

# Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 4.

26. Juli.

## Apparate.

von der Heide, *Abfüllbürette*. Der im Original abgebildete App. vermeidet das Heben der Flaschen beim Nachfüllen der beweglichen Büretten und das Einstellen der Lsg. auf den Nullpunkt. Die genau 50 ccm fassende Bürette ist durch einen Zweiwegehahn mit einer angeschmolzenen Kugel verbunden, die die Titrierfl. enthält. Der App. ist zu beziehen durch die Firma EBERHARD vorm. R. NIPPE, Berlin. (Chem.-Ztg. 35. 568. 27/5.) ALEFELD.

Emil Schwabe, *Sedimentierröhrchen zur mikroskopischen Analyse*. Ein dünnes Glasröhrchen wird an dem einen Ende capillar ausgezogen, die Capillare zugeschmolzen und mit einer Einfeilung versehen. Der in Fl. fein suspendierte Nd. läßt sich dann durch Abbrechen der Capillare bequem auf den Objektträger bringen. (Chem.-Ztg. 35. 577. 30/5.) ALEFELD.

K. Feist, *Ein einfacher Apparat zum Ausdämpfen und Sterilisieren von Gefäßen*. Der App. besteht aus einem Kolben, durch dessen einmal durchbohrten Verschlusßkork ein Trichter geführt ist. Durch das Trichterrohr führt ein doppelt gebogenes Glasrohr (Abbildung s. Original), dessen kürzerer Schenkel im oberen Teil des Kolbens endet. Zum Gebrauch wird der Kolben so weit mit W. gefüllt, daß das Trichterrohr eintaucht. Auf das durch letzteres führende Glasrohr stülpt man den zu sterilisierenden Gegenstand und erhitzt das W. zum Sieden. Der Dampf durchströmt ihn alsdann und gelangt zum größten Teil als Kondenswasser in den Kolben zurück. Will man mehrere Gefäße gleichzeitig sterilisieren, so kann man das Rohr in mehrere Öffnungen auslaufen lassen. (Apoth.-Ztg. 26. 497—98. 21/6. Gießen. Pharm.-chem. Abteil. d. chem. Univ.-Lab.) GRIMME.

Edward H. Kraus, *Eine neue Jollysche Federwage zur Bestimmung des spezifischen Gewichts*. Während bei der von LINEBARGER (Physical Review 11. 110. 1900) angegebenen, in Amerika weit verbreiteten Modifikation der JOLLYschen Spiralfederwage zur Ermittlung der D. drei Ablesungen, zwei Subtraktionen und eine Division erforderlich sind, kann man bei der neuen Wage das Gewicht in der Luft und den Verlust im W. direkt ablesen u. erhält durch Division dieser Werte die D. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 366—68. 1/6.; Amer. Journ. Science, SILIMAN [4] 31. 561—63. Juni. [15/2.] University of Michigan.) ETZOLD.

F. E. E. Lamplough, *Eine einfache Form des elektrischen Widerstandsofens*. Der App. besteht aus einem zylindrischen Porzellantiegel von 5 cm Durchmesser und 11 cm Höhe, der mit ca. 3 m Platindraht von 0,33 mm Dicke, der zuvor zu einem Band ausgewalzt wurde, umwickelt u. dann in einen mit geglühter Magnesia gefüllten Tiegel gestellt wird. Der Ofen gibt eine Temp. von 1200° und braucht hierzu ca. 450 Watt. (Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 175—76. 18/5. [13/3.\*] Trinity College.) FRANZ.



**Milutin Urbanl**, *Destillationsaufsatz für Ammoniak- und Stickstoffbestimmungen*. Vf. benutzt seit langer Zeit einen Aufsatz der dem von CARL MÜLLER (Chem.-Ztg. 34. 1308; C. 1911. I. 53) beschriebenen sehr ähnlich ist. Vgl. auch LIEBERMANN, S. 2. (Chem.-Ztg. 35. 578. 30/5. [5/5.] Krizevci. Kroatien.) ALEFELD.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**K. Scheringa**, *Etwas über die Stellung der am häufigsten vorkommenden Elemente im periodischen System*. Vf. hat gefunden, daß, wenn man in jeder horizontalen Reihe des periodischen Systems das am häufigsten vorkommende Element bestimmt, alle diese Elemente auf einer Geraden liegen. Deutlicher wird der Zusammenhang, wenn man das ganze System auf einen Zylinder gelegt denkt. Dann bildet die Verbindungslinie der häufigsten Elemente eine Spirale um den Zylinder, die mit H beginnt u. mit Ra endet. Nach dem H kommt O, Si, Ca, Br, Mo, Sn, Ba, Wo, Pb. Zwischen Ba und Wo fehlt ein Element. Zwischen O und H ist ein Knick in der Kurve, ebenso zwischen Mo und Br. Geht man von Mo über Br weiter, so kommt man zu dem gleichfalls häufig vorkommenden Fe.

Bemerkenswert ist, daß Ra in chemischer Hinsicht dem Ba gleicht, beim Zerfall der Atome aber Pb entstehen zu lassen scheint, das mit Ba die Eigenschaft gemein hat, ein unl. Chromat und Sulfat zu geben, und daß die Mo- u. Wo-Erze immer in Nachbarschaft von Sn- und Pb-Erzen anzutreffen sind.

Wie die häufigsten Elemente der Horizontalreihen, so zeigen auch die der einzelnen Gruppen eine gewisse Gesetzmäßigkeit. Je weiter man in den Gruppen fortschreitet, um so höher kommt man, K und Ca, Al u. Si, N u. O, H u. He(?). (Chemisch Weekblad 8. 389—90. 20/5. [März.] Nijkerk.) LEIMBACH.

**Georg Wulff**, *Über die sogen. Kern- und Konvergenzpunkte der kristallinisch-flüssigen Phase von p-Azooxyphenetol*. Der Vf. erklärt die von LEHMANN bei der Abkühlung des isotropen p-Azooxyphenetols beobachteten Kern- und Konvergenzpunkte durch die Annahme, daß die sogen. trübe Phase eine kolloidale Lsg. ist, deren Suspension an der Oberfläche der Fl. ein kolloidales Häutchen bildet und sich daher zu Koagulationsgebilden zusammenzuziehen vermag. (Ann. der Physik [4] 35. 182—84. 2/6. [7/4.] Moskau. Städt. Univ. Krystallogr. Lab.) SACKUR.

**A. Rakowski**, *Zur Kenntnis der Adsorption. III. Über Analogie der Gele mit gewöhnlichen Lösungen*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 170. 186; C. 1911. I. 1478. 1479.) Der Vergleich der Partialdruckkurve des W. in Stärkegelen mit derjenigen in Schwefelsäurelsgg. hat ergeben, daß die Temperaturkoeffizienten des Wasserdampfdruckes in beiden Gebilden identisch sind. Das in Schwefelsäure gel. W. (nach Abzug der ersten 15—16%) verhält sich auch in anderen Beziehungen ganz analog dem Quellungswasser der Gele. Es besteht nämlich zwischen den Konzentrationen des W. beider Phasensysteme, die gleiche Dampfdrucke aufweisen, ein konstantes Verhältnis. Diese Tatsachen veranlaßten Vf., jene Analogie zwischen Gelen und Lsgg. weiter zu verfolgen. Und da von ihm bereits früher festgestellt wurde, daß die Dampfdruckkurven der Stärkegele durch Gleichungen zusammengesetzter Sinusoiden darstellbar sind, so versuchte er, dasselbe für wss. Lsgg. nachzuweisen. Komplizierte Umrechnungen des vorhandenen Zahlenmaterials der Dampfdruckwerte des W. in Lsgg. von  $H_2SO_4$ , NaOH, KOH, LiCl,  $CaCl_2$ ,  $H_3PO_4$ ,  $CaJ_2$  und  $MgCl_2$  haben ihm ergeben, daß der funktionelle Zusammenhang zwischen dem Partialdruck und der Konzentration des W. in jenen Lsgg. durch dieselben empirischen Formeln ausdrückbar ist wie der Dampfdruck



des Adsorptionwassers der Gele. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 362—74. 4/5. Moskau. Chem. Lab. des Finanzministeriums.) V. ZAWIDZKI.

Kurt Eisenreich, *Über die Verwendung von Silberfluoridlösungen im Silbercoulometer.* (Mit einer Einleitung von F. Foerster.) In der Einleitung wird das Silbercoulometer in seinen verschiedenen Formen und seine Theorien an der Hand der einschlägigen Literatur besprochen. In der Experimentalunters. sollten zu den schon vorhandenen Bestätigungen der Theorie des Coulometers noch einige neue gefügt werden, insbesondere aber sollte der Ausgangspunkt der theoretischen Überlegungen, die Annahme, daß an anodisch polarisiertem Silber reichlich Argentosalze entstehen und trotz Abscheidung von fein verteiltem Silber an der Anode in merklichem Maße diese verlassen und längere Zeit in der Lsg. bestehen bleiben, experimentell geprüft werden. In der Tat ergab sich, daß in starker Fluorsilberlsg. reichliche Mengen des Subfluorids durch anodische Polarisierung von Silberanoden auskrystallisieren, während sie an der Kathode im gleichen Elektrolyten nicht bemerkbar wurden. Auch nahm die Anodenlsg., sowohl Fluorid- als auch Nitratlsg., in Zellencoulometer stets Reduktionsvermögen für Permanganat an. Zugleich wurde die anfangs neutrale Fluoridlsg. schwach alkalisch, wohl infolge der Oxydation des Argentosalzes durch den Luftsauerstoff. Bei der Nitratlsg. blieb die alkal. Rk. merkwürdigerweise aus.

Auch auf rein chemischem Wege, durch längeres Erwärmen neutraler Fluorid- oder Nitratlsgg. mit metallischem Ag wurden Argentoverbb. in Lsg. erhalten. Bei längerem Stehen schieden sie metallisches Ag ab, ohne aber ganz zu zerfallen. Dafür, daß die Argentokonzentration bald weit über, bald unter dem wahrscheinlichen Gleichgewichtswert liegt, wurde kein Grund gefunden.

Es darf nach den Verss. als erwiesen angesehen werden, daß an der Anode des Ag-Coulometers Argentoverbb. in solchem Betrage entstehen und erhalten bleiben, daß sie die kathodischen Vorgänge störend beeinflussen können, wenn sie nicht durch besondere in der Anordnung des Coulometers getroffene Maßnahmen von der Kathode fern gehalten werden. Die aus dem Vorhandensein eines Argenti-Argentogleichgewichtes sich ergebende Folgerung, daß die Argentokonzentration ansteigt, wurde ebenfalls bestätigt, und zwar durch den Nachweis, daß die Fehler des gewöhnlichen Fließpapiercoulometers mit steigender Konzentration der Silberlsg. erheblich zunehmen, während beim Zellencoulometer — mit Ausschluß der höchsten Konzentrationen — diese Einflüsse sich nicht bemerkbar machen. Da sich hierbei auch ergab, daß in sehr starker Nitratlsg. im Fließpapiercoulometer die Anode sich mit einem Überschuß von auskrystallisiertem Ag-Nitrat bedeckte, im Zellencoulometer aber nicht, so fand auch die Auffassung Bestätigung, daß durch enges Umhüllen einer Silberanode an ihr eine besonders hohe Ag-Konzentration sich herausbildet, das Fließblattecoulometer unter solchen Umständen also fehlerhafter wird, als wenn die Fließpapierhülle einen größeren Anodenraum bestehen läßt.

Von besonderen Resultaten der experimentellen Unters., für die im übrigen auf das Original verwiesen werden muß, seien noch die folgenden erwähnt: In einem Silbercoulometer, in welchem die Anodenflüssigkeit zur Kathode gelangen kann, ist die kathodisch abgeschiedene Ag-Menge etwas größer als nach der Strommenge und dem richtigen elektrochemischen Äquivalent des Silbers zu erwarten wäre. Heber- und Zellencoulometer vermeiden diesen Fehler. Auch wird er unmerklich klein, wenn die  $Ag_2^+$ -Ionenkonzentration niedrig ist. Hohe Konzentration der Ag-Lsg., zumal im Anodenraum, sowie erhöhte Temp. vergrößert den Fehler. Für die Sicherheit der Angaben von Silbercoulometern ist es gleichgültig, welches Silbersalz man als Elektrolyt verwendet, vorausgesetzt, daß dadurch nicht neue



Fehler möglich sind, wie bei Verwendung von Fluoridlsg., die im Zellencoulometer mit Tondiaphragma zwar bei kleiner Stromdichte dieselben Werte liefert wie die Nitratlsg., bei höherer Stromdichte und namentlich bei Ggw. von freier Flußsäure infolge B. von Kieselfluorwasserstoffsäure zu hohe Werte gibt. Aus Kieselfluorsilberlsg. wird Silber in dichter, glatter Schicht abgeschieden, sein Äquivalentgewicht aber erscheint in neutraler Silicofluoridlsg. etwas zu hoch. In hochkonzentrierten Nitratlsgg. kann die Silberanode durch Umkleiden mit Deckschichten von Ag-Nitrat, in Fluorsilberlsgg. von Subfluorid passiv werden. Bei der Einw. von Licht auf Silberfluoridlsgg. entsteht Silbersubfluorid, Silbersuperoxyd und Fluorwasserstoffsäure. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 643—712. 9/5. [24/2.]) LEIMBACH.

Arthur John Allmand, *Das Element Cu|Cu<sub>2</sub>O Alkali|H<sub>2</sub> bei 0°*. Unter Benutzung eines berechneten Potentialwertes der  $\text{Pt} \left| \text{H}_2 \right| \text{Alkali-Elektrode}$  war früher (Journ. Chem. Soc. London 95. 2151; C. 1910. I. 728) die elektromotorische Kraft von  $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O Alkali}|H_2$  zu 0,469 Volt gefunden worden, während der aus thermischen Daten berechnete Wert für 17° 0,472 Volt beträgt. Da eine solche Berechnung nicht einwandfrei ist (NERNST, Sitzungsber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. Berlin 1909. 247; C. 1909. I. 895), wurde die Kombination  $\text{Hg}|\text{HgCl n. KCl n. NaOH Cu}_2\text{O}|Cu$  auch bei 0° gemessen; aus den erhaltenen Werten: bei 16° 0,610 Volt, bei 0° 0,592 Volt und bekannten Potentialdifferenzen erhält man für  $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O n. NaOH}$  die Werte —0,348 Volt (16°) u. —0,341 Volt (0°). Nun läßt sich aus der EMK. der  $\text{H}_2\text{-O}_2$ -Zelle für 18°  $\text{O}_2|\text{n. NaOH} = +0,422$  Volt und hieraus  $\text{O}_2|\text{n. OH}' = +0,414$  Volt ableiten, wobei  $\text{H}_2|\text{n. H}' = 0,0$  Volt und die Konzentration von  $\text{OH}'$  in n. NaOH zu 0,72 angenommen wurde. Ist dann der Temperaturkoeffizient von  $\text{O}_2|\text{n. OH}' = -0,00076$  Volt/C° (vgl. LEWIS, Ztschr. f. physik. Ch. 55. 465; C. 1906. II. 3), dieser Wert ist etwas korrigiert, so ergibt sich für  $\text{O}_2|\text{n. NaOH} -0,00072$  Volt/C°, und demnach  $\text{O}_2|\text{n. NaOH} = +0,4350$  Volt bei 0°, = +0,4170 Volt bei 25° und  $\text{H}_2|\text{n. NaOH} = -0,814$  Volt bei 0°, = —0,809 Volt bei 25°, so daß der Temp.-Koeffizient der H-Elektrode in alkal. Lsg. +0,0002 Volt/C° beträgt.

Aus diesen Daten findet man für die EMK. von  $\text{Cu}|\text{Cu}_2\text{O Alkali}|H_2$  0,473 Volt (0°) und 0,461 Volt (18°) sowie den Temp.-Koeffizienten —0,00066 Volt/C°. Die hieraus berechnete Änderung der Gesamtenergie der Rk.  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cu}$  von 27 530 cal. (18°) stimmt mit der calorimetrisch bestimmten von 27 400 cal. überein. Das NERNSTsche Theorem ergibt für die EMK. des Elements 0,462 Volt (0°). (Journ. Soc. Chem. London 99. 840—45. Mai. Liverpool. Univ. MUSPRATT-Lab. of Phys. and Elektrochem.) FRANZ.

Frederick George Donnan und Arthur John Allmand, *Eine Standard-elektrode mit alkalischem Elektrolyten: Hg|HgO Alkali*. Die Verss. über die elektromotorischen Eigenschaften der Quecksilberoxyde (Ztschr. f. Elektrochemie 16. 254; C. 1910. I. 1825) haben zur Definition einer *alkal. Normalelektrode: Hg|HgO Alkali* geführt. Aus den Resultaten der Potentialmessungen:

Element	EMK. bei 0° in Volt	EMK. bei 25°	Temp.-Koeff. in Volt/C°
n. Kalomel   n. KOH HgO Hg . . .	0,1433 ± 0,00011	0,1620 ± 0,00004	+0,00075
n. Kalomel   n. NaOH HgO Hg . . .	0,1349 ± 0,00008	0,1541 ± 0,00002	+0,00077
1/10-n. Kalomel   1/10-n. NaOH HgO Hg	0,1326 ± 0,00008	0,1518 ± 0,00008	+0,00077

berechnet sich der wahrscheinliche Fehler bei 25° unter der Voraussetzung, daß alle Schwankungen der EMK. des Elements allein dem HgO-Halbelement zuzu-



schreiben sind, für die mehrere Tage alten Elektroden zu:  $\text{Hg}|\text{HgO}$  n.  $\text{NaOH}$   $\pm 0,00015$  Volt;  $\text{Hg}|\text{HgO}$  n.  $\text{KOH}$   $\pm 0,00019$  Volt;  $\text{Hg}|\text{HgO}$   $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{NaOH}$   $\pm 0,00057$  Volt. Da nun nach Literaturangaben: die n. Kalomelektrode  $+0,2873$  Volt ( $25^\circ$ ),  $+0,2720$  Volt ( $0^\circ$ ),  $\frac{1}{10}$ -n. Kalomelektrode  $+0,3405$  Volt ( $25^\circ$ ),  $+0,3208$  Volt ( $0^\circ$ ) haben und die Rechnung nach der Gleichung von PLANCK für n.  $\text{NaOH}$ -n.  $\text{KCl}$   $0,0209$  Volt ( $0^\circ$ ),  $0,0197$  Volt ( $25^\circ$ ) (ebenso für  $\frac{1}{10}$ -n. Konzentration) und für n.  $\text{KOH}$ -n.  $\text{KCl}$   $0,0160$  Volt ( $0^\circ$ ),  $0,0153$  Volt ( $25^\circ$ ) ergibt, so erhält man:

Elektrode	Potential bei $0^\circ$	$25^\circ$	Temp.-Koeff.
$\text{Hg} \text{HgO}$ n. $\text{KOH}$ . . . .	$+0,1127$ Volt	$+0,1100$ Volt	$-0,00011$ Volt/ $^\circ\text{C}$
$\text{Hg} \text{HgO}$ n. $\text{NaOH}$ . . . .	$+0,1162$ „	$+0,1135$ „	$-0,00011$ „
$\text{Hg} \text{HgO}$ $\frac{1}{10}$ -n. $\text{NaOH}$ . .	$+0,1637$ „	$+0,1690$ „	$+0,00007$ „

Die Differenz der Temperaturkoeffizienten der n. und  $\frac{1}{10}$ -n. Elektroden stimmt mit dem berechneten Wert überein.

Unter Benutzung der im vorsteh. Ref. erhaltenen Werte des Potentials der  $\text{H}_2$ |n.  $\text{NaOH}$ -Elektrode findet man schließlich die EMK. von  $\text{Hg}|\text{HgO}$  n.  $\text{NaOH}|\text{H}_2$  zu  $0,9302$  Volt ( $0^\circ$ ),  $0,9243$  Volt ( $18^\circ$ ),  $0,9225$  Volt ( $25^\circ$ ) u. den Temperaturkoeffizienten  $-0,00031$  Volt/ $^\circ\text{C}$ . Die hieraus für  $18^\circ$  berechnete Wärmetönung der Reaktion:  $\text{H}_2 + \text{HgO} \rightarrow \text{Hg} + \text{H}_2\text{O}$  beträgt  $46750$  cal., während der thermochemische Wert  $46700$  cal. ist. (Journ. Chem. Soc. London 99. 845–56. Mai. Liverpool. Univ. MUSPRATT-Lab. of Phys. and Elektrochem.) FRANZ.

A. L. Bernoulli, *Zur Elektronentheorie der metallischen Mischkristalle.* (Ann. der Physik [4] 35. 162–70. 2/6. — C. 1911. I. 1779.) SACKUR.

William Wilson, *Die Entladung positiver Elektrizität aus heißen Körpern.* Ein auf ca.  $1100^\circ$  erhitzter Platindraht emittiert positiv geladene Teilchen. Bei kontinuierlichem Erhitzen nimmt der Betrag der abgegebenen positiven Ionen ab. Diese Abnahme der Aktivität ist kein gewöhnliches Ermüdungsphänomen, sondern zurückzuführen auf eine Verminderung der in dem Pt enthaltenen ionisierbaren Materie (Kohlenstoff, CO etc.). Erhitzt man den Pt-Draht in Ggw. von Wasser, so wird die Aktivität bedeutend erhöht. Diese Erscheinung kann durch die Entstehung von CO oder H im Pt oder an seiner Oberfläche erklärt werden. Man beobachtet sie auch, wenn das Pt in einer trocknen Atmosphäre erhitzt wird, vorausgesetzt, daß es vorher erhitzt wurde und in einer mit Wasserdampf gesättigten Atmosphäre abkühlen konnte. — Wird Aluminiumphosphat auf einem Nernstlampendraht erhitzt, so findet keine oder nur eine geringe positive Zerstreuung statt. Die beim Erhitzen von Al-Phosphat auf Pt beobachtete positive Elektrisierung ist daher wahrscheinlich eine vom Pt selbst ausgehende Emission positiver Ionen oder das Platin spielt bei der Ionisierung des Kohlenoxyds etc. eine wichtige Rolle. (Philos. Magazine [6] 21. 634–40. Mai. [Februar.] London. Univ. King's Coll. WHEATSTONE Lab.) BUGGE.

Charles G. Barkla, *Über die Energie zerstreuter X-Strahlung.* (Vgl. BARKLA, AYRES, Philos. Magazine [6] 21. 270; C. 1911. I. 95S.) Aus Unterss. von CROWTHER (vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 16. 112; C. 1911. I. 1179) über die Energie zerstreuter X-Strahlen ergibt sich, daß die Zahl der zerstreuenden Elektronen für die leichteren Elemente etwa dreimal so groß ist wie das At.-Gew. Mit diesem Resultat stimmen frühere Unterss. des Vf. nicht überein. Neuere Verss. bestätigen die Richtigkeit der Angaben von BARKLA: für leichte Elemente (At.-Gew. bis 32, wahrscheinlich mit Ausnahme von Wasserstoff) führt die THOMSONSCHE Theorie zu dem Schluß, daß die Zahl der zerstreuenden Elektronen pro Atom etwa halb



so groß ist wie das At.-Gew. Unter der Voraussetzung, daß die bekannten Absorptionsgesetze Gültigkeit haben, beträgt der niedrigste Wert für den Massenabsorptionskoeffizienten  $\lambda/\rho$  ca. 0,2. Bei der Absorption durch Kohlenstoff wurde annähernd dieser Wert beobachtet. (Philos. Magazine [6] 21. 648—52. Mai.)

BUGGE.

Charles A. Sadler und Alfred I. Steven, *Ein scheinbares Weicherwerden der Röntgenstrahlen beim Durchgang durch Materie.* (Vgl. SADLER, Philos. Magazine [6] 19. 337; C. 1910. I. 1208.) Wenn ein heterogenes, primäres X-Strahlenbündel durch Materie geht, werden die X-Strahlen weicher. Diese Erscheinung steht im Zusammenhang mit der selektiven Absorption derjenigen Konstituenten des Bündels, welche die für die betreffende Substanz charakteristische homogene Strahlung erzeugen. Untersucht wurde die Absorption durch C, Al, Fe, Ni, Cu, Zn mit Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se u. Ag als Radiatoren. (Philos. Magazine [6] 21. 659—68. Mai. [27/3.] Liverpool. Univ. GEORGE HOLT Physics Lab.)

BUGGE.

F. C. Miller, *Die Polarisation von Röntgenstrahlen, die von einer Silberantikathode ausgehen.* Die Polarisation hat den gleichen Betrag wie die der Strahlen, die von Pb-Antikathoden herrühren, wie sie W. R. HAM (Physical Review 30. Nr. 1. Jan. 1910) untersucht hatte. (Journ. Franklin Inst. 171. 457—61. Physikal. Inst. d. Pennsylvania State College.)

BYK.

A. Schidlof, *Zur Aufklärung der universellen elektrodynamischen Bedeutung der Planckschen Strahlungskonstante h.* Durch geeignete Annahmen über die Konstitution des Atoms aus positiven Kernen und negativen Elektronen kann man die Größe der Konstanten  $h$  aus Vorgängen innerhalb des Atoms berechnen, falls das Brechungsvermögen verschiedener Gase bekannt ist. Der Vergleich zwischen Theorie u. Erfahrung ergab recht befriedigende Übereinstimmung. (Ann. der Physik [4] 35. 90—100. 2/6. [13/3.]

SACKUR.

E. Rutherford, *Die Streuung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Teilchen durch Materie und die Struktur des Atoms.* Im Anschluß an die von J. J. THOMSON (vgl. Proc. Cambridge Philos. Soc. 15. 465; C. 1910. II. 777) entwickelten Anschauungen untersucht der Vf. theoretisch die Möglichkeiten bei der Begegnung eines  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Teilchens mit einem einzelnen Atom. Die sich hierbei ergebenden Schlußfolgerungen werden mit den experimentellen Ergebnissen der Unterss. über Streuung von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Teilchen (GEIGER, MARSDEN, CROWTHER etc.) verglichen. Der Vf. nimmt an, daß das Atom aus einer zentralen Ladung besteht, die auf einen Punkt konzentriert ist, u. daß die beträchtlichen „Einzelablenkungen“ der  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Teilchen auf ihren Durchgang durch das starke, zentrale Feld des Atoms zurückzuführen sind. Hierbei kann die Wrkg. der entgegengesetzten über eine weitere Sphäre verteilten Ladung vernachlässigt werden. Die Größe des zentralen Feldes ist wahrscheinlich für verschiedene Atome ihren At.-Geww. proportional. In Fällen, in denen die Masse des ablenkenden Atoms nicht sehr verschieden von der Masse eines  $\alpha$ -Teilchens ist (H, He, Li) bedarf die Theorie der Einzelstreuung einer Modifizierung, da hier die Bewegung der Atome selbst berücksichtigt werden muß. Die Frage, ob die zentrale Ladung positiv oder negativ ist, kann noch nicht entschieden werden. (Philos. Magazine [6] 21. 669—88. Mai. [April.] Manchester. Univ.)

BUGGE.

Frank Allen, *Eine neue Methode zur Messung der Lichtstärke des Spektrums.* Wenn ein in das Auge fallender Lichtstrahl durch eine rotierende, ausgeschnittene Scheibe periodisch unterbrochen wird, erhält das Auge bekanntlich den Eindruck des Flackerns nur so lange, bis die Unterbrechungen eine bestimmte „kritische



Frequenz“ erreichen, bei welcher die diskontinuierlichen Gesichtseindrücke in einen kontinuierlichen übergehen. Nach FERRY u. PORTER hängt die Dauer der Empfindung unverminderter Helligkeit bei der kritischen Unterbrechungsfrequenz nur von der Lichtstärke und nicht von der Farbe des betreffenden Lichtstrahles ab; diese Dauer ist umgekehrt proportional dem Logarithmus der Lichtstärke. Die vom Vf. beschriebene Methode zur Messung der Lichtstärke im *Spektrum* gründet sich auf das obige Prinzip von FERRY u. PORTER. (Philos. Magazine [6] 21. 604—7. Mai. Manitoba, Winnipeg. Univ.)

BUGGE.

J. Koenigsberger und J. Weiss, *Über die thermoelektrischen Effekte (Thermokräfte, Thomsonwärme) und die Wärmeleitfähigkeit in einigen Elementen und Verbindungen und über die experimentelle Prüfung der Elektronentheorien*. Um die experimentelle Prüfung der verschiedenen Elektronentheorien zu ermöglichen, im speziellen, um die Frage nach dem Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit in Halbleitern zu prüfen, haben die Vff. eine Reihe Messungen der in der Überschrift genannten Eigenschaften an Halbleitern untersucht. Die *Thomsonwärme* wurde nach der modifizierten Methode von LECHER (Ann. der Physik [4] 19. 853; C. 1906. I. 1401) für *Eisen*, *Silicium*, *Molybdänsulfid* und *Graphit* bestimmt, die *Thermokraft* (gegen Kupfer) von *Molybdänsulfid*, *Eisenoxyd*, *Manganoxydhydrat*, *Eisendisulfid*, *Eisenoxyduloxyd*, *Graphit*, *Eisensulfid*, *Eisentitanoxyd* und *Silicium*. Ferner wurde die *Thermokraft Zinn-Konstantan* unter- und oberhalb des F. von Zinn bestimmt. Diese ergab sich oberhalb des F. etwa 20% größer als unterhalb desselben. Die *Wärmeleitfähigkeit* wurde nach einer neuen, in der Dissertation von WEISS ausführlich beschriebenen Methode für *Eisen*, *Graphit*, *Silicium* u. *Eisenoxyd* bestimmt. Aus den erhaltenen Werten ergab sich, daß das Gesetz von WIEDEMANN-FRANZ für Halbleiter nicht gilt, daß diese vielmehr ein wesentlich größeres Wärmeleitvermögen besitzen, als man es aus ihrem elektrischen Verhalten erwarten müßte.

Die ausführliche theoretische Diskussion dieser Messungen kann im Referat nicht wiedergegeben werden. Die allgemeinen Grundlagen der Elektronentheorie dürften zutreffend sein, die bisherigen Vorstellungen über den Elektronendruck und seine Temperaturabhängigkeit dagegen nicht. Auch der *Mechanismus der Wärmeleitfähigkeit* bei Halbleitern ist noch nicht genügend geklärt. (Ann. der Physik [4] 35. 1—46. 2/6. [21/3.] Freiburg i. B.)

SACKUR.

K. Baedeker, *Zur Elektronentheorie der Thermoelektrizität*. Ausführliche Darst. der bereits früher referierten Theorie (Physikal. Ztschr. 11. 809; C. 1910. II. 1270), sowie Diskussion der Beziehungen, die zwischen der Theorie des Vfs. und den Ergebnissen von KRUEGER u. SCHENCK bestehen. (Ann. der Physik [4] 35. 75—89. 2/6. [1/4.]

SACKUR.

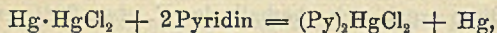
R. Lorenz, G. v. Hevesy und E. Wolff, *Beiträge zur Kenntnis der Natur der Metallnebel in Schmelzflüssen*. Nach Unterss. von R. LORENZ (Elektrolyse geschmolzener Salze, Bd. II, Halle 1906) diffundieren gewisse Schwermetalle, wie *Blei*, *Cadmium*, *Zinn*, *Zink* etc., bei ihrer Abscheidung während der Schmelzflußelektrolyse zum Teil in Gestalt von gefärbten Wolken in den Elektrolyten oder bleiben in Gestalt von feinen Tröpfchen, wie bei Zink, darin schwebend. Noch schneller und reichlicher treten diese „Metallnebel“ beim Erhitzen von Cd und CdCl<sub>2</sub> auf, und ein in seinen Eigenschaften den Metallnebeln anscheinend vollkommen gleiches Gebilde wird erzeugt, wenn man zum geschmolzenen Schwermetallhalogen etwas Cyankalium setzt.

Es wurde eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet, Blei in geschmolzenem



Bleichlorid bis zu  $\frac{1}{1000}\%$  herab bequem und sicher zu titrieren. Man beobachtet den scharfen Farbumschlag von Hellgelb in Rotbraun, der im geschmolzenen  $\text{PbCl}_2$  beim Zusatz der geringsten Pb-Spuren stattfindet, und benutzt andererseits die Fähigkeit von  $\text{PbO}_2$ , das aufgelöste Pb momentan und vollkommen zu oxydieren. — Die absolute Löslichkeit von Pb in  $\text{PbCl}_2$  ist außerordentlich gering. Mit der Temp. findet eine starke Zunahme der Löslichkeit statt. Die Löslichkeit beträgt bei  $550^\circ$   $0,000154\%$ , bei  $610^\circ$   $0,000374\%$ , bei  $615^\circ$   $0,000410\%$ , bei  $670^\circ$   $0,000746\%$ . Noch größer ist die Zunahme der Lösungsgeschwindigkeit; bei  $700^\circ$  ist die Schmelze in ganz kurzer Zeit mit Pb gesättigt. Die schon früher beobachtete Zurückdrängung der Nebelbildung durch Zusatz von Alkalichloriden wurde erklärt durch die Abnahme der Bleilöslichkeit mit zunehmendem Alkalichloridgehalte der Schmelze. Kommen auf 2 Mole  $\text{PbCl}_2$  ein Mol  $\text{KCl}$ , so tritt praktisch vollständige Entnebelung der Schmelze ein. Schon früher ist auf thermisch-analytischem Wege auf derselben Stelle eine Verb. zwischen  $\text{PbCl}_2$  und  $\text{KCl}$  von der Zus.  $\text{K}[\text{Pb}_2\text{Cl}_5]$  ermittelt worden, so daß demnach dieselben Nebervalenzen, welche zur B. des komplexen Salzes mit  $\text{KCl}$  aufgebraucht werden, bei der B. des Metallnebels sich betätigen. Es liegt nahe, die Nebel als Anlagerung von Pb (Molekülen oder Molekülkomplexen) an freies Bleichlorid zu betrachten:  $\text{Pb}\cdot\text{PbCl}_2$  oder  $(\text{Pb})_n\cdot\text{PbCl}_2$ .

Eine Analogie hierfür findet sich in der Auffassung der Mercuroverbb. entsprechend  $\text{Hg}\cdot\text{HgCl}_2$ , welches sich nach den Unterss. WERNERS (Ztschr. f. anorg. Ch. 15. 5; C. 97. II. 461) mit Pyridin, Phenol, Anilin wie folgt umsetzt:



und auch das Auftreten von Jodnebeln beim Einschmelzen von Jodkalium ist der hier behandelten Erscheinung analog. Ferner ist schon A. H. W. ATEN in seinen Unterss. über Elektrizitätsleitung in Mischungen von Metallen und ihren Salzen zu einem ähnlichen Resultat wie die Vff. gekommen. (Ztschr. f. physik. Ch. 76. 732 bis 742. 9/5. [24/1.] Zürich. Lab. f. Elektrochem. u. physik. Chemie des eidgenössischen Polytechnikums.)

LEIMBACH.

**Pierre Breteau**, *Reduktion mit Hilfe von gefülltem Palladium und Natriumhypophosphit*. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 1368; C. 1911. I. 651.) Palladium läßt sich aus der Lsg. seines Chlorhydrats durch Natriumhypophosphit in der Kälte in saurer, neutraler oder alkal. Fl. fällen. Dieses Pd vermag in der Kälte eine unbegrenzte Menge von Natriumhypophosphit zu Phosphit zu oxydieren u. der sich hierbei entwickelnde H kann zu verschiedenen Reduktionen dienen. — Fällung des Pd. Man neutralisiert eine 5 g Pd entsprechende Lsg. von Palladiumchlorür mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und versetzt die Lsg. unter Köhlen tropfenweise mit einer gesättigten Lsg. von Natriumhypophosphit; es bildet sich unter stürmischer H-Entw. augenblicklich ein schwammiger Nd. von Pd, welchen man mit W., welches einige Tropfen der Hypophosphitlsg. enthält, auswäscht. Dieses gefüllte Pd besitzt die oben angegebene Eigenschaft. Soll die Reduktion in saurer Fl. erfolgen, so hat man nur nötig, die H-Entw. durch Zusatz von Na-Hypophosphit zu dem gefällten Pd hervorgerufen. Bei Reduktionen in neutraler Lsg. gibt man zu 1 Mol. Na-Hypophosphit  $\frac{1}{2}$  Mol., bei solchen in alkal. Lsg. einen Überschuß von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Die Reduktionen können in Ggw. von A. ausgeführt werden.

*Phenanthren* liefert bei der Reduktion durch gefälltes Pd in Ggw. von  $60\%$ ig. A. und Na-Hypophosphit *Tetrahydrophenanthren*, aber kein Dihydrophenanthren. — In analoger Weise lassen sich Nitro- u. Dinitroderivate zu den korrespondierenden Aminen reduzieren. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 515—17. 5/6.) DÜSTERB.

**Pierre Breteau**, *Reduktion mit Hilfe von Nickel und Natriumhypophosphit*. (Vgl. vorst. Ref.) Gibt man zu einer Lsg. von 20 g Nickelsulfat in 150 g W. eine

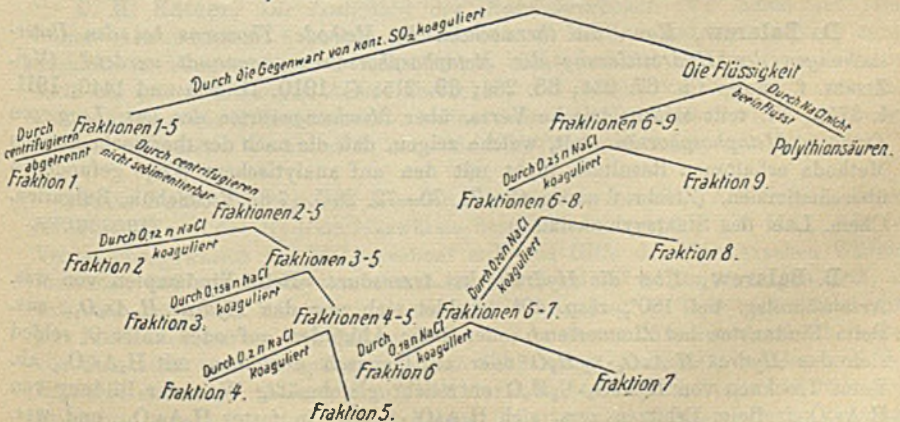
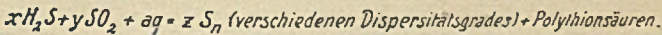


solche von 100 g Na-Hypophosphit in 300 g W., so tritt selbst bei Wasserbadtemp. in der ersten Zeit keine Rk. ein. Nach einigen Stdn. der Ruhe beginnt jedoch unter H-Entw. Ni auszufallen. Häufig scheidet sich das Ni unter diesen Bedingungen nicht als schwarzes Pulver, sondern in glänzenden, dünnen Blättchen aus, die manchmal sich auf den Wandungen des Kolbens als Spiegel niedergeschlagen. Ein derartiges Ni eignet sich zu Reduktionen in Ggw. von Na-Hypophosphit nicht. Um ein für diesen Zweck geeignetes Ni zu erhalten, muß man eine Lsg. von 20 g Nickelsulfat in 100 g W. bei Wasserbadtemp. auf einmal mit 70 g Na-Hypophosphit versetzen u. umrühren. Nach etwa einer Stde. ist die Reduktion beendet, worauf man das gefällte, schwarze, pulverige Ni durch Dekantieren auswäscht. — Phenanthren läßt sich durch ein derartiges Ni in Ggw. von Na-Hypophosphit nicht reduzieren, dagegen gelang die Reduktion bei einer Reihe von Nitrokörpern. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 518—19. 5/6.) DÜSTERBEHN.

## Anorganische Chemie.

C. Reichard, *Über einige Ursachen der Farbenbildung anorganischer Verbindungen und ihrer Grundstoffe*. Der Farbcharakter der Salze ist nicht unbedingt abhängig von der Färbung des betreffenden Metalls oder Metalloids. Gefärbte Metalle haben oft farblose Salze, ungefärbte dagegen oft kräftig gefärbte. Als Ursache der Farbenbildung kommt sehr oft das Vermögen von Metall oder Verb. in Betracht, in kolloidale Form überzugehen. Entstehungswärme, Änderung der Krystallform, Wassergehalt u. der Grad der Massenausdehnung, bezw. der Feinheit ihrer Zerteilung kommen als Ursache von Farbenbildung oder -änderung in Betracht. Vf. führt zahlreiche Beispiele an. (Pharm. Zentralhalle 52. 591—97. 1/6.) GRIMME.

S. Odén, *Kolloide Schwefellösungen von verschiedenem Dispersitätsgrad*. Aus orientierenden Unterss. über die Einw. von Salzen auf Schwefelhydrosole ging hervor, daß die Sole mit ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen viel empfindlicher gegen Salze sind als die amikroskopischen (vgl. auch Arkiv för Kemi, Min. och Geol. 3. Nr. 31; C. 1910. II. 1022). Auf Grund dieser Beobachtungen wurde durch eine fraktionierte Koagulationsmethode die beim Einleiten von  $H_2S$  und  $SO_2$  in W. entstandene kolloide Schwefellsg. in Fraktionen getrennt. Eine Übersicht über diese fraktionierte Koagulationsmethode zeigt nachstehende Tabelle:

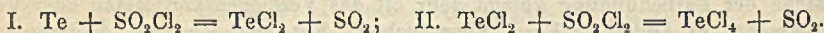




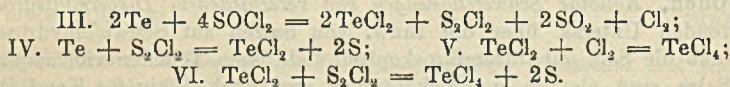
Die ultramkr. Unters. dieser einzelnen Fraktionen bestätigte den Befund, daß mit steigender Empfindlichkeit gegen den *Koagulator Natriumchlorid* die Teilchengröße der Fraktionen größer wird. An den einzelnen Fraktionen wurde die Stabilität gegen NaCl und HCl untersucht. Die Resultate sind in Tabellen wiedergegeben. Die Reihenfolge der Empfindlichkeit ist gegen HCl und NaCl dieselbe; bei Zusätzen von NaCl tritt jedoch zwischen den mikroskopischen und den trüben Lsgg. kein scharfer Sprung in der Empfindlichkeit auf, während bei der HCl-Koagulation eine schärfere Grenze besteht.

Durch die Bestätigung der Annahme, daß die bei niedriger Salzkonzentration koagulierenden Fraktionen von kleinerer Teilchengröße sind als die erst bei höheren Konzentrationen koagulierenden, an einem gut definierten anorganischen Hydrosol, wo die Teilchengröße experimentell ermittelt werden konnte, dürfte die *fraktionierte Koagulationsmethode* auf festen Boden gestellt sein. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 3. 186—93. April. [Januar.] Chem. Univ.-Lab. Upsala.) BLOCH.

**Béla von Horváth**, *Studien über das Tellur. I. Die Einwirkung von Sulfurylchlorid und Thionylchlorid auf Tellur.* Sulfurylchlorid wirkt auf Te schon bei gewöhnlicher Temp. unter starker Wärmeentw. Beim Erhitzen in indifferenten, trockener Atmosphäre wirkt es auf *Tellur* (über die *Reinigung* desselben vgl. das Original) unter Entstehung eines weißen Sublimats von Tellurtetrachlorid. Die Rk. geht in zwei Phasen vor sich:



Die B. des Tellurdichlorids ist daran zu erkennen, daß sich das zinnweiße Te zuerst mit einer schwarzen Kruste überzieht. — Thionylchlorid wirkt langsamer auf Te als Sulfurylchlorid, ebenfalls unter B. von Tellurtetrachlorid. Die Rk. vollzieht sich in vier Phasen:



Zu demselben Resultat gelangten inzwischen LENHER u. HILL. — Die Einw. geschah auf im Schiffschen befindliches Te in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre im elektrisch erhitzten Glasrohr durch einen mit den beiden Fll. gesättigten CO<sub>2</sub>-Strom. (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 408—13. 15/5. [15/3.] Chem. Lab. Ungar. geolog. Reichsanstalt Budapest.) BLOCH.

**D. Balarew**, *Kann die thermochemische Methode Thomsens bei den Untersuchungen der Hydratisierung der Metaphosphorsäure angewandt werden?* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 67. 234; 68. 266; 69. 215; C. 1910. II. 365 und 1440; 1911. I. 375.) Vf. teilt calorimetrische Verss. über *Mischungswärme der wss. Lsgg. von Ortho- u. Metaphosphorsäure* mit, welche zeigen, daß die nach der thermochemischen Methode erhaltenen Resultate nicht mit den auf analytischem Wege gefundenen übereinstimmen. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 70—72. 26/5. [7/3.] Rustschuk, Bulgarien. Chem. Lab. des Staatsgymnasiums.) GROSCHUFF.

**D. Balarew**, *Über die Hydrate der Arsensäure.* Beim Eindampfen von wss. Arsensäurelsg. bei 180°, resp. 40° scheidet sich nur das *Hydrat* H<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>10</sub> aus. Beim Eindunsten bei Zimmertemp. oder beim Abkühlen auf oder unter 0° scheidet sich das *Hydrat* H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O oder ein Gemisch desselben mit H<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>10</sub> ab. Beim Trocknen von H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O entweicht gleichmäßig W. unter Bildung von H<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>10</sub>. Beim Erhitzen zers. sich H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>·½H<sub>2</sub>O in festes H<sub>3</sub>As<sub>2</sub>O<sub>10</sub> und wss.



Lsg. Die B. von  $H_3AsO_4$ ,  $H_4As_2O_7$ ,  $HAsO_3$  wurde bei diesen Verss. nicht beobachtet. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 73—78. 26/5. [24/3.] Rustschuk, Bulgarien. Chem. Lab. des Staatsgymnasiums.) GROSCHUFF.

**Ernst Jänecke**, *Über die Bildung von Konversionssalpeter vom Standpunkt der Phasenlehre.* (Vgl. Ztschr. f. anorg. Ch. 51. 132; 52. 358; 53. 319; C. 1907. I. 82. 1087; II. 119.) Verfasser berechnet nach der Arbeit von KENJIRO UYEDA-Kyoto (Memoires of the College of Science and Engineering, Kyoto Univ. 1910. 225—61) die *gesättigten Lösungen der reziproken Salzpaare NaCl-KNO<sub>3</sub> und KCl-NaNO<sub>3</sub>* bei 25° und nach KREMANN und ZITEK [Monatshefte f. Chemie 30. 311; C. 1909. II. 105; Sitzungsber. K. Akad. Wiss. Wien 118. (Abt. IIb.) 1] die der reziproken Salzpaare  $NaNO_3-K_2CO_3$  und  $KNO_3-Na_2CO_3$  bei 10 und 24,2° und stellt seine Ergebnisse in der von ihm früher angegebenen Art graphisch dar. Dabei wird auch eine neue graphische Methode angegeben, die es erlaubt, die bei der graphischen Darst. benutzten Formeln unmittelbar auf Gewichtsverhältnisse zu übertragen. Interessenten müssen auf das Original verwiesen werden. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 1—18. 26/5. [31/1.] Hannover.) GROSCHUFF.

**de Forcrand**, *Über die Fluorhydrate der Alkalifluoride.* Daß unter der Bezeichnung Rubidiumfluorid im Handel befindliche Prod. ist in Wirklichkeit das Fluorhydrat,  $RbF \cdot HF$ , dem nur noch etwas W. anhaftet, von welchem es durch Trocknen über  $P_2O_5$  befreit werden kann. Das Fluorhydrat des Caesiumfluorids,  $CsF \cdot HF$ , ist viel schwieriger krystallinisch zu erhalten; man dunstet die gesättigte wss. Lsg. über  $P_2O_5$  ein u. trocknet die abgeschiedenen Krystalle in einem H-Strom bei 160°. Die *thermische Unters.* der Fluorhydrate der Alkalifluoride ergab folgende Werte. I. = Lösungswärme, II. = Bildungswärme aus festem Fluorid und gasförmiger HF, III. = Bildungswärme aus festem Fluorid und fester HF.

	I.	II.	III.
NaF·HF . . . . .	−6,2 Cal.	+17,10 Cal.	+ 8,3 Cal.
KF·HF . . . . .	−5,98 „	+17,56 „	+12,76 „
RbF·HF . . . . .	−5,31 „	+22,58 „	+13,78 „
CsF·HF . . . . .	−3,73 „	+23,57 „	+14,77 „

Vf. bespricht diese Resultate eingehend. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1556 bis 1559. [6/6.\*].) DÜSTERBEHN.

**C. H. Ketner**, *Die Löslichkeit von Natriumcarbonat.* Vf. macht auf seine frühere Arbeit (Ztschr. f. physik. Ch. 39. 641; C. 1902. I. 844) aufmerksam, deren Resultat in einigen neueren Lehrbüchern nicht beachtet worden ist. Er selbst hatte bei seiner damaligen Arbeit übersehen, daß bereits vor ihm RICHARDS und CHURCHILL, sowie H. GOLDSCHMIDT zu fast denselben Ergebnissen wie er gekommen waren. (Chemisch Weekblad 8. 391—93. 20/5. [28/4.] Helder.) LEIMBACH.

**Fritz Bahr**, *Beiträge zur Kenntnis des Thallohydroxyds.* Aus dem J. THOMSENschen Werte der Hydratationswärme des Thallohydroxyds, 3,23 Cal., und der Verdampfungswärme des W. berechnet sich mit Hilfe des NERNSTschen Wärmetheorems, daß der *Dissoziationsdruck des TlOH* bei 77° 1 Atm. betragen muß, so daß sich das TlOH bereits unterhalb 100° in wss. Lsg. in  $Tl_2O$  umwandeln muß. Die Löslichkeitskurven des gelben TlOH, das im festen Zustande durch Überleiten von Sauerstoff über Tl-Späne in einem Schüttelapp. hergestellt wurde, und des schwarzblauen  $Tl_2O$ , das aus dem TlOH durch Erhitzen im  $N_2$ -Strom auf 150—200° gewonnen wurde, zeigten jedoch keinen Schnittpunkt, fielen vielmehr zwischen



0 und 99,2° vollständig zusammen. Die Löslichkeit wächst von 1,15 n. bis 6,72 n. Eine direkte Best. der Dissoziationsdrucke des TlOH zwischen 46,3 u. 140,0° ergab den Dissoziationsdruck 1 Atm. dann auch bei weit höherer Temp., bei 139°. Die aus den Dissoziationsspannungen berechneten Wärmetönungen waren demgemäß weit höher als die J. THOMSENSchen Werte. Es wurde ferner festgestellt, das das TlOH lichtempfindlich ist. (Ztschr. f. anorg. Ch. 71. 79—95. 26/5. [31/3.] Breslau. Phys.-chem. Inst. d. Univ.) MEYER.

A. Berg, *Über die Chromotellurate*. Den nachstehend beschriebenen Salzen liegt die komplexe Chromtellursäure,  $4\text{CrO}_3\text{TeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , zugrunde. Aus einer Lsg. von 1 Mol.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 1 Mol.  $\text{TeO}_3$  und 2 Mol.  $\text{CrO}_3$  scheiden sich beim Erkalten, bzw. freiwilligen Verdunsten orangegelbe Krystallkrusten von der Zus.  $4\text{CrO}_3\text{TeO}_3 \cdot 2\text{K}_2\text{O}$  ab, wl. in k. W., sehr langsam l. in sd. W. Ersetzt man das  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch das Ammoniumdichromat, so gelangt man zum entsprechenden Ammoniumsalz,  $4\text{CrO}_3\text{TeO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , orangegelbe Krusten, die leichter l. sind, als das K-Salz. Die entsprechenden Na- und Chromisalze der Chromtellursäure sind in W. derart ll., daß eine völlige Reinigung derselben bisher nicht gelang. An Stelle des Ca-Salzes entstand nur das Calciumtellurat. — Die obigen Salze dürften Derivate des ersten Anhydrids der normalen Tellursäure,  $\text{TeO}(\text{OH})_2$ , sein, so daß dem K-Salz die Formel  $\text{TeO}(\text{OCrO}_2\text{OK})_2$  zukommen würde. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1587—89. [6/6.\*]; Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 583—85. 20/6.) DÜSTERBEHN.

John Albert Newton Friend, Thomas Ernest Hull und Joseph Hallam Brown, *Die Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen bei hohen Temperaturen*. Die Geschwindigkeit der Rk. zwischen Eisen und Wasserdampf, durch die beim Erhitzen von Fe im Dampfstrom eintretende Gewichtszunahme des Fe gemessen, ist bei 500° so gering, daß eine praktisch unendliche Zeit zu ihrer Vollendung erforderlich wäre; bei 820° und höheren Temp. wird aber das ganze Fe zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oxydiert. Zwischen 500 und 820° nimmt die die Sauerstoffaufnahme darstellende Kurve schließlich eine zur Zeitachse parallele Richtung an. Diese Erscheinung könnte so gedeutet werden, daß bei diesen Temp. die Diffusion durch das oberflächlich gebildete  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu klein ist, doch dürfte diese Erklärung beim Arbeiten mit 0,05 mm dickem Fe hinfällig sein. Nimmt man aber an, daß FeO einen kleineren Dissoziationsdruck als  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  hat, so wird bei tieferen Temp. (350°) zuerst FeO (FRIEND, Journ. West Scotland Iron and Steel Inst. 17. 66) gebildet werden. Wahrscheinlich ist der Dissoziationsdruck des O des Wasserdampfes bei 350° nur wenig größer als der des FeO, aber kleiner als der des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; erst bei 820° erreicht der O-Druck des Dampfes den des  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , das nun gebildet wird. Bei 350—820° könnten dann Gemische von FeO und  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  entstehen, deren Dissoziationsdrucke im Gleichgewicht mit dem des Dampfes bei der herrschenden Temp. wären. Ein direkter Beweis dieser Erklärung konnte nicht erbracht werden, da die Reduktion von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  im Dampfstrom nicht gelang, doch läßt sich hieraus auch kein Gegenbeweis folgern, da es sehr wohl möglich ist, daß die entstehenden Oxyde noch weiteren Umwandlungen unterliegen. Da die Verss. nur bis 950° ausgedehnt werden konnten, muß es unentschieden bleiben, ob aus Fe und Dampf noch andere Oxyde entstehen können. (Journ. Chem. Soc. London 99. 969—73. Mai. Darlington. The Technical College.) FRANZ.

Siegfried Hilpert und Johannes Beyer, *Über Eisenoxyduloxyde und Eisenoxydul*. Mit Hilfe von reinem H oder CO lassen sich die niederen Oxydationsstufen des Fe nicht gewinnen; da die gasförmigen Oxydationsprodd. immer wieder ent-



fernt werden, so bleibt auch der Partialdruck des O in der Gasphase ständig auf Null, muß also auch stets kleiner sein als der Dissoziationsdruck der Oxyde. Als *Reduktionsmittel*, welches eine Abstufung der O-Drucke gestattet, wählten Vff. *Gemische von H und Wasserdampf*. Der Partialdruck des O im  $H_2O$ -Dampf ist bei Rotglut sicherlich größer als der Dissoziationsdruck des Oxyduloxydes  $Fe_3O_4$ , in welches das Metall durch Wasserdampf teilweise übergeführt wird. Durch die Beimengung von H läßt sich die Spaltung des Dampfes beliebig zurückdrängen, u. man kann so Gasgemische erzeugen, deren O-Partialdruck jeder Stufe zwischen  $Fe_3O_4$  u. dem Metall entspricht. — Die verwendete Apparatur ist im Original abgebildet. Das Gasgemisch wurde hergestellt durch Durchleiten von H durch W. von bestimmter Temp. Als Oxyd diente reines Fe-Oxyd aus Oxalat. Angeheizt u. abgekühlt wurde im N-Strom. Den Gehalt des Gasgemisches an Wasserdampf ermittelte man aus Barometerstand und Temp. An Oxyd verwendete man 1—6 g; Die Versuchsdauer war 1—24 Stdn. Die Zus. der Rk.-Prodd. wurde durch Gewichtsabnahme, sowie durch Titration des Oxyduls und Gesamteisens festgestellt.

In über 150 Verss. ermittelte man bei Temp. von 300—1100° den Einfluß der Versuchsdauer und des W.-Gehaltes im Gase. Bei 300 u. 400° erfolgte stets nach 2-stdg. Dauer die B. sämtlicher möglicher Stufen bis zum Metall, sobald weniger als 4% Dampf vorhanden waren. Wurde dieser Gehalt erreicht oder überschritten, so entstand reines  $Fe_3O_4$  in einer mit der Dauer der Einw. zunehmenden Menge. Auf Grund dieser Beobachtungen kann man reines *Eisenoxyduloxyd* gewinnen, indem man Eisenoxyd bei 400° in einem H-Strom reduziert, der vorher mehrere mit W. von 30—50° gefüllte Waschflaschen passiert hat; es lassen sich 10 g Substanz in ca. 5 Stdn. verarbeiten. — Die Rk. macht bei  $Fe_3O_4$  vollkommen halt; bei Verminderung des W.-Gehaltes entsteht Metall. — Bei 500° konnte ein Oxyduloxyd mit 50% FeO erhalten werden. Die Möglichkeit, oxydulreichere Prodd. zu erhalten, nimmt mit weiterer Steigerung der Temp. und entsprechend des Wasserdampfgehaltes zu; bei 700° ist die obere Grenze 85% FeO (38% W.), bei 800° 92% FeO. Aber auch bei 1100° erhielt man kein völlig reines Oxydul (1,5%  $Fe_2O_3$ ). — Die Reaktionsgeschwindigkeit ist trotz der hohen Temp. in der Nähe des Gleichgewichtes so gering, daß man nicht sicher sagen kann, welche Bodenkörper sich schließlich einstellen. Für die Darst. von reinem Oxydul ist die Reduktionsmethode nicht vorteilhaft.

Bei Verss., Eisenoxydul aus Fe durch Gemische von H und Wasserdampf zu erhalten, wurde das Fe nur sehr schwer angegriffen, und man erhielt schließlich Oxyduloxyde unbestimmbarer Zus. Selbst bei Anwendung von reinem Wasserdampf ließ sich bei vielstgd. Einw. nicht alles Metall oxydieren. — Die Oxyduloxyde bis zum Oxydul gleichen sich äußerlich vollkommen; tiefschwarze, nicht kristallinische Pulver; die Löslichkeit in SS. nimmt mit steigendem Oxydulgehalt zu. Eisenoxyd und  $Fe_3O_4$  haben dieselbe D. 5,1; mit der O-Entziehung steigt die D. geradlinig an bis zum Fe. Das fast reine Oxydul hat D. 5,9. — Mittels eines im Original durch Figur erläuterten *Apparates* bestimmten Vff. die *Magnetisierbarkeit* der erhaltenen Pulver, von denen je 5 g in einem Gläschen auf gleiches Volumen gebracht wurden. Mit steigendem Oxydulgehalt nimmt diese derart ab, daß sie zwischen 80 u. 90% FeO fast unmerkbar wird. Die Messungen (Kurve und Tabelle im Orig.) zeigen, daß die Magnetisierbarkeit bis zu einem Gehalt von 66% FeO konstant bleibt, dann geradlinig sinkt, um die Abszisse bei 82% FeO zu schneiden. Diese Resultate deuten auf das Vorliegen fester Lsgg. hin. Eisenoxydul besitzt keinen ausgesprochen ferromagnetischen Charakter; da auch Eisenoxyd nur paramagnetisch ist, so beruht die starke Magnetisierbarkeit der Oxyduloxyde auf der Kombination beider Komponenten. — Zum Schluß besprechen Vff. einige den Gegenstand betreffende Literaturangaben; die dort angegebenen Darst.-Methoden für Eisenoxydul stellten



sich als nicht reproduzierbar heraus. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1608—19. 17/6. [8/5.] Charlottenburg. Eisenhüttenmänn. Lab. d. Techn. Hochschule.) JOST.

V. Kohlschütter und P. Sazanow, *Zur Kenntnis der Metallnitrosverbindungen*. (Vgl. KOHLSCHÜTTER, KUTSCHEROW, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40. 873; C. 1907. I. 1014 und MANCHOT, ZECHENTMAYER, LIEBIGS Ann. 350. 368; C. 1907. I. 608.) Vff. können die Befunde von MANCHOT in allen wesentlichen Punkten bestätigen; sie erörtern an Hand der gemachten Beobachtungen die mutmaßliche Konstitution der *Ferro-* und *Cuprinitrosverbind.*, sowie ihre Beziehung zueinander u. zur Nitrosulfosäure. — *Ferroverbb.* Es besteht das Dissoziationsgleichgewicht:  $\text{Ferrosalz} + \text{Stickoxyd} \rightleftharpoons \text{Ferronitrososalz}$ . Sämtliche einfache Ferrosalze absorbieren Stickoxyd bis in ziemlich hohe Verd. hinauf; die auf 1 Atom aufgenommene Menge nimmt sogar mit der Verd. etwas zu, und diese Zunahme zeigt in verschiedenen Salzlsgg. den gleichen Gang. Das NO wird also vorwiegend oder ausschließlich durch  $\text{Fe}^{++}$ -Ionen gebunden. Damit stimmt auch überein, daß durch Aufnahme von NO die Leitfähigkeit der Ferrosalzlsgg. geringer wird. Maximal wird auf 1 Atom Fe 1 Atom NO aufgenommen; da bei Temperaturerhöhung das NO kontinuierlich wieder entweicht, dürften in der Lsg. Verbb. in anderem molekularen Verhältnis nicht existieren.

Durch NO werden die Fe-Lsgg. intensiv braun; sie zeigen einen breiten Absorptionsstreifen im Gelb, in welchem sich wahrscheinlich der reversible Dissoziationsvorgang:  $\text{Fe}^{++} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{NO})^{++}$  manifestiert. Die starke Lichtabsorption ermöglicht eine Bestätigung dafür, daß das NO von den Fe-Kationen gebunden wird, da nach der NERNSTschen Überschichtungsmethode im Stromgefälle eine Wanderung der gefärbten Zone nach der Kathode beobachtet werden kann. — Durch Zusatz von wenig S. oder Salz geht die Absorptionsfähigkeit für NO etwas zurück. Mit steigender Konzentration von HCl, HBr,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nimmt die Menge des aufgenommenen NO beträchtlich zu, ohne jedoch den Wert von 1NO:1Fe zu überschreiten. Gleichzeitig ändert sich die Farbe der Lsgg.; die Bande im Gelb verschwindet allmählich, u. der ganze Charakter der Lichtabsorption wird ein anderer. In dem vorhandenen Dissoziationsgleichgewicht ist nicht nur die Lage des Gleichgewichtes verschoben, sondern das System wird von andersartigen Komponenten gebildet. Es handelt sich um Anionen, denn die farbgebende Substanz wandert nach der Anode. Man kann die folgenden charakteristisch lichtabsorbierenden Bestandteile oder reversiblen Vorgänge unterscheiden:

1.  $\text{Fe}^{++} + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{NO})]^{+}$ ;
2.  $(\text{FeCl}_2 + x)^{+x} + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{FeCl}_2 + x(\text{NO})]^{+x}$ ;
3.  $(\text{FeBr}_2 + x)^{+x} + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{FeBr}_2 + x(\text{NO})]^{+x}$ ;
4.  $[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + x]^{+x} + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + x(\text{NO})]^{+x}$

Die Beständigkeit der Nitrosverbind. der komplexen Anionen ist größer als die des Kations. Noch leichter läßt sich das Bindevermögen für NO steigern durch organische Lösungsmittel; in der Lsg. sind dann, je nach dem Lösungsmittel, verschiedene Verbb. vorhanden. Lsgg. in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Essigester etc. unterscheiden sich optisch nicht wesentlich von der stark salzsauren Lsg.; solche in Ameisensäure, Pyridin etc. absorbieren wie die wss. Lsgg.

Cuprerverbindungen. Nur grüne u. braune Lsgg. nehmen NO auf, blaue nicht; zu ersteren gehören Lsgg. von Chlorid u. Bromid in W. (konz.), Alkoholen, Aceton etc., die komplexe, metallhaltige Anionen enthalten oder höchstens Kationen, in denen noch negative Reste am Metall gebunden sind. Diese Ionen sind Träger der NO-Bindung. Salzsäure steigert die NO-Absorption durch Vermehrung der Komplexbildung. Zwischen Ferro- und Cuprerverbb. besteht unzweifelhafte



Analogie. Die Grenze der NO-Aufnahme ist auch hier 1 : 1, doch wird sie weniger leicht erreicht als beim Fe. Auch hier lassen sich bestimmte Erscheinungen bei der Lichtabsorption bestimmten Bestandteilen oder ihren Dissoziationsgleichgewichten zuordnen. Durch Best. der Wanderungsrichtung erkennt man, daß die Anlagerung in den konz. wss., den stark salz- oder schwefelsauren und alkoh. Lsgg. im metallhaltigen Anion, bei Lsgg. in Eg. und Ameisensäure aber im Kation erfolgt. Man hat also die folgenden Verbb., bezw. Vorgänge, welche die charakteristische Lichtabsorption bedingen:

1.  $(\text{CuCl}_2 + x)^{x} + \text{NO} \rightleftharpoons [(\text{CuCl}_2 + x)(\text{NO})]^{x}$ ;
2.  $(\text{CuBr}_2 + x)^{x} + \text{NO} \rightleftharpoons [(\text{CuBr}_2 + x)(\text{NO})]^{x}$ ;
3.  $[\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 + x]^{x} + \text{NO} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 + x(\text{NO})]^{x}$ ;
4.  $(\text{CuCl}) + \text{NO} \longrightarrow [(\text{CuCl})\text{NO}]$ .

Die Fähigkeit des Cupriatoms zur Bindung von NO ist etwas geringer als beim Fe; sie bedarf, um unter gewöhnlichen Bedingungen überhaupt wirksam zu werden, erst jener chemischen Voraussetzungen, die bei Fe nur eine beträchtliche Steigerung des Bindevermögens bedingen, nämlich der Komplexbildung mit negativen Resten. — Zum Schluß besprechen Vf. die Beziehung der Metallnitrosoverbb. zur Nitrosisulfosäure,  $\text{H}_2\text{SO}_5\text{N}$ . Die optische Unters. liefert keinen Anhaltspunkt dafür, daß in den schwefelsauren Cu- und Fe-Lsgg. der Schwefelsäurerest die Bindung von NO wie in der Nitrosisulfosäure veranlaßt; das Absorptionsspektrum der letzteren ist total verschieden von dem der beiden Metallsalzlsgg. Anders scheint es sich mit den Ferristickoxydlsgg. zu verhalten, deren Spektrum mit dem der analogen Ferrolsg. nicht ganz identisch ist. Möglicherweise sind in ihm Banden der Nitrosisulfosäure neben solchen der Ferronitrososchwefelsäure vorhanden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1423—32. 17/6. [S/5.] Bern. Anorg. Lab.)

JOST.

**N. Stasewitsch**, *Über das Gleichgewicht der Systeme, aufgebaut von Zinknitrat, Ammoniak und Wasser*. In Verfolgung der theoretischen Ansichten von KURILOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 38. 820; C. 1906. I. 1312; II. 1802) über die Natur der sogenannten Adsorptions- und Additionsverbb. (Verbb. zweiter Ordnung), deren Zus. keine stöchiometrischen Verhältnisse aufweist, hatte Vf. das System:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  einer quantitativen Unters. unterworfen. Diese Unters., die bei Zimmertemp. ausgeführt wurde, hat gezeigt, daß durch steigende Zusätze von Ammoniak zu wss. Lsgg. des  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  zunächst ein Wachsen der Menge des sich ausscheidenden Zinkniederschlages, dann aber eine Abnahme desselben hervorgerufen wird. Der sich dabei ausscheidende Bodenkörper stellt keine bestimmte chemische Verb. dar, ist aber auch kein einfaches mechanisches Gemenge von Zinkhydroxyd und Zinknitrat. Man muß ihn zu den sogenannten Adsorptionsverbb. rechnen. Die in der Lsg. eintretende Rk., die gewöhnlich durch Gleichung:  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  dargestellt wird, führt zu einem verwickelten Gleichgewichtszustand. Zwischen den Konzentrationen der reagierenden Komponenten:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Zn}''$ ,  $\text{NH}_4$  und  $\text{NO}_3'$  konnte Vf. keine einfachen numerischen Beziehungen feststellen. Die übliche Zurückführung der Löslichkeit der Zinksalze im überschüssigen Ammoniak auf B. komplexer Verbb. entspricht nicht den Tatsachen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 354—62. 4/5. Warschau. Univ.-Lab.)

V. ZAWIDZKI.

**Paul Lebeau**, *Über die Formel des Uraniumcarbids*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 512—15. 5/6. — C. 1911. I. 1680.)

DÜSTERBERN.

**Prafulla Chandra Rây**, *Der Einfluß kleiner Mengen von Ferrisalzen und Mangannitrat auf die Geschwindigkeit der Auflösung von Quecksilber in Salpeter-*



säure. Kleine Mengen Ferrisalz hemmen die lösende Kraft der Salpetersäure gegenüber Quecksilber, und zwar wahrscheinlich durch eine Verzögerung der B. von salpetriger S. Die beschleunigende Wrkg. von Mangan- und Natriumnitrat auf diese Rk. kann nicht erklärt werden; Mangan-, Natrium- und Kaliumsulfat sind indifferent. Eine kleinere Oberfläche des Hg begünstigt die Auflösung durch  $\text{HNO}_3$ , da die höhere Konzentration der Prodd. der Rk. fördernd wirkt. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1012—16. Mai. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

FRANZ.

Edward Henry Rennie und William Ternent Cooke, *Die Reaktion zwischen Kupfer und Salpetersäure in Gegenwart von Metallnitrat*. Teil II. Die Fortsetzung der Verss. des Teil I (Journ. Chem. Soc. London 93. 1162; C. 1908. II. 579) ergibt, daß  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{RbNO}_3$ ,  $\text{CsNO}_3$  die Rk. zwischen Cu und  $\text{HNO}_3$  je nach den Bedingungen der Temp. und Konzentration der S. beschleunigen oder hemmen. Die Hemmung dürfte zum Teil auf die bei der Auflösung der Nitrate eintretende Volumvergrößerung und die damit verbundene Konzentrationsänderung zurückzuführen sein. Durch diese Beobachtungen wird die früher geäußerte Ansicht, daß diese Salzwirkg. durch Annahme von Verb. zwischen den gel. Substanzen und dem Lösungsmittel zu erklären seien, nicht erschüttert, da die Existenz solcher Verb. sicher von Temp. und den Konzentrationsverhältnissen abhängig ist. Wenn unter gegebenen Bedingungen ein weiterer Zusatz von Nitrat ohne Einfluß bleibt, so heben sich die Beschleunigung durch die erhöhte M. des Nitrats und die Hemmung durch die verminderte Konzentration der S. gegeneinander auf. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1035—42. Mai. Adelaide. Univ.)

FRANZ.

Arthur Rosenheim, *Die Konstitution der Metawolframate und Wolframsäureborate. Zur Kenntnis der Iso- und Heteropolysäuren*. IV. Mitteilung. (Vgl. ROSENHEIM, PINSKER, Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 73; C. 1911. I. 1192.) Entgegnung an H. COPAUX (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 297; C. 1911. I. 1543.) Vf. hat gefunden, daß die Metawolframate auf die einfache Formel  $\text{R}_x\text{W}_4\text{O}_{13}$  mindestens 1 Mol., sehr wahrscheinlich 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  als Konstitutionswasser gebunden enthalten, während COPAUX  $\frac{1}{2}$  Mol. berechnet. Nun hängt zwar der Entwässerungsvorgang eines Salzes mehr von der Individualität desselben als von der angewandten Temp. ab; immerhin gibt aber eine gleichmäßige Abflachung in den Entwässerungskurven einer größeren Anzahl analoger Salze bei den Temp. von 100—120° einen Fingerzeig über den Minimalgehalt des fest gebundenen W. dieser Körpergruppe. Da eine Reihe von Wolframaten bei 100—120° 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  festhalten und die swl. Silber-, Thallium- und Guanidiniumsalze gleichmäßig mit einem Gehalt von 3 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  ausfallen, enthalten die Metawolframate wahrscheinlich einen Minimalgehalt von 3 Mol. Konstitutionswasser auf die Formel  $\text{H}_2\text{W}_4\text{O}_7$ . (Anm. Die Beobachtung von COPAUX, daß der Grad der Entwässerung ein und desselben Salzhydrats bei derselben Temp. mit der Entwässerungsgeschwindigkeit wechseln kann, steht im Widerspruch mit allen bisher bekannten Tatsachen und Grundanschauungen, nach denen jedes Salzhydrat für eine gegebene Temp. einen bestimmten Dampfdruck hat.)

Bezüglich der Entwässerung des *Bariummetawolframats* stehen dem Befund COPAUX's präzise Angaben von SCHEIBLER und FRIEDHEIM entgegen, wonach das Salz bei 100—110°  $6\text{H}_2\text{O}$  verliert und  $3\text{H}_2\text{O}$  behält. — Die Formeln, die COPAUX auf Grund von Isomorphien der Metawolframate mit anderen Heteropolysalzen aufstellt, sind sich nicht analog, sondern nur in der Schreibweise ähnlich; sie entsprechen den chemisch-physikalischen Messungen und der richtigen Basicität der Heteropolysäuren nicht. — Von den 2 von COPAUX beschriebenen Reihen von *Wolframsäureboraten* leitet sich die eine von einer S. der Zus.  $5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 24\text{WO}_3$ .

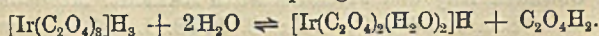


61H<sub>2</sub>O ab. Vom Standpunkt der MIOLATischen Hypothese gehören diese Verbb. zu den Grenztypen als Derivate eines hypothetischen Komplexes [BO<sub>6</sub>]<sup>x</sup>, und die freie 12-Wolframborsäure H<sub>9</sub>[B(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>] müßte neunbasisch sein. Die meisten von COPAUX dargestellten l., krystallisierenden Salze sind zwar fünfbasisch, doch hat das einzige dargestellte wl. Salz, das des einwertigen Hg, die Formel: Hg<sub>5</sub>[B(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]·12H<sub>2</sub>O (12<sup>1</sup>/<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O?). Vf. gibt der freien S. die Formel H<sub>9</sub>[B(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]·28H<sub>2</sub>O; sie ist damit ein Analogon des Hydrats der 12-Wolframsäurephosphorsäure, H<sub>7</sub>[P(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]·28H<sub>2</sub>O. — Eine andere Reihe von Verbb., die COPAUX von einer S. 6H<sub>2</sub>O·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·28WO<sub>3</sub> + 56H<sub>2</sub>O ableitet, wäre für die MIOLATische Hypothese von großer Bedeutung, weil sie mehr Wolframsäure enthielte, als den „Grenztypen“ zukäme. Diese Verbb. sind jedoch höchstwahrscheinlich ebenfalls 12-Wolframsäureborate; die Analyse der freien Säure stimmt ebensogut auf die Formel: H<sub>9</sub>[B(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]·22H<sub>2</sub>O, wonach dieses Hydrat analog dem 22-Hydrat der 12-Wolframsäurekieselsäure, H<sub>9</sub>[Si(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>]·22H<sub>2</sub>O, ist. — Die Resultate von COPAUX widersprechen also der MIOLATischen Hypothese nicht, sondern enthalten im Gegenteil neue Beweise für ihren Wert in der Anwendung auf die Heteropolysäuren. (Ztschr. f. anorg. Ch. 70. 418—24. 15/5. [22/2.] Berlin N. Wissenschaftl.-chem. Lab.) HÖHN.

**Marcel Delépine**, *Über die Pyridinopentachloriridate*. (Forts. von S. 126.) Die Pyridinopentachloriridite, [Ir(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>]<sub>M</sub>, gehen unter dem Einfluß von Oxydationsmitteln, wie HNO<sub>3</sub>, Cl oder Königswasser, in die korrespondierenden Pyridinopentachloriridate, [Ir(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>]<sub>M</sub>, über. Auf diese Weise wurden das K-, Na- und NH<sub>4</sub>-Salz dargestellt und durch Umsetzung eines derselben mit einem Rb- und Cs-Salz die entsprechenden komplexen Rb- und Cs-Salze gewonnen. Diese 5 Alkalisalze sind krystallinisch von dunkelroter bis schwarzer Farbe; ihr Pulver ist dunkelvioletrot. Die NH<sub>4</sub>-, K-, Rb- und Cs-Salze sind wasserfrei und in 165, 145, 1200, bezw. 3300 Tln. W. von 15—20° l.; absol. A. wird durch das NH<sub>4</sub>- und K-Salz kräftig, durch das Rb-Salz kaum, durch das Cs-Salz gar nicht gefärbt. In Ä. sind die Salze unl. Das Na-Salz enthält Krystallwasser und ist in W. und A. ll., in Ä. unl. Die Lsgg. der Alkalisalze werden durch Tl-, Ag-, Mercur- und Mercurisalze, nicht aber durch Pb-Salze gefällt. Die Fällung durch Mercurisalze ist von einer augenblicklichen Reduktion zum Pyridinopentachloriridit begleitet. Durch die Tl-, Ag- und Mercurisalze werden violette, unl. Ndd. erzeugt, die durch einen Überschuß des Fällungsmittels rasch in das wenig gefärbte Pyridinopentachloriridit verwandelt werden.

Das violette Ag-Salz, [Ir(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)Cl<sub>5</sub>]<sub>Ag</sub>, krystallisiert in feinen Nadeln, die durch W. in das korrespondierende Iridit und die freie Pyridinopentachloriridiumsäure zers. werden. Das Tl-Salz geht in Berührung mit W. gleichfalls in das Pyridinopentachloriridit über. — Gegen SS. sind die Pyridinopentachloriridate sehr beständig, und erst durch Erhitzen mit HCl im Rohr auf 150—160° wird dem K- und NH<sub>4</sub>-Salz das Pyridin entzogen. Die Alkalien, Bromide, Jodide, Sulfide, Sulfite, Hyposulfite, Nitrite, Hypophosphite, Arsenite, Ferrocyanide, Oxalate, Antimonite, Ferrosalze, Stanno-, Mercur- und Manganosalze reduzieren die Pyridinopentachloriridate zu den entsprechenden Iriditen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1589 bis 1591. [6/6.\*]) DÜSTERBEHN.

**A. Duffour**, *Über einige neue Typen von komplexen Iridooxalsäuren und Iridooxalaten* (vgl. S. 127). Die durch Zers. des Triargentiiridooxalats mit der berechneten Menge HCl erhältliche, goldgelbe Iridooxalsäure, [Ir(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, geht an der Luft allmählich in die dunkelgrüne Dihydrodioxaloiridosäure, [Ir(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>3</sub>H<sub>3</sub>, über, die bei 80° sich wieder in die ursprüngliche S. zurückverwandelt:





Versetzt man die grüne Lsg. mit 1 Mol. KOH pro Ir-Atom, so erhält man das entsprechende K-Salz,  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{K} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , schlecht ausgebildete, doppeltbrechende, stark dichroitische (olivgrün, dunkelblau), wl. Krystalle, die bei  $110^\circ$  3 Mol. W. verlieren. Dieses K-Salz ist, ebenso wie die freie S., wenig beständig. Versetzt man das grüne K-Salz mit 1 Mol. KOH, so erhält man das neutrale K-Salz der *Hydrohydroxydioxaloiridosäure*,  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{K}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , schlecht ausgebildete, doppeltbrechende, stark dichroitische (blaßgelb, orangerot), wl. Krystalle, die bei  $110^\circ$  2 Mol. W. verlieren. Durch Zers. dieses K-Salzes mit HCl gelangt man zur korrespondierenden freien S.,  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{H}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , orangegelbe, monokline, schwach dichroitische, ziemlich luftbeständige Krystalle, die über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 Mol., bei  $110^\circ$  die beiden anderen Mol. W. verlieren. Versetzt man die freie S. mit nur einem Mol. KOH, so erhält man das saure K-Salz,  $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]\text{KH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , gelbe, dichroitische (blaßgelb, lebhaft gelb), prismatische Nadeln, die isomer mit dem oben erwähnten grünen K-Salz sind. Letzteres verwandelt sich nämlich in wss. Lsg. langsam in der Kälte, rasch in der Hitze in das gelbe, saure Salz. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1591—94. [6/6.\*].) DÜSTERBEHN.

**K. Lossew**, *Zur Frage nach der Gesetzmäßigkeit der Zusammensetzung eutektischer Legierungen*. GORBOW (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 1241; C. 1910. I. 711) hatte darauf hingewiesen, daß die Zus. sehr vieler eutektischer Gemische unverkennbare stöchiometrische Verhältnisse aufweist. Eine auffallende Ausnahme hiervon würden diejenigen Legierungen bieten, für die das Auftreten eutektischer Punkte in der Nähe der FF. ihrer reinen Komponenten festgestellt wurde. Hierher gehören insbesondere die Legierungen des Kobalts mit Sn, Sb, Zn, Ta, Bi und Pb, deren Erstarrungsdiagramme von LEWKONJA (Ztschr. f. anorg. Ch. 59. 293; C. 1908. II. 1159) bestimmt wurden. Dieser Umstand veranlaßte Vf., die Erstarrungstemp. und die Mikrostruktur der antimonreichen *Legierungen des Antimons mit Kobalt und Nickel* (vgl. LOSSEW, Ztschr. f. anorg. Ch. 49. 58; C. 1906. I. 1405) abermals genauer zu untersuchen. Aus diesen seinen Unterss. hat sich ergeben, daß in den antimonreichen Legierungen, die 0—33% Co und 0—28% Ni enthalten, tatsächlich keine richtigen eutektischen Punkte auftreten. Auch die Mikrostruktur dieser Legierungen liefert keine Anhaltspunkte für die Annahme der B. eutektischer Gemische in den genannten Konzentrationsintervallen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 375—92. 4/5.) V. ZAWIDZKI.

## Organische Chemie.

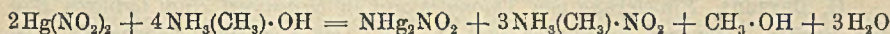
**M. Saizew**, *Synthese von Methyläthylnonylcarbinol*. (Vorläufige Mitteilung.) Aus Methylnonylketon, Äthylbromid und Mg entsteht nach GRIGNARD *Methyläthylnonylcarbinol*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{O}$ , Kp.<sub>15</sub> 135—137°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 351. 20/4. [Januar.] Nowotscherkask. Polytechn. Inst.) FRÖHLICH.

**I. Wanin**, *Einwirkung von gesättigten Halogenalkylen auf Anhydride einwertiger Säuren in Gegenwart von Mg und Zn*. (Vorläufige Mitteilung.) Aus Isobutyljodid, Essigsäureanhydrid u. Mg oder Zn entsteht *Methylisobutylcarbinol*,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$ , Kp. 129 bis  $131^\circ$ . — Durch Einw. von Mg auf ein Gemisch von Isoamyljodid und Essigsäureanhydrid entsteht eine *Verbindung*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$ ; Kp. 189—194°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 352—53. 20/4. [Februar.] Nowotscherkask. Polytechn. Inst.) FRÖHLICH.

**Prafulla Chandra Rây und Jitendra Nath Rakshit**, *Methylammoniumnitrit*. (Vgl. Journ. Chem. Soc. London 95. 345; C. 1909. I. 1385.) Dampft man die



beim Verreiben von Methylaminhydrochlorid und  $\text{AgNO}_3$  in Ggw. von W. entstehende Lsg. im Vakuum ein, so erhält man grünlichgelbliche Krystalle von *Methylammoniumnitrit*,  $\text{CH}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \text{NH}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{NO}_2$ , äußerst zerfließlich, kann nicht sublimiert werden; zerfällt beim Erhitzen hauptsächlich in Methylalkohol und  $\text{N}_2$ . Bei Einw. von Methylamin auf Mercurinitrit (vgl. Journ. Chem. Soc. London 81. 644; C. 1902. II. 100) tritt die Rk.:



ein. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1016—18. Mai. Calcutta. Presidency College. Chem. Lab.)

FRANZ.

**Ernst Zerner**, *Über einige Äthyllderivate des Acetons*. Vf. hat nach dem Verf. von HALLER und BAUER (C. r. d. l'Acad. des sciences 150. 582. 661; C. 1910. I. 1589. 1698) *Dipropylketon* mit Hilfe von Na-Amid und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  fortlaufend äthylirt und dabei folgende Verbb. erhalten. *Triäthylacetone*, Kp.<sub>741</sub> 174,5—175,5°, aus Dipropylketon, Na-Amid und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$  in Ggw. von Bzl. *Tetraäthylacetone*, Kp.<sub>771</sub> 206 bis 207,5°, aus Triäthylacetone, Na-Amid und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . *Pentaäthylacetone*, Kp.<sub>781,2</sub> 237,5—238,5°, bzw. *Hexaäthylacetone*, Kp.<sub>759</sub> 274—275°, F. 44°, aus Tetraäthylacetone, bzw. Pentaäthylacetone, Na-Amid und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ . Alle diese Ketone besitzen einen campherartigen Geruch, mit Ausnahme von Hexaäthylacetone, welches nach Äpfeln riecht. Letzteres Keton läßt sich durch Na-Amid in Ggw. von Toluol oder Xylol nicht spalten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1599—1601. [6/6.\*]) DÜSTERBEHN.

**A. Kurtenacker** und **H. Habermann**, *Beiträge zur Darstellung und Kenntnis des Essigesters*. (Zweite Mitteilung.) (Fortsetzung von Journ. f. prakt. Ch. [2] 80. 349; C. 1909. II. 1926.) Die Vf. untersuchen die Darst. des *Essigesters* aus Eg. u. A. unter dem Einfluß verschiedener Sulfate. Von den untersuchten Salzen war Nickelsulfat am wirksamsten. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 541—52. 27/5. Brünn. Lab. f. allgem. Chemie. Deutsche techn. Hochschule.)

POSNER.

**M. Saizew**, *Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Halogenestern und Anhydriden gesättigter einwertiger Säuren*. (Vorläufige Mitteilung.) Durch Einw. von Zn auf ein Gemisch von  $\alpha$ -Bromisobuttersäureester und Essigsäureanhydrid entstand die Verbindung  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_5$ ,  $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3) \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{COOH}$ . F. 152—161°. —  $\text{Ag}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_5)$ . (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 350—51. 20/4. Nowotscherkask. Polytechn. Inst.)

FRÖHLICH.

**A. Arnaud** und **V. Hasenfratz**, *Über die Oxydation der höheren Fettsäuren mit Acetylencharakter*. Stearolsäure gibt bekanntlich bei der Oxydation durch  $\text{HNO}_3$  Pelargonsäure und Azelainsäure, während die isomere Taririnsäure hierbei Laurinsäure und Adipinsäure liefert.  $\text{KMnO}_4$  oxydiert die Stearolsäure dagegen nach HAZURA und GRÜSSNER in der Kälte in Stearoxylsäure und Korksäure. Um diese scheinbare Anomalie aufzuklären, haben Vf. die beiden SS. der Oxydation mittels  $\text{KMnO}_4$  in alkal. Lsg. unterworfen und dabei folgende Resultate erhalten. Die *Stearolsäure* lieferte in der Hauptsache *Pelargonsäure* und *Korksäure*, daneben, zu etwa 25%, *Caprylsäure* und *Azelainsäure*. Als Hauptprodd. der Oxydation der *Taririnsäure* wurden *Laurinsäure* und *Glutarsäure*, als Nebenprodd. *Undecylsäure* und *Adipinsäure* gefunden. Die *Stearolsäure* lieferte etwa 38% einbasische und 53% zweibasische, die *Taririnsäure* 45% einbasische und 25% zweibasische Fettsäuren. — Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die Stearol- und Taririnsäure bei gemäßigter Oxydation die korrespondierenden Diketosauren (Stearoxyl- und Taroxylsäure) bilden, läßt sich die Entstehung der obigen SS. dadurch erklären,



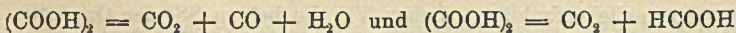
daß das  $\text{KMnO}_4$  eine CO-Gruppe der zunächst entstehenden Diketosäuren zu  $\text{CO}_2$  oxydiert. —  $\text{HNO}_3$  zerrißt also die Kette zwischen den beiden CO-Gruppen der Diketosäuren, während  $\text{KMnO}_4$  die Kette in 3 Stücke zerbricht, wobei eine CO-Gruppe als  $\text{CO}_2$  abgespalten wird. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1603—6. [6/6.\*]) DÜSTERBEHN.

**G. Darzens**, *Einwirkung von Thionylchlorid in Gegenwart einer tertiären Base auf gewisse Ester von Oxysäuren* (vgl. S. 74). Das i. c. beschriebene Verf. ist auch bei einer Reihe von Oxysäuren, bezw. deren Estern anwendbar. So erhält man aus Thionylchlorid und Milchsäureäthylester in Ggw. von Pyridin in einer Ausbeute von 95%  $\alpha$ -Chlorpropionsäureäthylester,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , Kp. 144—145°, aus l-Äpfelsäureäthylester,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -11^\circ 58'$ , und Thionylchlorid in Ggw. von Pyridin *d*-Chlorbernsteinsäureäthylester,  $\text{COOC}_2\text{H}_5 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$ , farblose Fl. von eigenartigem, ziemlich kräftigem Geruch, Kp.<sub>18</sub> 131°,  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +31^\circ 20'$ . Auf die gleiche Weise läßt sich der Phenylglykolsäureäthylester in den *Phenylchloroessigest*er verwandeln. — In gewissen Fällen erhält man an Stelle des erwarteten Chlorwasserstoffesters unter Austritt von HCl den entsprechenden Äthylenester. Dies ist der Fall beim *Oxyhexahydrobenzoesäureäthylester*, welcher bei der Einw. von Thionylchlorid in Ggw. von Pyridin *Tetrahydrobenzoesäureäthylester* liefert. Ebenso liefern die  $\beta$ -substituierten Hydroacrylsäureester die korrespondierenden *Acrylsäureester*. Bei der Darst. dieser Äthylenester ist es vorteilhaft, die tertiäre Base in großem Überschuß anzuwenden. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1601—3. [6/6.\*]) DÜSTERBEHN.

**J. E. Enklaar**, *Die Dissoziationskonstanten der Oxalsäure* wurden aus der EMK. von Konzentrationsketten berechnet, wobei auf eine schnelle Einstellung des Gleichgewichts durch Schütteln der Fl. an der Wasserstoffelektrode und rasche Best. gesehen wurde. Gefunden wurde bei verschiedenen Konzentrationen  $K = 3,4\text{—}3,6 \cdot 10^{-2}$ . Aus den Verss. ergibt sich, daß die Oxalsäure sich nahezu wie ein binärer Elektrolyt verhält, und daß in der Lsg. keine Komplexe saurer Salze vorhanden sind. (Chemisch Weekblad 8. 375—82. 13/5. [29/4.] 443. 3/6. [24/5.] Utrecht)

LEIMBACH.

**L. Bruner** und **I. Kozak**, *Zur Kenntnis der Photokatalyse. I. Die Lichtreaktion in Gemischen: Uransalz + Oxalsäure*. (Vgl. BRUNER und CZARNECKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 516; C. 1911. I. 723; BRUNER u. ŻACHOŃSKI, Anzeiger Akad. Wiss. Krakau 1910. Reihe A. 560; C. 1911. I. 725.) — Die Uranyl-salze sind durch ihre starken photokatalytischen Wrkgg. gegen verschiedene organische Stoffe bekannt. Diese Wrkgg. lassen sich teilweise als Übertragungskatalyse, zum Teil aber als reine Photokatalyse auffassen. Zu der letzten Kategorie gehört die Abspaltung des  $\text{CO}_2$  von ein- und zweibasischen organischen SS., bei der keine merkbare Reduktion der Uranylsalze stattfindet. Besonders leicht erfolgt die *photokatalytische Zers. der Oxalsäure*, die gemäß den Gleichungen:



verläuft und aus diesem Grunde zum Studium der allgemeinen Gesetze der Photokatalyse sich eignet. — Die von Vff. angestellten quantitativen Messungen der Geschwindigkeit dieser Zersetzungsreaktion wurden im reinen Sonnenlichte, an ungetrübten Sommertagen und in gleichweiten Probierröhrchen ausgeführt. Es wurde nur die Gesamtgeschwindigkeit der photokatalytischen Zers. der Oxalsäure in Ggw. von Uranyl nitrat und Uranylsulfat bestimmt (der relative Umsatz der Oxalsäure zu Ameisensäure betrug rund 27%). Die allgemeinen Ergebnisse ihrer Unterss. formulieren Vff. folgendermaßen: 1. Die Geschwindigkeit der photo-



katalytischen Zers. der Oxalsäure ist in weiten Grenzen von der Konzentration der Oxalsäure unabhängig. Da dasselbe nach den Messungen von WEIGERT (Ztschr. f. wiss. Photographie, Photophysik u. Photochemie 7. 278; C. 1909. II. 674) auch für die sensibilisierte Ozonzers. zutrifft, so liegt hier wohl ein allgemeines Gesetz der Photokatalyse vor. Dieses Gesetz ist ein Analogon des FARADAYSchen elektrochemischen Gesetzes, ist dagegen mit dem Massenwirkungsgesetz unvereinbar. — 2. Mit wachsender Konzentration des zugesetzten Photokatalysators strebt die Reaktionsgeschwindigkeit asymptotisch einem Maximalwerte zu. — 3. Die Uranphotokatalyse hat zwischen 18 und 80° überhaupt keinen Temperaturkoeffizienten. — 4. Von verschiedenen Lichtstrahlen sind die blauvioletteten am wirksamsten. — 5. Die Beziehung zwischen Lichtintensität und Reaktionsgeschwindigkeit ließ sich im Anschluß an das OHMSche Gesetz für Elektrolyse bei vorhandener Polarisation in Form der Gleichung  $v = k(I - i)$  darstellen, wobei die für Oxalsäure charakteristische Polarisationsintensität  $i$  etwa 0,29 des Sommersonnenlichtes betrug. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 354—60. 1/5. Krakau. Univ.-Lab.) v. ZAWIDZKI.

**M. Hanriot und A. Kling**, *Einwirkung von Ammoniak auf die Chloralosen*. (Forts. von S. 133.) Wie die p-Chloralose tauscht auch die  $\alpha$ -Chloralose bei der Einw. von alkoh.  $\text{NH}_3$  ein Atom Cl gegen H aus.  $\alpha$ -Dechlorchloralose,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Cl}_2$ , Nadeln aus A. oder Ä., F. 165°,  $[\alpha]_D^{15} = +9^\circ 96'$  in wss. Lsg., l. in W. von 15° zu 4,84%, leichter l. in W., A. und Ä. als die Chloralose. Dibenzoat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$ , Nadeln aus A., F. 146°, unl. in W., l. in A. und Ä. Beim Erhitzen mit  $\text{HNO}_3$ , D. 1,2, bildet die Dechlorchloralose das Lacton der Dechloral-säure, glasartige M., nahezu unl. in W., l. in Ä. und konz.  $\text{NH}_3$ . — Krystallisiert man die auf analoge Weise erhältliche, rohe *Dechlorgalaktochloralose*,  $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_6\text{Cl}_2$ , zuerst aus A. + Ä. und dann aus W. um, so zeigt sie den F. 96°, der sofort auf 133° steigt, wenn die Verb. aus Chlf. umkrystallisiert wird, ohne durch weitere Krystallisationen aus W., Ä. oder A. auf 96° zu sinken. Wird durch HCl in Galaktose und Dichloraldehyd, durch  $\text{HNO}_3$  gleichfalls in Galaktose, die teilweise zu Schleimsäure oxydiert wird, gespalten. Dibenzoat,  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$ , F. 116°. — *Dechlorarabinochloralose*,  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_5\text{Cl}_2$ , Krystalle, F. 88—89°, läßt sich im Vakuum unzers. destillieren, l. in W. von 15° zu 15,076%, leichter in h. W., A. und Ä.,  $[\alpha]_D^{15} = -19^\circ 72'$ , liefert bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  eine geringe Menge einer Säure  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{Cl}_2$ , Krystalle aus sd. W., F. 215°, wl. in k. W., leichter in A., neben Tri-oxyglutarsäure (?). Dibenzoat,  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{Cl}_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_2$ , F. 90,5°, unl. in W., wl. in A., ll. in Bzl. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1596—99. [6/6.\*]) DÜSTERBEHN.

**Henri Bierry, Victor Henri und Albert Ranc**, *Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf die Saccharose*. Vff. haben wss. Saccharoselsgg. mit oder ohne Zusatz von  $\text{CaCO}_3$  im Vakuum bei 40° oder unter Luftzutritt bei 20° dem ultravioletten Licht ausgesetzt und dabei folgendes beobachtet. Eine Inversion des Zuckers ist bereits nach 20-stdg. Belichtung bei 40° wahrnehmbar. Nach 48-stdg. Einw. der ultravioletten Strahlen bei 40° enthält die Saccharoselsg. *Formaldehyd*, während eine Gasentw. erst nach 72-stdg. Bestrahlung eintritt. Deutlich wird die Gasentw. nach 5—6 Tagen (bei 40°); von diesem Gasgemisch bestehen 50% der brennbaren Gase aus CO. Saccharoselsgg., welche  $\text{CaCO}_3$  enthalten, entwickeln unter sonst gleichen Versuchsbedingungen kein Gas. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1629 bis 1632. [6/6.\*]) DÜSTERBEHN.

**Alexandre Hébert**, *Über die pyrogene Zersetzung der Metallzanthogenate*. Ausführliche Schilderung der nach C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 869; C. 1911. I. 1508 kurz wiedergegebenen Verss. Alle diese Verss. (besonders die Darst. des



Äthylxanthogenesters) sind von einem durchdringenden Geruch begleitet, sie erzeugen Kopfschmerzen und Übelkeit. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 523—32. 5/6. [31/3.])

BLOCH.

**E. Fourneau**, *Über Salze und Ester von Alkylaminodithiocarbonsäuren*. Wie in den Metallverb. der aus sekundären Aminen dargestellten Dithiocarbamate (vgl. DELÉPINE, C. r. d. l'Acad. des sciences 144. 1125; C. 1907. II. 302) das Schwermetall fest gebunden ist, so daß ihre Lsgg. beim Erhitzen keine Senföle abspalten, so ist es auch mit den im Titel genannten Substanzen. Die Ester alkylierter Aminosäuren verbinden sich mit  $CS_2$ . Die so erhaltenen Salze lassen sich zu Schwermetallsalzen umsetzen, welche gefärbte Komplexe vorstellen, die Esterfunktion der Ausgangskörper beibehalten haben, in W. unl., in Aceton, A. und Chlf. dagegen l. sind. Die Estergruppe läßt sich mittels Alkali verseifen zu einem in W. l. Salz, in welchem das Schwermetall seine charakteristischen physiologischen Eigenschaften beibehält, während seine sonstige Reaktionsfähigkeit verdeckt ist. Das bei der Verseifung entstehende Alkalisalz kann aus der wss. Lsg. durch A. gefällt werden; bei Verseifung in alkoh. Lsg. fällt es ohnedies aus. Man kann zur Darst. der Verb. auch zuerst verseifen und dann das Alkalisalz mit dem Schwermetalloxyd kombinieren.

*Dithiocarbonat des Methylaminoessigsäureäthylesters*,  $C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot S \cdot NH_2(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ ; aus *Sarkosinäthylester* und  $CS_2$  in wasserfreiem Ä.; hexagonale Täfelchen (aus Aceton und Ä.); F. 77°; schmeckt zuerst erfrischend, dann bitter; sl. in W. und A.; gibt mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $HgCl_2$  das *Mercuridithiocarbonat des Methylaminoessigsäureäthylesters* —  $[C_2H_5O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot CS \cdot S]_2Hg$ ; gelbe Nadeln (aus h. A.); F. 148°; l. in Aceton, unl. in W. — *Mercuridithiocarbonat des Methylaminoessigsäurepropylesters*; entsteht aus *Sarkosinpropylester*; gelbe Nadeln; F. 86°. — *Mercuridithiocarbonat des Natriummethylaminoacetats*; aus den obigen Estern der Mercuerverbb. mit NaOH oder aus dem Na-Salz der Sarkosindithiokohlensäure und  $HgO$ ; weiße Nadeln; unbeständig, zers. sich in wss. Lsg. unter immer tiefer werdender Färbung und Abscheidung von  $HgS$ . — Die Derivate der Äthylaminoessigsäure, Methylaminoisobuttersäure und Phenylmethylaminoessigsäure werden später beschrieben werden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 532—36. 5/6. [13/4.])

BLOCH.

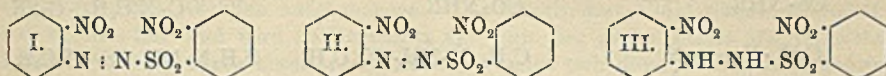
**H. Colin und A. Sénéchal**, *Über die katalysierende Wirkung von Ferrirhodanid (Ferrisulfocyanür)*. Die Oxydation von Phenolen durch Ferrirhodanid in Ggw. von  $H_2O_2$  ist nicht allein der katalytischen Wrkg. des Fe, noch der der Rhodangruppe zuzuschreiben, sondern zwei Ursachen: einerseits die Zerstörung der Rhodangruppe unter B. von Perschwefelsäure nach TARUGI (Gazz. chim. ital. 34. II. 326; C. 1905. I. 260), in zweiter Linie der katalytischen Wrkg. des Fe. — Aus Hydrochinon,  $Fe(SCN)_3$  und  $H_2O_2$  bildet sich in energischer und rascher Rk. Chinhydron, reichlich aber auch mit  $KSCN$  statt  $Fe(SCN)_3$ ; durch Zusatz von Ferrisalzen wird aber die Rk. beschleunigt. Chinhydron entsteht ferner reichlich aus Hydrochinon und K-Persulfat, ebenfalls, aber weniger rasch, bei Einw. von  $H_2O_2$  auf ein Gemisch von  $KHSO_4$  und  $H_2SO_4$  bei Ggw. von Hydrochinon. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1586—87. [6/6.\*])

BLOCH.

**Max Claasz**, *Über das sulfinsäure Diazonium*. Diazoniumsalze von Sulfinsäuren [Diazosulfinate,  $R \cdot N(:N) \cdot SO_2 \cdot R$ ], sind bisher nicht erhalten worden, sie lagerten sich anscheinend sofort in die beständigeren strukturisomeren Azosulfone,  $R \cdot N:N \cdot SO_2 \cdot R$ , um. Es gelingt aber, bei Verstärkung des Säurecharakters der Sulfinsäure durch Einführung negativer Reste zu Diazosulfonaten zu gelangen, z. B. zum o,o'-Dinitrobenzoldiazoniumsulfinat (I.). Dieses Sulfinat unterscheidet



sich typisch und scharf vom strukturisomeren *o,o'*-Dinitrobenzolzazosulfon (II). — Diazotiertes *o*-Nitroanilin gibt mit  $\text{SO}_2$  und Kupferpulver keine *o*-Nitrobenzolsulfinsäure (vergl. GATTERMANN, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1137; C. 99. I. 1185), sondern ein Sulfohydrazid III. Durch Oxydation des Hydrazids entsteht das Azosulfon II. Es liegt hier Strukturisomerie, nicht Stereoisomerie vor, wie bei den Diazosulfonaten.



Experimentelles. *o,o'*-Dinitrobenzolsulfohydrazid (*o*-Nitrobenzolsulfo-*o*-nitrophenylhydrazid),  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$  (III.); beim Einleiten von  $\text{SO}_2$  in eine filtrierte *o*-Nitrodiazobenzollsg.; aus 1 Mol. *o*-Nitrobenzolsulfochlorid und 2 Mol. *o*-Nitrophenylhydrazin in A. auf dem Wasserbad; braune, glänzende Tüfelchen (aus h. A.); F. 153—155° unter Zers.; sl. in Aceton, l. in h. Chlf., wl. in W., Ä. u. Bzl., l. in Alkalien u.  $\text{NH}_3$  mit blutroter Farbe; reduziert FEHLINGS Lsg. u. Silberlsg. in der Wärme. Aus Nitrobenzolsulfochlorid und *o*-Nitrophenylhydrazin nach SCHOTTENBAUMANN entsteht *o*-nitrobenzolsulfosaures K und Azimidol. — *o,o'*-Dinitrobenzoldiazosulfon,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$  (II.); aus dem Hydrazid III. mit  $\text{PbO}_2$  und Aceton; gelbe Flocken (aus h. Eg.); F. 145° unter Zers.; reduziert nicht FEHLINGS Lsg. u. Silberlsg., löst sich in Alkalien nicht mit blutroter Farbe, ist nicht explosiv u. kuppelt nicht mit  $\beta$ -Naphthol. — *o,o'*-dinitrobenzolsulfinsaures Diazonium,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_5\text{S}$  (I.); man trägt eine filtrierte *o*-Nitrodiazobenzollsg. in eine Lsg. von *o*-nitrobenzolsulfinsaurem Na ein; gelber Nd., spurenweise l. in W. mit gelber Farbe, ll. in A.; sehr explosiv; verpufft um 100° heftig; gibt beim Kochen mit W. N u. *o,o'*-Di[nitrobenzol]sulfon,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ , beim Kochen mit A. Nitrobenzol und Aldehydgeruch; die wss. Lsg. zers. sich in 24 Stdn. unter Abscheidung brauner Flocken; kuppelt mit alkoh.  $\beta$ -Naphthollsg. momentan zu einen roten Farbstoff;  $\mu_{18}^\circ$  in A. (Leitfähigkeit des A.  $0,630 \cdot 10^{-6}$ ) für  $\nu_{1000} = 1,538$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1415—19. 17/6. [5/5.] Organ.-chem. Lab. techn. Hochschule Danzig.)

BLOCH.

### M. Busch und O. Limpach, Über einige Carbamidderivate des Phenylhydrazins.

Die Vff. studierten das chemische Verhalten von Diharnstoffen der allgemeinen Form  $\text{RN}[\text{CO}(\text{S})\text{-NHR}]\text{-NH}\cdot\text{CO}(\text{S})\text{-NHR}$ . Derartige Verbb. lassen sich aus Semicarbaziden einerseits u. Isocyanaten oder Senfölen andererseits aufbauen. Derivate der Form I. erhält man aus  $\alpha$ -Thiosemicarbaziden,  $\text{R}\cdot\text{N}(\text{CS}\text{-NHR})\text{-NH}_2$ , und Isocyanat, die Isomeren II. analog aus  $\alpha$ -Semicarbaziden und Senfölen, weniger leicht aus  $\beta$ -Thiosemicarbaziden und Isocyanat. Ein wesentlicher Unterschied zwischen beiden Isomeren besteht darin, daß der Senfölest am  $\alpha$ -Stickstoff des Hydrazins (I), sofern dieses ein Arylhydrazin, außerordentlich locker gebunden ist, so daß er beim Schmelzen der Verb. und teilweise sogar in sd. A. schon abgegeben wird, während die  $\beta$ -Thiocarbamide (II.) unter diesen Bedingungen vollkommen beständig sind. Ferner verhalten sich die isomeren Diharnstoffe verschieden gegen Alkali. Die phenylierten Abkömmlinge von I. werden durch alkoh. Kali auch bei Siedtemp. kaum verändert; dagegen erfährt II. ziemlich glatt eine Ringkondensation unter Austritt von Anilin und B. von 1,4-Diphenyltriazolon-3-thiol (III.). Dieser Unterschied wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Thioharnstoffe in alkoh. KOH als Thioalze vorhanden sind, wonach bei den  $\alpha$ -Thiocarbaziden die Möglichkeit zur Abspaltung von Anilin wegfällt.

Auf  $\alpha$ -Diphenylthiosemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CS}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5)\cdot\text{NH}_2$ , wirkt ein zweites Senfölmolekül erst bei Wasserbadtemp. Als Hauptprod. entsteht hierbei aber  $\beta$ -Diphenylthiosemicarbazid,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CS}\cdot\text{NHC}_6\text{H}_5$ . Es findet zunächst Addition







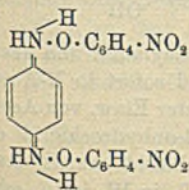
mit A., Eg. und Zinkstaub symm. *Phenylcarbaminsäureester*; F. wie O. WIDMAN angegeben (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 28. 1927; C. 95. II. 771); bildet ein in A. sl. Chlorhydrat (zu Büschel vereinigte Blätter), welches durch W. sofort zerlegt wird. — *asymm. Phenylhydrazinoameisensäureäthylester*,  $C_6H_5N(CO_2C_2H_5) \cdot NH_2$ ; entsteht aus Benzalphenylhydrazin in Bzl. mit Pyridin und Chlorkohlensäureester u. Zerlegung der Benzalverb. durch Kochen der schwefelsauren, alkoh. Lsg.; gelbes, sl. Öl; wird von W. ziemlich reichlich aufgenommen. Das Chlorhydrat bildet glänzende Nadeln von F. 157—158° und wird im Gegensatz zur Verb. des symm. Esters von W. nicht zerlegt. Im Gegensatz zum symm. Ester vereinigt sich dieser leicht mit Phenylsulföl zum 1,4-Diphenylthiosemicarbazid-1-carbonsäureester.

Auch bei geschwefelten Abkömmlingen der Thiobiazolone ist im Schmelzfluß die Umlagerung in Triazolthiole zu konstatieren (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 568; C. 1911. I. 1199). Der kurze Zeit bei 175° gehaltene Schmelzfluß von *1-p-Tolyl-5-anilthiotriazolonthiol* gibt bei der Oxydation in A. *1-Tolyl-4-phenylthiotriazolondisulfid*. — Bei der Darst. des Endoxydihydrotriazoldisulfids (vgl. VII. u. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4768; C. 1910. I. 451) wird auch durch  $FeCl_3$  die Eliminierung des S eingeleitet. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1573—83. 17/6. [24/5.] Chem. Lab. Univ. Erlangen.)

BLOCH.

**Angelo Knorr**, *Bemerkungen zu Herrn M. M. Richters Abhandlung über: „Die Konstitution chinhydronartiger Verbindungen“*. Kritische Betrachtungen der Schlußfolgerungen von RICHTER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3603; C. 1911. I. 305.) RICHTER vergißt, daß auch Körper zweifellos chinhydronartigen Charakters bekannt sind, bei denen eine Formulierung als Oxonium- und Imoniumverb. von vornherein unmöglich ist, so bei den Chinhydronen aus Chinonen u. KW-stoffen von HAAKH (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 4594; C. 1910. I. 267). Die von ihm der teilchinoiden Chinhydronbase aus Benzidin und Chinondiimin erteilte Formel widerspricht der Erfahrung, daß Verbb. des fünfwertigen N nur dann existenzfähig sind, wenn eine N-Valenz durch ein negatives Radikal abgesättigt ist; oder es müßte in der Verb. Benzidin als Säure fungieren. Die RICHTERSche Formel für das Chinhydron aus Chinon und Hydrochinondimethyläther (Chinhydronäther) setzt zwischen Methylgruppe und Phenolsauerstoff ein sehr labiles Bindungsverhältnis voraus, während in den Hydrochinonäthern die Alkylgruppen tatsächlich äußerst fest mit dem O verknüpft sind. Dasselbe gilt vom Chinondiamin aus Chloranil und Tetramethyl-*p*-phenylendiamin. Auf die Salze von WURSTER und die teilchinoiden Benzidinderivate angewendet, führt die RICHTERSche Auffassung zu unmöglichen Konstitutionsformeln. — Es ist wohl am besten, auf eine Formulierung der Chinhydrone mit normalen Valenzen zu verzichten.

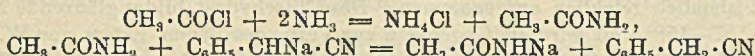
Um festzustellen, ob die Chinhydrone überhaupt mit Oxonium- oder Imoniumbindung etwas zu tun haben, stellte Vf. eine wahre Imoniumverbindung aus einer basischen chinoiden und einer sauren benzoiden Komponente her, das *p-Nitrophenolsalz des Chinondiimins*, welchem fraglos nebenstehende Struktur zukommt. Es ist ein wahres Salz, dem das Hauptmerkmal der Chinhydrone, die im Vergleich zu den Komponenten stark vertiefte Farbe, vollständig fehlt. Es bildet gelbe Krystalle, die nicht einmal die Farbintensität des Nitrophenolnatriums aufweisen;  $C_{18}H_{16}O_6N_4$ , aus den Komponenten in äth. Lsg.; schm. bei 59° zu einer dunklen Fl.; l. in h. Bzl., vermutlich unter Indophenolbildung mit roter Farbe. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1503—6. 17/6. [20/5.] Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften München.)



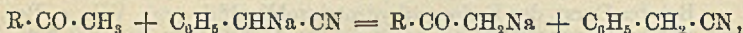
BLOCH.



F. Bodroux, *Einwirkung der Säurechloride, Säureanhydride und Ketone auf das Mononatriumderivat des Benzylecyanids.* (Forts. von C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 1357; C. 1911. I. 648.) Acetylchlorid bildet mit dem Mononatriumderivat des Benzylecyanids in sehr geringer Ausbeute *Phenyl-2-butanon-3-nitril-1*,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ , weil infolge der Einw. des Acetylchlorids auf das mit dem Na-Derivat verbundene  $\text{NH}_3$  die Nebenrkk.:



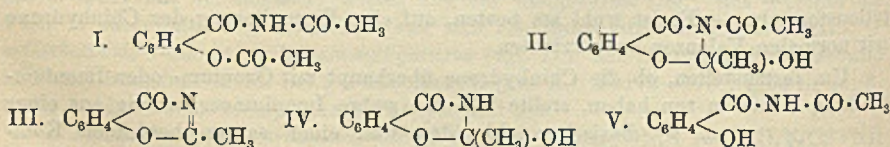
vorherrschen. — Essigsäureanhydrid liefert keine besseren Resultate. — Benzoylchlorid bildet dagegen in einer Ausbeute von 95% *Diphenyl-1,2-propanon-1-nitril-3*,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ . — Phthalsäureanhydrid reagiert nicht. — Die Ketone der allgemeinen Formel  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  reagieren mit dem Na-Derivat des Benzylecyanids lediglich unter doppelter Umsetzung:



so daß bei der Zers. der Reaktionsmasse mit W. Keton u. Benzylecyanid regeneriert werden. Dagegen reagieren die rein aromatischen Ketone  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$  in folgendem Sinne:  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{R}' + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHNa} \cdot \text{CN} = \text{R} \cdot \text{CR}' : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN} + \text{NaOH}$ .

So erhält man aus Benzophenon *Triphenyl-1,1,2-acrylsäurenitril*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ , farblose Prismen, F. 165—166° (Ausbeute 60%), aus p-Methylbenzophenon *Diphenyl-1,2-p-tolyl-1-acrylsäurenitril*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_7\text{H}_7)\text{C} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ , weiße Nadeln, F. 123°, und aus  $\alpha$ -Naphthylphenylketon das *Diphenyl-1,2- $\alpha$ -naphthyl-1-acrylsäurenitril*,  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{C}_{10}\text{H}_7)\text{C} : \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CN}$ , farblose Prismen, F. 174—175° (Ausbeute 8%). (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1594—96. [6/6.\*]) DÜSTERBEHN.

Arthur Walsh Titherley und William Longton Hicks, *Die Kondensation von Acetylchlorid und Salicylamid.* Die Vermutung, daß das chlorhaltige Prod. der Einw. von Acetylchlorid auf Salicylamid (MC CONNAN, TITHERLEY, Journ. Chem. Soc. London 89. 1334; C. 1906. II. 1415) mit dem Prod. aus N-Acetylsalicylamid und HCl identisch sei, hat sich nicht bestätigt, denn während sich dieses gegen Anilin wie ein normales Hydrochlorid verhält, liefert jenes mit Anilin Salicylphenylacetamidin. Eine analoge Rk. wurde nun beim 2-Phenyl-1,3-benzoxazin-4-on (Journ. Chem. Soc. London 97. 204; C. 1910. I. 1263) beobachtet, womit es sehr wahrscheinlich wird, daß es sich hier um das 2-Methyl-1,3-benzoxazin-4-onhydrochlorid handelt, doch konnte die wahrscheinlich nur wenig beständige Base (III.) noch nicht



isoliert werden. Bei der sofort einsetzenden Rk. zwischen Salicylamid und Acetylchlorid entsteht nun kein O-Acetylsalicylamid, das anscheinend sofort in N-Acetylsalicylamid umgelagert wird. Aus diesem würde bei fortgesetzter Einw. von Acetylchlorid unter Austritt von W. das 2-Methyl-1,3-benzoxazin-4-onhydrochlorid entstehen. Bei langem Kochen von Salicylamid mit Acetylchlorid wurde etwas O,N-Diacetylsalicylamid (I.) erhalten, das werkwürdigerweise II. in W. ist u. schon durch die Feuchtigkeit der Luft in N-Salicylamid verwandelt wird; dieses Verhalten kann so erklärt werden, daß die Diacetylverb. (I.) sehr leicht in die eine Abspaltung von Essigsäure begünstigende tautomere Form (II.) übergeht, woraus



dann (III.) resultiert, das wie sein Phenylanalogon W. addiert (IV.) und sofort in N-Acetylsalicylamid (V.) übergeht.

Experimentelles. *Salicylphenylacetamidin*,  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightleftharpoons HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_5$ , aus 25 g Salicylamid bei 24-stdg. Erhitzen mit 50 g Acetylchlorid auf 60° u. darauffolgendem 3-stdg. Kochen des entstandenen festen Körpers mit 40 g Anilin in 100 ccm Ä., gelbliche Nadeln aus PAe., F. 77°, sl. in Bzl., ll. in A., l. in Ä., swl. in k. PAe.;  $FeCl_3$  färbt die Lsg. in Aceton braunrot; wird durch Luftfeuchtigkeit langsam zu Diphenylacetamidin, Salicylamid und N-Acetylsalicylamid zers., wobei III. Zwischenprod. sein dürfte. — *O, N-Diacetylsalicylamid*,  $C_{11}H_{11}O_4N$  (I.), aus Salicylamid beim Erhitzen mit Acetylchlorid oder besser aus N-Acetylsalicylamid und Essigsäureanhydrid in Pyridin, Prismen aus Ä., F. 67—68°, ll. in A., Ä., Bzl., Chlf., Eg., wl. in k. PAe. (Journ. Chem. Soc. London 99. 866—71. Mai. Liverpool. Univ. Organ. Lab.)

FRANZ.

Walther Schrauth, Walter Schoeller und Richard Struensee, *Über Ätherverbindungen der  $\beta$ -Phenylhydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -oxypropionsäure)*. Behandelt man  $\alpha$ -Oxyquecksilber- $\beta$ -phenylalkylätherhydracrylsäuren (bezw. deren Ester) (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1048; C. 1911. I. 1832) in alkal. Lsg. mit  $H_2S$ , so wird das Hg durch H ersetzt, und man erhält  $\beta$ -Phenylalkylätherhydracrylsäuren (bezw. ihre Ester). — *Methylester der  $\beta$ -Phenylmethylätherhydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methoxypropionsäure)*,  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3)CH_2 \cdot CO_2CH_3$ ; man leitet in die w. Lsg. des Methyl-esters der  $\alpha$ -Acetatquecksilber- $\beta$ -phenylmethylätherhydracrylsäure in A.  $NH_3$  und sodann  $H_2S$  bis zur Sättigung. Öl von unangenehm stechenden Geruch; Kp. 248° (korr. 253°). Wird durch Alkalien leicht verseift. — *Methylester der  $\beta$ -Phenyläthylätherhydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -äthoxypropionsäure)*,  $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)CH_2 \cdot CO_2CH_3$ , wird analog der vorigen Verb. erhalten; fast farblose Fl. von unangenehmem Geruch; Kp. 251° (korr. 256°); gibt beim Verseifen die S. vom F. 75° (s. u.).

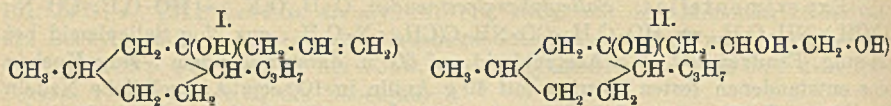
*$\beta$ -Phenylmethylätherhydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -methoxypropionsäure)*,  $C_6H_5 \cdot CH(OCH_3)CH_2 \cdot CO_2H$ , aus dem Ester durch Verseifung (s. o.) oder durch Behandeln des Anhydrids der  $\alpha$ -Oxyquecksilber- $\beta$ -phenylmethylätherhydracrylsäure in verd. NaOH mit  $H_2S$ ; dicke Blättchen von eigentümlichem Geruch aus h. Lg.; F. 98°; ll. in Chlf., Essigester,  $CCl_4$ , Bzl., A.; l. in w. Ä., PAe., Lg., W. —  *$\beta$ -Phenyläthylätherhydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -äthoxypropionsäure)*,  $C_6H_5 \cdot CH(OC_2H_5)CH_2 \cdot CO_2H$ , weiße Blättchen aus h. Lg.; F. 75°; l. in organischen Mitteln, in W. erst in der Wärme. Verwandelt sich bei kurzem Aufkochen mit HCl unter Abspaltung von A. in Zimtsäure. —  *$\beta$ -Phenylpropylätherhydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -propyloxypropionsäure)*,  $C_6H_5 \cdot CH(OC_3H_7)CH_2 \cdot CO_2H$ , aus dem Anhydrid der  $\alpha$ -Oxyquecksilber- $\beta$ -phenylpropylätherhydracrylsäure; Blättchen aus h. W.; F. 59°; ll. in organischen Mitteln. —  *$\beta$ -Phenylisopropylätherhydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -isopropyloxypropionsäure)*,  $C_6H_5 \cdot CH(OC_3H_7)CH_2 \cdot CO_2H$ , fächerförmig verwachsene Blättchen aus wenig h. Lg.; F. 73°; unterscheidet sich in den Eigenschaften nicht von seinen Homologen. —  *$\beta$ -Phenylisobutylätherhydracrylsäure ( $\beta$ -Phenyl- $\beta$ -isobutyloxypropionsäure)*,  $C_6H_5 \cdot CH(OC_4H_9)CH_2 \cdot CO_2H$ , aus dem Anhydrid der  $\alpha$ -Oxyquecksilber- $\beta$ -phenylisobutylätherhydracrylsäure; Blättchen aus wenig Lg.; F. 67,5°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1432—36. 17/6. [2/5.] Berlin. Chem. Inst. d. Univ.)

JOST.

M. Saizew, *Über die Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von Menthon und Allyljodid*. *Allyl-3-menthanol-3* (I.) aus 100 g Menthol, 327 g Allyljodid und 127 g Zink in äth. Lsg. bei Zimmertemp. 8 Tage lang,  $C_{15}H_{24}O$ , Kp.<sub>740.7</sub> 245—250°,  $D_{20}^{20}$  0,90794,  $[\alpha]_D^{20} = -56,13^\circ$ ; farblose, pfefferminzartigriechende Fl. — Bei der Oxydation des Alkohols mit  $KMnO_4$ -Lsg. (1—2%ig.) entstand die Verbindung (II.),  $C_{15}H_{26}O_3$ , dünnfl. M., und eine Säure (III.),  $C_{12}H_{22}O_3$ , dünnfl. M. —  $Ca(C_{12}H_{21}O_3)_2$ .



—  $Ag \cdot C_{12}H_{21}O_3$ . —  $Ba(C_{12}H_{21}O_3)_2$ . —  $Zn(C_{12}H_{21}O_3)_2$ . — Daneben wurde *Oxalsäure* in geringer Menge gefunden.

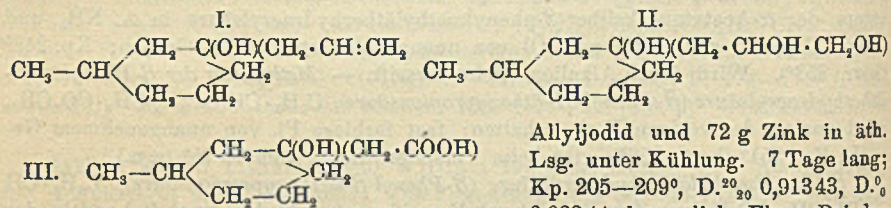


III.  $CH_3 \cdot CH \begin{cases} CH_2 \cdot C(OH)(CH_2 \cdot COOH) \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{cases} > CH \cdot C_3H_7$

Allyl-3-menthanol-3 addiert Brom und gibt dabei ein zersetzliches *Bromid*,  $C_{13}H_{24}OBr_2$ , braune Fl. — Beim Einleiten von gasförmiger HCl oder HBr in den Alkohol entstehen die entsprechenden Prodd.: *Verbindung*  $C_{13}H_{23}Cl$ , und *Verbindung*  $C_{13}H_{23}Br$ ; beide wurden nicht ganz rein erhalten. — Mit alkoh. KOH-Lsg. entsteht aus dem Chlorid eine *Verbindung*  $C_{13}H_{23}$ , Kp. 212—218° (?), diese *Verbindung* (rein?) addiert Brom, wobei ein *Bromid*,  $C_{13}H_{23}Br_4$ , entsteht, dicke, braune Fl. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 330—44. 20/4. [Januar.] Nowotscherkask. Polytechn. Inst.)

FRÖHLICH.

M. Saizew, *Einwirkung von Zink auf ein Gemisch von 1,3-Methylcyclohexanon und Allyljodid*. (Vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 41. 105; C. 1909. I. 1402.) *Methyl-1-allyl-3-cyclohexanol-3* (I),  $C_{10}H_{18}O$ , aus 42 g Methylcyclohexanon, 189 g

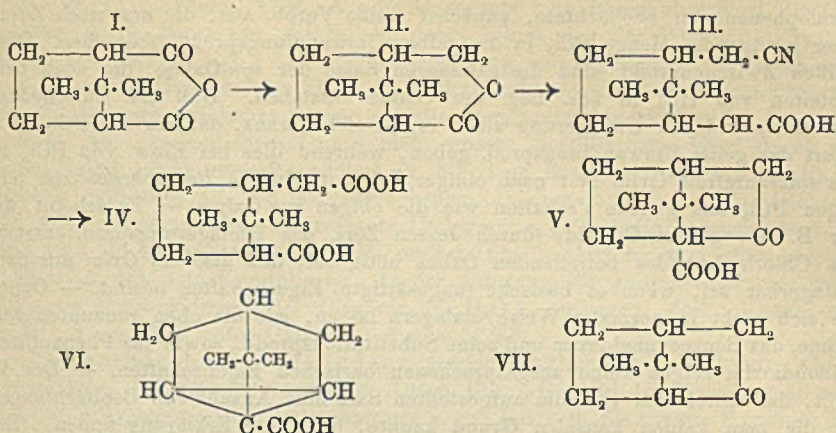


I. Wanin, *Einwirkung von Äthyljodid und Mg auf Menthon und Carvon*. (Vorläufige Mitteilung.) Durch Einw. von Mg auf ein Gemisch von Äthyljodid und Menthon entsteht eine *Verbindung*  $C_{12}H_{22}$ , Kp. 195—197°. — Mit Carvon entsteht die *Verbindung*  $C_{12}H_{22}O$ , Kp. 248—253°. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 353. 20/4. [Febr.] Nowotscherkask. Polytechn. Inst.)

Gust. Komppa, *Über die Totalsynthese der Pinophansäure und die Konstitution der Ketopinsäure und Tricyclensäure*. Vf. hat *Apocamphersäureanhydrid* (I.) reduziert zu *Apocampholid* (II.); aus diesem wurde durch Addition von CNK und Verseifung der entstandenen *Apocyanampholsäure* (III.) die *Homoapocamphersäure* (IV.) dargestellt. Diese S. ist identisch mit der *Pinophansäure* (IV.) von GILLES und RENNICK (vgl. Proceedings Chem. Soc. 96. 64; C. 97. I. 816) u. nicht identisch mit der *Camphenamphersäure* von WAGNER. Hieraus folgt die Unrichtigkeit der WAGNERSchen Formel. Ferner wird hierdurch die Richtigkeit der vom Vf. (vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 864; C. 1911. I. 1513) aufgestellten Formel für *Ketopinsäure* V. bewiesen. Für die *Tricyclensäure* (*Dehydrocamphenylsäure*) (VI.) ergibt sich dann die von SEMMLER (Die ätherischen Öle II. 90) vorgeschlagene Formel. Vf. hat aus der *Homoapocamphersäure* das entsprechende *cyclische Keton* (VII.) in kleinen



Mengen erhalten. Ob dieses Keton, Semicarbazon, F. 209—211°, identisch ist mit *Fenchocamphoron* ließ sich noch nicht entscheiden.



Experimenteller Teil. *r*-*Apocampholid*. Apocamphersäureanhydrid wurde in A. gelöst u. in der Siedehitze mit Na reduziert. Lange, federförmige Krystalle aus PAe., dicke Prismen aus Ä. F. 164°. Auch nach SABATIER und SENDERENS wurde der Körper hergestellt durch Überleiten von Apocamphersäureanhydrid-dämpfen mit H bei über Ni bei 220—230°. — *Bromapocampholsäure*,  $\text{C}_7\text{H}_{12} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{Br} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$

Undeutliche Krystalle aus Bzl.-PAe. F. 139°. — *Cyanapocampholsäure*. Man erhitzt Apocampholid mit CNK im zugeschmolzenen Rohr 8 Stdn. bei 210—215°. Krystalle, F. 141,5—142° (korr.); ll. in A. und Ä., wl. in W. und PAe. — *Homoapocamphersäure*. Durch Verseifen der Cyanapocampholsäure mit konz. HCl 20 Stdn. wird die S. in rhombischen Täfelchen oder federförmigen Gebilden erhalten, F. 203—204°; ll. in A. und Ä., l. in h. W., wl. in k. W. und Essigäther, swl. in Lg. Ca-Salz,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Ca} + 5\text{H}_2\text{O}$ . — *Dianilid*,  $\text{C}_7\text{H}_{12} \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right.$

Nadeln aus A. F. 194—195°, wl. in W., Bzl., Lg., ll. in Aceton. Die S. war vollkommen identisch mit der aus Ketopinsäure dargestellten Pinophansäure. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1536—41. 17/6. [6/6.] Helsingfors. Lab. der Techn. Hochschule.)  
ALEFELD.

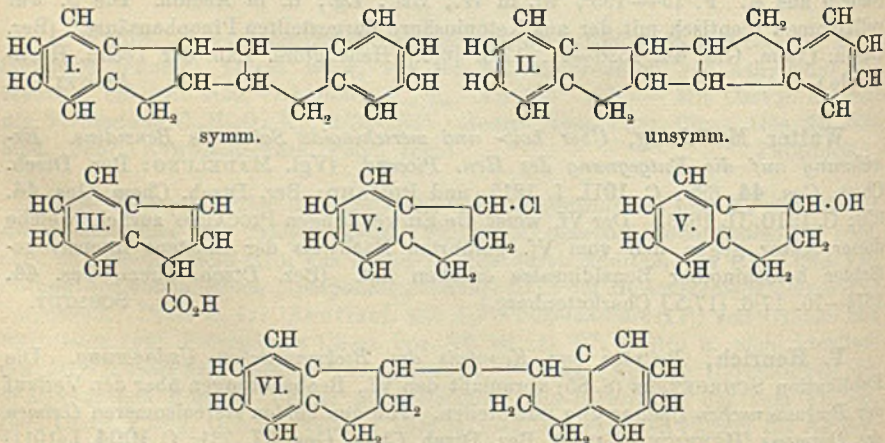
Walter Madelung, *Über holo- und merichinoide Salze des Benzidins. Erwiderung auf die Entgegnung des Hrn. Piccard.* (Vgl. MADELUNG: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 629; C. 1911. I. 1215, und PICCARD: Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 959; C. 1910. II. 1633.) Der Vf. weist die Einwendungen PICCARDS zurück, welche dieser Autor gegen den vom Vf. geführten Nachweis der Existenz intensiv gefärbter holochinoider Benzidinsalze erhoben hat. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1674—76. 17/6. [17/5.] Charlottenburg.)  
SCHMIDT.

F. Henrich, *Beiträge zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung.* Die Publikation SCHROETERS (S. 85) veranlaßt den Vf., Beobachtungen über den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung mitzuteilen. Von den beiden stereoisomeren *Oximen des Dymnons* (HENRICH, WIRTH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 37. 731; C. 1904. I. 1011) und den beiden des *Benzalacetophenons* (HENRICH, RUPPENTHAL, LIEBIGS Ann. 351. 172; C. 1907. I. 1418) lassen sich nur die *syn*-Modifikationen glatt mit den



üblichen Mitteln umlagern, nicht aber die *anti*-Oxime. Am besten gelingt die Umlagerung mit  $\text{PCl}_5$  in Ä. Hierbei scheiden sich, wie dies auch SCHROETER am Pivalphenonoxim beobachtete, zunächst weiße Verb. aus, die erst nach Zusatz einer genügenden Menge  $\text{PCl}_5$  in die gelben Umwandlungsprodd. übergeben. Diese weißen Zwischenprodd. sind die salzsauren Salze der *syn*-Oxime, die auch beim Einleiten von  $\text{HCl}$  in äth. Lsg. der Oxime entstehen. Daß die Chlorhydrate Zwischenprodd. der Umlagerung sind, ergibt sich daraus, daß sie mit  $\text{PCl}_5$  in Ä. sofort das gelbe Umwandlungsprod. geben, während dies bei Einw. von  $\text{PCl}_5$  auf das salzsäurefreie Oxim erst nach einiger Zeit entsteht. — *Benzophenonoxim* zeigt gegen  $\text{PCl}_5$  das gleiche Verhalten wie die obigen *syn*-Oxime. — Es scheint, daß zur B. des gelben Chlorids (durch dessen Zers. das Umlagerungsprod. entsteht) das Chlorhydrat des betreffenden Oxims nötig sei, daß also ein Oxim nur dann umlagerbar sei, wenn es basische (ungesättigte) Eigenschaften besitzt. — Oxime, die sich nicht in normaler Weise umlagern lassen, wie die oben genannten *anti*-Oxime, das Benzocyanaldoxim und seine Substitutionsprodd., sowie das Phenanthrenchinondioxim zeigen keine ausgesprochenen basischen Eigenschaften. — Der Vf. zeigt, daß durch den von ihm aufgestellten Satz eine Anzahl von Beobachtungen, für die man keinen kausalen Grund kannte, jetzt ihre Erklärung finden. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1533—36. 17/6. [7/6.]) SCHMIDT.

**R. Weißgerber**, *Untersuchungen in der Indenreihe*. (Vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 569; C. 1909. I. 922.) Alkylderivate des Indens (gemeinschaftlich mit F. Kraft). Sauerstofffreie Halogenverb. reagieren mit Indennatrium sehr heftig unter B. in der Methylengruppe alkylierter Indene. Zur Darst. von *Benzylinden*,  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}$ , zerreibt man frisch bereitetes Indennatrium unter Toluol und läßt die berechnete Menge Benzylchlorid hinzutropfen; gelbliche Prismen aus A.; F. 33—34°;  $\text{Kp}_{15}$  185°; ll. in Bzl., PAe., Eg.; zwl. in k. A.;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst orange gelb; Ausbeute 30% der Theorie. — *Diinden*,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}$  (mit P. Brehme), durch Kochen von Inden mit wss. Phosphorsäure oder Eg.; Krystalle aus Eg.; F. 51°;  $\text{Kp}_{16}$  235—245°; Kp. (unter teilweiser Zers.) 340—350°; sll. in organischen Mitteln mit Ausnahme von Eg. und k., verd. A. Es ist noch nicht entschieden, ob die symmetrische (I.) oder die unsymmetrische Form (II.) vorliegt. — Gegen Oxydationsmittel ist das Diinden im Gegensatz zum Inden ziemlich beständig.



*Indencarbonsäure* (III.) (gemeinschaftlich mit M. Vogel, A. Dombrowsky, F. Kraft); man zerreibt Indennatrium unter Xylol und leitet in der Kälte  $\text{CO}_2$



ein; fast farblose Nadeln aus Toluol; F. 156—157°; ist in kleinen Mengen im Vakuum unzersetzt destillierbar; Kp.<sub>12</sub> 193—195°; ll. (besonders in der Wärme) in A.; wl. in k. Toluol, Chlf., Ä. Im Gegensatz zum Inden absorbiert die Carbonsäure in Ä. Brom nur allmählich; dabei bildet sich das Bromid; Krystalldrusen aus Bzl.; F. 136—137° unter Zersetzung. — *Indencarbonsäuremethylester*, C<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>, durch Kochen der Säure in Methylalkohol + HCl; Ausbeute 69% der Theorie; schwach gelbliches Öl von anhaftendem, angenehmem Geruch; Kp.<sub>23</sub> 153 bis 154°; bei gewöhnlichem Druck nicht unzers. destillierbar. Wird durch sd., starke NaOH leicht verseift; addiert in äth. Lsg. Brom. — *Äthylester*, C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, schwach gelbliches Öl von ausgesprochenem Anisgeruch; Kp.<sub>24</sub> 164°; Ausbeute 74% der Theorie. — Eine interessante Umlagerung erfährt die Indencarbonsäure, wenn man sie einige Stunden auf 180° erhitzt (Ölbad). Aus der anfänglich geschm. S. scheiden sich bald Krystalle ab. In der Substanz, die sauren Charakter zeigt, dürfte ein *Carboxyderivat des Diindens*, (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, vorliegen; derbe Nadeln aus sd. Eg.; F. ca. 265° unter Gasentw.; Ausbeute 60%.

Anlagerungsprodd. des Indens (gemeinschaftlich mit P. Brehme). *Chloroxyhydrinden*, C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>OCl (SPILKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 26. 1541) erhält man sehr glatt durch Anlagerung von unterchloriger S. von Inden in Eiswasser; Krystalle aus Bzl.; F. 126°. — Durch Kochen von Chloroxyhydrinden mit K-Acetat u. Eg. oder Acetanhydrid bildet sich wahrscheinlich das Diacetat des Hydrindenglykols, das jedoch nicht in reiner Form erhalten wurde. Jedenfalls entsteht bei der Verseifung *Hydrindenglykol*, C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>; Nadeln; F. 158°. Die in der Literatur sich findenden sind von abweichenden F.-Angaben (SPILKER: 120°; HEUSLER, SCHIEFFER: 98—99°) sind wohl daraus zu erklären, daß jenen Forschern kein reines Inden zur Verfügung stand. Daß in obigem Körper reines Hydrindenglykol vorliegt, ergibt sich daraus, daß er durch Behandeln mit verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> glatt und in guter Ausbeute *β-Hydrindon* liefert.

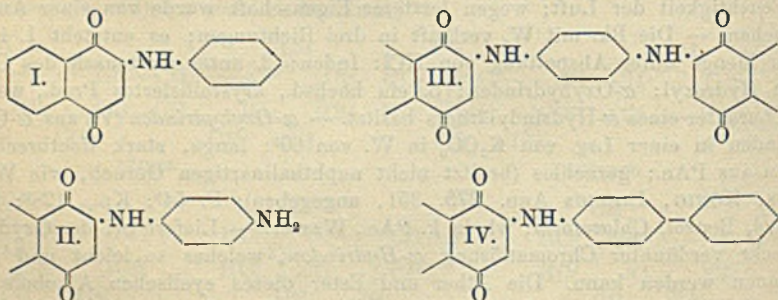
Fast ebenso leicht wie die Halogene lagern sich Halogenwasserstoffe an Inden an. Leitet man trockenes HCl-Gas in durch Kältemischung gekühltes Inden ein, so wird nahezu die theoretische Menge aufgenommen, und es entsteht *α-Chlorhydrinden* (IV.) farbloses, an der Luft schwach rauchendes Öl; Kp.<sub>22</sub> 105°; erinnert im Geruch an Benzylchlorid, ist aber weit empfindlicher gegen W., selbst gegen die Feuchtigkeit der Luft; wegen letzterer Eigenschaft wurde von einer Analyse abgesehen. — Die Rk. mit W. verläuft in drei Richtungen; es entsteht 1. in geringer Menge unter Abspaltung von HCl: Inden; 2. unter Austausch des Chlors gegen Hydroxyl: *α-Oxyhydrinden*; 3. ein hochsd., krystallisiertes Prod., welches den Charakter eines *α-Hydrindyläthers* besitzt. — *α-Oxyhydrinden* (V.) aus *α-Chlorhydrinden* in einer Lsg. von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in W. von 60°; lange, stark lichtbrechende Säulen aus PAe.; geruchlos (besitzt nicht naphthalinartigen Geruch, wie WISLIZENUS, KÖNIG, LIEBIGS Ann. 275. 351, angegeben); F. 54°; Kp.<sub>12</sub> 128°; ll. in Alkohol, Benzol, Chloroform; wl. in k. PAe., Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit sehr verdünnter Chromatlösung *α-Hydrindon*, welches so leicht und billig gewonnen werden kann. Die Äther und Ester dieses cyclischen Alkohols sind durch ihren intensiven und eigenartigen Geruch bemerkenswert. — *α-Oxyhydrindenmethylläther*, C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O, durch Einwirkung von *α-Chlorhydrinden* auf Na in Methylalkohol; Öl von intensivem, acetalartigem Geruch; Kp.<sub>10</sub> ca. 98°. Liefert bei der Oxydation gleichfalls *α-Hydrindon*. — *Äthyläther*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O, aus *α-Chlorhydrinden* in A. + trockenem Na-Acetat; angenehm riechendes Öl. — *α-Acetoxyhydrinden*, C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>, durch Erhitzen von *α-Oxyhydrinden* mit Acetanhydrid + etwas Na-Acetat; ziemlich leichtflüssiges Öl von angenehmem Fruchtgeruch; Kp.<sub>15</sub> ca. 135°. Geht durch Oxydationsmittel leicht in *α-Hydrindon* über. — *α-Hydrindyläther* (?) (VI.), bei der Einw. von verd. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. auf *α-Chlorhydrinden*; weiße Krystalle aus A.;



F. 51—53°; geht beim Erwärmen mit Chromsäuregemisch in  $\alpha$ -Hydrindon über. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1436—48. 17/6. [18/5.] Duisburg-Meiderich. Lab. d. Ges. f. Teerverwertung.) JOST.

R. Pummerer und K. Brass, *Über Küpenfarbstoffe aus  $\alpha$ -Naphthochinon*. Die substantiven Azofarbstoffe haben in hervorragendem Maße die Eigenschaft, aus ihren Lsgg. durch ungebeizte Baumwolle adsorbierend zu werden. Ausgehend von der Hypothese, daß die Leukoverbb. von Küpenfarbstoffen durch ein ähnliches Verhalten der pflanzlichen Faser gegenüber charakterisiert seien, haben die Vff. versucht, jene einfachen Komponenten, welche in der Azoreihe notorisch zu substantiven Farbstoffen führen, zum Aufbau von Küpenfarbstoffen heranzuziehen. Sie mußten also die in Frage kommenden Diamine (p-Phenylendiamin, Benzidin etc.) mit einem verküpbaren Rest verknüpfen. — Aus Chinon und *Benzidin* läßt sich wohl ein brauner, waschechter Küpenfarbstoff erhalten, jedoch scheint dessen Molekulargröße nicht die einfache zu sein. Aus  $\alpha$ -Naphthochinon und Anilin entsteht unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Anilino- $\alpha$ -naphthochinon (I.); mit p-Phenylendiamin erhielten die Vff. ein p-Aminoderivat des Anilino- $\alpha$ -naphthochinons (II.), außerdem das *N,N*-Bis- $\alpha$ -naphthochinonyl-p-phenylendiamin (III.). Alle drei Verbb. lassen sich mit Alkali und Hydrosulfit verküpen; bei Luftzutritt werden die Farbstoffe zurückgebildet. Aus der Küpe von I. u. II. wird Baumwolle nicht waschecht angefärbt. Erst wenn zwei Naphthochinonreste mit dem p-Phenylendiamin verbunden sind (III.), resultiert ein für Baumwolle verwendbarer Küpenfarbstoff von guter Waschechtheit. Das Verhalten der Verbb. I. u. III. zu Baumwolle erinnert an das Verhalten ähnlich gebauter Azofarbstoffe, des Tropäolin 0000 und des Disazofarbstoffs aus Nevile-Winther-Säure und p-Phenylendiamin.

In noch höherem Grade als beim p-Phenylendiamin fand die Ausgangsannahme der Vff. eine Bestätigung bei den Benzidinbasen. Hier entsteht bereits aus 1 Mol. Naphthochinon und 1 Mol. Benzidin ein ziemlich waschechter Küpenfarbstoff (V.). Die Aminogruppe ist jedoch auch hier (wie bei den p-Phenylendiaminderivaten) ohne wesentliche Bedeutung, denn der Farbstoff aus  $\alpha$ -Naphthochinon und p-Aminodiphenyl (IV.) verhält sich ebenso. Beim Vergleich der Farbstoffe IV. und V. mit I. und II. zeigt sich, daß nur der Hinzutritt eines



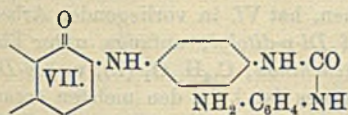
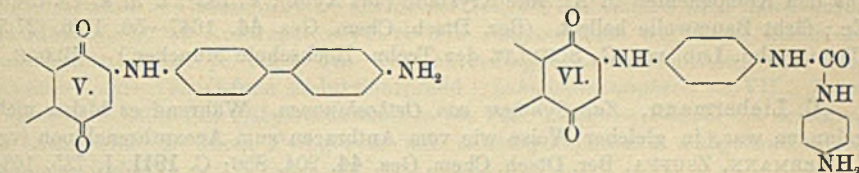
weiteren Phenylrestes für das Zustandekommen eines brauchbaren Küpenfarbstoffs notwendig und ausschlaggebend ist. Die Waschechtheit des *Benzidino- $\alpha$ -naphthochinons* wird durch Acylierung der Aminogruppe gesteigert. — Die Waschechtheiten der isomeren *Tolidino- $\alpha$ -naphthochinone* sind (im Gegensatz zum Verhalten der Tolidine in der Azoreihe) einander gleich, jedoch etwas geringer als die des *Benzidino- $\alpha$ -naphthochinons*. Auch andere in der Azoreihe nicht verwendete Diamine, wie *Diaminodiphenylmethan* und *Diaminobenzophenon* liefern mit  $\alpha$ -Naphthochinon ziemlich waschechte Küpenfarbstoffe (vgl. VI.). Bessere Resultate ergeben



aber die auch zum Aufbau substantiver Azofarbstoffe bewährten Diamine, wie Diaminodiphenylharnstoff (VII.), Diaminodiphenyläther, Primulinbase u. a. m.

Technische Bedeutung kommt diesen Farbstoffen nicht zu, wegen ihrer wenig lebhaften Nuancen und wegen ungenügender Chlor- und Lichtechtheit.

Nicht jeder farbige verküpbare Körper ist ein Küpenfarbstoff. Die Fähigkeit eines Körpers, nach der Küpenmethode auf Baumwolle waschechte Färbungen zu liefern, wird schon vielfach auf eine Affinität der Leukoverb. zur Baumwollfaser zurückgeführt. Leukoverbb. zeigen nach den Verss. der Vff. in der Tat eine aus-



gesprochene Affinität zur pflanzlichen Faser, allein nicht in dem Maße, wie es die Echtheit der mit den gebräuchlichen Küpenfarbstoffen erzeugten Färbungen erwarten läßt. Wäscht man gewisse Küpenfarbstoffe

kräftig unter Luftabschluß (in CO<sub>2</sub>-Atmosphäre), so erweist sich das blaue Leukoflavanthren außerordentlich echt, die Leukokörper von Indigo und Thioindigo werden dagegen beträchtlich von der Faser abgezogen.

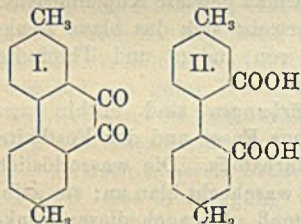
Für das Zustandekommen *waschechter Küpenfärbungen* sind mithin zwei Momente maßgebend. Die Affinität der Leukoverb. zur Faser und das Festhalten des in der Faser durch Oxydation entwickelten Farbstoffs. Die wasserlösliche *Indanthrensulfosäure* färbt aus ihrer Küpe Baumwolle waschecht blau an; sie selbst aber färbt Baumwolle nur schwach und unecht; es muß also auch dieser Leukoverb. jene Affinität zur pflanzlichen Faser eigentümlich sein, welche dem Farbstoff selbst fehlt.

Experimentelles. [*p*-Aminoanilino]-2-naphthochinon-1,4, C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (II.); aus [p-Nitroanilino]- $\alpha$ -naphthochinon u. alkal. Hydrosulfit; schwarzviolette Prismen (aus Xylol); schm. unscharf um 214°; sll. in A. (violettrot) und Chlf. (rot); wl. in A.; konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst mit safraninroter Farbe. — *N,N'*-Bis[ $\alpha$ -naphthochinon-1,4-yl-2]-*p*-phenylendiamin, C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (III.); aus 2 Mol.  $\alpha$ -Naphthochinon und 1 Mol. *p*-Phenylendiamin in Eg.; braunviolettes, körniges Krystallpulver; schm. undeutlich um 250°; l. in Eg. und Bzl.; gibt auf Baumwolle eine braunviolette Küpenfärbung, die mit HCl nach Violett umschlägt; konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst violett. — [Biphenyl-4'-amino]-2-naphthochinon-1,4, C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N (IV.); aus  $\alpha$ -Naphthochinon und Aminodiphenyl in konz. alkoh. Lsgg.; rote Nadeln; F. 215°; zll. in Bzl. und Eg.; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mit rotvioletter Farbe; färbt aus der Küpe Baumwolle scharlachrot. — *Benzidino*-2-naphthochinon-1,4, C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (V.); entsteht in alkoh. Lsgg.; braune Nadeln; F. 259°; sll. in h. Nitrobenzol mit carminroter Farbe und in Eg.; l. in Bzl. und Xylol; konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst rotviolett; die Salze sind scharlachrot. — Acetylverb., C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>; violette Kryställchen; F. 329° unter Zers.; konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löst dunkelviolett; färbt Baumwolle blaurot. — *o*-Tolidino-2-naphthochinon-1,4; aus den Komponenten in Eg.; dunkelviolettes Pulver; färbt rotbraun. — Acetylverb., C<sub>26</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>; rubinrote, spindelförmige Prismen (aus Toluol); F. 233°; ll. in Chlf., wl. in h. Eg.; l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rotviolett; gibt rosa Töne. — [*o*-Dichlorbenzidino]-2-naphthochinon-1,4, C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; aus den Komponenten in Eg.; F. 237°; zll. in h. Xylol und Chlf. (gelbrot), swl. in Ä. und A.; l. in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> kirschrot; färbt bräunlichrot. — Acetylverb., C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; kupferig glänzende Schuppen von mkr.



hellbraunen Tafeln; F. 264°. — Benzoylverb.,  $C_{26}H_{18}O_3N_2Cl_2$ ; kupferig glänzende Schuppen von mkr. tafelförmigen Prismen; F. 302°. — *N-p-Aminophenyl-N'-p-[naphthochinon-1,4-yl-2-amino]-phenylharnstoff* ( $\alpha$ -Naphthochinondiaminodiphenylharnstoff),  $C_{23}H_{18}O_3N_4$  (VI.); aus den Komponenten in Eg.; dunkelrot; zers. sich bei 348°; swl. in A. mit rotvioletter Farbe; l. in  $H_2SO_4$  kirschrot; färbt Baumwolle rotviolett. — *p-Amino-p'-[naphthochinon-1,4-yl-2-amino]-benzophenon*,  $C_{23}H_{16}O_3N_2$ ; aus den Komponenten in Eg.; ziegelrote, flache Prismen (aus A.); färbt Baumwolle orange. — *p-Amino-p'-[naphthochinon-1,4-yl-2-amino]-diphenylmethan*,  $C_{23}H_{18}O_3N_2$ ; aus den Komponenten in A.; rote Krystalle (aus Xylol); F. 182°; l. in k. Chlf. und Eg.; färbt Baumwolle hellrot. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1647—56. 17/6. [27/5.] Chem.-techn. Lab. von G. SCHULTZ der Techn. Hochschule München.) BLOCH.

C. Liebermann, *Zur Synthese von Orthochinonen*. Während es bisher nicht gelungen war, in gleicher Weise wie vom Anthracen zum Aceanthrenchinon (vgl. LIEBERMANN, ZSUFFA, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 204. 856; C. 1911. I. 735. 1634) von Diphenyl zum Phenanthrenchinon überzugehen, hat Vf. in vorliegender Arbeit bei der Einw. von Oxalylchlorid und  $AlCl_3$  auf *Di-p-ditolyl*, anfangs unter Eiskühlung, ein Gemisch von *p,p-Dimethylphenanthrenchinon*,  $C_{16}H_{12}O_2$  (I.), u. *p,p-Dimethyldiphensäure*,  $C_{16}H_{14}O_4$  (II.), erhalten. Ersteres ist l. in den meisten organ.



Lösungsmitteln und bildet orangerote Blättchen oder rötliche undeutliche Formen, F. 224°; in konz.  $H_2SO_4$  l. mit grüner Farbe. Das durch Reduktion entstehende Hydrochinon ist sehr oxydabel; bei der acetylierenden Reduktion mit Essigsäureanhydrid, entwässertem Natriumacetat und Zinkstaub bei Siedetemp. entsteht das *Dimethyldiacetylphenanthrenhydrochinon*,  $C_{20}H_{20}O_4$ , farblose Blätter, aus A., F. 202°; in konz.  $H_2SO_4$  grün l. — *p,p-Dimethyldiphensäure* ist l. in organischen

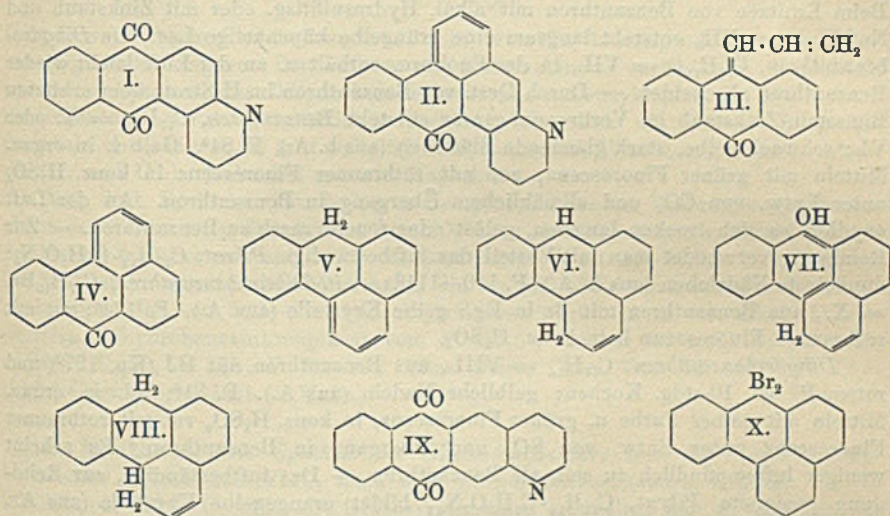
Lösungsmitteln, F. 324°;  $C_{16}H_{12}O_4Ca$ : wasserklare Säulchen, enthält ursprünglich wohl 3 Mol. W., verwittert leicht; der Rest des W. geht aber sehr schwer fort, bei 160—170° nur etwa zur Hälfte. Im Sublimationstiegel erhitzt, gibt die Säure ein Sublimat weißer Nadeln vom F. 198°, die Anhydrid u. Monocarbonsäure enthalten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1453—55. 17/6. [22/5.\*]) BUSCH.

Oscar Bally und Roland Scholl, *Einwirkung von Glycerin und Schwefelsäure auf amidierte und auf stickstofffreie Verbindungen der Anthracenreihe: Benzanthron und seine Reduktionsprodukte, nebst Bemerkungen über Namenbildung und Ortsbezeichnung hochgliederter Ringsysteme der Anthracenreihe*. (Vergl. BALLY, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 194; C. 1905. I. 448.) 2-Aminoanthrachinon liefert bei der SKRAUPschen Chinolinsynthese in Ggw. eines geeigneten Oxydationsmittels  $\beta$ -Anthrachinolinchinon (I.); wird aber die Rk. ohne Oxydationsmittel durchgeführt, so entsteht in der Hauptsache eine Verb.  $C_{20}H_{11}ON$  = II., wahrscheinlich unter intermediärer B. von I., da sie sich auch aus I. mit Glycerin und  $H_2SO_4$  erhalten läßt. Die Annahme, daß sich der N-freie 2. Ring nach der Seite des Chinolinrings angliedert, wird dadurch wahrscheinlich, daß bei der Einw. von Glycerin und Schwefelsäure auf  $\beta$ -Nitro-, bezw.  $\beta$ -Aminoalizarin die Rk. über die B. des Alizarinblaus nicht hinausgeht.

Mit derselben Leichtigkeit wie 2-Aminoanthrachinon reagiert mit Glycerin +  $H_2SO_4$  auch das nicht substituierte Anthranol, bezw. Anthron, indem von dem im Gleichgewicht vorhandenen Anthranol-Anthrongemisch nur die Enolform (vgl. MEYER, LIEBIGS Ann. 379. 58; 380. 213; C. 1911. I. 886. 1534), das Glycerin in Form des



Acroleins einwirkt; es entsteht über ein aldolartiges Kondensationsprod. zunächst ein *Allylidenanthron* (III.), das dann 2 H-Atome verliert unter B. des als *Benzanthron* (IV.) bezeichneten einfachsten Vertreters der neuen Körperklasse. Der hierbei auftretende freie H kann für die Darst. des Anthranols in der Rk. selbst nutzbar gemacht werden durch Einführung von dessen O-reicheren Vorstufen, des „Oxanthranols“ (Antrahydrochinons) und selbst des Anthrachinons; die Benzanthronbildung geht sogar mit Antrahydrochinon leichter vonstatten als mit Anthranol. *Anthracen* liefert bei derselben Rk. *Benzanthren* (V. oder VI.), die Muttersubstanz des Benzanthrons; ein kleiner Teil des Anthracens wird dabei durch die konz.  $H_2SO_4$  zu Anthranol oxydiert und reagiert dann wie dieses weiter. — Benzanthron liefert je nach den Versuchsbedingungen verschieden, zum Teil O-haltige, zum Teil O-freie Reduktionsprodd.: *Dihydrobenzanthron* = VII., *Benzanthren* = V. oder VI., *Dihydrobenzanthren* = VIII. Für die Formel des letzteren ist auch seine B. durch Pyrogenese aus  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin maßgebend (siehe folgendes Ref.).



Nomenklatur (Vorschläge von R. Scholl). Zur rationellen Nomenklatur der Benzanthronderivate u. allgemein solcher Systeme, die sich durch Angliederung weiterer Ringe vom Anthracen und Anthrachinon ableiten, betrachtet man sie als Derivate des Anthracens, die dem Anthracenkern angegliederten („aufgepfropften“) Kerne als Substituenten. Für die Bezifferung legt man die für Anthracen übliche Stellungsbezeichnung zugrunde und beginnt mit jener  $\alpha$ -Stellung, die entweder auch dem aufgepfropften Kern angehört oder ihm, bzw. dem leichtesten seiner ringbildenden Atome am nächsten liegt. Sind dem Anthracenkern 2 oder mehr voneinander unabhängige Kerne aufgepfropft, so ist für den Beginn der Bezifferung der Pfröpfung von einfacherer Zus. und dichtester Angliederung, also auch der isocyclische vor dem heterocyclischen maßgebend. Zur Ortsbezeichnung der Substituenten der aufgepfropften Kerne erhält jeder dieser Kerne eine selbstständige Bezifferung, beginnend an seinem dem niedriger bezifferten C-Atom des Anthracenkerns sich anschließendem Ende. Bei hochgliederten Systemen mit 2 oder mehr selbstständigen Anthracenkernen wird die Strukturformel für die Ortsbezeichnung nach den Anthracenkernen in der Weise abgeteilt, daß möglichst gleichartige und dicht gegliederte Gruppen entstehen.



Experimentelles. *Benzanthron*,  $C_{17}H_{10}O$  = IV. (von O. Bally). Zur Darst. erwärmt man 1 Tl. Anthranol in 15 Tln.  $82\%ig. H_2SO_4$  mit 1 Tl. Glycerin 4 Stdn. auf  $120^\circ$ , oder man versetzt 1 Tl. Anthrachinon und 2 Tle. Anilinsulfat in 40 Tln.  $82\%ig. H_2SO_4$  bei  $100^\circ$  mit einer Mischung von 1 Tl. Glycerin und 3 Tln.  $82\%ig. H_2SO_4$ , wobei die Temp. von selbst auf  $120^\circ$  steigt. Das Anilinsulfat liefert, indem es in Chinolin übergeht, den zur Reduktion des Anthrachinons nötigen H. Benzanthron bildet feine, gelbe Nadeln (aus A. oder Eg.), F.  $170^\circ$ ; leuchtend orangerot l. in konz.  $H_2SO_4$  mit olivgrüner Fluorescenz. Mit  $CrO_3$  in Eg. entsteht Anthrachinon-1-carbonsäure. — Anm. 2-Aminoanthrachinon liefert mit Glycerin u.  $H_2SO_4$  ohne Oxydationsmittel neben der hauptsächlich entstehenden Verb.  $C_{20}H_{11}ON$  = II. eine in gelben Nadeln krystallisierende, durch ihre größere Löslichkeit in verd. h.  $H_2SO_4$  von II. trennbare Verb.  $C_{17}H_9O_2N$ , wahrscheinlich 2,3- oder lin. *Pyridinoanthrachinon* ( $\gamma$ - oder lin. *Anthrachinolinchinon*) = IX.; F.  $322^\circ$  (aus Eg., dann Anilin).

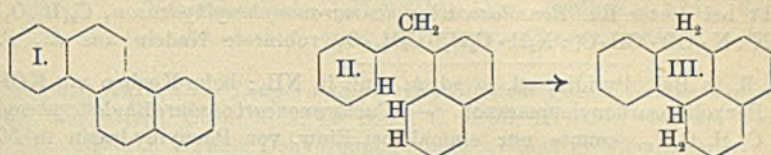
Reduktionsprodukte des Benzanthrons (von R. Scholl und G. Lentz). Beim Erhitzen von Benzanthron mit alkal. Hydrosulfatlg. oder mit Zinkstaub und NaOH, bezw.  $NH_3$  entsteht langsam eine grünelbe küpenartige Lsg., die *Dihydrobenzanthron*,  $C_{17}H_{12}O$  = VII., in der Enolform enthält u. an der Luft leicht wieder Benzanthron abscheidet. — Durch Dest. von Benzanthron im H-Strom über erhitzten Bimsstein-Zinkstaub im Verbrennungrohr entsteht *Benzanthren*,  $C_{17}H_{12}$  = V. oder VI.; schwach gelbe, stark glänzende Blättchen (aus h. A.), F.  $84^\circ$ . Gelb l. in organ. Mitteln mit grüner Fluorescenz, rot mit rotbrauner Fluorescenz in konz.  $H_2SO_4$  unter Entw. von  $CO_2$  und allmählichem Übergang in Benzanthron. An der Luft oxydiert es sich trocken langsam, gelöst oder feucht rasch zu Benzanthron. — Zur Reinigung verwendet man mit Vorteil das luftbeständige *Pikrat*,  $C_{17}H_{12} \cdot C_6H_3O_7N_3$ ; dunkelrote Nadelchen (aus h. A.), F.  $110$ — $111^\circ$ . — *10-Dibrombenzanthren*,  $C_{17}H_{10}Br_2$  = X., aus Benzanthren mit Br in Eg.; gelbe Krystalle (aus A.), F.  $174^\circ$ ; rot mit rotbrauner Fluorescenz l. in konz.  $H_2SO_4$ .

*Dihydrobenzanthren*,  $C_{17}H_{14}$  = VIII., aus Benzanthron mit HJ (Kp.  $127^\circ$ ) und rotem P bei 10-stdg. Kochen; gelbliche Nadeln (aus A.), F.  $81^\circ$ ; zll. in organ. Mitteln mit gelber Farbe u. grüner Fluorescenz, in konz.  $H_2SO_4$  rot mit rotbrauner Fluorescenz unter Entw. von  $SO_2$  und Übergang in Benzanthron. Es scheint weniger luftempfindlich zu sein als Benzanthren. — Das luftbeständige, zur Reinigung geeignete *Pikrat*,  $C_{17}H_{14} \cdot C_6H_3O_7N_3$ , bildet orangegelbe Krystalle (aus A.), F.  $125^\circ$ . — Als Nebenprod. bei der Darst. des Dihydrobenzanthrens entsteht eine über  $320^\circ$  schm., braungelbe, amorphe Verb., vielleicht Bisdihydrobenzanthryl oder Bistetrahydrobenzanthryl; gelb mit grüner Fluorescenz l. in organ. Mitteln, langsam in konz.  $H_2SO_4$  mit blauer Farbe und dunkelbrauner Fluorescenz. — Der von LIEBERMANN u. ROKA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 1423; C. 1908. I. 2040) durch Reduktion von Benzanthron erhaltene KW-stoff vom F.  $80^\circ$  war offenbar Dihydrobenzanthren, das durch Zinkstaubdest. von Benzanthron erhaltene Prod. Benzanthren. — *Monobromdihydrobenzanthren*,  $C_{17}H_{13}Br$ , aus Dihydrobenzanthren in Eg. mit dem doppelten der berechneten Menge Br; farblose Krystalle (aus verd. Essigsäure), F.  $123^\circ$ ; unl. in k., konz.  $H_2SO_4$ , rotbraun l. beim Erwärmen mit brauner Fluorescenz. — *Dibromdihydrobenzanthren*,  $C_{17}H_{12}Br_2$ , entsteht ebenfalls aus Dihydrobenzanthren mit dem doppelten der berechneten Menge Br; fast farblose, schwach gelbstichige Nadeln (aus h. Eg.), F.  $157^\circ$ . Verhält sich gegen konz.  $H_2SO_4$  wie Dihydrobenzanthren. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1656—70. 17/6. [16/5.] Ludwigshafen a. Rh. u. Graz.) HÖHN.

Roland Scholl und Christian Seer, *Identität von Graebes Isochrysofluoren mit Dihydrobenzanthren*. Das von GRAEBE (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27. 953; C.



94. I. 960) durch pyrogene Synthese aus  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin erhaltene *Isochrysofluoren*,  $C_{17}H_{12}$ , vom F.  $76^\circ$  müßte, nachdem sich später für Chrysen die Formel I. ergeben hat, identisch sein mit dem bei der Zinkstaubdest. von Benzanthren entstehenden Benzanthren (vgl. vorst. Ref.). Außer der Verschiedenheit der Schmelzpunkte (*Isochrysofluoren*  $76^\circ$ , Benzanthren  $84^\circ$ ) besteht jedoch noch ein Unterschied in der Farbe des GRAEBESchen Oxydationsprod. (rot) und des Benzanthrens (gelb). Nachprüfung der Angaben über *Isochrysofluoren* ergab, daß die durch Pyrogenese aus  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin (II.) entstehende Verb. in gereinigtem Zustand bei  $79-80^\circ$  schm. und identisch ist mit *Dihydrobenzanthren* (III.). Der von GRAEBE analysierte



Körper war ein unreines Benzanthren, sein rotes Oxydationsprod. eine stark unreinigte Mischung von Benzanthren mit Anthrachinon-1-carbonsäure. — Bei der pyrogenen Synthese des Dihydrobenzanthrens aus  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin bleibt somit im Gegensatz zu dem gewöhnlichen Verlauf solcher Rkk. die Zus. des Ausgangsmaterials unverändert, es tritt lediglich intramolekulare Wanderung eines H-Atoms ein (II. und III.). Nebenbei entsteht Naphthalin.

Man dest. Portionen von 2–3 g  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin im Verbrennungsrohr aus einem Schiffchen unter Durchleiten von  $CO_2$  über eine 50 cm lange Schicht glühender Bimssteinstücke u. fraktioniert das Reaktionsprod. im  $CO_2$ -Strom. Die Fraktion bis  $320^\circ$  ist im wesentlichen Naphthalin, die von  $320-360^\circ$  unverändertes  $\alpha$ -Benzyl-naphthalin, die von  $360-380^\circ$  („*Isochrysofluoren*“) gibt in A. mit alkoh. Pikrinsäurelsg. Dihydrobenzanthrenpikrat vom F.  $122,5^\circ$ ; daraus mit  $NH_3$  *Dihydrobenzanthren*,  $C_{17}H_{14}$  = III., F.  $79-80^\circ$ . (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1671–74. 17/6. [16/5.] Graz. Chem. Inst. d. Univ.)  
HÖHN.

F. Mauthner, *Die Synthese der Glucovanillinsäure und der Gluco-p-oxybenzoessäure*. Nach dem Verf., nach dem Vf. vor kurzem (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 271; C. 1910. II. 1138) die Glucosyringasäure darstellte, hat er jetzt die bei der Oxydation des Coniferins entstehende *Glucovanillinsäure* und die in der Natur noch nicht aufgefundene *Gluco-p-oxybenzoessäure* synthetisch aufgebaut.

*Tetraacetylglucovanillinsäuremethylester*,  $C_{23}H_{28}O_{13}$ . Aus Vanillinsäuremethylester beim Schütteln mit einer äth. Lsg. von Acetobromglucose und Natronlauge. Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F.  $144-145^\circ$ , ll. in h. Bzl. und A. Liefert beim Schütteln mit Barytwasser *Glucovanillinsäure*,  $C_{14}H_{18}O_9$ . Nadeln aus W., F.  $211-212^\circ$ . — *Tetraacetylgluco-p-oxybenzoessäuremethylester*,  $C_{22}H_{28}O_{12}$ . Aus p-Oxybenzoessäuremethylester beim Schütteln mit Natronlauge u. Acetobromglucose in Ä. Farblose Nadeln aus Methylalkohol, F.  $159-160^\circ$ , ll. in h. Bzl. u. A. Liefert beim Schütteln mit Barytwasser *Gluco-p-oxybenzoessäure*,  $C_{13}H_{16}O_8$ . Nadeln aus W., F. (wasserfrei)  $211-212^\circ$ , ll. in h. W. u. in A. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 556–60. 27/5. [April.] Budapest. Chem. Inst. d. Univ.)  
POSNER.

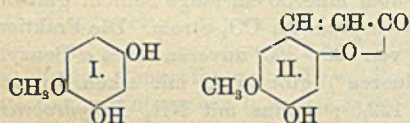
Richard William Merriman, *Cumaranonderivate*. Teil I. *o*-Carboxyphenylglykolsäureäthylester,  $C_{13}H_{16}O_6$  =  $C_2H_5O_2C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , aus Salicylsäureäthylester u. Monochloressigester beim Kochen mit Natriumäthylat in A., farbloses Öl,  $Kp_{25}$   $190-193^\circ$ ; gibt mit alkoh.  $NH_3$  bei gewöhnlicher Temp. eine *Monoamid*,  $C_{11}H_{13}O_4N$ , farblose Nadeln aus A., F.  $165^\circ$  (korr.). — *Cumaranoncarbonsäureäthyl-*



ester (FRIEDLÄNDER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 32. 1868; C. 99. II. 306), Nadeln aus A., F. 66°, ist gegen hydrolytische Agenzien ungewöhnlich beständig, was mit seiner sauren Natur zusammenhängen dürfte.  $\text{Na} \cdot \text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4$ . —  $\text{Pb}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4)_2$ , weißer Nd. —  $\text{Fe}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_4)_3$ , tiefblauer Nd. aus Ä. durch PAe. abgeschieden, ll. in A., Ä., unl. in W., PAe. — Mit Phenylhydrazin in A. reagiert der Ester langsam unter B. von Benzolazocarbonylcumaranon,  $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2$ , orange Nadeln aus A., F. 182—183°, zers. sich bei 200°, swl. in organischen Fl. außer Bzl., h. A., ll. in verd.  $\text{NH}_3$ , ist gegen sd. wss. KOH oder konz. HCl beständig; Ag· $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ . Bei Anwendung eines großen Überschusses von Phenylhydrazin entsteht bei dieser Rk. Benzolazocarbonylcumaranonphenylhydrazon,  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{O}$ , rubinrote Nadeln aus A., F. 193°

(korr.), ll. in Bzl., Pyridin, wl. in sd. A., unl. in  $\text{NH}_3$ ; beim Kochen mit KOH entsteht Benzolazocarbonylcumaranon. — Cumaranoncarbonsäureäthylesterphenylhydrazon,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ , konnte nur einmal bei Einw. von Phenylhydrazin in 50% ig. Essigsäure auf die alkoh. Lsg. des Esters erhalten werden, gelbe Nadeln aus verd. A., F. 125—126°, nachdem es sich bei 105° rot gefärbt hat, ll. in k. A., Ä., Bzl., Chlf.; ändert am Licht die Farbe u. wird im Dunkeln wieder gelb. (Journ. Chem. Soc. London 99. 911—16. Mai. East London College. GUYS Hospital.) FRANZ.

Charles Watson Moore, Die Konstitution des Scopoletins. Da Scopoletin (Journ. Chem. Soc. London 97. 2224; C. 1911. I. 165) bei 9-stdg. Kochen mit 45% ig. wss. KOH 2,4-Dioxyanisol (I), Prismen aus Bzl., F. 66—68°, liefert, muß es 4-Oxy-5-methoxycumarin (II) sein; der bei 184°



schm. Monomethyläther des Äsculetins ist demnach 5-Oxy-4-methoxycumarin. Die Konstitution von I. folgt aus dem Vergleich mit dem aus Methoxychinon, F. 145°, dargestellten 2,5-Dioxyanisol, Prismen aus

Bzl., F. 84°, von dem es verschieden ist. — 2,4-Diacetoxyanisol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , aus 2,4-Dioxyanisol beim Kochen mit Acetanhydrid in Ggw. einer Spur d-Campher-sulfosäure, Prismen aus Methylalkohol, F. 62—64°. — 2,5-Diacetoxyanisol,  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , Nadeln aus Methylalkohol, F. 93—94°. — 2,4-Dioxy-5-methoxyzimtsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_6$ , aus Scopoletin bei kurzem Kochen mit 10—20% ig. wss. KOH und Ansäuern der auf 0° abgekühlten Lsg., hellgelbe Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$  aus W., F. 178—180° (Zers.), wl. in Ä., k. W.; verliert beim Kochen mit verd. SS. schnell  $\text{CO}_2$ ; wird durch Essigsäureanhydrid in Acetylscopoletin verwandelt. — 2,4,5-Trimethoxyzimtsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_6$ , aus 2,4-Dioxy-5-methoxyzimtsäure in A. und Methylsulfat in Ggw. von konz., wss. KOH, Krystallmasse aus verd. A., F. 163—165°; wird zu Asarylaldehyd u. Asaron-säure oxydiert. — 2,4-Dioxy-5-methoxy- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , aus 2,4-Dioxy-5-methoxyzimtsäure in verd. Methylalkohol bei der Reduktion mit Na-Amalgam und Essigsäure, Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$  aus W., F. 68—69°; verwandelt sich bei der Dest. unter vermindertem Druck in das Lacton  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ , farblose Nadeln aus W., F. 155°. — 2-Oxy-4-acetoxy-5-methoxy- $\beta$ -phenylpropionsäurelacton,  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6$ , aus 2,4-Dioxy-5-methoxy- $\beta$ -phenylpropionsäure oder ihrem Lacton bei Einw. von Essigsäureanhydrid, Tafeln aus Methylalkohol, F. 135°. — 2,4,5-Trimethoxy- $\beta$ -phenylpropionsäure,  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_6$ , aus 2,4-Dioxy-5-methoxy- $\beta$ -phenylpropionsäure und Methylsulfat in Ggw. von KOH, Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$  aus W., F. 74—76°, schm. wasserfrei bei 95—96°; Methylester,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , farblose Nadeln aus W., F. 54°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1043—48. Mai. London. The Wellcome Chem. Research Labb.)

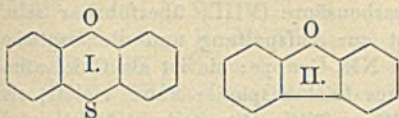
FRANZ.

E. Ferrario, Über Phenoxthin. Erhitzt man Phenyläther,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , mit



Schwefel, so wird ersterer selbst bei 160—170° nur wenig angegriffen, und man erhält als Reaktionsprodukt einen bei 126° schmelzenden Körper. Läßt man die beiden Substanzen jedoch in Ggw. von  $\text{AlCl}_3$  aufeinander wirken, so tritt von 53° ab  $\text{H}_2\text{S}$ -Entw. auf, und nachdem man 2 Stdn. auf 75° und 14 Stdn. bei 100° erhitzt hat,

läßt sich mit Chlf. *Phenoxthin*,  $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{OS}$  (I.), extrahieren; Nadeln; F. 59°; Kp. 230 bis 240°; addiert bei der Reduktion 2 Atome H; geht, mit metallischem Cu auf 250° erhitzt, in *Diphenylenoxyd*,  $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}$  (II.), über. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 536—37. 5/6. [8/5.] Lab. f. organ. u. anorgan. Chemie Genf.) BLOCH.



Ludwig Kalb, *Über Dehydroindigo*. III. *Zersetzung durch Säuren und Alkalien*. (II. vgl. Ber. Dtsch. Chem. Ges. 42. 3653; C. 1909. II. 1654.) Bei der Einw. von wss. Mineralsäuren zerfällt Dehydroindigo zum weitaus größten Teil in je 1 Mol. *Dioxindol* und *Isatin* (I.). Neben dieser Rk. und sicher abhängig von ihr spalten sich 2 Mol. des Körpers in 1 Mol. Indigo u. 2 Mol. Isatin (II.). Die Rk. II. wird zur Hauptrk., wenn man Dehydroindigo oder dessen Acetat, den von MARCHLEWSKI u. RADCLIFFE (Journ. f. prakt. Ch. [2] 58. 102; C. 98. II. 814) als *Oxyacetindigotin* beschriebenen Körper, mit W. allein kocht. (Die Säureadditionsprodd. des Dehydroindigos sind wahrscheinlich alle gemäß der Formel für das Acetat als 2,2'-Indigweißsubstitutionsprodd. aufzufassen.) Rk. I. erklärt die Erscheinung, daß eine unter Erwärmen hergestellte Aufslg. von Dehydroindigo in starker HCl beim Übersättigen mit NaOH eine klare Indigoküpe liefert; das nach I. entstehende Dioxindol reduziert unter dem Einfluß von Alkali die geringe nach II. entstandene Menge Indigo zu Indigweiß und wird dabei zu Isatinsäure oxydiert. (Diese Küpenwrkg. bildet einen ziemlich scharfen *Nachweis des Dioxindols*, besonders in Ggw. anderer Substanzen; man suspendiert in der zu untersuchenden Fl. wenig fein verteilten Indigo, der sich auf Zusatz von NaOH gegebenenfalls bereits in der Kälte auflöst.) Dioxindol und Isatin treten leicht zu unl. *Isatyd* zusammen (dessen Konstitution noch nicht feststeht) u. die B. desselben bietet ein Mittel zur Identifizierung u. quantitativen Best. beider Spaltstücke.

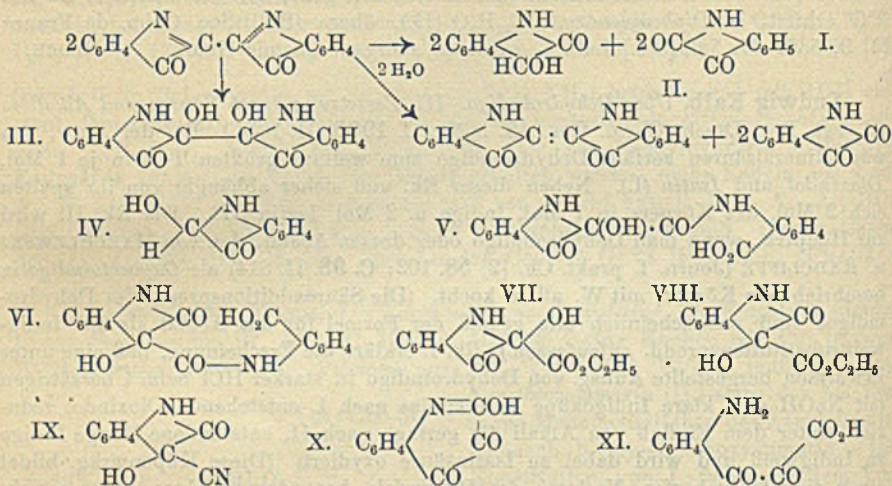
Der Mechanismus der Gleichung I. läßt sich am besten erklären, wenn man annimmt, daß ein zunächst entstehendes Wasseradditionsprod., ein hypothetisches 2,2'-Dioxyindigweiß III., in Isatin u. 2-Oxyindoxyl (IV.) zerfällt und letzteres sich zum Dioxyindol isomerisiert, mit dem es gleiche Enolform hat (Hydroisatin).

Bei der Alkalisplaltung von Dehydroindigo wurden etwa 50% in Indigo, gegen 30% in *Disatinsäure* u. 16—19% in Anthranilsäure und Isatin verwandelt. Die Rk. verläuft wohl so, daß das primär anzunehmende Wasseradditionsprod. des Dehydroindigos, Dioxyindigweiß, sich unter O-Verschiebung in Indigo und eine hypothetische 2-Oxyindoxyl-2-carbonsäureanilid-2'-carbonsäure (V.) zers. Diese S. lagert sich größtenteils in *Disatinsäure* (VI.) um, der Rest zerfällt in Dioxindol,  $\text{CO}_2$  und Anthranilsäure. Der Beweis für die Möglichkeit der Umlagerung von Oxyindoxylcarbonsäurederivaten durch k. Alkali in Dioxindolcarbonsäurederivate (*Disatinsäure*) wird am *Indoxanthinsäureester* (VII.) erbracht. Dieser verwandelt sich schon mit k. Sodalsg. in den isomeren *Dioxindol-3-carbonsäureester* (VIII.), welcher auch aus Hydrocyanisatin (IX.) und 20%ig. alkoh. HCl dargestellt werden kann.

Diese Carboxylwanderung ist wie die Umlagerung des 2-Oxyindoxyls in Dioxindol als Übergang eines cyclischen Glyoxalderivats in ein solches der Glykolsäure zu betrachten und erinnert an die Benzilsäureumlagerung. Eine derartige Glykolsäureumlagerung versuchte der Vf. auch an einer in offener Kette befindlichen

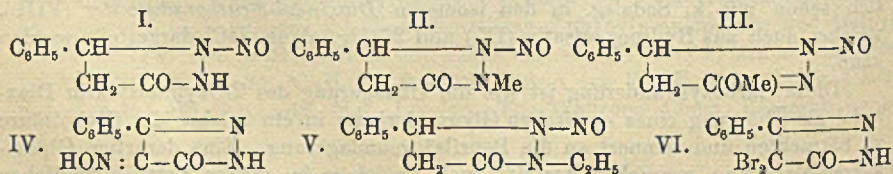


Glyoxalcarbonsäure, der *Chinisatinsäure* (XI). welche nach BAEYER und HOMOLKA (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 16. 2216; 17. 985) aus Chinisatin (X.) durch W. entstehen soll. Sie müßte durch Alkali in Dioxindolcarbonsäure (VIII.) überführbar sein. Der Ring des Chinisatins ist jedoch zu fest zur Aufspaltung und die fragliche Chinisatinsäure zeigt keine Rkk. einer freien  $\text{NH}_2$ -Gruppe; sie ist als Chinisatinhydrat anzusehen. Die freie Verb. färbt blaues Lackmuspapier kaum violett, sie wird aus der Lsg. in Alkali durch freies  $\text{CO}_2$  gefällt. Mit starkem Alkali wird die gelbe Lsg. farblos, die Diazotierbarkeit nimmt zu, aber es tritt mit der Aufspaltung auch tiefgreifende Zers. in Dioxindol, Isatin und 2,3,4-Trioxychinolin ein.



Experimenteller Teil. Vgl. auch den theoretischen Teil. *Isatyd*; aus Dehydroindigoacetat und HCl; F. des nach HELLER dargestellten um  $230^\circ$ , des aus Pyridin umgelösten um  $220^\circ$ . — *Dioxindol-3-carbonsäureäthylester*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$  (VIII.); langgestreckte, sechseckige Blättchen (aus W.); breite, sechseckige oder rautenförmige Blättchen (aus Ä.); schm. um  $152^\circ$ ; sl. in A. und Aceton, wl. in Bzl., ll. in verd. NaOH; spaltet sich damit allmählich in Dioxindol und  $\text{CO}_2$ . — *Hydrocyanisatin* (IX.); Darst. aus Isatin, KCN u. W.; körniges Krystallpulver. — *Dioxindol*; Darst. aus W., Na-Hydrosulfit, trockner Soda und Isatin und  $\text{CO}_2$ ; farblose bis schwach gelbliche Krystallkrusten. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1455—64. 17/6. [17/5.] Chem. Lab. Akad. d. Wissenschaften München.) BLOCH.

Ernst Muckermann, *Bildung von 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon aus Zimtsäurehydrazid*. Vf. hat durch Einw. von Hydrazinhydrat auf Zimtsäureester *Zimtsäurehydrazid* erhalten. Dasselbe liefert mit salpetriger S. nicht in normaler Weise das Azid der Zimtsäure, sondern unter Ringschluß *1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon* (I.). Letzteres bildet Metallsalze von der Konstitution II. oder III. Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure geht es teilweise in *4-Isonitroso-3-phenylpyrazolon* (IV.) über.





Experimentelles. *Zimtsäurehydrazid*,  $C_8H_6ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CONH \cdot NH_2$ . Aus Zimtsäureester u. Hydrazinhydrat in absol. A. Farblose Nadeln aus A., F. 101°, wl. in k. W., zll. in A. Reduziert ammoniakal. Silberlsg. in der Kälte, FEHLINGSche Lsg. in der Wärme. — Hydrochlorid,  $C_8H_{11}ON_2Cl$ , F. 201° unter Zers., sl. in W., wl. in A. und Ä. — *Zimtsäuredihydrazid*,  $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot NHCO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ . Aus vorstehender Verb. mit Jod in A. Nadeln, F. 247—248°. — *Benzalzimtsäurehydrazid*,  $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . Aus Zimtsäurehydrazid und Benzaldehyd. Hellgelbe Krystalle aus verd. A. Sintert gegen 170°, F. 180°, zll. in A., swl. in W. — *Acetonzimtsäurehydrazid*,  $C_{12}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . Aus Zimtsäurehydrazid u. Aceton. Hygroskopische Krystalle, F. 127°, sl. in A., swl. in Ä. — *Acetessigesterzimtsäurehydrazid*,  $C_{15}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5$ . Aus Zimtsäurehydrazid u. Acetessigester. Prismen, F. 125—126°, ll. in organ. Lösungsmitteln, unl. in W. — *Benzoylzimtsäurehydrazid*,  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Hellgelbe Nadeln aus A. Sintert bei 150°, F. 158—159°. — *Cinnamylsemicarbazid*,  $C_{17}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Aus salzsaurem Zimtsäurehydrazid und Kaliumcyanat in W. Farblose Blättchen aus W., Nadeln aus A. Sintert bei 156°, F. 161—162°, ll. in A. und h. W. — *Cinnamylphenylthiosemicarbazid*,  $C_{16}H_{15}ON_3S = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Aus Zimtsäurehydrazid und Phenylsulfenol. Krystalle aus A., F. 146°, swl. in W., wl. in k. A. Zimtsäurehydrazid konnte nicht in Zimtsäureazid übergeführt werden, sondern liefert mit Natriumnitrit und HCl *1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidon*,  $C_8H_9O_2N_3$  (I). Hellgelber Nd. (Blättchen aus A.), F. 127—128°, zwl. in W. Zers. sich bei längerem Kochen mit W. oder A. Gibt mit verschiedenen Metallen wl. Salze. —  $NH_3$ ,  $C_8H_9O_2N_3$ . Fast weiße Nadeln, ll. in W., F. 147° zu einer dunkelroten Fl. —  $AgC_8H_9O_2N_3$ . Hellgelbes Pulver, wl. in W., F. 144—145°. Verpufft beim Erhitzen. —  $Ba(C_8H_9O_2N_3)_2 + H_2O$ . Farblose Nadeln, zwl. in W. Sintert gegen 200°. Schm. bei weiterem Erhitzen nicht. —  $Cu(C_8H_9O_2N_3)_2 + 2H_2O$ . Grünlichblauer, kryst. Nd. Sintert gegen 153—155°. — *1-Nitroso-2-äthyl-5-phenyl-3-pyrazolidon*,  $C_{11}H_{13}O_2N_3$  (V). Aus dem Ag-Salz der vorstehenden Verb. mit Äthyljodid. Farblose Nadeln aus Ä., F. 98°, ll. in A. — *Pikrat des 1-Nitroso-5-phenyl-3-pyrazolidonammoniums*,  $C_9H_9O_2N_3 \cdot NH_3 \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Lange Kryställchen, F. 127°. — *3-Phenyl-4,4-dibrom-5-pyrazolon*,  $C_8H_6ON_2Br_2$  (VI). Aus Nitrosophenylpyrazolidon in Eg. mit Brom. Orangegelbe Blättchen, F. 198°. — *3-Phenyl-4-brom-5-pyrazolon* entsteht analog, wurde aber nicht rein erhalten. Fast farblose Krystalle aus verd. Eg., F. 205°. Nitrosophenylpyrazolidon liefert mit konz.  $H_2SO_4$  Zimtsäure, mit konz. HCl anscheinend  $\beta$ -Chlorhydrozimtsäure, mit verd. h.  $H_2SO_4$  *3-Phenyl-4-isonitroso-5-pyrazolon*,  $C_8H_7O_2N_3$  (IV). Gelbe Nadeln, F. 178°. Tiefrot l. in Natronlauge. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 513—40. 27/5. Heidelberg. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

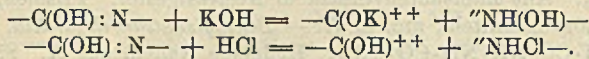
**Treat B. Johnson und Gerald Burnham, Schwefel in Proteinen. Thiopoly-peptide.** (Vorläufige Mitteilung.) Man kennt bis jetzt zwei Bindungsarten des Sauerstoffs in den Prodd. der sauren Hydrolyse von Proteinen, die Hydroxylform OH und die Carbonylform in  $CO \cdot NH_2$  und  $CO \cdot OH$ . Die Vff. nehmen an, daß auch der Schwefel in analogen Bindungsarten in den schwefelhaltigen Proteinen existiert, nämlich in der Mercaptoform SH und in der Form von *Thiopoly-peptiden*,  $\cdot NH \cdot CH_2 \cdot CS$ . Sie haben mehrere Derivate von letzteren dargestellt. (Journ. of Biol. Chem. 9. 331—32. Mai. [12/4.] Sheffield Lab. Yale Univ.) BLOCH.

**T. Brailsford Robertson und J. E. Greaves, Über die Brechungsindices von Lösungen gewisser Proteine. V. Gliadin.** (Forts. von Journ. of Biol. Chem.

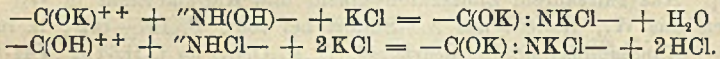


8. 507; C. 1911. I. 894.) Der Wert von  $a$  beträgt für Lsgg. von *Gliadin* in  $\frac{1}{10}$ -n. Essigsäure 0,00161, in  $\frac{1}{10}$ -n. KOH 0,00164, in 60%ig. A. 0,00143, in 70%ig. A. 0,00152, in 60%ig. Propylalkohol 0,00152, in 25%ig. Aceton 0,00168, in 50%ig. Aceton 0,00147, in 75%ig. Phenol — 0,00038. (Journ. of Biol. Chem. 9. 181—84. Mai. University of California.) HENLE.

T. Brailsford Robertson, *Beiträge zur Theorie der Art der Einwirkung anorganischer Salze auf Proteine in Lösung.* (Vgl. Journ. of Physical Chem. 14. 709; 15. 166. 178; C. 1911. I. 494. 1516.) Theoretische Spekulationen, auf Grund deren Vf. zu folgenden Anschauungen gelangt: 1. Die Proteine verbinden sich mit SS. und Basen nicht unter dem Einfluß endständiger  $\text{NH}_2$ - oder  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen, sondern unter dem Einfluß von  $-\text{C}(\text{OH}):N$ -Gruppen im Sinne der Gleichungen:



2. Diese Verb. reagieren mit Salzen in Lsg. im Sinne der Gleichungen:



3. Die Verb.  $-\text{C}(\text{OK}):N\text{KCl}-$  ist in verd. und insbesondere in saurer Lsg. bestrebt, sich hydrolytisch zu dissoziieren im Sinne der Gleichung:



4. Die Verb.  $-\text{C}(\text{OK}):N\text{HCl}-$  ist gewöhnlich unlöslich; ihre B. hat demnach die Ausfällung (zu unterscheiden von Koagulation) des Proteins zur Folge. — 5. In Ggw. größerer Salzmengen oder einer mäßigen Menge eines anderen wasserentziehenden Mittels verläuft die unter 3. gegebene Gleichung in umgekehrtem Sinne, u. die Verb.  $-\text{C}(\text{OK}):N\text{KCl}-$ , welche gewöhnlich löslich ist, wird zurückgewonnen. — 6. In Ggw. noch größerer Mengen wasserentziehender Agenzien oder beim Erhitzen reagieren die endständigen  $\text{NH}_2$ - und  $\text{CO}_2\text{H}$ -Gruppen des Proteinmoleküls miteinander unter B. von  $\text{H}_2\text{O}$  u. von Anhydriden vom Typus  $\overline{\text{R}:N:\text{C}(\text{OH})}$  und  $\overline{\text{R}:\text{C}(\text{OH}):N\cdot\text{R}:\text{C}(\text{OH}):N}$ ; diese Verb. sind gewöhnlich, auch wenn sie mit Basen oder SS. verbunden sind, unlöslich, und es erfolgt (im Gegensatz zur Ausfällung) eine Koagulation des Proteins. (Journ. of Biol. Chem. 9. 303—26. Mai. University of California.) HENLE.

Thomas B. Osborne und H. H. Guest, *Hydrolyse des Caseins.* 350 g trockenen und aschefreien Caseins wurden 5 Tage lang mit 700 ccm konz. HCl digeriert, und das Reaktionsprod. auf die Ggw. verschiedener Aminosäuren untersucht. Es wurden gefunden: 1,5% Alanin, 7,2% Valin, 7,2% Leucin, 4,7% Prolin, 2,4% Phenylalanin, 15,6% Glutaminsäure, 1,4% Asparaginsäure, 3,9% Tyrosin. (Journ. of Biol. Chem. 9. 333—53. Mai. Connecticut Agricultural Experiment Station.) HENLE.

T. Brailsford Robertson und H. C. Biddle, *Über die Zusammensetzung der Substanzen, welche entstehen bei Einwirkung von Pepsin auf die Produkte der vollständigen peptischen Hydrolyse des Caseins.* Es wurde der C-, H- und N-Gehalt des *Paranucleins*, von *Paranuclein A* und der synthetischen Substanzen bestimmt, welche gebildet werden bei Einw. von konz. Pepsin auf die Prodd. der vollständigen peptischen Hydrolyse des Caseins. Zwischen dem C-, H- und N-Gehalt von *Paranuclein* und *Paranuclein A* ergab sich kein Unterschied; sie sind gegenüber der Mehrzahl der Proteine, insbesondere gegenüber den Koagulosen und Plasteinen,



durch niedrigen C-Gehalt ausgezeichnet. Ihr C-Gehalt betrug ca. 49,8%, der H-Gehalt ca. 7%, der N-Gehalt ca. 12,7%. Das bei Einw. von konz. Pepsin auf die nicht konz. Prodd. der vollständigen peptischen Hydrolyse des Caseins bei 60–70° entstehende synthetische Prod. erwies sich hinsichtlich seines C-, H- u. N-Gehaltes als identisch mit Paranuclcin u. Paranuclcin A. Das bei Einw. von konz. Pepsin auf die konz. Prodd. der vollständigen peptischen Hydrolyse des Caseins bei 36° resultierende synthetische Produkt unterschied sich von Paranuclcin durch einen etwas höheren C-Gehalt; doch scheint dies auf der Ggw. von Verunreinigungen zu beruhen. (Journ. of Biol. Chem. 9. 295–302. Mai. University of California.) HENLE.

## Physiologische Chemie.

**Gabriel Bertrand und Arthur Compton**, *Einwirkung der Hitze auf das Emulsin*. Vff. bezeichnen mit *Amygdalose* das im Amygdalinmolekül enthaltene Disaccharid, mit *Amygdalase* das in der Hefemaceration enthaltene, lediglich auf dieses Disaccharid wirkende Enzym, und mit *Amygdalinase* das im Emulsin enthaltene Enzym, welches fähig ist, das Nitril vom Zucker zu trennen. Bei Verwendung desselben Enzympräparates und Einhaltung gleicher Konzentrationsbedingungen zeigten die beiden Enzyme, wenn die Einwirkungszeit 15 Stdn. betrug, nahezu die gleiche Wirksamkeit und ein bei ca. 40° liegendes Temperaturoptimum. Das Temperaturoptimum der Cellase wurde von den Vff. s. Z. (C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 1076; C. 1911. I. 400) zu 46° gefunden. Wurde jedoch die Einwirkungszeit auf 2 Stdn. beschränkt, so ergab sich für die Amygdalinase ein Temperaturoptimum von 53°, für die Amygdalase ein solches von 56°. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1518–21. [29/5.\*]) DÜSTERBEHN.

**Gerber**, *Die Enzyme des Milchsaftes des Papiermaulbeerbaumes (Broussonetia papyrifera L.)*. Der Milchsaft des genannten Baumes enthält drei verschiedene Enzyme, ein hypolytisches, ein amylolytisches u. ein proteolytisches. Das proteolytische Enzym ist gegen Hitze äußerst widerstandsfähig; sein Temperaturoptimum liegt bei ca. 75°, u. selbst bei 85° ruft es noch Koagulation der Milch hervor. Die für das amylolytische Enzym u. die Labenzyme sehr giftigen Metalle wirken auf das oben erwähnte proteolytische Enzym nicht nachteilig, in manchen Fällen sogar günstig ein. Während z. B. weniger als 0,002 Milligrammoleküle Mercurisalz pro l Stärkekleister genügen, die Wrkg. des obigen amylolytischen Enzyms aufzuheben, verlangsamen 16 Milligrammoleküle lediglich die Koagulation der Milch. Das Maximum seiner Wrkg. besitzt der Milchsaft im März, das Minimum im Februar, ein völliger Stillstand tritt nicht ein. — Dieser Milchsaft wirkt also wie ein wirklicher Pankreassaft; er bringt die verschiedenen Reservestoffe der Pflanze, welche sich in der vorausgegangenen Vegetationsperiode angehäuft haben, in Lsg. und macht sie für die B. der Blüten und jungen Blätter nutzbar. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1611–14. [6/6.\*]) DÜSTERBEHN.

**A. W. K. de Jong**, *Die Alkaloide der javanischen Coca*. Bemerkungen betreffend die Analyse der in den Cocablättern enthaltenen Alkaloide. (Rec. trav. chim. Pays-Bas 30. 204–10. 1/6.) HENLE.

**Frederick Belding Power und Charles Watson Moore**, *Die Bestandteile der Wurzel der Zaunwurzeln*. Die Wurzel von *Bryonia dioica* L. enthält ein Enzym, das dem fein zerkleinerten Material durch k. W. entzogen u. aus der wss. Lsg. durch A. gefällt wird; es gibt die Biuretrk. und hydrolysiert Amygdalin, Salicin u. das



Glucosid der Wurzel. Der vom A. möglichst befreite alkoh. Extrakt der Wurzel zerfällt bei der Behandlung mit Wasserdampf, wobei eine kleine Menge eines äth. Öles übergeht, in eine dunkel gefärbte wss. Lsg. und ein braunes Harz. Ersterer entzieht Ä. eine neutrale Verb.  $C_{20}H_{30}O_8(C_{16}H_{24}O_4?)$ , Nadeln aus Ä., F. 220—222° (Zers.), wl. in A., swl. in Ä., unl. in W.,  $[\alpha]_D = +58,6^\circ$  (0,3040 g in 20 cem der Lsg. in Chlf.); enthält kein Methoxyl. Außerdem ist in der Lsg. ein amorphes Glucosid und ein amorphes Alkaloid enthalten. — Der PAe.-Extrakt des braunen Harzes enthält als unverseifbaren Bestandteil ein *Phytosterin*,  $C_{27}H_{46}O$ , Tafeln mit  $H_2O$  aus verd. A. + Essigester, F. 137°, optisch-inaktiv; Acetylderivat, Tafeln aus Essigsäureanhydrid, F. 155—157°. Die bei der Hydrolyse der Fette erhaltene alkal. Lsg. enthält neben den Fettsäuren, Öl-, Linol-, Palmitin- und Stearinsäure, einen in Ä. swl. neuen zweiwertigen A., *Bryonol* genannt,  $C_{22}H_{36}O_4 = C_{22}H_{34}O(OH)_2$ , farblose Tafeln aus Eg., F. 210—212° (Zers.), der das erste Homologe des Ipurganols (POWER, ROGERSON, Journ. Americ. Chem. Soc. 32. 89; C. 1910. I. 1025) sein dürfte. — *Diacetylbryonol*,  $C_{26}H_{40}O_8$ , Nadeln aus A., F. 152°. Der Träger der purgierenden Wrkg. der Wurzel konnte nicht isoliert werden. (Journ. Chem. Soc. London 99. 937—46. Mai. London. The Wellcome Chem. Research Labb.)

FRANZ.

Frank Tutin und Hubert William Bentley Clewer, *Die Bestandteile des Rhabarbers*. Bei der Behandlung des alkoh. Extraktes des Rhabarbers mit Wasserdampf destillieren etwas Palmitinsäure und Chrysophansäure zusammen mit einer Hexylsäure und einer kleinen Menge eines äth. Öles über. Die nichtflüchtigen Bestandteile des Extraktes zerfallen hierbei in eine dunkle, wss. Lsg. u. ein grünlichgelbes Harz; der PAe.-Extrakt des letzteren enthält neben den Fetten *Verosterin* (POWER, ROGERSON, Journ. Chem. Soc. London 97. 1951; C. 1910. II. 1762). Ä. entzieht der wss. Lsg. *Zimtsäure*, *Gallussäure*, farblose Nadeln aus W., F. 253° (Zers.), und ein Gemisch von Anthrachinonderivaten. Behandelt man das letztere mit Amylalkohol, so bleiben Rhein und Emodinmonomethyläther ungel., die mittels Pyridin getrennt werden. *Rhein*,  $C_{16}H_8O_6 = C_{14}H_6O_2(OH)_2 \cdot CO_2H$ , orange Nadeln mit  $1C_2H_5N$  aus Pyridin, F. 318°, nachdem sie bei 130° in ein Pulver zerfallen sind. *Diacetylrhein*,  $C_{19}H_{12}O_8$ , aus Rhein u. viel Essigsäureanhydrid beim Erhitzen in Ggw. von etwas Camphersulfosäure oder Pyridin, gelbliche Nadeln aus Essigsäureanhydrid, F. 258°; löst sich in h. Xylol, scheidet sich aber plötzlich aus der h. Lsg. in einer außer in Alkali ganz unl. Form ab, die jedoch unveränderte Zus. und F. hat. *Dibenzoylrhein*,  $C_{29}H_{18}O_8$ , gelblichbraune Prismen aus Eg., F. 262°. — *Emodinmonomethyläther*,  $CH_3 \cdot C_{14}H_4O_2(OH)_2 \cdot OCH_3$ , F. 195°; *Dibenzoylderivat*,  $C_{30}H_{20}O_7$ , gelbliche Nadeln aus Eg. + A., F. 228°. — Der mit wss.  $(NH_4)_2CO_3$  geschüttelten amyalkoh. Lsg. entzieht dann  $Na_2CO_3$  Emodin und ein neues Anthrachinonderivat, Rheinolsäure, die mittels Pyridin getrennt werden, und schließlich KOH Aloe-emodin und Chrysophansäure, die mittels Chlf. getrennt werden. — *Emodin*,  $CH_3 \cdot C_{14}H_{14}O_2(OH)_2$ , orange Nadeln, die Pyridin enthalten, aus Pyridin, F. 252° (nach Entfernung des Pyridins); *Tribenzoylmodin*,  $C_{38}H_{22}O_8$ , gelbliche Nadeln aus Eg., F. 186°. — *Rheinolsäure*,  $C_{17}H_{10}O_6 = C_{16}H_8O_4 \cdot CO_2H$ , dunkelrote, pyridinhaltige Nadeln aus Pyridin, die bei 130° Pyridin verlieren und bei 295—297° schm., nachdem sie sich bei 290° etwas veränderten. *Acetylrheinolsäure*, orange Nadeln, F. 236°. — *Aloeemodin*,  $C_{14}H_8O_2(OH)_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ , bräunlichorange Nadeln aus Essigester, F. 216°, dürfte das *Rhabarberon* von HESSE und das *Isoemodin* von TSCHIRCH und EYKEN sein. — *Chrysophansäure*,  $CH_3 \cdot C_{14}H_5O_2(OH)_2$ , goldene Krystalle aus Essigester, F. 191°; *Dibenzoylchrysophansäure*,  $C_{29}H_{16}O_8$ , gelbliche Nadeln aus Eg. + A., F. 204°.

Der mit Ä. ausgezogenen wss. Lsg. entzieht Amylalkohol zuerst ein braunes



Harz, das aus alkoh. Lsg. in zwei Fraktionen durch Chlf. gefällt wird. Die erste Fraktion, die der Hauptträger der purgierenden Wrkg. der Droge ist, liefert bei der alkal. Hydrolyse Zimtsäure, Gallussäure, Emodin und Aloeemodin, die demnach als Ester vorzuliegen scheinen; die Hydrolyse mit verd.  $H_2SO_4$  ergibt neben den schon erwähnten Anthrachinonderivaten ein *Trioxydihydroanthrachinon*,  $C_{14}H_{12}O_3 = C_{14}H_6(OH)_3$ , bräunliche Nadeln aus verd. A., F. 256°, wl. in W., ll. in A.; *Triacetylderivat*,  $C_{14}H_9O_3(C_2H_3O)_3$ , farblose Nadeln aus Essigester, F. 113°. Die zweite Fraktion enthält neben ähnlichen Stoffen große Mengen Gallussäure und Tannin. — Fortgesetztes Ausziehen der wss. Lsg. mit Amylalkohol führt zur Isolierung eines Gemisches von Glucosiden der Anthrachinonderivate, dessen Natur, da die Zerlegung in einzelne Glucoside nicht gelang, nur nach der Hydrolyse aufgeklärt werden konnte. (Journ. Chem. Soc. London 99. 946—67. Mai. London. The Wellcome Chem. Research Labb.)

FRANZ.

Hugo Müller, *Das Vorkommen von Alizarin im Rhabarber*. Bei der fraktionierten Krystallisation des mittels Bzl. gewonnenen Extraktes der Rückstände der Herst. des officinellen wss. Rhabarberextraktes wurde neben Emodin und Chrysophansäure eine kleine Menge *Alizarin* erhalten; *Diacetylalizarin*, Krystalle aus Eg., F. 186—187°. (Journ. Chem. Soc. London 99. 967—68. Mai.)

FRANZ.

Mazé, *Untersuchungen über die Bildung der salpetrigen Säure in der lebenden Zelle*. Vf. hat aus Pflanzensäften und Erde einige Mikroben isoliert, welche, wie der Cholera vibrio, die Fähigkeit besitzen, in nitratfreien Nährlsgg. salpetrige S. zu bilden. Es waren dies 1 gelbes, aerobes Sarcin, isoliert aus dem Saft der Erbsenpflänzchen, 3 bewegliche, aerobe Kokken, 1 beweglicher, sporogener, fakultativ anaerober Bacillus, 1 beweglicher, feiner, aerober Bacillus, isoliert aus Erde. In Milch, fl. Serum und den an reduzierenden Stoffen reichen tierischen u. pflanzlichen Säften erzeugen diese Mikroben dagegen keine salpetrige S. In mineralischen Nährlsgg. wird etwas weniger salpetrige S. gebildet, als in organischen Nährlsgg. Das Sarcin und der sporogene Bacillus sind am wenigsten wirksam. Starke Lüftung beeinflußt die B. der salpetrigen S. ungünstig, daher wird diese S. nicht unter Mitwirkung des Luft-N gebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1624—27. [6/6.\*].)

DÜSTERBEHN.

Thorne M. Carpenter, *Die durch Maschinenschreiben bedingte Steigerung des allgemeinen Stoffwechsels*. (Vergl Journ. of Biol. Chem. 6. 271; C. 1909. II. 637.) Unter Verwendung eines Respirationscalorimeters, eines Pneumographen und eines BOWLESSchen Stethoskops wurden 3 weibliche und 2 männliche Personen in der Weise auf ihren Stoffwechsel hin untersucht, daß man sowohl während mehrerer Ruheperioden, wie auch, während die Personen mit Arbeiten an der Schreibmaschine beschäftigt waren, die Menge des von ihnen abgegebenen  $CO_2$ , die Menge des absorbierten O, den respiratorischen Quotienten, die Menge des abgegebenen Wasserdampfs, die abgegebene Wärmemenge, die durchschnittliche Puls geschwindigkeit u. die durchschnittliche Respirationsgeschwindigkeit bestimmte. Die Geschwindigkeit, mit welcher geschrieben wurde, betrug 57—115 Wörter pro Minute. Dabei stieg die Pulsfrequenz von 90 auf ca. 120, die Frequenz der Respiration von 19 auf 30 pro Minute; der allgemeine Stoffwechsel war gegenüber dem Stoffwechsel bei körperlicher Ruhe um durchschnittlich 50% gesteigert. Die Energiesteigerung betrug pro 1000 Wörter durchschnittlich 7 Calorien; die Mehrabgabe von  $CO_2$  u. die Mehraufnahme von O 2,5 g. Das aus der Steigerung des Stoffwechsels berechnete Arbeitsäquivalent betrug 1950—4600 mkg pro Stunde, und 1000 mit der Maschine geschriebene Zeichen entsprachen einer Arbeitsleistung von 145 mkg.



(Journ. of Biol. Chem. 9. 231—66. Mai. Boston, Massachusetts. CARNEGIE Institution.) HENLE.

**Donald D. Van Slyke und George F. White, Eiweißverdauung im Magen und Darm des Hundshais.** Die Versuchstiere wurden mittels der Magensonde mit gehacktem u. gekochtem Rindfleisch gefüttert, 6, 12, 24, 48 oder 72 Stdn. nachher getötet, und es wurden Magen und Darm der Tiere gesondert auf ihren Gehalt an lösl. und unl. N, an lösl. Amino-N, und auf ihren Gehalt an lösl. Amino-N nach vorhergegangener Hydrolyse untersucht. Als wichtigstes Versuchsergebnis zeigte sich, daß der Magen noch nach 24 Stdn. nicht völlig leer war, die Verdauung also außerordentlich langsam vor sich ging; eine Erscheinung, die zweifellos beruht auf einer durch die niedrige Körpertemp. der Tiere bedingten Verringerung der chemischen Aktivität. — In der Galle der Tiere wurden erhebliche Mengen Harnstoff gefunden; 72% des Gallen-N waren in Form von Harnstoff zugegen. (Journ. of Biol. Chem. 9. 209—17. Mai. New York und Woods Hole.) HENLE.

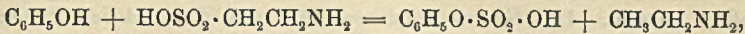
**Donald D. Van Slyke und George F. White, Die Beziehungen zwischen Verdaulichkeit und Retention der aufgenommenen Eiweißstoffe.** Ein Hund, der sich im N-Gleichgewicht befand, wurde innerhalb von 24 Stdn. einmal gefüttert, u. zwar wurde ihm eine aus Stärke, Fett, Salz, Knochenasche u. aus verschiedenen Fleisch- und Fischarten zusammengesetzte Nahrung von bekanntem N-Gehalt verabreicht. 3, 6, 9, 12 und 24 Stdn. nach der Fütterung wurde das Tier katheterisiert, der N-Gehalt des Harnes und der Faeces bestimmt und aus diesen Daten berechnet, wieviel N resorbiert u. wieviel im Körper zurückgehalten worden war. Die Verss. ergeben die bemerkenswerte Tatsache, daß Eiweißstoffe, welche sehr rasch verdaut werden, am wenigsten fähig sind, den Körper im N-Gleichgewicht zu erhalten. Es scheint, daß für die Geschwindigkeit der Verdauung ein Optimum existiert derart, daß, wenn die Verdauung mit der optimalen Geschwindigkeit vor sich geht, daß dann die günstigsten Bedingungen für möglichst vollständige Assimilation der proteolytischen Prodd. durch den Körper gegeben sind. (Journ. of Biol. Chem. 9. 219—29. Mai. New York u. Woods Hole.) HENLE.

**L. C. Maillard, Über die Einwirkung von kolloidalem Schwefel auf den Schwefelstoffwechsel. Ein Beitrag zum Studium der Sulfokonjugation.** Der Vf. hat an Kaninchen beobachtet, in welchen Formen sich der in den Magen eingeführte, durch Dialyse entsäuerte kolloidale Schwefel ausscheidet. Er kommt zu den Resultaten, daß die digestive Absorption des kolloidalen Schwefels fast unbegrenzt ist u. sehr rasch erfolgt; der absorbierte kolloidale S wird zum überwiegenden Teil innerhalb 24 Stdn. durch den Harn ausgeschieden, und zwar kaum zur Hälfte im Zustand von ionisierbarer Schwefelsäure (mineralischer Schwefelsäure). Die Eingabe von kolloidalem S ruft in 24 Stdn. eine geringe, aber bemerkbare Vermehrung (5—13%) des nicht ionisierbaren Schwefels (Ätherschwefelsäuren) hervor. Von der Abstellung der Schwefelzufuhr an fällt der S der Ätherschwefelsäure innerhalb 24 Stdn. bedeutend, und zwar etwa dreimal so stark, als der vorhergehende Anstieg gewesen war (15—36% des Anfangswertes). Der eingegebene kolloidale S scheidet sich innerhalb 24 Stdn. zu etwa der Hälfte und darüber im Zustand von Nichtschwefelsäure ab (als neutraler und nicht vollständig oxydierter S).

Im nicht vollständig oxydierten S nimmt der Vf. organische Substanzen an, deren Oxydation noch nicht vollständig bis zur Schwefelsäurestufe vorgeschritten ist, also Prodd. einer nicht vollendeten Sulfokonjugation. Er betrachtet die Sulfokonjugation als eine wirkliche Esterifizierung durch Dehydratation unter Mitwrg. von 1 Mol. bereits oxydierter Schwefelsäure. Ein Schwefelsäuremol.,  $R \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$ ,



würde ungeeignet zur Sulfokonjugation sein, ein Körper mit der Sulfitgruppe,  $R \cdot SO_2 \cdot OH$  (wie Taurin) könnte vielleicht mit Phenol durch direkte Verknüpfung schon sulfokonjugieren:



wobei Äthylamin durch gleichzeitige Oxydation zerstört würde. Bei einem Körper mit der Mercaptangruppe,  $R \cdot SH$ , wie Cystein (oder Cystin), würde die Sulfokonjugation durch Sulfierung und darauffolgende Oxydation verlaufen und das dürfte vielleicht der normale Prozeß sein. Dieser Verlauf findet auch bei Schwefel selbst statt.

In therapeutischer Hinsicht ergaben die Verss., daß die S-Verbb. von höchstem Oxydationsgrad unwirksam sind, und daß das Maximum an therapeutischer Wrkg. dem kolloidalen S zugeschrieben werden muß. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1583—86. [6/6.\*])  
BLOCH.

**A. J. Wakeman** und **H. D. Dakin**, *Notiz über die Beziehung zwischen Harnstoff und Ammoniumsalzen*. Um zu erfahren, ob die durch die Leber bewirkte Umwandlung von Ammoniumcarbonat in Harnstoff eine umkehrbare Rk. ist, wurden überlebende Hundelebern mit einer Mischung von Hundeblood, NaCl-Lsg. u. Harnstoff durchströmt, und es wurde der  $NH_3$ -Gehalt des Blutes vor u. nach der Durchströmung bestimmt. Eine B. von  $NH_3$  auf Kosten des Harnstoffes ließ sich nicht beobachten. (Journ. of Biol. Chem. 9. 327—28. Mai. New York. HERTER-Lab.)  
HENLE.

**H. D. Dakin** und **A. J. Wakeman**, *Ameisensäure als Zwischenprodukt beim Abbau von Fettsäuren und anderen Substanzen*. Injiziert man Katzen intravenös Essig-, Propion-, Butter- oder Capronsäure in Form des Na-Salzes, so finden sich im Harn der Tiere, besonders wenn man ihnen gleichzeitig  $NaHCO_3$  verabfolgt, erhebliche Mengen von *Ameisensäure*. Dieselbe stellt wahrscheinlich ein normales Abbauprod. der im Organismus zur Verbrennung kommenden Fettsäuren dar. (Journ. of Biol. Chem. 9. 329—30. Mai. New York. HERTER-Lab.)  
HENLE.

## Gärungschemie und Bakteriologie.

**Arthur W. Dox** und **Ray E. Neidig**, *Pentosane in niederen Pilzen*. Rein- kulturen von *Aspergillus niger*, *fumigatus* und *clavatus* und von *Penicillium chrysogenum*, *camemberti* u. *expansum* wurden auf einem sterilen, aus Rohrzucker und anorganischen Salzen bestehenden Medium gezüchtet; nach 10 Tagen wurde das Mycel von der Kulturflüssigkeit getrennt, gewaschen, getrocknet und auf die Ggw. von Pentosanen untersucht mit dem Erfolg, daß 0,9—1,2% Pentosan gefunden wurde. Demnach sind Pentosane normale Bestandteile der Zellstruktur niederer Pilze und bilden sich, auch ohne daß Pentosekomplexe im Kulturmedium zugegen sind. (Journ. of Biol. Chem. 9. 267—69. Iowa Agricultural Experiment Station.)  
HENLE.

**F. Hayduck** und **G. Anders**, *Welchen Einfluß hat die Menge der Hefeausaat auf die Sproßbildung der Hefe?* Die Verss. beschäftigen sich mit der Frage, ob auch bei günstigen Wachstumsbedingungen — höhere Temp., starke Lüftung, Entfernung der  $CO_2$  — in einem gegebenen Gärflüssigkeitsvolumen aus verschiedenen Aussaatmengen dieselbe Hefefernte heranwächst, und ob bei steigender Aussaat eine Grenze erreicht werden kann, oberhalb deren trotz günstiger Bedingungen die Hefe nicht mehr aussproßt. Tatsächlich konnte durch Evakuieren, Lüftung oder durch Zuckerzusatz — Mittel, welche die Sprossung geringerer Mengen Hefe



verstärken — in Fällen, in denen die Vermehrung ausblieb, diese nicht hervorgerufen werden. Der steigende Alkoholgehalt und der abnehmende Zuckergehalt in der Würze sind demnach nicht die Ursachen des Ausbleibens der Sproßbildung bei großer Aussaat. Der Grund scheint vielmehr in einer durch Raummangel bedingten gegenseitigen Behinderung der Zellen zu liegen. Bei hoher Aussaat gewinnt die Hefe ein größeres Volumen während der Gärung als bei kleiner Aussaat. (Wechschr. f. Brauerei 28. 233—36. 27/5. Berlin. Inst. für Gärungsgewerbe. Techn.-wiss. Lab.) PINNER.

H. Dold, *Die neueren Methoden der Färbung des Tuberkelbacillus, mit besonderer Berücksichtigung ihrer differential-diagnostischen Bedeutung.* Die Alkalifestigkeit (vgl. GASIS, Zentralblatt f. Bakter. u. Parasitenk. I. Abt. 50. 111; C. 1909. I. 1721) ist eine Eigenschaft, welche, wie die Säurefestigkeit, nicht allein den echten Tuberkelbacillen, sondern der ganzen Gruppe der „Säurefesten“ zukommt; es bestehen allerdings Unterschiede im Grade der Alkalifestigkeit. Keine der als spezifisch bezeichneten Färbmethoden des Tuberkelbacillus (GASIS, TELEMANN, KRONBERGER, BETEGH, FONTES) liefert uns ein zuverlässiges differential-diagnostisches Mittel zur Unterscheidung der alten Tuberkelbacillen von den nicht pathogenen Säurefesten. Der diagnostische Wert des Befundes Gram-positiver Stäbchen erscheint dem Vf. gering. Die Um- und Doppelfärbungen nach HATANO, BERGER, WEISZ liefern für das Studium der morphologischen Verhältnisse der Tuberkelbacillen sehr instructive Bilder; die Färbung nach HERMAN ist eine einfache und gute Methode zur Darst. der Tubelbacillen; für diese Färbung benutzt man eine Farbstofflg., die aus 3 Tln. 1% ig. Ammoniumcarbonatlg. in dest. W. und 1 Teil einer 3% ig. Krystallviolettlg. in 95% ig. Methylalkohol besteht. Mit dieser Mischung wird das Präparat über der Flamme erwärmt u. dann noch 1 Min. gefärbt. Es folgt Entfärben mit 10% ig. HNO<sub>3</sub> und Waschen mit 95% ig. A., bis eine blaue bis blaßblaue Färbung auftritt. Kurzes Abwaschen in Leitungswasser und dann dest. W., Konstrastfärbung mit 1% ig. wss. Eosin [oder Vorfärbung mit salzsaurem Carmin 10 Min. lang u. nachfolgender Differenzierung mit 1% ig. Salzsäurealkohol (Caan)], Trocknen, Einbetten. (Arbb. Kais. Gesundh.-Amt 36. 433—45. April. Berlin.) PROSKAUER.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

L. S. Dow, *Die neuere Nahrungsmittelindustrie.* Der Schutz von Nahrungsmitteln gegen Fäulnis durch Räuchern, Salzen, Erhitzen usw. ist sehr alt. Die Konservierung durch Erhitzen und folgenden hermetischen Abschluß wurde von APPERT 1804 erfunden u. von WERTHEIMER 1839 durch den Gebrauch von Wasserdampf beim Sterilisieren weiter ausgebildet. Die industrielle Verwendung des Verf. ist wesentlich jüngeren Datums. Bei gutem Material u. sorgfältiger Arbeitsweise gelingt die Sterilisierung namentlich von Vegetabilien ohne Anwendung von Chemikalien. Das vielfach verwendete Natriumbenzoat dient nur dazu, die Minderwertigkeit der Materialien und der Arbeitsweise zu verdecken. Die Frage hat besondere Bedeutung bei der Konservierung der Tomaten. Vf. fordert das gesetzliche Verbot der Anwendung chemischer Konservierungsmittel und Kontrolle der Fabriken durch die Öffentlichkeit. (Journ. Franklin Inst. 171. 485—96. Mai. [16/2.] Pittsburg, Pennsylvania.) BYK.

Boudry, *Über eine neue Methode für den Gebrauch der Thermalwässer fern von der Quelle.* Durch das neue Verf. wird dem Thermalwasser bis zu seiner Verwendung die ursprüngliche Temp. u. sein gesamter Gasgehalt erhalten u. dasselbe



gegen alle äußere Einflüsse geschützt. Die Flaschen bestehen aus doppelwandigen, zwischen den beiden Wandungen evakuierten, sterilisierten Gefäßen aus undurchsichtigem Glas. Als Stopfen dient eine Scheibe aus Hohlglas, welche ebenfalls im Inneren evakuiert ist. Ein Sprungdeckelverschluß ermöglicht es, die Flasche unter W. zu öffnen und zu verschließen. Die Flasche steckt in einer doppelwandigen Metallhülse, welche aus zwei Teilen besteht, die hermetisch verschlossen werden, nachdem in den Zwischenraum eine gewisse Menge Bariumhydrat eingefüllt worden ist. Auf diese Weise läßt sich nach Wunsch eine ständige Wärmezone schaffen, welche die Vakuumzone umgibt.

Nach dieser Methode behandelt, behalten die 35—45° h. Thermalwässer ihre ursprüngliche Temp. 24 Stdn., 45—55° h. 15 Stdn. lang unverändert. Wenn man diese Flaschen samt Metallhülse nach 15—18 Stdn. auf 10—15 Minuten in 80° b. W. taucht und diesen Prozeß morgens und abends bei Wässern mit einer Anfangstemp. von mehr als 45°, bzw. alle 24 Stdn. bei Wässern mit einer Anfangstemp. von weniger als 45° wiederholt, so kann man die Anfangstemp. des W. nahezu unbegrenzt lange erhalten. Eine Temperatursteigerung beim Thermalwasser findet bei dieser Behandlung nicht statt. — Diese neue Flasche und deren Sprungdeckelverschluß sind im Original durch 2 Figg. abgebildet. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1535—38. [29/5.\*])

DÜSTERBEHN.

L. Stoecklin, *Kryoskopisches Verhalten der Milch; Beiträge zur Kenntnis und zur Analyse der Milch*. Die chemische Zus. der Milch ist sehr großen Schwankungen unterworfen, während die physikalischen Eigenschaften ziemlich konstant sind. Zur Unters. kommen als physikalische Konstanten in Betracht: 1. der Gefrierpunkt,  $PG$  (Kryoskopie), — 2. der Brechungsindex,  $IR$  (Refraktometrie), — 3. die elektrische Leitfähigkeit,  $CE$  (Messung des elektrischen Widerstandes), — 4. das spezifische Gewicht,  $D$  (Densimetrie). Über das kryoskopische Verhalten der Milch führt Vf. folgendes aus: Der Gefrierpunkt ( $PG$ ) von normaler Milch liegt bei  $-0,550$ — $-0,560$ °. Bei frisch gemolkener Milch ( $PGI$ ) ist er noch nicht konstant, sondern verändert sich während einiger Stunden und steigt mehr oder weniger schnell je nach der Temp. Der Zusatz von Konservierungsmitteln vergrößert  $PGI$ . Je höher der Gehalt an Milchsäure, desto höher ist  $PG$ . Die B. von 1 g Milchsäure in 1 l Milch erhöht  $PG$  um  $0,045$ — $0,050$ . Zur Ausführung der Best. müssen folgende Werte bekannt sein:  $A$  = Gesamtsäure, erhalten durch Titration (Indicator Phenolphthalein) ausgedrückt in ‰ Milchsäure,  $Cr$  = Gramm  $K_2Cr_2O_7$  im Liter (zugesetzt zur Konservierung). Unter Berücksichtigung, daß der Faktor für Nichtmilchsäure 1,20 ist, berechnet sich dann der wahre Gehalt an Milchsäure  $L$  nach der Formel:  $L = A - (1,20 + Cr \times 0,61)$ . Vf. beschreibt sodann die nötige Apparatur, welche an der Hand von mehreren Bildern erläutert wird, und ihre Anwendung. — *Allgemeine und spezielle Formeln für die Kryoskopie der Milch*: 1. Korrektion von  $PG$  für Milchsäure:  $c = PGI$ ;  $c^1$  = beobachteter  $PG$ ;  $A$  = Gesamtsäure ausgedrückt in Gramm Milchsäure pro Liter;  $L$  = Gehalt an Milchsäure in Gramm pro Liter. Dann ist  $c = c^1 - L \times 0,050$ .

Bei naturreller Milch ist  $L = A - 120$ , bei gewässerter Milch ist:

$$L = \frac{(A \times 0,550) - (1,20 \times c^1)}{c^1 - (A \times 0,050)}$$

Ist  $L$  positiv, so drückt es den wahren Gehalt an Milchsäure aus, ist es negativ, so kann die Milch als milchsäurefrei angesehen werden. — 2. Korrektion von  $PG$  für  $K_2Cr_2O_7$ :  $Cr$  = Gramm  $K_2Cr_2O_7$  pro Liter. a) Enthält eine Milch keine Milchsäure, u. ist die Gesamtsäure nach Abzug von ( $Cr \times 0,61$ ) nicht größer wie 1,20, so ist  $c = c^1 - Cr \times 0,018$ . b) Die mit  $K_2Cr_2O_7$  konservierte Milch



enthält Milchsäure, so ist folgendes zu beobachten:  $X =$  Totalkorrektion;  $X^1 =$  Korrektion für  $K_2Cr_2O_7$ ;  $X^2 =$  Korrektion für Milchsäure; dann ist  $c = c^1 - X$ ;  $X = X^1 + X^2$ ;  $X^1 = Cr \times 0,018$ ;  $X^2 = L \times 0,050$ . — Bei einer natürlichen Milch ist  $L = A - (1,20 + Cr \times 0,61)$ , bei gewässerter Milch ist:

$$L = \frac{(A - Cr \times 0,61) \times 0,550 - (1,20 \times c^1)}{c^1 - (A - Cr \times 0,61) \times 0,050}$$

3. Berechnung der Wässerung aus  $c = PGI: \%$  zugesetztes Wasser  
 $X = 100 - \frac{c}{0,550} \times 100$ . Das Verf. wird an mehreren Beispielen erläutert. Beigegeben ist ein tabellarischer Vergleich der Ergebnisse der chemischen Analyse von 44 Milchproben mit den kryoskopischen Werten. (Ann. des Falsifications 4. 232—57. Mai. Amiens. Städt. Lab.) GRIMME.

**E. Kayser**, *Über das Zähewerden der Apfelweine*. Vf. hat aus zähe gewordenem Apfelmot 4 verschiedene Mikroben (a, b, c, d) isoliert, deren Größe und Aussehen er beschreibt. Es sind vorzugsweise anaerobe Mikroben, die durch ZIEHLSches Rot und Enzianviolett leicht gefärbt werden; ihr Temperaturoptimum liegt bei etwa 30°. Die Hauptnahrung der Mikroben ist Zucker, und zwar bevorzugt Mikrobe c Glucose, b Lävulose. Lactose ist für die 4 Mikroben am ungünstigsten; arabinosehaltige Nährslgg. werden durch die Mikroben a und b, dextrinhaltige durch die Mikroben a und d, dulcit- u. mannithaltige durch die Mikrobe d zähe gemacht. Eine Saccharosekonzentration von 15—20% verhindert das Zähewerden nicht. Die Mikroben ertragen einen Alkoholgehalt von 4—5%, einen Weinsäuregehalt von 2‰, einen Äpfel-, Citronen-, Milch-, Bernstein- und Essigsäuregehalt von 3‰, einen Calcium- oder Kaliumdimalatgehalt von 8‰. Ein Gehalt der Nährslg. an Ca-Phosphat, -sulfat, -nitrat u. K-Phosphat wirkt auf die Entw. der Mikroben sehr günstig. Als N-Nahrung wird Pepton bevorzugt. Ein Zusatz von abgestorbener Hefe, Humus u. Tannin bewirkt ein starkes Wachstum der Mikroben. Die Prodd. der Einw. der Mikroben auf Saccharose, Glucose und Lävulose sind A., CO<sub>2</sub>, Milchsäure, Essigsäure und Mannit (bei Lävulose). Kalt sterilisierte Apfelweine werden durch die 4 Mikroben nicht zähe gemacht, ebenso wenig Apfelweine, welche vollständig vergoren sind und keinen Zucker mehr enthalten. Durch Benutzung von wirksamer Edelhefe, durch die Wahl der richtigen Temp. bei Beginn der Gärung und durch sauberes Arbeiten läßt sich das Zähewerden der Apfelweine verhüten. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1422—24. [22/5.\*].) DÜSTERBEHN.

**Hugo Kühl**, *Über eine eigenartige Veränderung des Mehles*. Vf. hat ein Mehl untersucht, welches in seinem Aussehen und Eigenschaften sonst tadellos beim Backen den charakteristischen Geschmack von altbackenem Brot zeigte. Nach im Original angegebenen Verf. gelang es, zwei Arten von Bakterien zu isolieren, glatte, runde, wasserhelle Kolonien aus völlig unbeweglichen, plumpen Stäbchen mit leicht abgerundeten Enden u. weißliche Kolonien mit strahligem Rande, die aus schlanken, sehr beweglichen Stäbchen bestanden und Kohlenhydrate unter B. von Buttersäure zu vergären vermochten. (Pharm. Zentralhalle 52. 639—41. 15/6. Kiel.) GRIMME.

**Léon Bussard und Andouard**, *Eine Verfälschung von ganzem Pfeffer*. Es handelt sich um die Samen von *Ervum ervilia*, zur Familie der Leguminosen gehörend. An der Hand von drei mkr. Bildern geben Vff. eine Beschreibung, betreffs welcher auf das Original verwiesen wird. Die chemische Analyse ergab folgende Werte: Stärke 41,60%, Protein 25,00%, Rohfaser 14,70%, Asche 3,26%,



Alkoholextrakt 4,36%. Demnach unterscheiden sich die Samen von *Eryum ervilia* vom Pfeffer durch den Gehalt an Stärke und den viel höheren Proteingehalt. Der Rohfasergehalt ist bedeutend niedriger, die Asche etwas geringer. Das alkoh. Extrakt ist insofern auffallend, weil naturelle Samen von *Eryum ervilia* sehr wenig liefern, so daß die im Pfeffer gefundenen Samen irgend einer Behandlung unterlegen haben müssen. (Ann. des Falsifications 4. 263—66. Mai.) GRIMME.

## Mineralogische und geologische Chemie.

W. W. Coblenz, *Mitteilung über Krystallwasser*. Vf. hat Gips untersucht u. gefunden, daß er im ultraroten Teil des Spektrums die Absorptionsbänder des W. zeigt, also Krystallwasser enthält. Kaliglimmer und Tremolit ergeben nur die den Silicaten gemeinsamen Absorptionsbänder, enthalten also kein Krystall-, sondern Konstitutionswasser. (Phys. Rev. 30. 322—27; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 175. 27/5. Ref. BAUER.) ETZOLD.

Ruth Pirret und Frederick Soddy, *Das Verhältnis zwischen Uran und Radium in Mineralien*. (Vgl. Philos. Magazine [6] 20. 345; C. 1910. II. 869.) Für das Verhältnis Uran:Radium in Pechblende ergab sich der Mittelwert 3,15 ( $\times 10^{-7}$ ). Beim Thorianit soll nach GLEDITSCH (vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 148. 1451; C. 1909. II. 336) das Verhältnis U:Ra ca. 20% höher sein als bei der Pechblende; die Vff. konnten diese Angabe nicht bestätigen. Die Werte für Autunit liegen zwischen 74 und 24% des Gleichgewichtsbetrages. Der Pilbarit ergab für U:Ra 64% der Gleichgewichtsmenge. (Philos. Magazine [6] 21. 652—58. Mai. [22/3.] Glasgow. Univ. Phys.-chem. Lab.) BUGGE.

Herbert P. Whitlock, *Calcite von New York*. Die Arbeit gibt eine Zus. aller als festgestellt oder als zweifelhaft angesehenen Formen des Calcits von sämtlichen Fundorten. (Memoir. 13. 190 SS. New York State Museum, Albany N.Y. 1910; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 185—204. 27/5. Ref. KRAUS.) ETZOLD.

G. Parchow, *Über den Gehalt des Carnallits an Eisenoxyd und Magnesia*. Die Unters. einer Reihe von Carnallitproben des Normalprofils im Berlepschschachte zu Staßfurt zeigt, daß, auf reinen Carnallit berechnet, der Eisenoxyd-gehalt von 0,002% in der Kieseritregion bis 0,061 im Carnallit gleich unter dem Salzton ziemlich regelmäßig ansteigt. Der Magnesiagehalt schwankt stark zwischen 0,0025 und 0,4%, vorausgesetzt, daß die Bestst. neben Kieserit und Anhydrit ganz zuverlässig sind. (Kali 4. 95—96; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 181. 27/5. Ref. BOEKE.) ETZOLD.

F. Rinne und R. Kolb, *Chemische Natur, Bautypus und Vorkommen des Rinneits*. Den zwischen BOEKE (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 72; N. Jahrb. f. Mineral. 1909. II. 19; C. 1909. I. 938; II. 1942) und SCHNEIDER (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1909. 503; C. 1909. II. 1161) herrschenden Gegensatz in der Auffassung der chemischen Natur des Rinneits lösen Vff. durch eine neue Analyse mit reinem Material des Hildesiavorkommens. Es zeigt sich, daß das Mineral in Übereinstimmung mit BOEKE das Tripelsalz  $\text{FeCl}_2 \cdot 3\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$  ist. Die unverkennbare kristallographische Annäherung an die Doppelsalzgruppe  $\text{CdK}_4\text{Cl}_6$  etc. wird als ein Fall von Isotypie (RINNE, N. Jahrb. f. Mineral. 1894. I. 1; 1897. II. 1) aufgefaßt, also als bedingt nicht durch chemische Verwandtschaft oder Zufall, sondern durch den Umstand, daß bestimmte Bauarten an ehesten verwirklicht



werden können. Bekannt ist der Rinneit bis jetzt von Wolframshausen (fast nur aus ihm bestehende Linsen in anhydritischem Halitosylvin [Sylvin mit Steinsalz]), ferner von Hildesia bei Hildesheim (Rinneitgrundmasse mit rundlichen Kieseriteinsprenglingen schichtförmig in kieseritischem Sylvinalit [Steinsalz mit Sylvin]), weiter von Salzdefurth (aus Rinneit, Sylvin und Steinsalz, sowie porphyrischen Steinsalzkrystallen bestehende Lage in kieseritischem Sylvinalit) und schließlich von Riedel, wo er nur u. Mk. erkennbar ist, dem Sylvinalit einen kräftigen Tintengeschmack und beim Liegen an der Luft gelbe und bräunlich rostige Farbe verleiht. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 337—42. 1/6. Leipzig.) ETZOLD.

L. Blum, *Mineralogische Zusammensetzung einiger Minetten*. Auf Grund von vier Analysen und der aus ihnen ermittelten mineralogischen Zus. verschiedener Minetten nimmt Vf. Stellung zu der Frage, in welcher Verbindungsform die Tonerde in den Minetten vorkommt. MEUNIER (C. r. d. l'Acad. des sciences 1901. 1008) nimmt das Vorhandensein einer bauxitähnlichen Substanz an, dem widersprechen WERVEKE (Mitt. der Geol. Landesanstalt von Elsaß-Lothringen 5. 303) und die älteren Autoren, indem sie an ein Tonerdesilicat denken. Nachdem Vf. in seinen Analysen alle sättigungsfähigen Basen durch die vorhandenen SS. in die entsprechenden Salze übergeführt hatte, verblieb nur ein geringer Rest von Kieselsäure, den man als Tonkieselsäure hätte in Betracht ziehen können, obwohl es viel näher liegt, an nicht reaktionsfähigen Quarz zu denken. Die mittlere Zus. des Tones kann man zu 25% Tonerde auf 60% Kieselsäure annehmen. Bringt man die gesamte gefundene Kieselsäure in der Gestalt von Ton in Abzug, so verbleiben in den Analysen immer noch 4—8% ungebundene Tonerde, letztere kann also nicht als Tonerdesilicat in den Minetten enthalten sein, und MEUNIERs Ansicht findet ihre volle Bestätigung. (Stahl u. Eisen 31. 922—24. 8/6. Esch a. der Alzette.) ETZOLD.

Béla von Horváth, *Über die chemische Zusammensetzung der Bauxite des Comitats Bihar*. Ein 3% übersteigender  $\text{SiO}_2$ -Gehalt stellt die Verwendbarkeit der Bauxite für die Aluminiumfabrikation in Frage, weil dabei die Kieselsäure u. Tonerde eine unl. Verb. (wahrscheinlich  $\text{NaAlSiO}_4$ ) eingehen. Vf. zeigt an der Hand von Analysen, daß die Bauxite der Biharberge überwiegend kieselsäurearm sind und infolgedessen den Bedarf Ungarns an Aluminium auf Jahrzehnte decken und auch noch in beträchtlichen Mengen exportiert werden können. (Földtani Közlöny 41. 341—43. [15/3.] Budapest. Sep. v. Vf.) ETZOLD.

N. Ssokolow, *Über die Zusammensetzung eines kaukasischen radioaktiven Erzes*. Eine aus dem Kaukasus erhaltene radioaktive, kleine Erzprobe, D. 6,4, im Äußeren der Pechblende ähnlich, ergab nach vorläufiger Analyse folgendes:  $\text{U}_2\text{O}_8$  76,01%, S. 1,70%. Der in  $\text{HNO}_3$  und Soda unl. Rest, 20%, bestand aus:  $\text{SiO}_2$  5,17%, Pb 4,50%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  4,30%, MnO 0,155%, Zn 0,166%, CaO 4,100%, MgO 0,203%. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 439—40. 20/4. Lab. d. Kais. Russ. Techn. Gesellschaft.) FRÖHLICH.

H. E. Boeke, *Eine graphische Darstellung der Salzgesteine und ihre Anwendung auf die verbreitetsten Salzarten*. Anwendung der graphischen Darst. der Salzgesteine (vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 47. 273; C. 1910. I. 1048) auf die wichtigsten und auf einige seltene Salzgesteine. Als chemische Normalzus. der Salzgesteine werden die folgenden Durchschnittsanalysen angenommen: 1. Kieseritischer Halit-carnallit (normales Carnallitgestein), 2. Halitcarnallit (kieseritfreier, sogen. hochprozentiger Carnallit), 3. Sylvinalit (Sylvinit), 4. kieseritischer Sylvinalit (Hartsalz), 5. anhydritischer Halitosylvin (Anhydrithartsalz) von den Nordhäuser Kali-



werken, Wolframshausen, 6. Halitkainit (Kainit), 7. Langbeinithalit der Gewerkschaft FRIEDRICH FRANZ, Lüththeen i/M., 8. Vanthoffitgestein von Wilhelmshall bei Anderbeck.

	Na	K	Mg (l. in A.)	Mg (unl. in A.)	Ca	Cl	SO <sub>4</sub> (W.-frei)	H <sub>2</sub> O	Summe	
1.	8,67	8,31	5,17	2,82	0,59	35,91	12,51	0,86	26,17	100,01
2.	6,69	11,40	7,09	—	0,59	41,31	1,41	—	31,51	100,00
3.	24,39	18,17	0,22	0,11	0,18	54,73	0,84	0,26	1,09	99,99
4.	17,70	11,71	0,44	4,39	0,59	39,19	18,76	1,72	5,48	99,98
5.	12,66	21,13	0,02	0,03	7,79	38,40	18,90	0,70	0,17	99,80
6.	10,74	11,27	—	6,67	0,37	27,25	26,56	2,71 <sup>1)</sup>	14,44	100,01
7.	20,50	8,85	—	5,40	0,35	33,07	31,06	—	0,71	99,94
8.	22,49	2,78	—	4,56	—	0,73	67,43	—	1,80	99,79.

<sup>1)</sup> Unlösliches.

(Kali 4. 1—5; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 181. 27/5. Ref. BOEKE.) ETZOLD.

**W. Cross**, *Die natürliche Klassifikation der Eruptivgesteine*. Vf. bespricht die verschiedenen für die Einteilung der Eruptivgesteine in Vorschlag gebrachten Faktoren (stoffliche Verschiedenheiten, geographische Verbreitung, Differentiation [Gangfolgeschicht], eutektische Verhältnisse, Mineralbestand, Textur) und kommt zu dem Schluß, daß es eine natürliche Klassifikation überhaupt nicht gibt, und daß ein petrographisches System notwendigerweise ein künstliches sein muß. (Quart. Journ. Geol. Soc. 66. 470—506; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 234—36. 27/5. Ref. ERDMANNSDÖRFFER.) ETZOLD.

**R. A. Daly**, *Durchschnittliche chemische Zusammensetzung der Eruptivgesteinstypen*. Die Anwendung des petrographischen Systems von ROSEBUSCH kann für petrogenetische u. andere Weltprobleme wesentlich durch das Studium von Durchschnittsanalysen seiner Hauptgesteinstypen unterstützt werden. Zu diesem Zwecke hat Vf., vorwiegend mit Hilfe der großen Tabellenwerke von OSANN, WASHINGTON u. CLARKE die Durchschnittswerte dieser Typen berechnet und übersichtlich zusammengestellt. Plutonische u. effusive Formen werden getrennt nebeneinander angeführt. Von den Folgerungen sei Folgendes wiedergegeben: Die Eruptivgesteine bilden keine fortlaufende Reihe, sondern gruppieren sich um gewisse Zentren. Die Haupttypen kehren in allen Perioden der Erdgeschichte wieder. Die Tabellen zeigen sehr deutlich die bekannte ROSEBUSCHSche Regel, wonach die Effusivformen reicher an SiO<sub>2</sub> und Alkali, ärmer an Fe, Ca und Mg sind, als die zugehörigen Tiefenformen. Vf. sieht darin Differentiation durch Schwerkirkung. (Proc. Amer. Acad. Arts and Sc. 45. 211—40; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 236—37. 27/5. Ref. ERDMANNSDÖRFFER.) ETZOLD.

**C. Viola und M. Ferrari**, *Über Pleonastgesteine von S. Piero in Campo (Insel Elba)*. Die untersuchten Gesteine bestanden vorherrschend aus grünem Spinell (Pleonast), begleitet von wenig Chlorit, recht wenig Glimmer und einer kleinen Menge Magnetit, schwarzglänzende Turmaline saßen ausschließlich auf der Oberfläche und wurden kristallographisch eingehend untersucht. Nach der chemischen Unters. besitzt der Pleonast die Formel (Fe<sup>II</sup>·Mg·Ca)O·(Fe<sup>III</sup>·Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit 9,37 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 14,73 FeO und D. 3,67. Dünnschliffe ganz ähnlich aussehender Gesteine enthielten weniger Pleonast, dafür aber Turmalinnädelchen mit starker Doppelbrechung und bedeutendem Dichroismus, sowie weißen Aktinolith. (N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 77—88. 27/5. Parma.) ETZOLD.



W. Salomon, *Die Adamellogruppe, ein alpines Zentralmassiv und seine Bedeutung für die Gebirgsbildung und unsere Kenntnis von dem Mechanismus der Intrusionen. I. Lokale Beschreibung, krystalline Schiefer, Perm, Trias.* Aus der Arbeit sei nur Folgendes wiedergegeben: Unter den Edoloschiefen (STACHES Quarzphylliten) werden neben anderen Typen besonders hervorgehoben die *Colnite* und die *Edolite*. Jene entsprechen den „hellen Gneisen“ und wurden früher vom Vf. als „glimmerarme Phyllitgneise“ aufgeführt. Bei den Phylliten sind nach Vf. die glimmerig-chloritischen Lagen von so kleinen Schüppchen zusammengesetzt, daß man den Eindruck zusammenhängender Häute erhält, beim Colmit werden die Häute unzusammenhängend u. lösen sich in isolierte Streifen mit vorherrschendem Muscovit auf. Der Edolit besteht aus Feldspat und Glimmer, und zwar meist aus sauren Plagioklasen, die sich mit Biotit oder Muscovit oder beiden assoziieren. Alternieren die Edolite mit dünnen Quarzlagen, so entstehen Gesteine, die als Gneise bezeichnet werden können. (Abh. Geolog. Reichsanstalt, Wien 21. Heft 1; N. Jahrb. f. Mineral. 1911. I. 276—84. 27/5. Ref. KOKEN.) ETZOLD.

N. Ssokolow, *Zusammensetzung von Salzlauge und Schlamm des Tinak-See im Gouvernement Astrachan (Rußland).* Die Salzlaugen enthielten im Liter: Br 0,501, Cl 182,994, SO<sub>3</sub> 42,352, Mg 39,5676, K 0,8651, Na 78,308. — Der bei 120° getrocknete radioaktive Schlamm enthielt in %: Sand und Ton (in HCl unl.) 28,700, Brennbare 20,826, FeS 3,655, S 0,686, SO<sub>3</sub> 18,810, SiO<sub>2</sub> 1,200, CO<sub>2</sub> 4,824, CaO 14,300, MgO 4,610, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 2,270. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 436—39. 20/4. Lab. d. Kais. Russ. Techn. Gesellschaft.) FRÖHLICH.

W. A. Douglas Rudge, *Bemerkungen über die Elektrisierung der Luft in der Nähe der Sambesifälle.* Der Vf. hat mittels des EXNERSchen Elektroskops die durch die Sambesifälle hervorgerufene *Elektrisierung* der Luft untersucht. Die Ermittlung der Potentialgradienten in kurzen Zwischenräumen ergab eine enorme Veränderlichkeit des Potentials im Laufe eines Tages, auch in bezug auf das Zeichen der Ladungen. Der Betrag der Elektrisierung war bedeutend höher, wenn die Strahlen der Sonne auf den Sprühregen der Fälle fielen. (Philos. Magazine [6] 21. 611—15. Mai. Bloemfontein. Univ.-Coll.) BUGGE.

## Analytische Chemie.

A. Labat, *Über die Extraktion des gleichzeitig in wässriger Lösung freigemachten Broms und Jods mit Hilfe von Chloroform und Schwefelkohlenstoff.* Zum gleichzeitigen Freimachen von Brom und Jod in wss. Lsg. ist Chlorwasser nicht geeignet, weil hierbei unter Umständen ein farbloses Chlorid entsteht. Übrigens erhält man auch bei Abwesenheit von Chlor ein farbloses Gemisch von Brom und Jod, wenn dasselbe sich im Verhältnis von JBr<sub>3</sub> befindet. — Die Angabe BOURCETS, daß bei Ggw. von überschüssigem Brom das neben diesem vorhandene Jod durch Schütteln der Chlf.- oder CS<sub>2</sub>-Lsg. mit NaHCO<sub>3</sub> sichtbar gemacht werde, ist ungenau; das NaHCO<sub>3</sub> entfernt zwar rasch den Bromüberschuß, ruft aber die Jodfärbung nicht hervor. Die Beobachtungen von BOURCET sind darauf zurückzuführen, daß dieser Autor NaNO<sub>2</sub> in Ggw. von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Oxydationsmittel benutzte. Dieses Reagens macht nämlich aus Alkalibromiden kein Brom frei; färbt sich das CS<sub>2</sub> trotzdem gelbbraun, was der Fall sein wird, wenn zur mehr oder weniger konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erst konz. Bromidlsg. und dann NaNO<sub>2</sub> zugesetzt wird, so rührt diese Farbe nicht von freiem Brom, sondern von Nitrosylbromid her, welches letzteres bereits durch W., ebenso natürlich durch NaHCO<sub>3</sub> in HBr und Stickstoffsauerstoff-



verbb. zerlegt wird, worauf das event. gleichzeitig vorhandene Jod durch seine Farbe erkennbar wird. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 503—6. 5/6. Bordeaux. Lab. f. biolog. Chem. d. Fak. d. Med. u. Pharm.) DÜSTERBEHN.

**Carlo Casanova**, *Über Eierlecithin, über eine charakteristische Farbreaktion und eine häufige Verfälschung desselben*. Eine Zusammenstellung der Literatur über Konstitution und Wrkg. des Lecithins. Zum qualitativen Nachweis gibt Vf. folgende Vorschrift: Die zu untersuchende Fl. wird zum Verjagen etwa vorhandenen, die Rk. störenden A. längere Zeit auf 50—60° erwärmt, ausziehen mit Ä., ätherische Lsg. konzentrieren, versetzen mit 2 cem Ammoniummolybdatlg. (10%ige) u. darauf überziehen mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Bei Anwesenheit von Lecithin bildet sich eine kirschrote Zone, welche allmählich über Grün gelb in Tiefblau übergeht. Cholesterin und Phytosterin stören den Nachweis nicht. — Durch Aufnahme von 1 Mol. W. kann Lecithin bei Ggw. von O gespalten werden in Glycerinphosphorsäureester und Cholin. Geht die W.-Aufnahme weiter, so bildet sich Stearin-, Palmitin- oder Oleinsäure in Glycerinphosphorsäure. Vf. benutzt diese Spaltung zum Nachweis von Verfälschungen: Best. der Gesamtsäure, sodann der Glycerinphosphorsäure als H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> mittels Uranacetat in der Asche des ätherischen Auszuges. Die Unters. hat sich weiter zu erstrecken auf Prüfung von Färbung und Geruch. In einer Tabelle hat Vf. das Ergebnis der Einw. von Licht und Luft (O) auf Lecithin in wss. und alkoh. Lsg. dargestellt. In wss. Lsg. steigt unter Einw. von Licht u. O der Säuregehalt beträchtlich, in alkoh. Lsg. findet keine Einw. statt. (Boll. Chim. Farm. 50. 309—13. Mai. Mailand. Lab. des Dr. R. COMOTTI.) GRIMME.

**F. Dietze**, *Zur Gehaltsbestimmung des Spiritus Aetheris nitrosi*. Vf. bemerkt, daß die von HERTTING angegebene Methode (S. 103) mit nur geringen Abweichungen in der Menge der Reagenzien von ihm schon 1897 veröffentlicht wurde (Süddeutsche Apoth.-Ztg. 1897. 306). Die Rk. erklärt sich nach folgender Gleichung:



1 cem  $\frac{1}{10}$ -n. AgNO<sub>3</sub>-Lsg. entspricht 0,0225 g C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·NO<sub>2</sub> (nicht 0,0255 wie HERTTING angibt). (Pharmaz. Ztg. 56. 444—45. 3/6. Berlin. Wissensch. Lab. der I. D. RIEDEL-A.-G.) GRIMME.

**J. E. Greaves**, *Quantitative Bestimmung des Gliadins*. Es wurde untersucht, in welcher Weise die Resultate der polariskopischen Best. des im Mehl enthaltenen Gliadins sowie auch die Resultate der Best. nach KJELDAHL beeinflußt werden dadurch, daß man bei der Extraktion des Gliadins aus dem Mehl mittels A. die Dauer des Schüttelns, die Stärke und Menge des A., die Dauer der Extraktion, die Temp. u. andere Faktoren variiert. Bezüglich der Resultate der Unters. muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. of Biol. Chem. 9. 271—93. Mai.) HENLE.

**James P. Ogilvie**, *Die Bestimmung der Saccharose nach Clerget in den Erzeugnissen der Rübenzuckerfabrikation unter Anwendung von Invertase als Hydrolytator*. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 509—18. Juni. — C. 1911. I. 1010.) PINNER.

**A. Sartory und Ed. Moreau**, *Beitrag zur bakteriologischen Untersuchung von Honig*. Vff. konnten in den verschiedensten Honigsorten zahlreiche Kleinlebewesen feststellen, z. B. von Bakterien: Bacillus subtilis, B. megaterium, B. aerophyllus, Sarcina lutea, Micrococcus radiatus, Staphylococcus pyogenes und den FRIEDLÄNDERSCHEN Pneumobacillus; von Pilzen wurden festgestellt: Penicillium glaucum, Rhizopus nigricans, Saccharomyces



*cerevisiae*, *Mucor racemosus*, *Aspergillus gracilis* und *Sterigmatocystes nigra*. Außerdem wurde ein unbekannter *Bacillus* isoliert, welcher in folgenden näher beschrieben wird. Bei Plattenkultur bilden die Kolonien sehr regelmäßige, schön goldgelb gefärbten Scheiben. Sie sind sehr zähe und lassen sich leicht zusammenhängend von der Unterlage abheben. Bei Stiechkulturen wird die Gelatine sehr schnell fl. Die sich bildende klare Fl. ist mit einer flockigen, goldgelben Haut bedeckt. Bei Strichkulturen ist die Verflüssigung langsamer, aber vollständig. Man beobachtet dann einen goldgelben Schleier auf einer durchscheinenden Fl. Vf. beschreiben noch das Aussehen der Kulturen auf verschiedenen anderen Nährsubstraten. — Der gelbe Farbstoff des *Bacillus* ist ll. in absol. A. zu einer blaßgelben Fl. Durch Alkalien schlägt die Farbe in Gelbbraun um. Das Wachstumsoptimum liegt bei 30°, bei welcher Temp. auch am meisten Farbstoff gebildet wird. — Bei der chemischen Prüfung konnte Indol nicht nachgewiesen werden, Eiweiß wird nicht zersetzt. Mannit u. Glucose werden nicht angegriffen, Saccharose wird in geringer Menge gespalten, Maltose, Lactose, Dextrin u. Stärke bleiben unverändert. Vf. rangieren den *Bacillus* zwischen *B. luteus* Flügge u. *B. flavus* Macé. (Ann. des Falsifications 4. 259—63. Mai. Paris.) GRIMME.

**A. Prager**, *Zum Verfahren der Milchschnitzbestimmung*. Vf. weist darauf hin, daß selbst aschefreie Filter durch Behandlung mit A. und Ä. bis zu 0,04 g an Gewicht verlieren, und nimmt an, daß die Differenzen, welche H. SERGER (Pharm. Zentralhalle 52. 449—55; C. 1911. I. 1657) konstatierte, wenn das den Schmutz enthaltende Filter mit A. und Ä. nachgewaschen wurde, auf Außerachtlassen genannter Tatsache beruhen kann. (Pharm. Zentralhalle 52. 597. 1/6. 643. 8/6. Leipzig.) GRIMME.

**Angelo de Dominicis**, *Über die Bestimmung des Alters von Blutflecken*. Die Methode des Vf. zerfällt in zwei Teile: Zunächst bestimmt man die Lösungsdauer des Fleckens wie folgt: Ein Stückchen des befleckten Stoffes (5 mm im Quadrat) wird in einem 12 mm weiten Reagensglase mit Marke bei 1 ccm mit 1 ccm reinstem Glycerin (D. 1,23) übergossen. Unter gelindem Umschwenken (etwa jede Minute einmal) läßt man stehen und beobachtet, wenn Lsg. eintritt. Die gelbe Lsg. wird wohlverschlossen aufbewahrt. Der zweite Teil der Methode beruht auf dem Vergleich von Lsgg. aus Flecken bekannten Alters, deren Lösungsdauer bekannt ist in bezug auf die Farbe. — Der Nachweis des Blutes selbst erfolgt spektralanalytisch. — Vf. gibt in mehreren Tabellen eine Übersicht über die Lösungsdauer von verschieden alten Flecken unter den verschiedensten Verhältnissen. Blutflecke, welche sich innerhalb einiger Minuten lösen, sind unzweifelhaft frisch, je länger die Lösungsdauer, je älter der Fleck. (Boll. Chim. Farm. 50. 273—76. April.) GRIMME.

**Ivar Bang**, *Über die Titration des Harnzuckers nach meiner Methode*. Vf. wendet sich gegen die Einwendungen, welche über seine Methode gemacht sind, und führt aus, daß eine saure Rk. des Harnes die Best. nicht stört, da er selbst bis zu 5% HCl ohne Schaden zugesetzt hat. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt bei 0,5 ccm Hydroxylaminlsg., was weniger als 0,001 g Zucker ausmacht. Weiter ist zu bemerken, daß normaler Harn ebenfalls reduziert. Jedoch macht dies nicht mehr als 0,2% Zucker aus. Dieser Gehalt ist aber bei Diabetikern, besonders bei Polyurie, vollständig zu vernachlässigen. Es darf nicht übersehen werden, daß nicht mehr als 0,06 g Zucker in 10 ccm Harn titriert werden können, der Harn also entsprechend verd. werden muß. Zur Darst. der Cu-Lsg. empfiehlt Vf. folgendes Verf.: Auflösen von 100 g Bicarbonat in 1300 ccm W., darauf werden die anderen Salze zugesetzt. Statt 25 g  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  abzuwägen, löst man 166,67 g zu 1 l W. und



gibt von der Lsg. 150 ccm zu der Salzlg. u. füllt dann auf 2000 ccm auf. (Pharmaz. Ztg. 56. 436. 31/5. Lund.) GRIMME.

G. Denigès, *Theorie und rationelle Modifikation der Reaktion von Malaquin zur Charakterisierung des Strychnins*. Vf. hat bei der Nachprüfung der MALAQUIN-schen Rk. (Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 546; C. 1910. I. 577) festgestellt, daß dieselbe versagt, wenn das Zink nicht zuvor mit  $\text{HNO}_3$  gewaschen worden war, daß also die Ggw. einer Spur von Stickstoffsauerstoffverb. notwendig ist. Bei der Reduktion des Strychnins entsteht nämlich ein Gemisch von Tetrahydrostrychnin und Strychnidin; diese Prodd. liefern bei der Oxydation, z. B. durch  $\text{HNO}_3$ , einen roten Farbstoff, welcher auch bei der MALAQUIN-schen Rk. gebildet wird. Man kann daher die MALAQUIN-sche Rk. wie folgt abändern, wobei man auch konzentriertere Strychninlsgg. als 1‰ig. verwenden kann. — Man versetzt 4 ccm der Strychninlsg. mit 4 ccm  $\text{HCl}$ , D. 1,18, u. 2—3 g amalgamiertem oder reinem, granuliertem Zn, erhitzt zum Sieden, läßt 3—4 Min. stehen, dekantiert die Fl. u. kühlt sie ab. 2 ccm dieser Fl. versetzt man mit 1 Tropfen einer 1‰ig.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. u. schüttelt um, worauf sich augenblicklich eine rote Färbung entwickelt, die im Blaugrün des Spektrums 2 charakteristische Absorptionsbänder,  $\lambda$  495 u. 510, zeigt. Die Färbung ist noch bei  $\frac{3-4}{1000}$  mg Strychnin pro ccm deutlich zu erkennen. Dieselbe Rk. erhält man, wenn man 1 ccm reine  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit 1 Tropfen 1‰ig.  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. und 1 ccm der obigen Lsg. des Tetrahydrostrychningemisches versetzt; der Ton der Färbung ist hier ein mehr rosafarbener.

Versetzt man den Rest der obigen Tetrahydrostrychninlsg. mit 1—2 Tropfen gesättigtem Bromwasser, so erhält man eine schön purpurotrote Färbung, die im Gelb, nahe beim Rot, ein breites Absorptionsband mit dem Zentrum  $\lambda = 550$  zeigt. Die Grenze der Sichtbarkeit der Rk. ist mit 0,005 mg Strychnin pro ccm erreicht. Bei einer Strychninkonzentration von 0,020 mg und weniger setze man nur einen Tropfen zuvor mit  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{5}$  W. verd. Bromwassers zu und erhitze bis zum Sieden. — Diese Färbungen sind in ihrer Intensität proportional der vorhandenen Strychninmenge und können daher zur colorimetrischen Best. derselben dienen. Auf Zusatz von  $\text{SnCl}_2$  verschwinden die Färbungen; sie erscheinen wieder, wenn man die Fl. nach Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  erhitzt. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 537—42. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

G. Denigès, *Neue charakteristische Reaktion des Broms*. Die im vorsteh. Ref. erwähnte Rk. des Tetrahydrostrychningemisches mit Bromwasser kann auch umgekehrt zum Nachweis von Brom dienen. Man benutzt dazu folgendes, stets frisch zu bereitlebendes Reagens. 5 ccm einer 1‰ig. Strychninsulfatlsg. versetzt man mit 5 ccm  $\text{HCl}$ , D. 1,18—1,19 u. 4—5 g amalgamiertem oder chemisch reinem, granuliertem Zn, erhitzt zum Sieden, läßt 5—10 Min. stehen, kühlt ab und dekantiert. 5 ccm einer höchstens 1‰ig. wss. Bromlösung versetzt man mit 1 ccm dieses Reagens und schüttelt um. Es entwickelt sich sofort die im vorsteh. Ref. beschriebene purpurotrote Färbung, die durch ein Absorptionsband im Gelb charakterisiert ist. Dieses Band besteht aus 2 Streifen, von denen der eine,  $\lambda = 550$ , bei starker Verdünnung allein sichtbar ist, während sich der andere nach der Seite der am stärksten brechbaren Strahlen erstreckt und sich bei steigender Konzentration in das Grün und Blau verbreitert, nicht aber in das Rot. Die Grenze der Sichtbarkeit ist 0,01 mg Brom pro ccm. Bei derart verd. Bromlsgg. setzt man diesen zuvor 1 Tropfen einer 2—4‰ig. Natron- oder Kalilauge zu und vergleicht die Färbung frühestens nach einer Minute mit derjenigen eines blinden Vers. — Die durch andere Oxydationsmittel einschließlich Chlorwasser erzeugte rote Färbung zeigt die beiden im vorsteh. Ref. erwähnten Absorptionsbänder  $\lambda$  495 u. 510. Jod gibt keine ähnliche Rk. — Auch Bromdämpfe lassen sich durch das genannte



Reagens in analoger Weise nachweisen, wobei man einen mit dem Reagens benetzten Glasstab oder ein mit demselben befeuchtetes Stück Filtrierpapier benutzt. Eventuell leitet man die bromhaltige Luft zuvor durch 5 ccm  $\frac{1}{10}$ - oder  $\frac{1}{20}$ -n. Alkalilauge. — Das Reduktionsprod. des Brucins gibt unter denselben Versuchsbedingungen eine olivgrüne oder gelbe Färbung. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 542—44. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

**G. Denigès**, *Rascher Nachweis der Nitrate und Nitrite in Wasser mit Hilfe eines neuen Hydrostrychninreagens*. Mit Hilfe des im vorsteh. Ref. beschriebenen Hydrostrychninreagens lassen sich Spuren von Nitrit und Nitrat im Trinkwasser nachweisen. Versetzt man 10 ccm eines nitrithaltigen W. mit 0,5 ccm des Reagenses, so erscheint sofort die bereits l. c. erwähnte rote Färbung, durch welche sich der Nitritgehalt colorimetrisch bestimmen läßt. Bei einem Nitritgehalt von nicht mehr als 0,1 mg  $\text{HNO}_2$  pro l. W. vergleicht man die Färbung mit derjenigen eines blinden Vers. Bei Abwesenheit von Nitriten entsteht selbst in Ggw. von Nitraten, gleichgültig in welcher Menge letztere zugegen sind, keinerlei Färbung, wohl aber, wenn man dem W. pro 10 ccm 5 ccm reine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , D. 1,84, zusetzt. Empfindlichkeitsgrenze 0,5 mg  $\text{HNO}_2$  pro l. Bei gleichzeitiger Ggw. von Nitriten u. Nitraten kann man, wenn letztere stark vorherrschen, die Verstärkung der Rotfärbung nach dem Zusatz der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Berechnung benutzen, andernfalls verfährt man wie folgt. Nach der Best. der Nitrite auf colorimetrischem Wege versetzt man 10 ccm einer  $\text{NaNO}_2$ -Lsg. von gleichem Nitritgehalt mit 0,5 ccm des Reagenses u. 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , verfährt ebenso mit 10 ccm des fraglichen Trinkwasser u. vergleicht die Färbungen der beiden Fl. Sind die Färbungen identisch, so ergibt sich daraus die Abwesenheit von Nitraten. Ist die Trinkwasserprobe stärker gefärbt, als die Nitritlg., so sind Nitrate vorhanden. Man kann aber auch 10 ccm des fraglichen Trinkwassers nach Zusatz von 2 Tropfen  $\text{NH}_3$  u. 3—4 Tropfen Essigsäure zur Trockne dampfen (wodurch die Nitrite zerstört werden) und den Rückstand in 10 ccm destilliertem W. wieder aufnehmen. Diese Lsg. darf dann durch das Reagens nicht mehr gefärbt werden, sie wird aber nach Zusatz von 5 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  eine mehr oder weniger intensive Rotfärbung zeigen, wenn Nitrate vorhanden sind. — Chloride stören die Best. nicht.

Die Chlorate färben unter den obigen Versuchsbedingungen das Reagens direkt nicht, sondern brauchen dazu einen Zusatz des gleichen Volumens  $\text{HCl}$ , bezw. eines halben Volumens  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , während die Nitrate ihrerseits die erwähnte Färbung nur nach Zusatz der angegebenen Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , nicht aber in Ggw. von  $\text{HCl}$  geben. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 544—46. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

**A. Jorissen**, *Einige Beobachtungen über die Identifizierung der Diäthylbarbitursäure (des Veronals)*. In einem Nickeltiegel schm. man 3 g  $\text{KOH}$ , fügt langsam 0,3 g des zu identifizierenden Veronals hinzu, erhitzt 2 Min. lang, läßt erkalten und nimmt mit 10 ccm W. auf. 5 ccm der Lsg. werden mit einigen Tropfen  $\text{FeSO}_4$ -Lsg. versetzt; man schüttelt, läßt 5 Min. stehen und übersättigt mit  $\text{HCl}$ , worauf sich allmählich Berlinerblau ausscheidet. Die übrigen 5 ccm der Veronallsg. versetzt man mit einem geringen Überschuß von verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , worauf eine lebhaft  $\text{CO}_2$ -Entw. erfolgt; man schüttelt die Fl. mit Ä., dampft den äth. Auszug ein, nimmt den nach ranziger Butter riechenden Rückstand mit 1 ccm h. W. auf u. fügt verd.  $\text{FeCl}_3$ -Lsg. hinzu, worauf die Fl. eine weinhefenartige Färbung annimmt. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 478—81. 16/5. Lüttich.)

HENLE.



## Technische Chemie.

**R. Richter**, *Die Leitorganismen des Abwassergrabens der biologischen Kläranlage in Groß-Schweidnitz i. S.* Nach den Unterss. des Vf. kommen hauptsächlich in Betracht von Protozoen: *Carchesium Lachmanni* Ehb., von Diatomeen: *Synedra Ulna* Ehb., von Confervaceen: *Ulothrix subtilis* Ktzg., *Stigeoclonium tenue* Ktzg. und *Rhizoclonium hieroglyphicum* Ktzg., von Nostocaceen: *Oscillatoria antliaria* Jürgens. Die genannten Pflanzen sind alle keine typischen Schmutzwasserbewohner, außerdem fehlen Schwefelbakterien gänzlich, woraus sich ergibt, daß die Abwässer der Kläranlage als nur leicht verschmutzt anzusehen sind. (Pharm. Zentralhalle 52. 613—20. 8/6. Groß-Schweidnitz i. S. Anstaltsapotheke.) GRIMME.

**J. Hörhager**, *Über Magnesit*. In zusammenfassender Darst. werden Vorkommen und Gewinnung, Brennen des Magnesits u. Herst. von Magnesitsteinen behandelt. (Stahl u. Eisen 31. 955—64. 15/6. St. Veit, Kärnten.) GROSCHUFF.

**Carl Dichmann**, *Ein Versuch zur Erklärung der Schlacke in unseren Hüttenprozessen*. Vf. bespricht die Natur der Schlacke, gibt eine ausführliche, zusammenfassende Darst. der B. der Schlacke bei den verschiedenen Hüttenprozessen und diskutiert die Vorgänge im Hochofen. (Stahl u. Eisen 31. 749—59. 11/5. 797—804. 18/5. 891—97. 1/6. Riga.) GROSCHUFF.

**F. Wüst**, *Über ein Verfahren zur Berechnung des zur direkten Reduktion im Hochofen verbrauchten Kohlenstoffs*. Ist *A* die einem Hochofen durch Koks zugeführte Kohlenstoffmenge, *B* die durch den Windsauerstoff in CO übergeführte, *C* die zur Zers. des im „Wind“ enthaltenen W. verbrauchte, *D* die in das Metall selbst eingeführte, *E* die in Methan verwandelte, *F* die zur Reduktion von Manganoxiden, Phosphorsäure und SiO<sub>2</sub> dienende Kohlenstoffmenge, so läßt sich der zur direkten Reduktion der Eisenoxyde verbrauchte Kohlenstoff (*X*) nach der Gleichung:  $X = A - (B + C + D + E + F)$  berechnen. Die Rk.  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ , sei es, daß die CO<sub>2</sub> durch indirekte Reduktion, sei es, daß sie aus den Carbonaten der Beschickung stammt, kann vernachlässigt werden. Als Beispiel berechnet Vf. die Verss. von GILLHAUSEN (Metallurgie 7. 421; C. 1910. II. 1002). (Stahl u. Eisen 31. 953—55. 15/6. Aachen. Eisenhüttenmänn. Inst. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

**W. Herminghausen**, *Schleifscheiben, ihre Herstellung und Verwendung*. (Vortrag auf der 14. Vers. deutscher Gießereifachleute in Düsseldorf, 29/4. 1911.) In der Absicht auf eine einheitliche Körnungsskala hinarbeiten, gibt Vf. im Anschluß an Rundfragen an verschiedene Schleifscheibenfabrikanten eine zusammenfassende Darst. der Herst. u. Wirksamkeit der Schleifscheiben (Schleifmaterialien, Körnung, Bindemittel) und bespricht die Schleifregeln. (Stahl u. Eisen 31. 830—41. 25/5. Hagen.) GROSCHUFF.

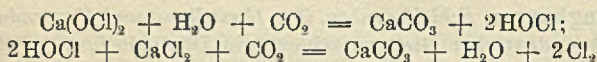
**H. Claassen**, *Die Löslichkeit des Kalks in Zuckerlösungen*. Die Verss., deren Einzelheiten sich auszugsweise nicht wiedergeben lassen, führten im wesentlichen zu folgenden Ergebnissen: Die Löslichkeit des Kalks in reinen Zuckerlsgg. ist bei gutem Betriebskalk unabhängig von der Sorte, dagegen abhängig von der Art des Zusatzes. Bei Zusatz von Trockenkalk löst sich am meisten, bei Zusatz von länger aufbewahrter Kalkmilch am wenigsten. Die Löslichkeit des Ca(OH)<sub>2</sub> und frisch bereiteter Kalkmilch hält die Mitte. Die Menge des zugesetzten Kalks erhöht



die Löslichkeit nur bis zu einer bestimmten Grenze, die bei  $2-2\frac{1}{2}\%$  liegt; Vergrößerung des Kalkzusatzes scheint die Löslichkeit sogar etwas zu verringern. — Die Löslichkeit des Kalks verringert sich mit der Temp. Bei hohen Temp. (von  $70^\circ$  ab) ist die Menge des gel. Kalks im Anfang (5 Minuten nach Einbringung) am größten und nimmt bei längerem Rühren ab. — Die Löslichkeit des Kalks nimmt mit der Konzentration der Zuckerlsgg. zu, und zwar nicht nur im Verhältnis zur Menge der Lsg., sondern auch im Verhältnis zu der des Zuckers und bei allen Temp. in ungefähr gleichem Maße. — Aus Zuckerlsgg., die bei niederen Temp. ( $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $50^\circ$ ) mit Kalk gesättigt sind, fällt dieser beim Erwärmen mit überschüssigem Kalk zum Teil aus, und zwar als Kalk und nicht als Zuckerkalk, es bleibt jedoch stets mehr Kalk gel., als sich bei der höheren Temp. unmittelbar lösen würde. Beim Erwärmen der Filtrate der bei  $0$  und  $20^\circ$  mit Kalk gesättigten Zuckerlsgg. fällt neben Kalk unl. Zuckerkalk als gelatinöser Nd. aus. Soweit dieser filtrierbar ist, zeigt das Filtrat Abnahme des Zuckergehaltes und der Alkalität. Die Filtrate der bei  $50^\circ$  mit Kalk gesättigten Lsgg. geben beim Erwärmen auf  $90-100^\circ$  keine oder ganz geringe Ndd. — In Zuckerlsgg., die bei höherer Temp. gesättigt sind und mit überschüssigem Kalk abgekühlt werden, löst sich so viel Kalk auf wie bei der betreffenden Temp. und Kalkmilchzusatz. — Unreine Zuckerlsgg. wie Dünnsäfte verhalten sich wie reine Lsgg. vom gleichen Zuckergehalt. (Ztschr. Ver. Dtsch. Zuckerind. 1911. 489—509. Juni.)

PINNER.

Sydney Herbert Higgins, *Der Einfluß des Kohlendioxyds auf den Bleichprozeß* (vgl. Journ. Soc. Chem. Ind. 30. 185; C. 1911. I. 1462). TAYLORS (Journ. Chem. Soc. London 97. 2541; C. 1911. I. 533) Deutung der Einw. des  $\text{CO}_2$  auf Bleichsalzlsgg. kann nicht richtig sein, denn es läßt sich zeigen, daß diese nicht so sehr in einer Neutralisierung des freien Hydroxyds, als vielmehr in einer dieser folgenden Einw. auf die Bleichlsg. besteht, da nämlich die bleichende Wrkg. erst nach mehreren Tagen kräftig einsetzt. Ist aber erst einmal der freie Kalk aus der Lsg. entfernt, dann ist auch der beschleunigende Einfluß von Chloriden auf den Bleichprozeß nur noch gering, der vor diesem Moment allerdings deutlich zu beobachten ist. Aber auch hier ist die TAYLORSche Erklärung falsch, denn dieselbe Wrkg. wird auch durch andere Salze als Chloride erzielt. Die Beobachtung, daß aus Kalkwasserlsgg. in Ggw. von  $\text{CaCl}_2$  unter sonst gleichen Bedingungen an der Luft  $\text{CaCO}_3$  schneller ausgeschieden wird, als aus reinen Lsgg., spricht dafür, daß die Wrkg. dieser Neutralsalze in einer Steigerung der  $\text{CO}_2$ -Absorption besteht. Durch die beiden Gleichungen:



werden alle Tatsachen erklärt. (Journ. Chem. Soc. London 99. 858—66. Mai.)

FRANZ.

H. Bunte, *Fortschritte der Gaserzeugung und Gasverwendung*. Eine kritische Besprechung der Entw. der Steinkohlengasindustrie unter der Herrschaft des Gasglühlichts im letzten Jahrzehnt. (Journ. f. Gasbeleuchtung 54. 469—76. 20/5. Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu München 1910.)

LEIMBACH.



## Patente.

Kl. 4r. Nr. 236159 vom 15/11. 1910. [30/6. 1911].

Rudolf Pawlikowski, Görlitz, *Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern aus Kunstseide*. Die Strümpfe werden durch Aufwinden oder Aufwickeln von noch ungezwirnten, noch nicht imprägnierten Fäden aus Kunstseidestg. hergestellt.

Kl. 6a. Nr. 235877 vom 24/6. 1909. [23/6. 1911].

Heinrich Oettinger, Friedenau-Berlin, und Fritz Hirsch, Dortmund, *Verfahren zur Verminderung des Stickstoffgehaltes und zur Erhöhung der Extraktausbeute bei Braugerste während des Weichens*. Man schickt einen elektrischen Strom von hohen Stromdichten durch Fll., in denen sich die zu behandelnde Braugerste suspendiert befindet.

Kl. 6b. Nr. 235660 vom 1/10. 1908. [19/6. 1911].

Victor Slavíček, Wien, *Verfahren zur kontinuierlichen Destillation und Rektifikation alkoholhaltiger Flüssigkeiten*, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohdämpfe geteilt und die vom Vorlauf gereinigten Phlegmen aus dem einen Teil ungekühlt unmittelbar vor Beginn der Rektifikation in den gleichfalls vom Vorlauf gereinigten Teil der nachlaufhaltigen, nach unten geführten Rohdämpfe in gleicher Richtung eingeführt werden.

Kl. 8c. Nr. 235599 vom 23/3. 1910. [13/6. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Wollmelangen*. Die Wolle wird in Form des von der Krempel kommenden, fetthaltigen Vlies bedruckt und nach dem Dämpfen auf der Vorspinnkrempel meliert.

Kl. 8m. Nr. 236074 vom 4/3. 1910. [28/6. 1911].

Rudolf Lesser, Berlin, *Verfahren zum Färben mit Farbstoffen, welche sich vom Benzo- oder  $\alpha$ -Naphthochinon herleiten*. Die Kondensationsprodd. von Benzo-, bzw.  $\alpha$ -Naphthochinon, ihrer Homologen u. Halogensubstitutionsprodd. mit aromatischen Aminen werden als Küpenfarbstoffe verwendet. Sie entstehen, indem man ein bis zwei Moleküle der Amine mit einem Molekül des Chinons in einem indifferenten Lösungsmittel, beispielsweise Alkohol, Eg. oder Nitrobenzol, erhitzt, und zwar mit oder ohne Zusatz eines Neutralisationsmittels oder Katalysators, worauf beim Abkühlen oder Verd. der Farbstoff sich meist kristallisiert und im Zustande großer Reinheit abscheidet. — *Dianilinochinon*,  $C_6H_5O_2(NH \cdot C_6H_5)_2$ , *Chlordianilinochinon*, *Chloranilnilid*, ferner der aus *Chloranil* und p-Anisidin entstehende Farbstoff  $C_6Cl_2O_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3)_2$  (feine, rötliche, metallisch glänzende Nadeln) färben aus der Küpe gelb. — Aus *Chloranil* und  $\alpha$ -Aminoanthrachinon in Ggw. von Kupfer entsteht ein brauner Küpenfarbstoff. — *Anilinoanthrachinon* färbt rot. — Ähnlich, aber etwas mehr violettrot, färbt der durch Kondensation von p-Phenetidin mit  $\alpha$ -Naphthochinon entstandene Farbstoff  $C_{10}H_5O_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OC_2H_5$  an. Er bildet rötlichbraune, metallisch glänzende Nadeln; die Küpe ist gleichfalls gelb.

Kl. 12h. Nr. 236002 vom 16/1. 1908. [24/6. 1911].

Siemens & Halske, Akt.-Ges., Berlin, *Einrichtung zur Elektrolyse wässriger Salzlösungen*, wie Zinksulfat-, Kupfernitrat-, Natriumchloridslgg. od. dgl., wobei auch freie S. zugegen sein kann. Es wird als *Anode* massives, auf künstlichem



Wege hergestelltes *Mangansuperoxyd* verwendet. Das krystallinische Mangansuperoxyd leitet den elektrischen Strom gut und läßt sich leicht in Stangen, bezw. in Plattenform bringen.

**Kl. 12i. Nr. 235706** vom 5/6. 1910. [21/6. 1911].

Centralstelle für wissenschaftlich-technische Untersuchungen G. m. b. H., Neubabelsberg, *Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Halogensauerstoffverbindungen*. Dem Elektrolyten werden in saurer Lsg. Verbb. der seltenen Erden zugesetzt. Der Zusatz von *Cero-, Erbium-, Lanthan- oder Yttriumchlorid* ermöglicht eine hohe Stromausbeute an *Natriumchlorat*.

**Kl. 12i. Nr. 235800** vom 5/5. 1909. [22/6. 1911].

(Die Priorität der französischen Anmeldung vom 26/10. 1908 ist anerkannt.)

**René Moritz**, Wasquehal, Frankreich, *Bleikammerkonstruktion zur Herstellung von Schwefelsäure*. Unter Wegfall aller Ständer zwischen den einzelnen Kammern sind die Seitenwände der Kammern mittels Laschen an Zugstangen befestigt, welche zwischen an den Dachgebinden befestigten Profilleisen u. am oberen Rand der Schiffswand befestigten Winkeleisen gespannt sind, welche letztere wieder durch Winkelstützen an den unteren Querbalken des Gebäudes festgeschraubt sind. Zweckmäßig ist die Schiffswand unten stark abgerundet und erhält an der abgerundeten Stelle eine Unterlage aus gewöhnlichem oder gelochtem Blech, die noch ungefähr 15 cm auf den Dielenboden des Schiffes reicht.

**Kl. 12i. Nr. 235835** vom 4/6. 1909. [24/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 171991 vom 2/4. 1905; C. 1906. II. 379.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung haltbarer, wasserfreier Hydrosulfite*. Das Verf. zur Darst. haltbarer, wasserfreier *Hydrosulfite* unter B. des Hydrosulfits aus Natriumbisulfit und Formaldehydnatriumsulfoxylat ist dadurch gekennzeichnet, daß konz. Lsgg. von Natriumbisulfit und *Formaldehydnatriumsulfoxylat* bei einer 50° übersteigenden Temp. in Ggw. von Kochsalz vermischt werden.

**Kl. 12i. Nr. 236044** vom 14/1. 1910. [26/6. 1911].

**Ottokar Serpek**, Niedermorschweiler b. Dornach, *Verfahren zur Überführung von schwer reduzierbaren Oxyden in andere Verbindungen, insbesondere in Nitride*, unter unmittelbarer Zuführung der ganzen erforderlichen Wärme durch Heizgase, dadurch gekennzeichnet, daß die gesamte Wärme entweder dem Oxyd allein oder dem Oxyd und dem Reduktionsmittel, aber beiden getrennt zugeführt wird. Auf diese Weise können die Oxyde unter Anwendung des geeignetsten Sauerstoffüberschusses auf die höchst mögliche Temp. erhitzt werden; es kann auch zum Verbrennen des Heizmittels reiner Sauerstoff angewendet werden. Auch das Reduktionsmittel kann für sich auf eine weit höhere Temp. erhitzt werden, als es nach den bekannten Verf. möglich ist, bei welchen das Reduktionsmittel mit den Oxyden gemischt zur Anwendung kommt. Das Verf. eignet sich insbesondere zur Herst. von *Aluminiumnitrid* aus Tonerde.

**Kl. 12i. Nr. 235765** vom 29/12. 1909. [22/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235300 vom 16/9. 1909; C. 1911. II. 112.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak*. Es werden *Aluminiumstickstoffverbb.* verwendet, welche an Stelle von Stickstoffverbb. anderer Elemente sonstige Beimengungen enthalten. Es ist hierdurch möglich, aus unreinen Aluminiumstickstoffverbb., wie sie technisch



aus wohlfeiler, unreiner Tonerde, z. B. rohem Bauxit, leicht erhältlich sind, auf bequemem Wege neben *Ammoniak* eine sehr reine, z. B. für die Aluminiumfabrikation geeignete *Tonerde* zu gewinnen. Man kann hierbei auch so verfahren, daß man das Rohnitrid zunächst mit W. erhitzt oder mit Wasserdampf behandelt und hierauf die S. oder das Alkali zufügt. Besonders vorteilhaft hat sich die Behandlung mit Ätzalkalilauge in solchen Mengen erwiesen, daß auf je 1 Mol. in dem Rohprod. enthaltenen Aluminiumnitrids (als  $AlN$  betrachtet) etwa 1—2 (im Mittel also etwa 1,5) Moleküle Alkalihydroxyd kommen.

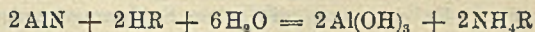
**Kl. 12k. Nr. 235766** vom 25/1. 1910. [23/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235300 vom 16/9. 1909; früheres Zus.-Pat. 235765; s. vorst. Ref.)

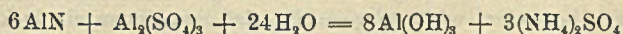
**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak*. Das die Aluminiumstickstoffverb. enthaltende Gemisch wird mit derart beschränkten Mengen von Basen oder mit Basen von solcher Art zers., daß die entstandene Aluminiumverb. ganz oder zum Teil ungelöst bleibt. Die ungelöste Aluminiumverb. kann entweder durch Basen oder durch S. in Lsg. gebracht und von den unzersetzten Beimengungen des Ausgangsmaterials getrennt werden. Die erhaltene rohe Reaktionsmasse eignet sich insbesondere auch zur Herst. von Aluminiumdoppelsalzen; es ist in diesem Falle nur ein Zusatz von S. oder sauren Salzen und etwa noch fehlendem Alkali, bezw. einer Alkaliverb. erforderlich.

**Kl. 12k. Nr. 235868** vom 7/8. 1909. [22/6. 1911].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Herstellung von Ammoniumsalsen aus Stickstoffverbindungen des Aluminiums*. Man kann die Aluminiumstickstoffverb. in besonders bequemer und vorteilhafter Weise derart zersetzen, daß man einerseits unmittelbar *Ammoniumsalsen*, bezw. deren Lsgg., andererseits freie *Tonerde* erhält, die ohne weiteres abgetrennt und von neuem verwendet werden kann. Man verfährt hierfür so, daß man die Aluminiumstickstoffverb. in wss. Suspension mit der zur Umwandlung des gebundenen Stickstoffs in Ammoniumsals erforderlichlichen oder diese jedenfalls nicht wesentlich überschreitenden Menge einer S. oder eines sauren, bezw. säureabspaltenden Salzes, zweckmäßig bei erhöhter Temp., behandelt, oder daß man eine S. (z. B. Kohlensäure) anwendet, welche mit Aluminium keine beständigen Salze zu bilden vermag. Der chemische Vorgang kann im Falle der Verwendung von S. durch die Gleichung:



wiedergegeben werden, wobei R ein beliebiges Säureradikal bedeutet, jedoch lassen sich hierbei, wie sich gezeigt hat, im allgemeinen zwei Reaktionsstufen unterscheiden, indem die S. zunächst mit einem Teil des Nitrids unter B. von Aluminiumsals u. Ammoniumsals reagiert, worauf das entstandene Aluminiumsals seinerseits mit dem unzersetzten Nitrid unter B. von *Aluminiumhydroxyd* u. Ammoniumsals in Rk. tritt. Man kann daher auch so verfahren, daß man das Nitrid mit der Lsg. eines Aluminiumsalses behandelt, wobei die Umsetzung z. B. gemäß der Gleichung:



erfolgt. Analog wie Aluminiumsalsen wirken auch andere Salze, wie Eisenchlorid etc., deren Basen durch Ammoniak gefällt werden. Statt die gesamte, dem Stickstoffgehalt der Aluminiumstickstoffverb. entsprechende Säuremenge auf einmal zuzusetzen, kann man sie auch nacheinander zufügen; auch kann man eine wss. S. stetig einfließen lassen oder eine gasförmige S. allmählich einleiten, z. B. derart, daß die Lsg. von Anfang bis gegen Ende schwach sauer bleibt. Als SS. können beliebige



Mineralsäuren oder auch organische SS., wie Essigsäure, Ameisensäure u. dgl., Verwendung finden. An Stelle von Aluminiumstickstoffverb. kann man auch deren Gemische mit anderen Stickstoffverb., z. B. Siliciumnitrid etc., anwenden.

**Kl. 12i. Nr. 235751** vom 24/4. 1909. [19/6. 1911].

**A. Wernicke**, Halle a. S., *Verfahren zur Gewinnung von Chlorkalium*. Die in dem kontinuierlichen Krystallisationsverf. erhaltene Krystallmasse wird unmittelbar und ununterbrochen dem kontinuierlichen Gegenstromdeckverf. zugeführt, zu dem Zweck, die durch die Decklauge in der dem Krystallbroi anhaftenden Mutterlauge hervorgerufene Temperaturniedrigung zur weiteren Ausfällung von Chlorkalium aus der Mutterlauge nutzbar zu machen.

**Kl. 12i. Nr. 235954** vom 24/5. 1908. [28/6. 1911].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 25/5. 1907 ist anerkannt.)

**International Salt Co. Ltd.**, London, *Salzraffinationsverfahren*. Es wird das Salz in einer Anzahl von gegebenenfalls hohlen Häufchen auf einen Herd aufgebracht und dort mit Hilfe heißer Verbrennungsgase geschmolzen, worauf das geschmolzene Salz in einen unterhalb des Herdes befindlichen Sammelraum abfließt, wo es gegen die Heizgase geschützt ist und in geschmolzenem Zustand erhalten bleibt.

**Kl. 12o. Nr. 235625** vom 13/2. 1909. [16/6. 1911].

**Kalle & Co.**, Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., *Verfahren zur Darstellung keine Farbstoffnatur besitzender Verbindungen von 3-Oxy-(1)-thionaphthenen mit Aldehyden, Ketonen und Diketonen*, darin bestehend, daß man 3-Oxy-(1)-thionaphthen oder dessen im Benzolkern substituierte Derivate oder Homologe mit Aldehyden, Ketonen, Diketonen in Ggw. geeigneter Lösungsmittel, die auf diese Verb. nicht Farbstoff bildend wirken, wie z. B. A., erhitzt. — Aus *Isatin*, 3-Oxy-(1)-thionaphthen und A. entsteht krystallinisches, orange gefärbtes Prod., unl. in k. W., l. in h. W. und in Eg.; es gibt mit Soda einen roten Farbstoff.

**Kl. 12o. Nr. 235752** vom 2/7. 1909. [19/6. 1911].

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von konzentrierter Ameisensäure aus Formiaten durch Zersetzung mit Säuren*, dadurch gekennzeichnet, daß man organische Sulfosäuren zum Freimachen der Ameisensäure benutzt. Es sind auch die rohen Sulfierungsgemische, wie sie bei der Darst. von Sulfosäuren erhalten werden, direkt brauchbar. Die hierbei vorhandene überschüssige Schwefelsäure wirkt nicht zers. auf Ameisensäure ein, da sie durch die Sulfosäure stark verdünnt ist. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von *Benzolsulfosäure* und von  $\beta$ -*Naphthalinsulfosäure*.

**Kl. 12o. Nr. 235955** vom 20/3. 1910. [28/6. 1911].

**Cristea Nicolescu Otin** und **Bruno Wäser**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung organischer Verbindungen durch elektrolytische Reduktion*. Die Kathoden werden dadurch besonders wirksam gemacht, daß man ihnen ein lockeres Gefüge gibt und sie möglichst den ganzen Kathodenraum erfüllen läßt. Zu diesem Zweck wird der ganze Kathodenraum nicht mit Metallpulver, sondern mit dem metallischen Kathodenmaterial in Form von Granalien, Drähten, Spänen, Fasern etc. ausgefüllt. Die Oberfläche dieser Metallkörper etc. kann gewünschtenfalls durch Rauben, Riffeln, Schwammbildung etc. weiter vergrößert werden. Der Elektrolyt des Kathodenraumes kann sich in Ruhe befinden oder auch in strömender oder sonstiger Bewegung gehalten werden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Reduktion



von Nitrobenzol zu Anilin und von Kaffein zu Desoxykaffein unter Anwendung von Bleiwolle, die mit einer Schicht schwammigen Bleis bedeckt ist, zur Anfüllung des Kathodenraums.

Kl. 12 p. Nr. 235801 vom 5/11. 1903. [21/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 146496 vom 9/7. 1902; frühere Zus.-Patente 147278, 147279, 147280 und 234012; C. 1911. I. 1468.)

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von CC-Dialkylthioarbitursäuren*, darin bestehend, daß man bei der Kondensation von Dialkylmalonsäureestern mit Thioharnstoff an Stelle der Metallalkoholate die freien Alkalimetalle oder deren Amide verwendet. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von CC-Diäthylthioarbitursäure aus Diäthylmalonsäureester und Thioharnstoff mit Hilfe von Natriumamid und von Natrium.

Kl. 12 p. Nr. 235802 vom 1/12. 1904. [21/6. 1911].

E. Merck, Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von C,C-Dialkyliminobarbitursäuren (5-Dialkyl-2-imino-4,6-dioxyypyrimidinen)*, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialkylmalonester mit Guanidin ohne Zusatz eines Kondensationsmittels erhitzt. — Aus Guanidin und Diäthylmalonsäureäthylester entsteht bei 10-stdg. Erhitzen der alkoh. Lsg. das Guanidinsalz des Diäthylmalonylguanidins (5-Diäthyl-2-imino-4,6-dioxyypyrimidin); ll. in W. Die freie Diäthyliminobarbitursäure,  $C_8H_{13}O_2N_3$ , bildet feine, farblose Nadeln oder federartig ausgebildete Krystallaggregate; sie zers. sich, ohne zu schm. Von den Salzen mit Mineralsäuren zeichnet sich besonders das gut krystallisierende Nitrat aus. Durch Kochen mit Mineralsäuren kann die Diäthyliminobarbitursäure in die bei  $191^\circ$  schm. Diäthylbarbitursäure umgewandelt werden.

Kl. 12 p. Nr. 235836 vom 26/4. 1910. [22/6. 1911].

Leopold Cassella & Co., G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung von Halogensubstitutionsprodukten der Indophenole aus Carbazolen und p-Nitrosophenolen und deren Leukoderivaten*. Um Halogene in die Kondensationsprodd. einzuführen, welche sich vom Carbazol, bezw. N-Alkylcarbazolen u. p-Nitrosophenolen ableiten, kann man entweder geeignete Halogenderivate des Carbazols mit p-Nitrosophenol kondensieren oder halogenhaltige p-Nitrosophenole mit Carbazolen oder Halogencarbazolen vereinigen. Die o-Chlor- und o-Bromnitrosophenole lassen sich technisch durch Nitrosieren von o-Chlor-, bezw. o-Bromphenol leicht darstellen. Die Kondensation dieser labilen Halogennitrosophenole mit Carbazol und N-Alkylcarbazolen erfolgt in Ggw. von konz. Schwefelsäure nahezu quantitativ, während die Monohalogennitrosophenole z. B. mit Diphenylamin oder o-Toluidin nur schwer, das 2,6-Dibromnitrosophenol hingegen mit diesen Basen gar nicht reagieren. Der technische Wert der neuen Indophenole besteht vor allem darin, daß sie bei der Einw. von Alkalipolysulfiden tiefblaue bis grünblaue schwefelhaltige Baumwollfarbstoffe liefern, welche vorzügliche Wasch-, Licht- u. insbesondere Chlorechtheit besitzen. — Das Indophenol aus Monochlorcarbazol, konz. Schwefelsäure u. p-Nitrosophenol unterhalb  $10^\circ$  ist dunkelblau gefärbt, in W. unl., ll. in A. In konz. Schwefelsäure löst es sich mit blauer Farbe, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure in Grün umschlägt. Das entsprechende Leukoindophenol ist farblos, färbt sich aber an der Luft rasch bläulich. Es ist auch in sd. W. kaum l. und wl. in A. u. Eg. Es zers. sich über  $250^\circ$ , ohne zu schm. — Die Indophenole aus o-Chlornitrosophenol und Carbazol, bezw. N-Äthylcarbazol sind grünblau, unl. in W. und SS., l. in starkem Alkali, in A. und anderen organischen Lösungsmitteln; Lsg. in konz. Schwefelsäure blau, auf Zusatz von Salpetersäure braunschwarz. Die entsprechenden



Leukoverbb. lösen sich in h. verd. Salzsäure unter B. des Chlorhydrats. — Die Farbe der Indophenollsgg. aus 2,6-Dibromnitrosophenol ist intensiv grünblau.

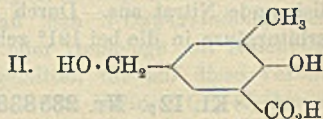
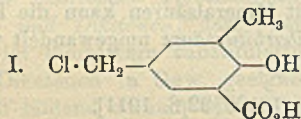
Kl. 12<sub>q</sub>. Nr. 236 045 vom 4/12. 1909. [26/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 223 305 vom 22/5. 1908; C. 1910. II. 349.)

C. F. Boehringer & Söhne, Mannheim-Waldhof, *Verfahren zur Darstellung von Estern der Diglykolsäure mit Phenolen und Phenolderivaten*. Die nach dem Hauptpat. darstellbaren Diglykolsäureester lassen sich auf einfachere Weise auch dadurch erhalten, daß man auf die *Diglykolsäure* oder deren Salze und das *Phenol* saure Kondensationsmittel, wie Phosphoroxychlorid, Phosphorpentachlorid oder Phosgen, einwirken läßt. Man kann dabei sowohl in der Kälte, wie bei höherer Temp. arbeiten, im ersteren Falle setzt man zweckmäßig eine tertiäre organische Base, wie Dimethylanilin oder Pyridin, u. gegebenenfalls auch indifferente Lösungsmittel zu. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der *Diglykolsäure*-ester von *Guajacol*, *Phenol* und von *o-Kresol*.

Kl. 12<sub>q</sub>. Nr. 236 046 vom 15/7. 1910. [26/6. 1911].

Anilinfarben- & Extrakt-Fabriken vorm. Joh. Rud. Geigy, Basel, *Verfahren zur Darstellung unsymmetrisch substituierter Diphenylmethanderivate*. Läßt man *Chlormethylalkohol*, *Chlormethyläther* oder analog wirkende Mittel in Ggw. von hochprozentiger rauchender Salzsäure auf *o-Kresotinsäure* einwirken, so tritt in diese die Gruppe  $-\text{CH}_2\text{-Cl}$  in p-Stellung zum Hydroxyl ein, und man erhält die *p-Chlormethyl-o-kresotinsäure* (I.), weiße Krystalle (aus Bzl.), F. 197°. Beim Er-



wärmen mit W. spaltet diese Verb. alles Chlor als Salzsäure ab, wobei ein Teil der p-Chlormethyl-o-kresotinsäure in die *p-Oxymethyl-o-kresotinsäure* (II.) übergeht, die aus dem Filtrat in gut ausgebildeten harten Prismen, F. 186°, auskristallisiert. Der andere Teil der p-Chlormethyl-o-kresotinsäure wandelt sich in eine Anhydroverb. der p-Oxymethyl-o-kresotinsäure um, die auf dem Filter als ein nicht schm., amorphes, weißes Pulver zurückbleibt. Diese Umwandlungen treten in geringem Grade schon in der Kälte beim Auswaschen des aus der stark salzsauren Lsg. abfiltrierten Rohprod. ein. — Es wurde gefunden, daß die p-Chlormethyl-o-kresotinsäure unter Salzsäureabspaltung und starker Wärmeentw. mit aromatischen Mono- u. Dialkylaminen oder deren in der p-Stellung freien Kernsubstitutionsprodd. sich vereinigt u. hierbei unsymmetrisch substituierte *Diphenylmethanderivate* entstehen, die sowohl basisch wie sauer reagieren. An Stelle der p-Chlormethyl-o-kresotinsäure kann auch die beschriebene p-Oxymethyl-o-kresotinsäure oder deren Anhydroverb. treten, nur daß in diesem Falle Wärme von außen zugeführt werden muß, u. die Kondensation nur bei Ggw. eines Kondensationsmittels, am zweckmäßigsten von salzsaurem Amin, erfolgt. — Aus *p-Chlormethyl-o-kresotinsäure* u. Diäthylanilin entsteht *p-Methylendiäthylanilin-o-kresotinsäure*, dünne Tafeln (aus verd. A.), F. 171°. — Die aus *p-Oxymethyl-o-kresotinsäure* oder deren Anhydroverb. und Monoäthyl-o-toluidin in Ggw. von Salzsäure dargestellte *p-Methylenmonoäthyl-o-toluidin-o-kresotinsäure* kristallisiert aus A. in glasglänzenden Prismen; F. 184°. — *p-Methylenmonomethylanilin-o-kresotinsäure*, undeutliche Blättchen (aus A.), F. 193°. — *p-Methylendimethylanilin-o-kresotinsäure*, silberglänzende Schuppen (aus A.), F. 195°. — *p-Methylendimethyl-m-toluidin-o-kresotinsäure*, perlmutterglänzende Blättchen (aus A.),



F. 167°. — *p*-Methylen-*m*-chlordiäthylanilin-*o*-kresotinsäure, derbe Prismen (aus verd. A.), F. 152°. — *p*-Methylen-*m,m*-dichlor-diäthylanilin-*o*-kresotinsäure, Nadelbüschel (aus A.), F. 230°. — Die Prodd. sollen zur Darst. von chromierbaren Triarylmethanfarbstoffen verwendet werden.

**Kl. 18 c. Nr. 236 006** vom 24/9. 1908. [24/6. 1911].

James Churchward, Mount Vernon, V. St. A., *Verfahren zum Erhitzen und Härten von Stahllegierungen*. Das Verf. beruht darauf, daß der Stahl einer Reihe hintereinander folgender, stufenweise abnehmender Erhitzungen unterworfen wird, denen jedesmal eine Schnellkühlung folgt. Die Abstufungen dieser mehrmaligen Erhitzung sind je nach der Art der mit dem Stahl oder Eisen legierten Metalle, z. B. Mangan, Nickel, Chrom etc., zu bemessen, und zwar derart, daß die einzelnen Erhitzungen je bis unter den Trennungspunkt dieser Legierungsmetalle vom Stahl in absteigender Reihenfolge vorgenommen werden. Sind also dem Stahl mehrere Metalle beigefügt, so wird die erste Erhitzung bis unter den Trennungspunkt geführt, der unter den verschiedenen Legierungsmetallen die höchste Temperaturstufe einnimmt; die nächste Erhitzung entspricht dem Trennungspunkt der nächst niedrigeren Temperaturstufe und so fort. Als Trennungspunkte sind diejenigen Temp. zu bezeichnen, welche, entsprechend den verschiedenen Schmelzpunkten der Legierungsmetalle, den Endpunkt der innigen Verschmelzung des betreffenden Legierungsmetalls mit dem Stahl darstellt. Das Verf. ist dadurch gekennzeichnet, daß die nachfolgenden Kühlungen als Schnellkühlungen ausgeführt werden.

**Kl. 18 c. Nr. 236 007** vom 19/3. 1908. [24/6. 1911].

Adolph Wilhelm Machlet, Elizabeth, V. St. A., *Verfahren zur Herstellung eines zum Zementieren von Stahl- oder Eisenwaren dienenden, aus kohlenstoffhaltigen und aus indifferenten Gasen bestehenden Gasgemisches*, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas oder die Gase der einen Art durch Fll. geleitet werden, die Gase der anderen Art enthalten oder abscheiden. Es werden also entweder die indifferenten Gase durch kohlenstoffhaltige Fll. geleitet, beispielsweise Ammoniak durch Öl, Naphtha od. dgl., oder aber es werden kohlenstoffhaltige Gase, etwa Leuchtgas, durch Behälter geleitet, die mit indifferente Gase abscheidenden Fll. gefüllt sind, etwa Ammoniakwasser.

**Kl. 21 r. Nr. 235 666** vom 26/10. 1909. [16/6. 1911].

Erwin Achenbach, Wilhelmsburg a. Elbe b. Hamburg, *Verfahren zum Verkohlen des Bindemittels in nach dem Pasteverfahren hergestellten elektrischen Glühfäden an freier Luft*, dadurch gekennzeichnet, daß die die Grundsubstanz des Fadens bildenden oxydierbaren Metallpulver mit einem in bekannter Weise hergestellten Silberüberzug versehen werden.

**Kl. 22 a. Nr. 235 775** vom 5/7. 1910. [19/6. 1911].

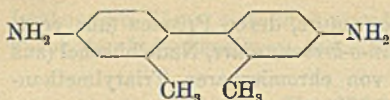
(Zus.-Pat. zu Nr. 230 594 vom 31/12. 1909; C. 1911. I. 523.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Monoazofarbstoffen*. An Stelle der nach dem Verf. des Hauptpatents benutzten Naphtholsulfosäuren werden acidylierte Aminonaphtholsulfosäuren, z. B. 2-Acetylamino-5-naphthol-7-sulfosäure, mit den Diazoverbb. von Aminoarylsulfonamiden, z. B. 2-Toluidin-4-sulfo-*o*-anisidid, kombiniert.

**Kl. 22 a. Nr. 235 948** vom 16/5. 1909. [22/6. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle*. Es wurde gefunden, daß durch Kom-

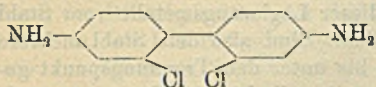




3-methyl-5-pyrazolon dadurch auszeichnen, daß sie die Wolle in gelben Nuancen anfärben, welche auch ohne Nachbehandlung mit Chromsalzen gegen weiße Wolle und Baumwolle walkecht sind.

**Kl. 22a. Nr. 235 949** vom 16/5. 1909. [23/6. 1911].

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung gelber Disazofarbstoffe für Wolle*, darin bestehend, daß man die Tetrazo-



verb. des *m-Dichlorbenzidins* (nebenstehend) mit 2 Mol. eines 1-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolons kombiniert. Die Farbstoffe färben Wolle in gelben Nuancen an, welche auch ohne Nachbehandlung mit Chromsalzen gegen weiße Wolle und Baumwolle walkecht sind.

**Kl. 22b. Nr. 235 776** vom 14/9. 1909. [21/6. 1911].

**R. Wedekind & Co.**, m. b. H., Uerdingen, Niederrhein, *Verfahren zur Darstellung von Säurefarbstoffen der Anthracenreihe*, darin bestehend, daß man die durch Sulfieren der *Anthraflavinsäure* mit oder ohne Zusatz von Quecksilber und Borsäure und darauf folgendes Nitrieren dargestellten Sulfonyl-derivate, z. B. *Dinitrodisulfoanthraflavinsäure* (Pat. 99874; C. 99. I. 464) mit aromatischen Aminen, mit oder ohne Zusatz von Kondensationsmitteln, kondensiert. Die Kondensation wird zweckmäßig in Ggw. des salzsauren Salzes der entsprechenden aromatischen Amine ausgeführt. Doch erhält man auch mit aromatischen Aminen allein bei längerem Erhitzen ganz analoge Resultate. Die Prodd. sind blaurote, blaue und blaugrüne Säurefarbstoffe. Die Färbungen auf ungebeizter u. vorchromierter Wolle sind lichteucht, beim Seifen u. Walken schlägt der rötliche Ton in Blau um. Die Färbungen werden beim Nachbehandeln mit Chromaten tiefblau.

**Kl. 22a. Nr. 235 364** vom 26/4. 1910. [12/6. 1911].

**Leopold Cassella & Co.**, G. m. b. H., Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung blauer schwefelhaltiger Baumwollfarbstoffe*, darin bestehend, daß man halogenhaltige *Indophenole*, bzw. *Leukoindophenole*, welche durch Kondensation von *p-Nitrosophenolen* mit Halogenderivaten des Carbazols u. *N-Alkylcarbazols* oder durch Kondensation von Halogenderivaten des *p-Nitrosophenols* mit Carbazol, *N-Alkylcarbazol* oder deren Halogensubstitutionsprodd. dargestellt werden, mit Alkalipolysulfiden erhitzt. Die halogensubstituierten Indophenole, bzw. *Leukoindophenole* zeigen chemisch wie physikalisch das gleiche Verhalten wie die nichtsubstituierten; es sind swl., dunkelblaue Körper; die Leukokörper zersetzen sich bei höherer Temp. ohne zu schm. und sind sehr leicht oxydierbar. Arbeitet man bei der Darst. der Farbstoffe nach den bekannten Schwefelungsmethoden, d. h. verschmilzt man die Indophenole, bzw. ihre Leukobasen in wss. Lsg. mit Alkalipolysulfiden von der üblichen Zus., also mit Natriumtetra- bis -pentasulfid, so entstehen fast ausschließlich Farbstoffe, welche in Schwefelalkalien ll. sind und Baumwolle im Schwefelnatriumbad tiefblau bis grünblau anfärben. Die Färbungen zeichnen sich vor anderen blauen Schwefelfarbstoffen durch sehr gute Chlorechtheit aus. Besonders wertvolle Farbstoffe erhält man jedoch, wenn man bei der Schwefelung ein Polysulfid von sehr hohem Schwefelgehalt verwendet, also z. B. auf 24 kg Schwefel-

bination der Tetrazo-verb. des *m-Tolidin* der nebenstehenden Konstitution mit 2 Molekülen 1-Sulfoaryl-3-methyl-5-pyrazolon Disazofarbstoffe entstehen, welche sich vor den bekannten Farbstoffen aus 1-Sulfoaryl-



natrium kryst. 19—24 kg Schwefel, und wenn ferner die Rk. in Ggw. eines geeigneten Lösungsmittels für die Indophenole, bezw. Leukindophenole, am besten in alkoh. Lsg., durchgeführt wird. Es entstehen dann fast ausschließlich Farbstoffe, welche in verd. Schwefelalkalien wl. sind; sie liefern bei der Reduktion mit alkal. Hydrosulfit gelbgefärbte Küpen und färben Baumwolle aus denselben indigoblau bis reinblau an. Diese Färbungen übertreffen an Licht-, Wasch- und Bleichechtheit die mit Indigo erzeugten. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von *Monochlor-* u. *Monobromcarbazol*, sowie von *o-Brom-* u. *2,6-Dibromnitrosophenol*.

**Kl. 22 e. Nr. 235 631** vom 16/11. 1909. [16/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 234961 vom 6/8. 1909; C. 1911. II. 117.)

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Halogenderivaten des Indigos*. Aus 4,4-Dihalogenindigo, 4,4'-Dihalogenindigweiß und 4,4'-Dihalogendehydroindigo lassen sich nicht nur Tri- und Tetrahalogenderivate, sondern auch Penta- u. Hexahalogenverb. darstellen. Besonders die Pentahalogenverb. besitzen eine bessere Löslichkeit und reinere grünstichige Nuance. Auch die Nuance der so dargestellten Hexahalogenindigos ist wesentlich grünstichiger als diejenige der durch direkte Halogenisierung von Indigo oder von anderen Halogenindigos erhältlichen hochhalogenierten Indigoderivate. Als Ausgangsmaterial kann man entweder 4,4-Dihalogenindigo, 4,4'-Dihalogenindigweiß oder 4,4'-Dihalogendehydroindigo, dessen Salze oder Bisulfitverb. verwenden, ferner kann man die Halogenierung in verschiedenen Stufen vornehmen, derart, daß man zunächst ein oder zwei Atome Halogen einführt und die so erhaltenen niedrig halogenierten Indigos höher halogeniert. Die Halogenierung kann entweder in der Kälte oder in der Wärme ausgeführt werden, sie wird zweckmäßig bei Ggw. eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, wie Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure, Sulfurylchlorid, Nitrobenzol, Trichlorbenzol, Eg. etc. vorgenommen. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von *Dichlortetrabromindigo* und von *Pentachlorindigo* aus 4,4'-Dichlorindigo.

**Kl. 22 e. Nr. 235 811** vom 25/1. 1910. [21/6. 1911].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung eines graubraunen Küpenfarbstoffs*, darin bestehend, daß man  $\beta$ -Naphthindoxy (vgl. Pat. 216639; C. 1910. I. 130) mit *Acenaphthenchinon* kondensiert. Die Kondensation kann in essigsaurer, neutraler oder alkal. Lsg. oder Suspension vorgenommen werden; ferner läßt sich das Acenaphthenchinon durch sein Reduktionsprod. (vgl. Pat. 224158; C. 1910. II. 514) ersetzen, in welchem Falle man die Leukoverb. des neuen Farbstoffs erhält. — Der Farbstoff bildet getrocknet ein graubraunes Pulver, unl. in A., Ä., wl. in Bzl., ll. in Nitrobenzol und Anilin und rotbrauner, in konz. Schwefelsäure mit rötlichblauer Farbe. Mit alkal. Hydrosulfitlg. gibt der Farbstoff eine grauviolette Küpe, aus welcher Wolle und Baumwolle in graubraunen Tönen angefärbt werden.

**Kl. 22 r. Nr. 236 034** vom 12/12. 1909. [26/6. 1911].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Darstellung von gelbgrünen Pigmentfarbstoffen*, darin bestehend, daß man *p-Chlormalachitgrün* und *p-Chlorbrillantgrün* in üblicher Weise auf Pigmentfarben verarbeitet. Die Pigmentfarbstoffe besitzen einen sehr reinen gelbstichigen Farbton.

**Kl. 22 g. Nr. 235 756** vom 21/2. 1908. [19/6. 1911].

**Alfred Levy**, Amsterdam, *Anstrichmassen, welche Sorelzement als Bindemittel*



enthalten. Der für die Herst. des Bindemittels dienende Magnesit ist unvollständig gebrannt, also noch magnesiumcarbonathaltig.

**Kl. 22g. Nr. 235757** vom 11/9. 1909. [22/6. 1911].

**Jules Meurant**, Lüttich, Belgien, *Verfahren zur Herstellung von Malfarben und Anstrichmassen, die trocknende Öle als Bindemittel enthalten*. Den zu verwendenden Pigmenten oder dem Öl oder der fertigen Mischung beider werden basische Magnesiumverbb. von solcher Natur und in solcher Menge zugesetzt, daß diese Verbb. unter B. von Magnesiaseife vollständig oder nahezu vollständig von dem Öl gelöst werden.

**Kl. 22i. Nr. 235965** vom 25/8. 1910. [26/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 220066 vom 16/12. 1908; C. 1910. I. 1309.)

**Alexander Mitscherlich**, Freiburg i/Br., *Verfahren zur Herstellung von zur Verwendung für Papierleimungen geeigneten Emulsionen*. Es wird die mit roher Sulfitzellstoffablauge gemischte Hornlsg. mit Salzsäure gefällt, der von der Lsg. getrennte Nd. durch Borsäuresalze gel. und die Lsg. mit einer alkal. Harzslg. vermischt, zum Zweck, eisenfreie oder fast eisenfreie Emulsionen zu gewinnen. Durch Zusatz wasseraufnehmender Salze erhält man *Gerbleim* in fester Form.

**Kl. 22i. Nr. 236035** vom 8/12. 1909. [29/6. 1911].

**Albert Stutzer**, Königsberg i/Pr., *Verfahren, um aus der Ablauge von Sulfitcellulosefabriken die schweflige Säure zu beseitigen*, dadurch gekennzeichnet, daß die heiße Ablauge mit Ätzammoniak oder mit kohlensaurem Ammoniak bis zur Erreichung der alkal. Rk. versetzt, die Fl. nach einiger Zeit filtriert oder in anderer Weise geklärt, durch Eindunsten konz., nochmals filtriert und durch weiteres Verdunsten eine dickflüssige oder feste M. erhalten wird.

**Kl. 23b. Nr. 235777** vom 8/10. 1910. [22/6. 1911].

**Martin Singer**, Budapest, **Leopold Singer**, Pardubitz, **Philipp Porges**, Wien, und **Richard Neumann**, Königsfeld b. Brünn, *Vorrichtung zum Abscheiden von Öl aus Paraffin und zum fraktionierten Ausschmelzen des Paraffins mittels zirkulierenden warmen Wassers in durchbrochenen Einsetzbehältern*. Die Vorrichtung besteht aus einem Warmwasserbehälter, der durch Zwischenwände in zwei Abteilungen oder Gruppen von solchen geteilt ist, von denen die eine die mit durchbrochenen oder siebartigen Wänden ausgestatteten Paraffinbehälter aufnimmt, während in der anderen die Zirkulationsvorrichtung angeordnet ist, die das warme W. mischt und durch Öffnungen der Zwischenwände gleichmäßig verteilt und überall mit gleicher Temp. zu der in den Behältern befindlichen Paraffinmasse führt, so daß diese gleichmäßig umspült wird.

**Kl. 23b. Nr. 236050** vom 8/10. 1909. [27/6. 1911].

**Julius Tanne**, Rozniatow, Galiz., und **Gustav Oberländer**, Berlin, *Verfahren zur Abscheidung von festen Kohlenwasserstoffen, wie Paraffin, Ceresin, bezw. Ozokerit, aus Erdölrückständen und Teeren*. Das Ausgangsmaterial wird in Tetrachlorkohlenstoff, und zwar vorteilhaft in der halben bis gleichen Menge gelöst, wonach die Lsg. abgekühlt und das ausgeschiedene Paraffin, Ceresin, bezw. Ozokerit abgepreßt wird.

**Kl. 23b. Nr. 236051** vom 28/10. 1909. [27/6. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236050 vom 8/10. 1909; s. vorsteh. Ref.)

**Julius Tanne**, Rozniatow, Galiz., und **Gustav Oberländer**, Berlin, *Verfahren zur Abscheidung von festen Kohlenwasserstoffen, wie Paraffin, Ceresin, bezw. Ozokerit*



kerit, aus Erdölrückständen und Teeren. An Stelle des Tetrachlorkohlenstoffs werden die Halogensubstitutionsprodd. der gesättigten u. ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wie z. B. Dichloräthylen, verwendet.

**Kl. 26 a. Nr. 235870** vom 28/9. 1909. [22/6. 1911].

**Karl Burkheiser**, Hamburg, *Verfahren zur Entfernung des Schwefelwasserstoffs aus Gasen durch Überleiten über eine natürliche oder künstliche Eisenoxydhydratmasse* dadurch gekennzeichnet, daß das Eisenoxydhydrat durch Erhitzen nach Austreiben der Feuchtigkeit auch vom chemisch gebundenen W. so weit befreit wird, bis nach der gelben Modifikation die letzte rote *Eisenoxydhydratmodifikation* erscheint, die bei gewöhnlichen Tempp. als trockene Reinigungsmasse verwendet wird. Das rote Eisenoxydhydrat hat die dreifache Aufnahmefähigkeit für Schwefelwasserstoff als das feuchte Eisenoxydhydrat u. die Geschwindigkeit der Aufnahme ist ganz beträchtlich gesteigert. Das durch vorsichtig geregeltes Erhitzen aus dem Raseneisenerz oder einer ähnlichen künstlich hergestellten Masse gewonnene Eisenoxydhydrat wird am besten in körniger Beschaffenheit verwendet; etwa erhaltenes Pulver kann durch irgendein Bindemittel, wie Zement, zu Körnern zusammengekittet werden. Die Wiederauffrischung der M. kann ohne Entfernung aus dem Reiniger mittels Durchleitens von Luft (Sauerstoff) vorgenommen werden. Eine Arbeitsweise zur erstmaligen Herst. der roten Eisenoxydhydratmodifikation aus dem natürlichen Raseneisenerz besteht darin, daß die in diesem enthaltene torfartige M. durch erstmaliges Erhitzen zur Entzündung gebracht wird, worauf die ganze M. ins Glühen gerät, das durch Regelung der Luftzufuhr überall auf Tempp. unter heller Rotglut beschränkt wird, so daß bei stetigem Abziehen des Eisenoxydhydrats unten und stetem Nachfüllen des Ausgangstoffes oben ein ununterbrochener Betrieb gewährleistet ist.

**Kl. 29 a. Nr. 236242** vom 8/6. 1909. [30/6. 1911].

**Samuel Courtauld & Co., Ltd.**, London, *Vorrichtung zur Herstellung von künstlicher Seide und ähnlichen Fäden mit einer hohlen, zwischen ihren Lagerstellen angetriebenen, die Spinndüse tragenden Spindel*. Das (die Spinndüse tragende) Ende der Spindel ist in einem axial durchbohrten feststehenden Stützapfen getragen, dem die Spinnmasse durch radiale Öffnungen zugeführt wird.

**Kl. 29 b. Nr. 235844** vom 3/4. 1910. [22/6. 1911].

**Tokutaro Inouye**, Shizuoka, und **Tatsumi Mochida**, Tokio, Japan, *Verfahren zur Degummierung von Rohseide*. Die äußeren, von den Kokons abgehaspelten, die Flockseide ergebenden Fasern werden feucht gehalten und im nassen Zustande in bekannter Weise entschält und getrocknet.

**Kl. 30 h. Nr. 236080** vom 11/6. 1910. [29/6. 1911].

**Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.**, Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von zur Injektion geeigneten Cholesterinpräparaten*. Es wurde gefunden, daß die Ester höherer Fettsäuren, z. B. Olivenöl, schon in sehr geringen Mengen das Vermögen besitzen, den F. der physiologisch wichtigen Cholesterinester so stark herabzudrücken, daß derartige Gemische unter Körpertemperatur zu vollkommen klaren, homogenen Fl. schm. und, einmal geschmolzen, längere Zeit bei Zimmertemperatur fl. bleiben. Eine innige Mischung von 2 Tln. *Cholesterinölsäureester* mit 1 Tl. *Ölsäureäthylester* beginnt bei 29° zu schm., eine solche mit 1 Tl. *Palmitinsäuremethylester* bei 31°, während der reine Cholesterinölsäureester bei 40—45° schm.



**Kl. 30h. Nr. 236154** vom 12/7. 1908. [30/6. 1911].

**Maximilian Riegel**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Heilmittels gegen Gonorrhöe*. Kulturen von Gonokokken oder *Bacillus pyocyaneus* werden mittels einer Glucose und Kochsalz enthaltenden Lsg. bei 60° extrahiert.

**Kl. 38h. Nr. 236199** vom 10/7. 1908. [29/6. 1911].

(Die Priorität der österreichischen Anmeldung vom 8/4. 1903 ist anerkannt.)

**Johann Polifka** und **Bertalan Hacker**, Budapest, *Holzprägniermittel*, bestehend aus einem 40—70% Kreosot enthaltendem Holzteeröl und einem schweren oder hochsiedenden Mineralöldestillat, welches als Lösungsmittel für das Holzteeröl dient. Das Holzteeröl kann durch Carbolsäure enthaltendes Steinkohlenteeröl ersetzt werden.

**Kl. 40e. Nr. 235914** vom 11/11. 1909. [23/6. 1911].

**Axel Rudolf Lindblad** und **Otto Stålhane**, Ludvika, Schweden, *Verfahren zur Erzeugung von Zink in elektrischen Schachtofen*. Von der bei der Reduktion der Zinkerze mit Kohle erzeugten Gasmischung wird nur jeweils ein Teil in die Kondensationskammern abgeleitet, während der übrige Teil frei im Ofenschacht aufsteigen kann, zum Zweck, die in ihm enthaltenen Zinkdämpfe im oberen Teil der Beschickung zu kondensieren, mit dieser zusammen wieder in den elektrisch erhitzten Teil des Ofens zurückzuführen und dadurch eine Trennung von den beständigen Gasen und eine Anreicherung der zu kondensierenden Zinkdämpfe zu bewirken.

**Kl. 40c. Nr. 236091** vom 22/4. 1910. [30/6. 1911].

**Wilhelm Günther**, Cassel, *Verfahren zum Niederschlagen von Kupfer aus seinen Lösungen mittels Eisenabfälle*, dadurch gekennzeichnet, daß nur zeitweise von außen Strom zugeführt wird, wobei die Eisenabfälle als Kathode dienen, zum Zweck, während der Stromzuführung eine poröse Kupferschicht zu erzeugen, während in der Zwischenzeit durch diese hindurch die Auflösung des Eisens in der an sich bekannten Weise vor sich geht.

**Kl. 42h. Nr. 235541** vom 9/7. 1910. [13/6. 1911].

**Ernst Fuld** und **Erich Schlesinger**, Berlin, *Verfahren zur Colorimetrie*, dadurch gekennzeichnet, daß zwei Lsgg. von verschiedener Farbe, die zwei oder mehr deutlich voneinander getrennte, denselben Spektralbezirken entsprechende Maxima durchlassen, so hintereinander geschaltet werden, daß der eine Farbstoff in konstanter, der andere in meßbar veränderlicher Schichtdicke angebracht ist, und daß hierauf der durch die Veränderung der Schichtdicke des einen Farbstoffs hervorgerufene größte Farbenkontrast festgestellt wird.

**Kl. 48a. Nr. 236244** vom 15/1. 1910. [30/6. 1911].

**Aktiengesellschaft Mix & Genest Telephon- und Telegraphen-Werke**, Schöneberg b. Berlin, *Verfahren zur Vorbehandlung von zu galvanisierendem Aluminium und seinen Legierungen*. Das Verf. besteht darin, daß das Aluminium, welches in bekannter Weise gereinigt und entfettet ist, in ein erhitztes Bad eingetaucht wird, welches aus SS. der Halogengruppe besteht und mit Reduktionsmitteln, wie Alkohol, welche die sonst sehr heftige Rk. verzögern, versetzt ist. Nach kurzer Zeit wird das Aluminium aus dem Bade herausgenommen und in üblicher Weise in bekannten Bädern galvanisiert. Die erzeugten Überzüge erweisen sich als sehr haltbar und gut polierfähig.