. Lsg. von l-Seignettesalz und 20 ccm einer 3%ig. Calciumacetatlsg., löst den abfiltrierten, gewaschenen Nd. in 20 ccm 4%ig. HCl wieder auf, verd. die Lsg. auf 150 ccm und gibt 40 ccm einer Lsg., welche 10% Na-Acetat und 1% Ca-Acetat enthält, hinzu, kocht auf und läßt wieder erkalten. Man filtriert das abgeschiedene Racemat ab, wäscht es mit W., löst es in 10%ig. H_2SO_4 auf und titriert es in der Siedehitze durch eine etwa 1,6%ige, zuvor gegen reines Ditartrat eingestellte $KMnO_4$ -Lsg. Die Werte fallen etwas höher aus als die nach der alten Ditartratmethode erhaltenen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 616 bis 618. [7/3.*])

DÜSTERBEHN.

W. Autenrieth und Fritz Beuttel, *Über die Bestimmung des Phenols, Salicylalkohols, der Salicylsäure und p-Oxybenzoesäure als Tribromphenolbrom*. Wie bereits R. BENEDICT (LIEBIGS Ann. 199. 127) erkannt hat, wird Phenol in wss. Lsg. durch überschüssiges Bromwasser bei gewöhnlicher Temp. nicht als Tribromphenol, sondern ausschließlich als Tribromphenolbrom gefällt, und zwar mit fast theoretischer Ausbeute, so daß sich diese Rk. für praktische Zwecke zur quantitativen Best. des Phenols eignet. Das Gleiche ist der Fall bei Salicylsäure, p-Oxybenzoesäure, Salicylalkohol und Salicylaldehyd, die sämtlich durch überschüssiges Bromwasser in einer Ausbeute von 95—98% als Tribromphenolbrom gefällt werden. — *p-Kresol* läßt sich dagegen nur durch tagelange Einw. eines großen Überschusses von gesättigtem Bromwasser in Tribromphenolbrom überführen, doch ist die Ausfällung auch dann keine quantitative, da im günstigsten Falle nur 88% erhalten wurden. Versetzt man eine wss. Lsg. von *p-Kresol* mit Bromwasser bis zur Gelb- oder schwachen Rotfärbung und läßt nur 3—4 Stdn. unter häufigem Umschütteln stehen, so erhält man im wesentlichen 3,5-Dibrom-*p-kresolbrom* und 3,5-Dibromkresol. In Ggw. von ungel. Brom entstand einmal auch 3,5-Dibrom-*p-oxybenzylbromid*. Auch 2,4,6-Tribromphenol kann sich in dem Reaktionsprod. aus Bromwasser und *p-Kresol* vorfinden. Alle diese Prodd., das 3,5-Dibromkresol, 3,5-Dibromkresolbrom, 3,5-Dibromoxybenzylbromid, der aus letzterem erhaltliche 3,5-Dibrom-*p-oxybenzylalkohol* und das Tribromphenol, gehen durch tagelange Einw. von überschüssigem Bromwasser in Tribromphenolbrom über.

F. des *Tribromphenolbroms* 131°, bisweilen auch 133—135° unter Zers. — Zur Best. des Phenols, der Salicylsäure etc. versetzt man die wss. Phenollsg. allmählich mit so viel gesättigtem Bromwasser, daß die über dem Nd. stehende Fl. rotbraun gefärbt erscheint, u. über letzterer reichlich Bromdämpfe bemerkbar werden, schüttelt dann 10—15 Minuten kräftig durch, stellt das Gemisch am besten bis zum anderen Tage in den Eisschrank, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit etwas verd. Bromwasser nach und trocknet ihn im Vakuum über H_2SO_4 . — Die Methode läßt sich

auch zur Best. der Salicylsäure im Wein anwenden. — Das *3,5-Dibrom-p-kresolbrom*, $\text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\cdot\text{OBr}$, ist das Analogon zum Tribromphenolbrom und läßt sich nur durch rasches Auflösen in w., einige Tropfen W. enthaltendem Aceton und Abkühlen der Lsg. in einem Kältegemisch in Form gelber Nadeln und Blättchen vom F. 102—105° erhalten. Durch Kochen mit A. und Aceton, sowie durch Einw. von Reduktionsmitteln geht das Dibromkresolbrom in *3,5-Dibrom-p-kresol*, $\text{C}_7\text{H}_6\text{OBr}_2$, weiße, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle, F. 54°, über. *Benzoylderivat des Dibromkresols*, $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2$, Prismen aus A., F. 91°. — *o-Kresol* liefert bei der Einw. von Bromwasser neben in Sodalsg. unl. Prodd. *3,5-Dibrom-o-kresol* vom F. 57°; *Benzoat*, dicke Prismen aus A., F. 75—77°, zwl. in k. A., ll. in Ä., Bzl. und vor allem in Chlf. Eine Überführung des o-Kresols oder des Dibrom-o-kresols in Tribromphenolbrom mittels Bromwasser gelang bisher nicht. (Arch. der Pharm. 248. 112—27. 5/3. Freiburg i. B. Med. Abt. des chem. Univ.-Lab.) DÜSTERBEHN.

E. Crossonini, *Über den Nachweis von Indol in den bakterischen Kulturen mit der Ehrlichschen Methode*. Das EHRlichSche Reagens (Deutsches Arch. f. klin. Med. 71. 168; Ztschr. f. physiol. Ch. 31. 520; C. 1900. I. 753; 1901. II. 1320) ist der Kaliumnitrit-Schwefelsäurereaktion vorzuziehen und eignet sich auch zur colorimetrischen Best. des Indols in Kulturflüssigkeiten. Zu letzterem Zwecke braucht man die Fll. nicht zu destillieren. (Arch. f. Hyg. 72. 160—74. Genua. Hyg. Inst. d. Univ.) PROSKAUER.

A. Prochnow, *Zur Bestimmung des Fettgehaltes in Kakao und Schokolade* (vgl. S. 963). Alle bisher vorgeschlagenen Schnellmethoden dürften nach Ansicht des Vfs. nur dann Verwendung finden, wenn eine absolut genaue Best. des Fettgehaltes nicht erforderlich ist. Die SOXHLETSche Methode steht bisher immer noch unerreicht da. Hinsichtlich des Fettgehaltes der Kakaomasse schlägt Vf. vor, einstweilen bei Beibehaltung der SOXHLETSchen Extraktionsmethode in den „Vereinbarungen“ die Grenzzahlen auf 50—56% zu erhöhen. Zur Prüfung des Kakaofettes auf eine Verfälschung mit tierischen Fetten ist die von NEUBERG u. RAUCHWERGER (SALKOWSKI-Festschrift) angegebene Spektralreaktion nicht brauchbar, da diese Rk. auch von den Phytosterinen, wenigstens von denen des Sesam- und Baumwollsamens, gegeben wird. (Arch. der Pharm. 248. 81—88. 5/3. Braunschweig. Pharm.-chem. Inst. der Techn. Hochschule.) DÜSTERBEHN.

A. Backe, *Über eine neue, in den Nahrungsmitteln enthaltene Verbindung*. Diese neue, sich in den verschiedensten Backwaren findende, anfangs für Salicylsäure gehaltene Verb. (S. 1387) unterscheidet sich von dieser S. in folgender Weise: FeCl_3 färbt Salicylsäure rein violett, die neue Verb., wenn nur sehr wenig Reagens genommen wird, rot und erst bei Verwendung von mehr Reagens violett. Mit Salicylsäure tritt diese Rk. nur in neutraler, mit der neuen Verb. selbst in stark saurer Lsg. ein. Die neue Verb. gibt die Rk. von JORRISEN nicht. Durch längeres Kochen mit Natronlauge wird der neue Körper zerstört. — Nachgewiesen wurde die neue Verb. neuerdings in Zwieback, Brotkruste, geröstetem Kaffee, geröstetem Kakao etc. Man unterwirft die betreffende Substanz nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 oder H_3PO_4 der Wasserdampfdest., schüttelt das Destillat mit Ä. oder Chlf. aus und prüft den Rückstand des Auszuges mit FeCl_3 . Der neue Körper entsteht beim Erhitzen gewisser Zucker oder stärkehaltiger Substanzen, aber nur dann, wenn diese Stoffe zuvor der Einw. eins von der Amylase verschiedenen, in den Pflanzen (Getreide, Kaffee etc.) weit verbreiteten Enzyms unterworfen worden waren. Die Dest. mit H_2SO_4 oder H_3PO_4 hat den gleichen Effekt wie das Rösten.

Ein direkter Vergleich dieser neuen Verb. mit dem Maltol von BRANDT ergab,

daß beide Körper einander sehr ähnlich, aber nicht identisch sind. Beide Körper geben die gleichen Farkenrk., zeigen saure Rk. und sublimieren in schön ausgebildeten Krystallen, die Krystallformen sind indessen verschieden, wie auch der F. Letzterer liegt beim Maltol bei 159°, bei der neuen Verb. bei 95°. Die neue Verb. ist leichter flüchtig als das Maltol und bräunt sich an der Luft nicht. Bisweilen enthielten die Krystalle der neuen Verb. auch solche des Maltols; beide Verbb. können sich demnach gleichzeitig bilden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 540—43. [28/2.*])
DÜSTERBEHN.

L. Golodetz, *Wodurch ist die Osmiumsäurereaktion bedingt?* Jedes Tröpfchen Fett, das mit OsO_4 in wss. Lsg. oder in Dampfform in Berührung kommt, wird sofort tiefschwarz, eine Rk., die zum Nachweis von Fett in den Geweben viel angewandt wird. Nach Unterss. von Vf. und UNNA (Monatsh. f. prakt. Dermatologie 50. 95) fällt die Osmiumreaktion zwar bei allen Fetten positiv aus, ist aber lediglich an die Ölsäure gebunden. Die Osmiumreaktion beruht offenbar auf der Reduktion des Osmiumtetroxyds zu Osmiummetall oder auch zu einer niederen Oxydationsstufe. Beim längeren Aufbewahren wss. Lsgg. von Osmiumsäure in Glasgefäßen tritt von selbst Reduktion ein, indem sich ein amorpher, schwarzer Nd. bildet. Dieses geruchlose Reduktionsprod. der Osmiumsäure wird durch geeignete Oxydationsmittel, wie z. B. H_2O_2 , wieder gel., wobei der bekannte stechende Geruch der Osmiumsäure von neuem auftritt. Auch Gewebsschnitte, die infolge ihres Gehaltes an Fett durch OsO_4 geschwärzt worden waren, können durch H_2O_2 entfärbt werden (Geruch nach Osmiumsäure). Während Stearin-, Palmitinsäure, sowie Stearin durch Osmiumsäure nur sehr wenig geschwärzt werden, tritt diese Schwärzung mit Ölsäure und Olein rasch und intensiv ein. Das durch Bromieren der Ölsäure in Chlf.-Lsg. erhaltene Bromadditionsprod. der Ölsäure, braune, ölige M., gab mit Osmiumsäure nicht die geringste Schwärzung. Ebenso verhalten sich mit Ölsäure verunreinigte Stearin- und Palmitinsäure, wenn man die in ihnen enthaltenen Beimengungen von Ölsäure mit Brom absättigt. Dagegen reagiert ölsaures Natrium, durch Neutralisation von Ölsäure mit NaOH bereitet, ebenso wie Olein oder Oleinsäure. Nach diesen Verss. ist die Schwärzung der Fette durch OsO_4 nur auf die Ggw. von Ölsäure zurückzuführen, die ihre Reduktionsfähigkeit ihrem ungesättigten Zustande verdankt. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 72—73. April. Hamburg.)
ROTH-Cöthen.

M. Siegfeld, *Die Zusammensetzung des Butterfettes und die Wasserbestimmung in der Butter.* Das Verf. von BENGEN (S. 1061) enthält Fehlerquellen, die durch Benutzung tarielter Filter u. a. bedingt sind. Ferner enthält das Butterfett keine flüchtigen Bestandteile, so daß das bisherige Verf. der Wasserbest. in Butter aus dem Grunde nicht fehlerhaft sein kann. Vf. verweist auf einige früher (Ztschr. f. Unters. Nahrsg.- u. Genußmittel 6. 259; C. 1903. I. 999) von ihm angestellte Verss., bei denen verschiedene Mengen Butterfett bis zu $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf Temp. bis zu 115° erhitzt wurden, ohne daß Unterschiede, welche die Wäagefehler überschritten hätten, erhalten wurden. (Chem.-Ztg. 34. 330—31. 31/3.)
RÜHLE.

N. Monti, *Künstlicher Pfeffer in Körnern.* Vf. untersuchte Pfeffer, von welchem 40% aus künstlichen Körnern bestanden. Im Inneren enthielten dieselben Teigwarenstückchen von unbrauchbarer Qualität, die äußere Schicht bestand aus einer M. von Weizen- und Reismehl, Pfefferabfällen u. Abfällen ölhaltiger Samen. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 46—48. [18/12. 1909.] Pavia. Städt. chem. Lab.) HEIDUSCHKA.

M. E. Refhuss und **P. B. Hawk**, *Nylanders Reaktion bei Gegenwart von Quecksilber oder Chloroform.* Eine Nachprüfung der Angabe von BECHHOLD (Ztschr.

f. physiol. Ch. 46. 370; C. 1906. I. 161), daß die Ggw. von Hg oder Chlf. in zuckerhaltigem Harn einen positiven Ausfall der NYLANDERSchen Probe verhindere, ergab die völlige Unrichtigkeit dieser Behauptung. (Journ. of Biol. Chem. 7. 267—72. März.) HENLE.

M. E. Rehfuss und P. B. Hawk, *Studium der Nylanderschen Reaktion*. Es wurden Verss. ausgeführt zur Entscheidung der Frage, in welcher Weise die NYLANDERSche Probe am zweckmäßigsten angestellt wird, und es wurde die Genauigkeit der Probe, der Einfluß der Temp. auf die Rk. und der Einfluß der Ggw. fremder Substanzen auf den Ausfall der Probe untersucht. Die erste Frage ist dahin zu beantworten, daß man zweckmäßig 5 ccm Harn mit 0,5 ccm des NYLANDERSchen Reagenses (2 g Bi-Subnitrat, 4 g Rochellesalz, 100 ccm 10%ig. KOH) mischt und das Gemisch 5 Minuten lang in ein sd. Wasserbad eintaucht. Bezüglich der Genauigkeit der Probe ergab sich, daß sie auf Lsgg., die weniger als 0,08% Dextrose enthalten, nicht mehr angewandt werden kann. Die Temp. beeinflusst die Rk. in der Weise, daß je weniger stark man erhitzt, desto mehr Zeit bis zum Eintritt der Reduktion vergeht. In Ggw. von Eiweiß ist es zuweilen unmöglich, Zucker mittels des NYLANDERSchen Reagenses nachzuweisen infolge der B. einer eigentümlichen kolloiden Lsg. Von zahlreichen sonstigen Substanzen, deren Einfluß auf den Ausfall der Probe untersucht wurde, verhinderten nur drei einen positiven Ausfall der Probe bei Ggw. von Zucker, nämlich CrO_3 , Trichloressigsäure, Pyrogallol. Ein positiver Ausfall der Probe bei Abwesenheit von Zucker wurde unter der Einw. von Urotropin beobachtet dadurch, daß letzteres im Organismus teilweise zu Form-aldehyd zers. worden war. (Journ. of Biol. Chem. 7. 273—86. März.) HENLE.

E. R. Andrews, *Notiz über die Analyse von Ultramarinblau*. Man bringt 1 g Ultramarin in einer weithalsigen Flasche von etwa 150 ccm Inhalt mit 5—10 ccm W. zusammen, schüttelt bis zum vollständigen Zerfall der Klumpen, fügt dann 30 ccm von gesättigtem Bromwasser zu, schüttelt weiter, bis die Bromfarbe zu verschwinden beginnt, fügt dann von Zeit zu Zeit mehr Bromwasser zu, bis die Ultramarinfarbe nicht mehr sichtbar und ein ziemlicher Überschuß von Brom vorhanden ist, läßt 15 Min. stehen, filtriert den Inhalt so rasch als möglich, wäscht den Rückstand mit W., glüht und wägt. Das Filtrat dampft man nach dem Ansäuern mit 10 ccm konz. HCl zur Trockene, filtriert von SiO_2 , füllt das Filtrat auf ein bestimmtes Volumen auf, bestimmt dann in einem aliquoten Teil die Tonerde und in einem anderen den Schwefel direkt mit BaCl_2 . Den gewogenen Rückstand kocht man mit ein wenig Soda, filtriert und wägt von neuem. Der Verlust ist auf die im unl. Teil enthaltene SiO_2 zurückzuführen (etwa 1,5—2% der SiO_2). Der unl. Teil besteht aus Ton. Es wurden gefunden: 2,4—3,2% in Bromwasser Unlösliches, 38,7—41,00% SiO_2 , 24,6—26,4% Al_2O_3 , 12,1—12,8% S und 18,1—20,6% Na, O etc. Freier Schwefel wurde nie gefunden. (The Analyst 35. 157—58. April. [2/3.]) BLOCH.

Louis E. Levi und Earle V. Manuel, *Eine abgeänderte Methode zur Bestimmung des Degrasbildners in Moellons und Fettgemischen*. Bei größeren Gehalten an Wollfett können bei der Best. der Degrasbildner nach FAHRION beim Ausziehen der Fettsäuren mit PAe. störende Emulsionen entstehen. Dann empfiehlt Vf., wie folgt zu verfahren: 7—8 g der Substanz werden mit alkoh. KOH verseift, der A. vertrieben u. 100 ccm W. u. Essigsäure bis zur sauren Rk. hinzugefügt. Nun wird wss. Alkali in mäßigem Überschuß zugefügt, auf 200—300 ccm verd. und stehen gelassen oder mäßig erwärmt. Die Abscheidung der unl. Substanzen ist, wenn nötig, durch Zusatz gesättigter NaCl-Lsg. zu unterstützen. Nun wird filtriert, einige Male mit W. nachgewaschen, das Filtrat mit HCl zers. und die freien Fett-

säuren wie üblich mit PAe. ausgezogen. (Hide and Leather 1910. 5/3.; Collegium 1910. 119—20. 2/4. [5/2.] Milwaukee, Wis. Lab. of PFISTER & VOGEL. Leather Company.) RÜHLE.

J. Marcusson, *Terpentinöl und Terpentinölersatzmittel*. Den Angaben von HERZFELD (Chem.-Ztg. 33. 1081; C. 1909. II. 1593) gegenüber weist Vf. darauf hin, daß ein 10% Bzl. enthaltendes Terpentinöl keine größere Abscheidung gibt, als das Öl für sich allein, und daß von einem 50% Xylol enthaltenden Gemisch von 10 ccm nur 1,6 ccm ungel. geblieben waren. Durch neuere Verss. hat Vf. nun festgestellt, daß bei Prüfung der gleichen Mischung von Terpentinöl u. Benzol-KW-stoffen nach HERZFELD schwankende Resultate erhalten werden können, offenbar, weil noch nicht näher gekannte Verschiedenheiten in der Versuchsausführung merklichen Einfluß auf das Ergebnis haben; in allen Fällen aber waren die erhaltenen Zahlen zu niedrig. Auch die bei Abkühlung auf -10° erhaltenen Werte entsprachen fast völlig den bei Wasserkühlung erhaltenen. Auch bei Verwendung von nur 20 ccm konz. H_2SO_4 — sowohl bei Wasserkühlung, als auch bei Abkühlung auf -10° — ergab sich kein günstigeres Resultat. Eine genaue Best. der Benzolkohlenwasserstoffe, besonders der weniger reinen und höhersd., mit Hilfe konz. H_2SO_4 erscheint auch unmöglich wegen des Lösungsvermögens der S. für sie, selbst bei starker Kühlung mit W. Nach diesem Befunde kann Vf. das H_2SO_4 -Verf. zur Best. von Benzol-KW-stoffen in Terpentinöl nicht empfehlen, ebensowenig aber auch zum Nachweis von Bzn. im Terpentinöl, da selbst reine Terpentinöle mitunter 10—11% unl. Abscheidung ergeben und somit der Verfälschung mit Mineralöl verdächtig erscheinen. Dagegen liefert das HNO_3 -Verf. in der vom Vf. angegebenen Form Werte, die um höchstens 2,6% vom wahren Benzingehalte abweichen. Der dabei benutzte App. dürfte eher konstruiert worden sein als der HERZFELDSche, vor dem er übrigens mehrere Vorzüge voraus hat. (Chem.-Ztg. 34. 285—86. 19/3. Groß-Lichterfelde West. Kgl. Materialprüfungsamt.) HELLE.

G. W. Patterson, *Beständigkeitsprüfung von rauchschwachen Pulvern*. Die Beständigkeitsproben (Abeltest etc.) zeigen den Grad der bereits eingetretenen Zers. an und gestatten so Schlüsse auf den gegenwärtigen Zustand, dagegen liefern sie im allgemeinen keine Angaben über das zukünftige Verhalten der Pulver. Durch alle bei höheren Temp. anzustellenden Beständigkeitsproben wird freie oder gebundene Schwefelsäure in der Nitrocellulose nachgewiesen; am besten eignet sich hierfür die deutsche 135° -Probe. — Die bei niedrigeren Temp. auszuführenden Proben eignen sich zum Nachweis von im Pulver selbst eingetretener Zers., aber nicht zum Nachweis gebundener H_2SO_4 . Von den Proben dieser Kategorie geben die VIELLESche Probe und die Überwachungsprobe übereinstimmende Resultate und sind hierfür am besten geeignet.

Die bei $65,5^{\circ}$, bezw. 80° anzustellende *Überwachungsprobe* ist vom Vf. ausgearbeitet worden und soll an Stelle des Erhitzungstestes eingeführt werden. Es werden 10—50 g des Pulvers in einem gegen Stickoxyde möglichst resistenten Glas bis zum Auftreten der Braunfärbung erwärmt. Für die Pulver der größten Kaliber beträgt die Zeit bei $65,5^{\circ}$ 300—400 Tage, bei 80° den vierten Teil; in dem Maße wie das Pulver sich verschlechtert, nimmt die Dauer des Überwachungstestes ab, bis ein Punkt erreicht ist, wo für kleine Kaliber nur 1 Tag bei $65,5^{\circ}$ nötig ist, für große Kaliber ca. 6 Tage. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 47—49. 1/2. Indianhead, Naval Smokeless Powder Factory.) HÖHN.

Robert Robertson und Bertram J. Smart, *Die Bedeutung des Abelwärmetestes von Schießbaumwolle und Nitroglycerin*. Über die Ursache der Färbung beim

Abeltest, d. h. der Entw. von *Stickstoffperoxyd* aus Explosivstoffen beim Erwärmen, herrschen noch verschiedene Ansichten. Das NO_2 kann durch Zers. des Explosivstoffes selbst, aber auch durch Zers. nicht vollständig entfernter Verunreinigungen entstehen; ferner kann es durch langsame Zers. gebildet und im Explosivstoff gel. enthalten sein, so daß die zum Zustandekommen der Farbenrk. erforderliche Zeit dem Lösungsdruck des Gases indirekt proportional ist. — Es wurden zunächst die Bedingungen für das Zustandekommen einer deutlichen Färbung von Jodkalistärkepapier durch Einw. von NO_2 auf das gewöhnlich angewandte Testpapier studiert. Werden Abeltestpapiere der Einw. einer unbegrenzten Menge stickstoffperoxydhaltiger Luft ausgesetzt, so ist die zum Zustandekommen einer deutlichen Färbung nötige Zeit der Konzentration des NO_2 indirekt proportional. Für das in Waltham Abbey hergestellte Standarttestpapier ist das Prod. aus Zeit (in Min.) und Konzentration des NO_2 (mg pro ccm) = $31,10^{-6}$; die von einem dieser Papiere bis zum Eintritt der Färbung absorbierte Menge NO_2 beträgt $135,10^{-6}$ mg.

Für *Schießbaumwolle* stimmt der berechnete Wärmetest bei verschiedenen Temp. u. Mengen gut mit der experimentellen Daten überein; dies stützt die Anschauung, daß die Entw. von NO_2 auf Zers. der Schießbaumwolle selbst u. nicht auf gelöste Verunreinigungen zurückzuführen ist. Schießbaumwolle muß für den Wärmetest durch mehrtägiges Liegen an der Luft bis zu einem bestimmten Feuchtigkeitsgehalt vorbereitet werden; ist sie zu trocken, gibt sie wegen Austrocknung des Papiers einen zu hohen Test, ebenso bei zu hohem Feuchtigkeitsgehalt, da dann das sich kondensierende W. viel NO_2 löst. Da der Wärmetest der Schießbaumwolle lediglich eine Folge ihrer eigenen Zers. durch Hitze ist, kann er nicht als sicheres Maß ihrer Stabilität dienen. Unter den Bedingungen des WILL-Testes steigern nichtflüchtige Katalysatoren den Zersetzungsgrad unterhalb 135° und 15–30 Min. nicht zu anormalen Höhe.

Wird *Nitroglycerin* beim Abeltest von Glaswolle aufgesaugt, so ist seine Zers. wegen der Alkalität des Glases viel stärker, als berechnet (vgl. Chem. News 99. 289; C. 1909. II. 901); dagegen erhält man die berechneten Werte, wenn man es in entsprechenden gereinigten Quarzglascapillaren aufnimmt. Die Löslichkeit des NO_2 in Nitroglycerin ist so stark, daß man bei niedrigeren Temp. zu hohe Testwerte erhält; bei dem üblichen Verf. zur Wärmetestbest. entspricht die Zeit einfach dem Lösungsdruck des NO_2 in Nitroglycerin. Zusatz geringer Mengen Schießbaumwolle erhöht den Test durch Erniedrigung des Lösungsdruckes oder Steigerung der Viscosität; setzt man aber zum Zerstören des Flüssigkeitsmeniscus genügende Mengen Schießbaumwolle zu, so fällt der Test infolge Aufsaugung des Nitroglycerins rapid. Enthält die zugesetzte Schießbaumwolle Schwefelsäureester, so befördern diese die Zers. des Nitroglycerins katalytisch, und man erhält niedrige Wärmeteste der Pasten. (Journ. Soc. Chem. Ind. 29. 130–38. 15/2. [17/1.*].) HÖHN.

Stephan P. Jannopoulos, *Nachweis von Sublimat in der komprimierten Schießbaumwolle*. Man rührt 30–40 g zerkleinerte gepreßte Schießbaumwolle mit W. zu einem dicken Brei an, bringt 10–15 sehr blanke, dünne und geschmeidige, 20·10 oder 25·15 mm große Stücke Kupferblech hinein, setzt 3–5 ccm konz. HCl zu, läßt 1–2 Tage stehen und spült die Kupferbleche mit sehr verd. NaOH, W., A. und Ä. Eines oder mehrere der Bleche bringt man dann in ein 6–8 cm langes, 6–8 mm weites, beiderseits offenes Glasröhrchen, erwärmt dies in schiefer Lage über einem Bunsenbrenner, wobei man einen trockenen Objektträger dicht an das höher liegende Ende des Glasrohres hält. Die Dämpfe des event. vorhandenen *Quecksilbers* verdichten sich auf der Glasplatte und sind mkr. oder mit J leicht nachzuweisen. (Ztschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5. 47. 1/2. Vortrag

vor den Internat. Kongreß f. angew. Chemie, London. Piräus. Griech. Kadetten-
schule.) HÖHN.

Technische Chemie.

C. von Girsewald, *Peroxyde und Persalze*. Bericht über den Stand der Erzeugung von *Wasserstoffperoxyd*, Peroxyden der Alkalien, Superoxyden der Erdalkalien, Natrium-, Kalium-, Magnesiumperborat, der modernen Wasch- u. Bleichmittel, sowie von Persulfaten. (Chem. Ind. 33. 95—105. 15/2. Techn.-chem. Inst. Techn. Hochsch. Berlin.) BLOCH.

Theodor Meyer, *Die Abrahamsche Theorie*. (Vgl. RABE, S. 1193.) Der Vf. wendet sich gegen eine Überschätzung der ABRAHAM'Schen Theorie und besonders gegen die von RABE empfohlene Einstäubung von W. oder Schwefelsäure in der ABRAHAM'Schen Strömungsrichtung. Die Einleitung der Gase in der von RABE vorgeschlagenen Weise wird wahrscheinlich einen gewissen Erfolg haben. Für Tangentialkammern liegt ein Bedürfnis zur Zirkulationsverstärkung durch die von RABE empfohlene Methode überhaupt nicht vor. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 555—57. 25/3. [10/2.]) BLOCH.

Wm. Mason, *Die Chemie des Ammoniaksodaprozesses*. Nach Bemerkungen über die fortschreitende Entw. des Vorgangs wird gezeigt, daß ein Zusatz von NaCl zum Carbonisator, um Verlust an in Lsg. bleibendem Bicarbonat zu verhüten, unnötig ist, da ohne Salzzusatz bessere Ergebnisse erzielt werden, als mit solchem (vgl. Vf., S. 1063). (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 488—90. 18/3.) RÜHLE.

K. Friedrich, *Thermische Daten zu den Röstprozessen*. 2. (1. vgl. Metallurgie 6. 169; C. 1909. II. 316). Der Vf. berichtet von orientierenden Verss. über *Arsenide*, besonders des *Kobalts* u. *Nickels*, sowie über das Verhalten des freien *Arsens* selbst. Von den untersuchten Arseniden mit höherem As-Gehalt sind diejenigen des Kupfers am unbeständigsten; die Rauchentw. beginnt hier schon bei 130°, während bei den Arseniden des Fe, Mn, Co u. Ni die Röstung erst weit über 500° einsetzt. Das legt die Annahme nahe, daß in diesen Cu-As-Schmelzen das As wenigstens zum Teil in elementarer Form enthalten ist. Vielleicht läßt sich darauf eine Trennung des Cu von Mn, Ni u. Co ermöglichen. Nickelarsenide rösten im Konzentrationsbereich von NiAs bis Ni₂As₂ bei viel tieferen Tempp. und rascher als die entsprechenden Kobaltarsenide; vielleicht läßt sich darauf eine Trennungsmethode von Ni und Co basieren. (Metallurgie 7. 79—89. 8/2. Metallhüttenmänn. Lab. Techn. Hochsch. Breslau.) BLOCH.

E. J. Horwood, *Verfahren zur Trennung von Metallsulfiden*. Das aus Schwefelblei und Schwefelzink bestehende gemischte Aufbereitungsprod. kann einerseits in reines Zinkerz, andererseits in Bleierz zerlegt werden dadurch, daß man das Sulfidgemenge bei niedriger Temp. röstet, wodurch das Schwefelblei zum großen Teil in Bleisulfat verwandelt wird, in welchem Zustand es in S. und Öl nicht mehr schwebefähig ist. Da das Rösten auf das Schwefelzink keinen merklichen Einfluß ausübt, so bleibt beim erneuten Schwebeverf. das Bleierz für sich zurück. — Bei pyritartigen Erzen wird durch feines Mahlen des rohen Erzes und durch Rösten bei niedriger Temp. der Pyrit oxydiert, das Schwefelblei in Bleisulfat übergeführt, die Zinkblende bleibt praktisch unverändert und schwimmt beim Schwebeprozess sehr rein, während die zurückbleibenden Blei- und Eisenverb. in der Bleihütte ohne Zuschlag verschmolzen werden. Es werden so im Zinkschlich 85% des *Zinks*

des Erzes und im Rückstand 70% seines Bleis gewonnen. — Durch Digerieren des sulfatisierten Erzes mit CuSO_4 oder einem anderen Cu-Salz mit oder ohne NaCl verliert das Silber die Schwebefähigkeit und bleibt bei den darauffolgenden Operationen mit Pb im Rückstand. (Österr. Ztschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 58. 121—22. 5/3. Bendigo. Australien.)

BLOCH.

E. Heyn und O. Bauer, *Über den Angriff des Eisens durch Wasser und wässerige Lösungen*. III. Mitteilung. (Vgl. I. Mitteilung, Mitt. K. Techn. Vers.-Anst. Berlin 18. 39; II. Mitteilung, Mitt. K. Materialprüfungs-Amt Groß-Lichterfelde West 26. 1; C. 1908. I. 2063). F. Ergänzung zum Abschnitt A der Mitteilung II: Einfluß von Sauerstoff und Kohlensäure auf den Rostangriff des Eisens durch Wasser und wässerige Lösungen. Zunächst wird gegenüber stellenweiser mißverständlicher Auffassung der früheren Darlegungen der Vff. nochmals betont, daß nach Ansicht der Vff. Ggw. von CO_2 für den Eintritt des Rostens nicht notwendige Vorbedingung ist, wohl aber Ggw. von O; dann wird auf Grund theoretischer Erwägungen dargetan, daß das Verhalten des Eisens gegenüber verd. SS., wie oft schon hervorgehoben, keinen Maßstab für seine Widerstandsfähigkeit gegen Rosten abgibt. — G. Ergänzung zum Abschnitt C der Mitteilung II. Vergleich einiger Eisensorten bezüglich des Rostangriffes durch Wasser. Flüssigkeit in Ruhe. Ergänzende Verss. von längerer Dauer haben gezeigt, daß zwischen Gußeisen, Flußeisen und Schweißeisen hinsichtlich ihres Angriffes durch destilliertes W. nennenswerte Unterschiede nicht bestehen, daß es vielmehr vom Zufall abhängt, ob nach bestimmter Zeit eine der 3 Eisensorten stärkeren oder schwächeren Angriff gegenüber den anderen zeigt.

H. Ergänzung zum Abschnitt D. der Mitteilung II. Vergleichende Untersuchungen über das Angriffsvermögen verschiedener Flüssigkeiten gegenüber Eisen bei Zimmerwärme a) Flüssigkeit in Ruhe. Die früher angestellten Verss. sind erweitert u. auch auf Fl., die zwei Elektrolyte enthalten, ausgedehnt worden. Hierbei hat sich ergeben, daß NaCl die schützende Wrkg. sämtlicher Lsgg. mit Konzentrationen oberhalb des Schwellenwertes beeinträchtigt, zum Teil wird diese Wrkg. ganz aufgehoben, zum Teil nur bis zu höheren Konzentrationen verschoben. In den stärkeren Lsgg. von Kaliumdichromat und Kaliumferriocyanid wird durch NaCl die Schutzwrkg. nicht nur aufgehoben, sondern der Lsg. starkes Angriffsvermögen auf Eisen erteilt. Eine ähnliche Wrkg. wie NaCl hat KNO_3 auf Na_2CO_3 -Lsgg. und, wenn auch schwächer, NH_4Cl auf Na_2CO_3 -Lsgg. b) Flüssigkeit in Bewegung. Bereits früher (II. Mitteilung E, l. c.) wurde gezeigt, daß der elektrische Spannungsunterschied zwischen Eisen und W. oder wss. Salzlsgg. sehr davon abhängt, ob der Elektrolyt in Ruhe oder bewegt ist. Durch Bewegung wird der Spannungswert nach der edleren Seite zu verändert. Es ist dann die Möglichkeit vorhanden, daß sich auf dem Eisen Stellen verschiedener Spannung bilden können, sog. äußere Lokalelemente, die von den, infolge ursprünglicher örtlicher Verschiedenheiten chemischer oder physikalischer Art gebildeten sog. inneren Lokalelementen, wohl zu unterscheiden sind. Eine gegenseitige Beeinflussung der inneren und äußeren Lokalelemente ist natürlich möglich. Verss. über den Rostangriff von Schweißeisen, Gußeisen und Flußeisen von fließendem, innig mit Luft gemengtem W. ergaben, daß Gußeisen im allgemeinen wesentlich stärker als die schiedbaren Eisensorten angegriffen wurde, daß aber der Angriff des Flußeisens sehr ungleichmäßig war, während er bei dem Gußeisen wesentlich gleichmäßiger war. In bewegter Lsg. von 10 g NaCl in 1 l destillierten W. treten diese Unterschiede wieder zurück. Die Stärke des Rostangriffes des verwendeten Fluß- und Gußeisens ist wesentlich abhängig

von der Bewegungsgeschwindigkeit des W.; mit steigender Geschwindigkeit steigt zunächst der Rostangriff, um nach Überschreiten eines Höchstwertes wieder zu fallen. Die örtliche Verschiedenheit des Rostangriffes erklärt sich damit, daß es unmöglich ist, die Fl. überall mit gleicher Geschwindigkeit an den Eisenproben vorbeizuführen; hierdurch entstehen Stellen mit verschiedenem Spannungswert, äußere Lokalelemente; die Stellen mit edlerem Spannungswert bewirken stärkeren Angriff der weniger edlen Stellen. Die Veredlung des Spannungswertes infolge Bewegungszunahme geht bei Flußeisen rascher vor sich als bei Gußeisen, weil in letzterem die inneren Lokalelemente (Eisenlegierung + Graphit) dem entgegenwirken; infolgedessen können sich beim Gußeisen nicht so schnell Stellen mit verschiedenem Spannungswerte ausbilden, womit auch die Gefahr starker örtlicher Verschiedenheiten des Rostangriffes vermindert wird.

I. Vergleichende Untersuchungen über das Angriffsvermögen verschiedener Flüssigkeiten gegenüber Eisen bei höheren Wärmegraden. Flüssigkeit ohne künstliche Bewegung. Theoretische Erwägungen, die durch Verss. bestätigt worden sind, haben ergeben, daß der Rostangriff mit wachsender Temp. zunächst steigt, daß bei höherer Temp. dagegen infolge Mangels an O wieder eine Verminderung eintritt; bei mittlerer Temp. ist somit ein Höchstwert des Rostangriffes zu erwarten. Für destilliertes Wasser wurde dieser Höchstwert in 2 Fällen zu 60 und 80° bestimmt; der Unterschied erklärt sich durch verschiedene Versuchsanordnung. Für verdünnte NaCl-Lösungen gilt dasselbe Gesetz; für starke NaCl-Lösungen ist der Höchstwert des Angriffes, der für verd. Lsgg. bei 80° liegt, oberhalb dieser Temp. zu suchen, wenn er überhaupt vorhanden ist. Sehr verdünnte Na₂CO₃-Lösungen können bei höheren Temp. (95°) örtliche Anfressungen auf dem Eisen hervorrufen. — K. Einige Bemerkungen über den Einfluß von Schutzschichten auf das Rosten von Eisen. Der Rost hat die Eigentümlichkeit, daß er von einer Stelle aus, wo er entstehen konnte, zwischen Eisen und Schutzschicht fortkriecht und in größerer Entfernung von der Ausgangsstelle die Schutzschicht abheben kann. — Die Ergebnisse der zahlreichen Verss. sind in Tabellen und Schaubildern niedergelegt. Eine kurze Wiedergabe des Inhaltes vorliegender Arbeit ist nicht möglich, es konnte nur einiges herausgehoben werden. Im übrigen muß auf das Original verwiesen werden. (Mitt. K. Materialprüfungs.-Amt Groß-Lichterfelde West 28. 62—137.)

RÜHLE.

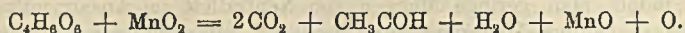
L. J. Dorenfeldt, *Feinkiesofenbetrieb in Sulfitzellstofffabriken*. Der Vf. schildert im Anschluß an die Diskussion zu einem Vortrag von KLASON diesen Betrieb in verschiedenen Ländern, besonders den HERRESHOFFSchen Ofen, ferner den Einfluß von Selen (welches sich in den Kiesen findet) auf den Gesamtbetrieb. Es übt ganz verschiedenen Einfluß aus, je nachdem der betreffende Kies mehr oder weniger feinen Staub enthält. (Ztschr. f. angew. Ch. 23. 591—95. 1/4. 1910. [12/12.—27/11.* 1909.])

BLOCH.

Maurain und Warcollier, *Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf in Gärung befindlichen Wein*. (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 149. 155; C. 1909. II. 1503.) Die Vff. untersuchten mittels der früher beschriebenen Versuchsanordnung die Einw. der ultravioletten Strahlen auf in Gärung befindlichen Weißwein. Es ergab sich, daß die Sterilisierung des Weißweines leichter vor sich geht als die von Apfelwein, was auf die größere Durchlässigkeit des Weines für die ultravioletten Strahlen zurückzuführen ist. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 343—44. [7/2.*])

BUGGE.

Giovanni Leoncini, *Wirkung des Manganperoxyds bei der Weinbereitung in bezug auf die Weinsäure*. Behandelt man eine wss. Weinsäurelsg. mit MnO_2 in der Wärme, so beginnt bei 35° CO_2 -Entw., gleichzeitig bildet sich *Acetaldehyd*:



Die Rk. ist bei ca. 80° vollständig u. läßt sich zur Aldehyddarstellung benutzen. Ist MnO_2 im Überschuß, so wird alle Weinsäure zers.; ist dies nicht der Fall, so bildet sich nebenbei ein weißes, unl. Pulver von Manganotartrat $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COO})_2\text{Mn}$. Verbleibt dieses Salz in der weinsäuren Lsg., so verwandelt es sich in ein kristallinisches, rötliches Pulver in $\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COO})_2\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O}$, das bei 100° sein W. verliert. Eine Zers. der Weinsäure findet auch statt, wenn kein MnO_2 mehr vorhanden ist, sondern nur das l. Mangantartrat. Auch wirkt MnO_2 in gleicher Weise auf l. saure Tartrate und auf SS., welche die Gruppe $-\text{CH}(\text{OH})$ enthalten, wie Äpfel- und Citronensäure.

Weine, deren Most mit MnO_2 behandelt worden ist, werden mehr Aldehydverbh. enthalten, abgesehen von dem Aldehyd, der durch direkte Einw. des MnO_2 auf A. entstehen könnte. Ferner werden sich zusammengesetzte Äther, Acetale u. flüchtige SS. vorfinden, und ein solcher Wein hätte die Eigenschaften eines alten Weines. Nachteilig wäre dabei die Verminderung der Weinsäure u. damit der Haltbarkeit und der Gehalt an Mn-Salzen. Ein Essig, der mit MnO_2 hergestellt worden war und viel Mn-Salze enthielt, zeigte einen normalen Geschmack. Bei der Verwendung des MnO_2 für die Weinbereitung ist auch eine event. gesundheitschädliche Wrkg. des Mn zu beachten. (Staz. sperim. agrar. ital. 43. 33—45. [November 1909.] Pisa. Lab. f. landw. Chemie d. K. Univ.)

HEIDUSCHKA.

A. M. Sigg, *Die Karitébutter und ihre Verwendung*. Vf. schildert die unständige Darst. der Karitébutter durch die Eingeborenen, bei der höchstens 27% der vorhandenen Butter gewonnen werden. Würde man die einfach an der Sonne getrockneten Kerne nach Europa schaffen, im Kollergang zerkleinern und hydraulisch pressen, so würde man statt der unangenehm riechenden (infolge Gärung der Samen), gelben Karitébutter der Eingeborenen eine weiße, feste, von jeder Schärfe freie, schwach nach Kakao riechende Butter erhalten. Zur Reinigung der Butter der Eingeborenen hat sich am besten die Waschung mit w. A. bewährt. Karitébutter kann Coprahöl nicht völlig ersetzen, aber man kann von diesem einen Teil, beispielsweise 20%, durch sie ersetzen und erzielt bei Zusatz von noch 5% Harz ebenso gut schäumende Seifen. Bei besonderer Sorgfalt in der Gewinnung dürfte die Karitébutter auch für Speisezwecke Verwendung finden können. (L'Echo de la Savonnerie; Seifensieder-Ztg. 37. 354—55. 31/3. u. 379—80. 6/4.) ROTH-Cöthen.

G. Hauser, *Beiträge zur rationellen Glyceringewinnung*. Die Arbeit hat rein praktische Interesse. Vf. bespricht die rationelle Gewinnung von Glycerin für solche Betriebe, die sich noch nicht entschlossen haben, zur modernen Fettspaltung überzugehen, und für deren Rentabilität gerade die Gewinnung des Glycerins ausschlaggebend ist. In einem gut geführten Betriebe darf das in der Seife verbleibende Glycerin höchstens 0,5% betragen. Da das Glycerin arsenfrei sein muß, sind alle benutzten Chemikalien auf ihre Reinheit zu prüfen; auch ein zu hoher Gehalt an H_2SO_4 , z. B. in der verwendeten HCl , ist zu vermeiden, da das in das Rohglycerin gelangende Sulfat eine ungünstige Wrkg. auf das physikalische Verhalten des Rohglycerins ausübt und sich nur schwer ausscheidet. Die Behauptung, daß die auf Unterlauge gesottene Kernseife den Vorzug vor dem durch Verseifung der freien Fettsäuren hergestellten Fabrikat verdient, ist richtig. Der höhere Glyceringehalt der direkt verseiften Fette übt einen günstigen Einfluß bei der



Seifenwrkg. aus, indem die Emulgierungskraft der Seife verstärkt und auch ihre physikalische Struktur für die Anwendung verbessert wird. Aber man kann auch der bei der Fettsäureverarbeitung erzielten Seife diese günstigen Eigenschaften verleihen, indem man geringe Mengen von Neutralfett im Ansatz mitverwendet. Der möglichst baldige Übergang zum Spaltverf. ist aber nach Vf. allen Seifenfabriken im Interesse ihrer Rentabilität anzuraten. (Seifensieder-Ztg. 37. 279—81. 16/3. u. 327—29. 23/3. [8/1.]) ROTH-Cöthen.

B., *Beiträge zur Verwendung des Natriumperborates*. Im Anschluß an den Aufsatz von HAUSER (Seifensieder-Ztg. 36. 1275. 1329. 1356; C. 1909. II. 2210) bespricht Vf. das Verhalten des *Perborats* bei Bleichprozessen. Es ist ausgeschlossen, daß sich spontan das schädliche Na_2O_2 aus hydrolytisch abgespaltenem Alkali der Seife und naszierendem O bildet, denn diese Verb. ist unter den beim Wasch-, bezw. Bleichprozeß vorhandenen Bedingungen nicht haltbar. Auch zersetzt sich Natriumperborat schon bei verhältnismäßig niedrigen Temp., so daß bei einer Steigerung der Temp. gar kein O mehr verfügbar ist, um eine Na_2O_2 -Bildung zu bewirken. Neuerdings bringt man besondere *Perboratbleichpräparate* in den Handel, bei denen eine Abspaltung des aktiven O nur langsam vor sich geht, wodurch die Bleichwirkung sicherer und intensiver ist. Natriumperborat dürfte auch in der *Bleicherei* der Textilfaser Anwendung finden u. Chlorkalk u. elektrolytische Bleichlange verdrängen. Zurzeit ist die Hauptverwendung des Natriumperborats die Mischung mit Seifenpulvern. Dazu ungeeignet sind Perborate amorpher Struktur und solche, die nur annähernd einen Gehalt von 10% aktivem O erreichen; denn bei diesen tritt bald eine Oxydation der Seife unter Zers. des Perborats ein. Der neuerdings in den Handel gebrachte *Perborax*, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_8 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ hat vor dem Perborat, $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, z. B. sogenanntem Enka IV, keine Vorzüge; die Haltbarkeit des Perborax ist nicht größer als die des Perborats; die langsamere Zers. des letzteren bedingt, abgesehen von dem höheren O-Gehalt, eine größere Bleichkraft desselben. Gegenwärtig hält man es für praktisch, die Bleichmittel allein in besonderer Packung oder aber Seifenpulver und Perborat in einer Packung, aber beide getrennt, zu bringen. Nicht gelungen ist bisher die Darst. einer wirklich haltbaren, wirksamen Sauerstoffseife in fester Form, die, außer auf medizinischem Gebiete, auch in der Hauswäscherei, sowie in der Textil- und Papierindustrie Verwendung finden würde. (Seifensieder-Ztg. 37. 278—79. 16/3.) ROTH-Cöthen.

Léo Vignon, *Diffusionsvermögen gewisser künstlicher Farbstoffe*. (Vgl. S. 1466.) Von den in W. l. künstlichen Farbstoffen bilden die einen wirkliche, die anderen falsche oder kolloidale Lsgg. Alle diese Lsgg. erscheinen gleich klar u. filtrieren in fast gleicher Weise durch gewöhnliches Filtrierpapier. Die Unters. des Diffusionsvermögens dieser Lsgg. ergab indessen eine große Verschiedenheit der Farbstoffe. 10 ccm der 1‰ig. Farbstofflg. wurden in einem SCHLEICHER-SCHÜLLSchen Diffusionszylinder Nr. 579 24 Stdn. der Diffusion gegen 250 ccm W. von gewöhnlicher Temp. unterworfen. Hierbei diffundierten in %:

<i>Pikrinsäure</i>	59,50%	<i>Malachitgrün</i>	3,12%
<i>Naphtholgelb S</i>	30,62 „	<i>Fuchsin S</i>	2,49 „
<i>Dinitro-α-naphthol</i>	29,64 „	<i>Eosin</i>	2,00 „
<i>Fuchsin</i>	27,35 „	<i>Methylenblau</i>	0,99 „
<i>Orange II</i>	24,75 „	<i>Safranin G</i>	0,50 „
<i>Rhodamin</i>	18,86 „	<i>Krystallviolett</i>	0,47 „
<i>Methylgrün</i>	6,65 „		

Kongorot, Diaminblau 3 R, Diamingrün, Saint-Denisrot, Diphenylaminblau und

Diaminschwarz B H diffundierten überhaupt nicht. Kongorot ließ selbst bei 90° innerhalb 48 Stdn. keine Spur von Farbstoff passieren.

Der chemische Charakter des Farbstoffes scheint ohne Einfluß auf das Diffusionsvermögen zu sein. Diejenigen Farbstoffe, deren Diffusionsvermögen gleich Null ist, besitzen ein stark kondensiertes Mol. u. bilden mit W. falsche Lsgg.; sie gehören zur Gruppe der substantiven Farbstoffe und lassen sich gleichmäßig auf alle Gewebe vermöge der molekularen Attraktion fixieren. (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 619—22. [7/3.*]) DÜSTERBEHN.

A. Chaplet, *Undurchlässige Überzüge bei der Appretur von Geweben*. Besprechung der verschiedenen Verff. zum Wasserdichtmachen von Stoffen durch Überziehen derselben mit einer undurchlässigen Schicht. (Revue générale de Chimie pure et appl. 13. 121—28. 3/4.) HENLE.

A. Lumière, L. Lumière und A. Seyewetz, *Wirkung des Bromkaliums bei Entwickeln zur Erhöhung der Kontraste der entwickelten Bilder*. Es wurde die Einw. der verschiedenartigsten Verb. (NaBr , NH_4Br , LiBr , CaBr_2 , BaBr_2 , MgBr_2 , HBr , Bromwasser, Bromate, Bromal, Bromacetophenon, KCl , KJ , KF , NaCl , NaJ , NaF , LiCl , LiJ , LiF , NH_4Cl , NH_4J , NH_4F , K_2SO_4 , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HCl , HJ , HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 , Citronensäure, Weinsäure, NaHSO_3) auf die Entw. der photographischen Platte in der Weise studiert, daß man äquimolekulare Mengen der genannten Substanzen einem Hydrochinonentwickler zufügte und beobachtete, ob eine Verstärkung der Kontraste eintrat oder nicht. Es zeigte sich, daß nur l. Bromide oder solche Verb., die unter der Einw. des alkal. Entwicklers ein l. Bromid liefern, imstande sind, die Kontraste des entwickelten Bildes zu verstärken; Substanzen, welche die Entw. verlangsamen, haben an und für sich noch nicht die Eigenschaft, die Kontraste zu erhöhen. (Revue générale de Chimie pure et appl. 13. 128—30. 3/4. Lyon.) HENLE.

A. Künkler, *Zur Löslichkeit des Kolophoniums*. Vf. hat bereits früher mit H. SCHWEDHELM beobachtet, daß *Trane* bei Zimmertemp. Kolophonium, auch unzerkleinertes, ohne Rühren verhältnismäßig rasch und vollkommen auflösen. Diese Beobachtung konnte Vf. bestätigen. Als 10% Kolophonium in Stücken während 4 Monaten bei Zimmertemp. in Ölen stehen gelassen wurden, so löste sich in Olein Kolophonium sofort auf, in Tranen war ebenfalls baldige Lsg. zu beobachten, in Rüböl und Klauenöl trat sie langsamer, aber vollkommen ein; in Mineral-Colzaöl wird das Kolophonium nur etwas zerteilt, während in russischem Mineralmaschinenöl I überhaupt keine Veränderung des Harzes stattfand. (Seifensieder-Ztg. 37. 356. 31/3.)

ROTH-Cöthen.

R. Nowotny, *Verhalten der Fluoride bei der Holzkonservierung*. Fortführung der früheren (vgl. Österr. Chem.-Ztg. [2] 11. 164; C. 1908. II. 355) praktischen Verss. über Konservierung hölzerner Leitungsmaste mittels Fluoriden. (Österr. Chem.-Ztg. [2] 13. 81—84. 1/4. Wien.) ALEFELD.

B. Zaloziecki, *Neues Verfahren in der Paraffinfabrikation unter Verwendung von Preßschwüzzrohren*. Es wird eine Anlage in Mährisch-Schönberg beschrieben, in welcher nach Patent WEISER die hydraulische Preßarbeit durch Siebrohre ersetzt ist, die mit Schläuchen aus Filtertuch versehen sind und mit Dampf angewärmt werden. (Chem.-Ztg. 34. 265. 15/3.) BLOCH.

Johannes Paessler, *Über Beschädigungen der Häute durch unsachgemäße Konservierung und durch Verwendung ungeeigneter Denaturierungsmittel für das*

Häutesalz. Lederfehler sind zum großen Teile auf zu späte oder unsachgemäße Konservierung der rohen Häute und Felle zurückzuführen. Die Rohhaut gehört zu den fäulnisfähigsten Stoffen; die ersten Erscheinungen der beginnenden Fäulnis sind an dem Rohhautmaterial nicht wahrzunehmen, sie machen sich oft an der Blöße, zuweilen aber erst am fertigen Leder, besonders auf der Narbenseite durch Fehlen des Glanzes geltend. Demnach sollte jede Haut sofort nach dem Abziehen und Abkühlen konserviert werden. Dies erfolgt entweder durch Trocknen oder Salzen. Ersteres darf bei nicht zu hoher Temperatur geschehen, und es soll dabei für reichlichen Luftwechsel gesorgt werden. Zu empfehlen ist bei sehr langsamer Trocknung vor dem Trocknen die Behandlung mit einem Antisepticum; Formalin ist zu vermeiden, da es die Hautfaser in den Gerbvorgang schädigender Weise verändert, und sich das abfallende Leimleder nicht mehr zu Leim verkochen läßt. Zum Salzen darf nur frisches Salz (Häutesalz), nicht solches, das bereits zum Nachsalzen von Häuten gedient hat, verwendet werden. Zum Denaturieren dieses Salzes wird meist Petroleum, Soda oder Alaun oder schwefelsaure Tonerde benutzt. Vor der Verwendung der beiden letzten Mittel muß entschieden gewarnt werden, da hierdurch öfters Fehler an den Blößen und am Leder verursacht werden. Die Erklärung hierfür ist folgende: Das Tonerdesalz befindet sich in Kristallen im Häutesalz in ungleichmäßiger Verteilung; die Stellen, auf denen ein solcher zu liegen kommt, werden weißgar; dauert dann das Einweichen nicht sehr lange, so geht das Tonerdesalz nicht wieder völlig in Lsg., und es bildet sich bei der Behandlung im Äscher an diesen Stellen unl. Al_2O_3 und Gips. Hierdurch wird an diesen Stellen die Haarlässigkeit beeinträchtigt, was beim Haaren zu Narbenverletzungen führt. Werden solche Häute mit pflanzlichen Gerbstoffen gegerbt, so entstehen an solchen Stellen Gerbstofflacke, die sich durch eine andere, meist gelbe Farbe von der sonstigen Lederfarbe abheben. Am besten hat sich zum Denaturieren des Häutesalzes Petroleum oder Soda bewährt. (Die Lederindustrie 52. Ledertechn. Rundschau; Collegium 1910. 109—10. 26/3. 114—18. 2/4. Freiberg i. S. Deutsche Vers.-Anst. f. Lederind.) RÜHLE.

Georg Pinkus, *Das Wachs der Florabüste.* Nach Mitteilungen über die Vorgeschichte dieser Büste gibt Vf. die Ergebnisse der Unters. eines geringen Teiles (0,25 g) des Wachses derselben an, sowie eines zweiten Wachses, von einem Werke eines Wachsgießers LUCAS stammend, dem die Florabüste seinerzeit zur Reparatur übergeben worden sein soll. Die Ergebnisse stimmen so weit überein, daß man von einer Identität beider Wachse sprechen kann. Demnach haben entweder der Hersteller der Florabüste und LUCAS bei Zubereitung des Wachses nach demselben ererbten Rezept gearbeitet, oder ein und derselbe Mann, also LUCAS, hat beide Werke hergestellt. Das V. von *Walrat*, der sich sowohl in der Flora-, wie auch in der Lucasbüste findet, spricht ferner dafür, daß die Florabüste nicht vor 1700 entstanden ist, da *Walrat* erst nach 1700 in solchen Mengen und zu solchen Preisen — was RATHGEN und RAEHLMANN übersehen (vgl. nachfolgende Ref.) — in den Handel gekommen ist, daß die Technik ihn benutzen konnte. (Chem.-Ztg. 34. 277—79. 17/3. u. 353. 5/4. [25/3.] Berlin.) RÜHLE.

F. Rathgen, *Über die Untersuchung des Wachses der Florabüste.* Die Übereinstimmung der analytischen Werte zwischen den beiden von PINKUS (s. vorst. Ref.) untersuchten Wachspuben ist ein überraschender Zufall. Vf. selbst fand bei Wachspuben, die von verschiedenen Stellen der Florabüste stammten, Unterschiede, die auf verschiedene Zus. deuteten. Eben solche Unterschiede wurden auch bei verschiedenen Wachspuben, die von Wachsarbeiten des LUCAS stammten, gefunden. Eine besondere Übereinstimmung des Flora- und des Lucaswachses

ist demnach nicht zu erkennen. *Walrat* ist entgegen der Annahme von PINKUS (l. c.) längst vor 1700 bekannt und gebräuchlich gewesen. (Chem.-Ztg. 34. 305 bis 306. 24/3.) RÜHLE.

E. Raehlmann, *Die Geschichte des Walrats und der Florabüste*. Es wird entgegen PINKUS (s. vorst. Ref.) darauf verwiesen, daß *Walrat* bereits im ganzen Altertume und in der Renaissancezeit nicht nur bekannt gewesen, sondern auch als Wachs viel verwendet worden ist. Das V. von *Walrat* in der Florabüste beweist somit weder etwas für, noch gegen deren Herkunft aus der Renaissancezeit. (Chem.-Ztg. 34. 317. 26/3. [21/3.] Weimar.) RÜHLE.

Patente.

Kl. 8m. Nr. 221124 vom 3/2. 1909. [20/4. 1910].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung von roten Färbungen auf der Faser*. Es wurde gefunden, daß die nach Patentschrift 114841 (C. 1900. II. 1094) erhältlichen, durch Einw. von 1 Mol. der diazotierten Monoacidylverb. der Phenylendiamine u. Toluylendiamine auf 1 Mol. 2,2-Dinaphthylamin-5,5-dioxy-7,7-disulfosäure (Patentschrift 114974; C. 1900. II. 1093) entstehenden *Azofarbstoffe* sich zur Herst. schöner roter Nuancen durch Kombination mit *p-Nitranilin* auf der Faser eignen. Die so erhaltenen Färbungen besitzen dadurch besonderen Wert, daß sie sich in vorzüglicher Weise weiß ätzen lassen und gute Waschechtheit besitzen.

Kl. 8m. Nr. 221125 vom 24/7. 1909. [16/4. 1910].

Badische Anilin- & Sodafabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Erzeugung echter Färbungen auf der pflanzlichen Faser*. Die durch alkal. Reduktion von 2,2'-Dimethyl-1,1'-dianthrachinonylamin (Patentschrift 162824; C. 1905. II. 1206) erhältliche Leukoverb. wird auf der Faser fixiert u. dann der Farbstoff entwickelt. Man erhält so klare Rosatöne von großer Echtheit.

Kl. 12g. Nr. 221129 vom 17/11. 1908. [20/4. 1910].

Arthur Scherbius, Frankfurt a. M., und Hans Wach, Kiel-Gaarden, *Verfahren zur Vermeidung des Rückganges von chemischen Umsetzungen zwischen Gasen oder Gasgemischen durch schnelle Abkühlung der entstehenden gasförmigen Produkte*. Die Erfindung besteht im wesentlichen darin, daß sowohl das Kühlmittel — Gase oder Dämpfe — als auch die bei der chemischen Umsetzung entstandenen heißen Gase oder Dämpfe in zwei konzentrisch angeordneten Düsen auf hohe Geschwindigkeiten gebracht werden, so daß in möglichst kurzer Zeit eine möglichst große Berührungsfläche zwischen ihnen geschaffen wird. Eine Verbesserung der Abkühlung kann man erzielen, wenn man zwischen den unter hohen Geschwindigkeiten sich berührenden Gasen zu Beginn der Berührung eine Druckdifferenz schafft. In diesem Fall expandiert das Kühlmittel in die heißen Gase hinein und mischt sich mit ihnen. — Verwendet man zur Kühlung der heißen Gase in dem oben genannten Verf. Wasserdämpfe oder andere bei normalen Temp. kondensierende Dämpfe als Kühlmittel, so besteht ein weiterer Vorteil darin, daß man diese Dämpfe, falls sie nicht chemische Verb. mit den heißen Gasen eingehen, leicht wieder durch Kondensation von den gekühlten Gasen trennen kann.

Kl. 12n. Nr. 221130 vom 16/1. 1908. [16/4. 1910].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, Verfahren zur Herstellung massiver Mangansuperoxydanoden. Reines Mangannitrat wird in Formen gebracht u. durch Erhitzen auf 140—200° in Mangansuperoxyd verwandelt. Man kann auch reines, krystallinisches Mangansuperoxyd mit einer Beimengung von Mangannitrat mechanisch in Formen pressen und event. dann erhitzen. In diesem Falle dient das Mangannitrat als Bindemittel, das sich durch die Erhitzung ebenfalls in Mangansuperoxyd umwandelt. — Da Mangansuperoxyd verhältnismäßig leicht reduzierbar ist, u. die niedrigeren Oxydationsstufen des Mangans den elektrischen Strom nicht oder nur sehr schlecht leiten, ist es im allgemeinen schwierig, die Anschlüsse der elektrischen Leitungen an die Enden von Mangansuperoxydelektroden mit gutem und dauerndem Kontakt anzuschließen. Um dies zu erreichen, hat es sich nun als zweckmäßig herausgestellt, die betreffenden Enden der Elektroden galvanisch mit einer Schicht von *Bleisuperoxyd* zu überziehen.

Kl. 12n. Nr. 221062 vom 12/6. 1907. [15/4. 1910].

Gustav Albert Hempel, Leipzig-Ötzsch, Verfahren zur Herstellung reiner Wolframsäure aus Wolframerzen durch Aufschließen mit Alkali. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß das zweckmäßig gepulverte Erz unter Druck und bei hoher Temp. mit Ätzalkaliläugen unter Zusatz von Ätzkalk aufgeschlossen, u. daß die erhaltene, vom Rückstande durch Filtrieren o. dgl. befreite *Alkaliwolframat*lsg. gegebenenfalls, zwecks Entfernung etwa in Lsg. gegangener Fremdmetalle, in üblicher Weise, z. B. durch fraktionierte Fällung, weiter behandelt wird. Der der Ätzalkalilsg. beigefügte Ätzkalk bindet hauptsächlich Kieselsäure, Zinn, Mangan u. dgl., außerdem aber auch Wolframsäure unter B. von Calciumwolframat. Ein Überschuß an Ätzkalk ist daher zu vermeiden; falls trotzdem Calciumwolframat gebildet worden sein sollte, wird so viel Soda zugegeben, daß Calciumwolframat in Calciumcarbonat und Natriumwolframat umgewandelt wird.

Kl. 12o. Nr. 221112 vom 1/4. 1908. [20/4. 1910].

C. H. Boehringer Sohn, Nieder-Ingelheim a/Rh., Verfahren zur Gewinnung von konzentrierter Milchsäure aus milchsäuren Kalk enthaltenden Lösungen. Die Zers. des milchsäuren Kalkes wird in Ggw. von konz. Milchsäure ausgeführt. Die konz. Milchsäure kann sowohl den konz. milchsäuren Kalklsgg. vor deren Zers., als auch der zur Zerlegung des Kalksalzes dienenden S. zugesetzt werden. Da eine Lsg. von milchsäurem Kalk schon bei einem Gehalt von etwa 20% bei gewöhnlicher Temp. zu einem steifen Brei erstarrt, in dem die konz. Schwefelsäure unter starker Erhitzung eine Zers. der Milchsäure unter Dunkelfärbung hervorruft, so konnte man bisher nur eine Lsg. von etwa 10% Milchsäuregehalt ohne Verluste mit Schwefelsäure zers. Dagegen kann das neue Verf. auch schon zweckmäßig zur Herst. mittelkonz. Milchsäurelsgg. dienen, da der Milchsäurezusatz der M. vor der Zers. die erforderliche Dünnsflüssigkeit gibt, um die Zerstörung von Milchsäure zu verhüten.

Kl. 12o. Nr. 221261 vom 20/9. 1907. [22/4. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 216725 vom 20/9. 1907; C. 1910. I. 130.)

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von Arylsulfoxyessigsäuren. Die Abänderung des durch das Hauptpat. geschützte Verf. besteht darin, daß man zwecks Darst. der nicht carboxylierten *Arylsulfoxyessigsäuren* an Stelle der Arylthioglykol-o-carbonsäuren hier die nicht carboxylierten *Arylthioglykolsäuren* mit Hypochloriten behandelt. Aus *p-Chlor-o-tolythioglykolsäure* erhält man so *p-Chlor-o-tolylsulfoxyessigsäure*, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, weiße Nadelchen, l. in h. W., k. Spirit, in wenig Monohydrat blauviolett bis

kornblumenblau. — *o*-Chlorphenylthioglykolsäure liefert *o*-Chlorphenylsulfoxyessigsäure, $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, weiße Nadelchen, l. in h. W., k. Sprit; Lsg. in Monohydrat bei vorsichtigem Erwärmen blauviolett. — Die SS. sollen zur Darst. von Farbstoffen verwendet werden.

Kl. 12q. Nr. 221262 vom 9/2. 1908. [22/4. 1910].

Les Établissements Poulenc Frères und Ernest Fourneau, Paris, *Verfahren zur Darstellung der Salicylsäureester von Dioxyfettsäurealkylestern*. Das Verf. besteht darin, daß man salicylsäure Salze mit Halogenoxyfettsäurealkylestern der Zus. $\text{X} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CR}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{R}^1$ ($\text{X} = \text{Halogen}$, R u. $\text{R}^1 = \text{Alkyl}$) erhitzt. — Der Salicylsäureester von α, β -Dioxyisobuttersäureäthylester,

$$\text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})$$

$$\text{CH}_3 \cdot \underset{\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}$$
, wird gewonnen aus Natriumsalicylat und β -Chlor- α -oxyisobuttersäureäthylester bei 160 bis 175°. Der gewonnene Ester krystallisiert aus Lg. in glänzenden, rechteckigen Prismen, F. 51—52°, Kp_{17} 197°; in W. unl. Durch Alkalicarbonat wird der Ester in der Wärme allmählich zers. — Der Salicylsäureester von α, β -Dioxyisobuttersäure-n-propylester wird aus dem β -Chlor- α -oxyisobuttersäure-n-propylester dargestellt; er ist eine sirupöse, fast geruchlose Fl., Kp_{15} 203°; wl. in W.; organischen Lösungsmitteln ll. — Der Isoamylester ist eine Fl., Kp_{11} 200°, riecht stärker als der Propylester.

Kl. 21r. Nr. 221211 vom 4/2. 1909. [20/4. 1910].

Georg Erlwein, Charlottenburg, und **Ernst Marquardt**, Carow b. Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Bogenlichtelektroden, die Stickstoffverbindungen des Calcium, Barium oder Strontium enthalten*. Der Elektrode wird zunächst in bekannter Weise ein Carbid oder Carbiddungsgemisch der betreffenden Metalle einverleibt; sie wird hierauf in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre auf 600—1000° erhitzt, wodurch die Carbide in Cyanamide oder unter Umständen auch in Cyanide oder Nitride übergehen. Dadurch, daß die Stickstoffbehandlung erst nach dem Formen der Elektrode vorgenommen wird, erhält die Elektrode größere Festigkeit und Gleichmäßigkeit, sowie bessere Leitfähigkeit. Außerdem ist die Herstellung unter Umständen billiger, als wenn man direkt von den Cyanamiden und dgl. ausgeht.

Kl. 22a. Nr. 221214 vom 6/10. 1908. [21/4. 1910].

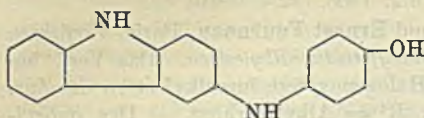
Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Wolle schwarz färbenden Monoazofarbstoffen*. Es wurde gefunden, daß sich die Diazoverbb. der Alkyl- u. Aryläther des 5-Nitro-2-aminophenols, wie z. B. das 5-Nitro-*o*-aminoanisol ($\text{NO}_2 : \text{NH}_2 : \text{OCH}_3 = 5 : 2 : 1$), und ihrer Derivate und Substitutionsprodukte in saurer Lsg. mit arylierten Derivaten der 2-Amino-8-naphthol-6-sulfosäure γ zu Monoazofarbstoffen vereinigen lassen, die Wolle aus saurem Bade in blumigen schwarzen Tönen anfärben und die Eigenschaft, vorzüglich zu egalisieren, mit guter Walk- und Lichtechtheit in sich vereinigen.

Kl. 22a. Nr. 221243 vom 3/7. 1908. [21/4. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung grünschwarzer Disazofarbstoffe für Wolle*. Das Verfahren besteht darin, daß man 1,8-Aminonaphthol-3,6-disulfosäure (H), bzw. 1,8-Aminonaphthol-4,6-disulfosäure (K) mit 2 Mol. *o*-Nitrodiazobenzol vereinigt. Die erhaltenen Farbstoffe haben eine weit grünstichigere Nuance als die entsprechenden Kombinationen mit *p*-Nitranilin.

Kl. 22a. Nr. 221215 vom 15/5. 1909. [19/4. 1910].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a/M., *Verfahren zur Darstellung schwarzer Sulfinfarbstoffe*. Schwarze Sulfinfarbstoffe, die sich durch Chlor-echtheit auszeichnen, und die zugleich volle blauschwarze Nuancen von besonderer Schönheit zeigen, erhält man, wenn man die *Indophenole* oder *Leukoindophenole*,



welche sich von *Carbazol* ableiten, bei Ggw. von Kupfer oder Kupfersalzen mit Polysulfiden behandelt. Es können dabei die verschiedenen bekannten Schwefelungsmethoden Verwendung finden. Die genannten Carbazolderivate können z. B.

erhalten werden durch Kondensation von *Nitrosophenol*, seinen Homologen u. Substitutionsprodd. mit Carbazol bei Ggw. von Schwefelsäure oder mit Hilfe analoger Verff., wie gleichzeitige Oxydation von Aminophenolen mit Carbazol, Kondensation von Chinonchlorimiden mit Carbazol. Die typische Konstitution der Ausgangsmaterialien entspricht wahrscheinlich nebenstehender Formel der Base $C_{12}H_8N \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot OH$.

Kl. 22e. Nr. 221216 vom 14/11. 1908. [22/4. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a/M., *Verfahren zur Herstellung von stickstoffhaltigen Küpfenfarbstoffen der Thioindigoreihe*. Es wurde gefunden, daß die Polyhalogenthioindigos, wie sie z. B. durch Behandeln von Thioindigofarbstoffen mit überschüssigem Brom oder mit Brom in Ggw. von Chlorsulfosäure erhalten werden, befähigt sind, beim Erhitzen mit Ammoniak oder primären Basen — zweckmäßig unter Zusatz von Substanzen, welche den Austausch des Halogens z. B. in der Anthrachinonreihe erleichtern, wie Kupfer, essigsäures Natrium etc. — das Halogen, insbesondere das Brom, teilweise auszutauschen, wobei neue stickstoffhaltige *Küpfenfarbstoffe* entstehen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Einw. von Ammoniak, p-Toluidin, Anilin, p-Phenylendiamin und Naphthylamin auf *Tetra-* und auf *Pentabromthioindigo*. Ferner ist erwähnt die Verwendung von Monoäthylamin, Benzylamin, p-Chloranilin, p-Aminodiphenyldiphenylamin und Benzidin, sowie von bromiertem Dichlor- und Tetrachlorthioindigo.

Kl. 29b. Nr. 221041 vom 6/9. 1908. [15/4. 1910].

Hanauer Kunstseidefabrik, G. m. b. H., Groß-Auheim b. Hanau, *Verfahren zur Herstellung glänzender Fäden aus Kupferoxydammoniakcelluloselösungen*. Als Fällmittel werden konz. Lsgg. schwefliger Salze angewendet. Die Verwendung der *Bisulfite* ermöglicht ein sofortiges Durchkoagulieren und die Herst. dünnster Fäden. Das Auswaschen des Kupfers, das zum größten Teil als Kupfertetraminsulfid in wss. Lsg. geht, ist leicht. Einem schnellen Erschöpfen des Koagulationsbades wird dadurch wirksam begegnet, daß man Schwefligsäuregas in das Bad leitet, wodurch entweder das vorhandene neutrale Sulfid zum Bisulfid regeneriert wird oder die schweflige S. mit dem Ammoniak aus der Kupferoxydammoniakcellulose Ammoniumbisulfid bildet. Um dem mit dem Bisulfid gefällten Faden noch erhöhte Festigkeit zu verleihen, wird er in seinem entkupferten, gallertartigen Zustande einer Nachbehandlung mit Natronlauge unterworfen. Als besonders vorteilhaft erwies sich die Behandlung des Fadens mit konz., auf etwa 70° erwärmter Natronlauge.

Kl. 30h. Nr. 221266 vom 8/11. 1908. [22/4. 1910].

Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung besonders wirksamer Bakterienkulturen*. Bakterienkulturen besitzen an

und für sich eine äußerst geringe Widerstandsfähigkeit gegenüber dem Arsen, so daß schon verhältnismäßig sehr geringe Zusätze von arseniger S. zu den Nährböden jede Weiterentw. der Bakterien verhindern; durch sehr allmähliche Gewöhnung in Nährsubstraten gelingt es indessen, die Kulturen auf arsenhaltigen Nährböden zu üppigster Entw. zu bringen. Die auf diesem Wege arsenfest gemachten Bakterien nehmen nach längerem Wachstum auf solchen arsenhaltigen Nährböden eine nicht unerhebliche Menge von *Arsen* in ihre Leibessubstanz auf. Hierbei hat es sich ergeben, daß nach Beendigung des Wachstums der Kulturen mit dem in der Nährbouillon zurückgebliebenen, also von den Bakterien nicht aufgenommenen Arsen gleichfalls eine Veränderung, und zwar eine Veränderung in spezifischem Sinne vor sich gegangen ist. Das ursprünglich als anorganische Verb., arsenige S., zu dem Nährboden hinzugefügte Arsen ist nach der Entw. der Kultur zum größten Teil in Form einer organischen Verb. vorhanden. Beide Prodd., also sowohl die arsenhaltigen Bakterienleiber, als auch die arsenhaltige und in spezifischer Weise modifizierte Nährbouillon, finden zur Therapie der entsprechenden Infektionskrankheiten Verwendung.

Kl. 39b. Nr. 221066 vom 21/11. 1906. [18/4. 1910].

Les Produits Chimiques de Croissy J. Basler & Co., Paris, Verfahren zur Regeneration von Kautschukabfällen, sowie zur Reinigung von Rohkautschuk. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß man das in *Terpineol* oder analogen Sauerstoffverb. der Terpene gel. Rohmaterial mit solchen mit den Lösungsmitteln mischbaren Fl. versetzt, die entweder lediglich auf die Verunreinigungen (z. B. Bzn.) oder lediglich auf den *Kautschuk* (z. B. A. oder Aceton) färend wirken.

Kl. 39b. Nr. 221080 vom 16/12. 1908. [21/4. 1910].

Auguste Chanard, Saint-Claude, Frankr., Verfahren zur Herstellung hornartiger Massen aus Leim und Harzen. Das Verf. besteht darin, daß einer aus *Leim* und *Harzen* bestehenden M. stärkemehlhaltige Stoffe zugesetzt werden, die mit *Essigsäure* aufgeschlossen sind, worauf die M. mit *Formaldehyd* gehärtet wird. Die M. kann ungefärbt bleiben, es können aber auch beliebige Färbemittel zugesetzt werden.

Kl. 39b. Nr. 221081 vom 13/1. 1909. [19/4. 1910].

Société Industrielle de Celluloïd, Paris, Verfahren zur Herstellung celluloidähnlicher Massen. Das Verf. besteht darin, daß der Mischung aus *Nitrocellulose* u. Campher oder Campherersatzmitteln *Maltodextrin*, gegebenenfalls nach vorangegangener Neutralisation mit alkal. wirkenden Körpern, wie z. B. Borax, zugesetzt wird. Das Maltodextrin bewahrt der M. nach seiner Einverleibung alle Eigenschaften der Plastizität, der Transparenz etc., es erhöht die Dauerhaftigkeit u. den Glanz der Politur und setzt die Brennbarkeit erheblich herunter.

Kl. 42i. Nr. 221283 vom 6/8. 1908. [23/4. 1910].

Max Arndt, Aachen, Verfahren und Vorrichtung zur Prüfung eines Luft- oder Gasgemisches mittels eines sich entfärbenden oder seine Farbe verändernden Reagens. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die zu prüfende Luft- oder Gasprobe mittels einer Turbine durch das Reagens hindurchgesaugt oder gedrückt wird.

Kl. 55b. Nr. 221149 vom 20/12. 1908. [18/4. 1910].

(Zus.-Pat. zu Nr. 220645 vom 28/6. 1908; C. 1910. I. 1475.)

Carl G. Schwalbe, Darmstadt, Verfahren zur Veredelung von Zellstoffen. An Stelle der gemäß dem Hauptpatent verwendeten Stickoxyde werden andere oxy-

dierende Mittel, wie z. B. Perchlorat, Perborat, Permanganat, Natriumsuperoxyd, Wasserstoffsperoxyd, benutzt, und man läßt eine alkal. Nachbehandlung in den Fällen folgen, in denen nicht durch das Oxydationsmittel selbst genügende Mengen von Alkali erzeugt werden.

Kl. 89 e. Nr. 221333 vom 4/12. 1908. [22/4. 1910].

Margarete Korn, Breslau, *Verfahren zur Gewinnung von Rübensäften und wasserarmen Preßrückständen*. Das Verf. besteht darin, daß die Rüben nach ihrer Zerkleinerung durch künstliche Abkühlung zum Gefrieren gebracht werden, bevor ihre Entsaftung stattfindet. Durch das Gefrieren wird ein Schrumpfen der Cuticula bewirkt, was einen leichten Saftaustritt zur Folge hat.

Kl. 89 a. Nr. 221199 vom 12/5. 1908. [14/4. 1910].

(Für die zugrunde liegende Anmeldung ist die Priorität der belgischen Anmeldung vom 25/4. 1908 anerkannt worden.)

Jean Charles Grière, Grevenbroich, *Verfahren und Vorrichtung zur Umwandlung von Zuckerlösungen in losen, trockenen Konsumzucker*. Das Verf. zur direkten Umwandlung von Zuckerlsgg. in mehr oder weniger feinen, trockenen Konsumzucker ist dadurch gekennzeichnet, daß die auf eine hohen Siedetemp., zweckmäßig 120—130°, entsprechende Konzentration eingedickte Zuckerlsg. mit einer solchen Menge (mindestens 50%) k., losen Zuckers versetzt wird, daß ein feuchter, h. Zuckerteig von 70° und darüber entsteht, und daß letzterer unter möglicher Erhaltung seiner Temp. zunächst in einer Maische zu einer homogenen M. verarbeitet u. hierauf in einer geeigneten Transportvorrichtung mit einem k. Luftstrom behandelt wird.

Bibliographie.

- Bücher der Naturwissenschaft.** Herausgegeben von S. GÜNTHER. 4. Band. G. Bugge, Strahlungserscheinungen, Ionen, Elektronen und Radioaktivität. Leipzig 1910. 138 SS. Mark 0,80.
- Foltzer, J.**, La Soie artificielle et sa fabrication. 2. édition, refondue. Paris 1910. gr. in-8. 144 pg. av. 11 planches et 8 figures. toile. Mark 12,50.
- Franke, H.**, Die pflanzlichen Gerbstoffe. Übersicht über Vorkommen, Eigenschaften, Gewinnung und Anwendung der wichtigeren pflanzlichen Gerbstoffe. Magdeburg 1909. kl. 8. 67 SS. Mark 3.
- Handbuch der Biochemischen Arbeitsmethoden.** Herausgegeben von E. Abderhalden. (3 Bände.) Band I: Allgemeiner Teil. 2. Hälfte. Wien 1910. gr. 8. SS. XXVII u. 513—698 m. 58 Figuren. Mark 9.
Band I, jetzt vollständig, 725 SS. m. 585 Figuren. Mark 27.
- Hoffmann, M. K.**, Lexikon der Anorganischen Verbindungen. Dictionary of Inorganic Compounds. Dictionnaire des Combinaisons Minérales. Dizionario delle Combinazioni Inorganiche. Mit Rechentafel von A. Thiel. (3 Bände.) Band II (Einleitung, Wasserstoff — Bor), Lieferung 1 und Band III (Rechentafel, Register etc.), Lieferung 1. Leipzig 1910. Lex 8. pg. 1—80 u. 1—72. Jede Lieferung Mark 4.
- Jones, H. C.**, Introduction to Physical Chemistry. London 1910. 8. cloth. Mark 7,50.

Schluß der Redaktion: den 18. April 1910.