

# Chemisches Zentralblatt.

1911 Band II.

Nr. 5.

2. August.

## Apparate.

**Gustav Happe**, *Zuverlässig arbeitende Sicherheitswaschflasche*. Der im Original abgebildete App. macht ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeit zum Gasentwickler und ein Ansaugen der absorbierenden Fl. durch die Weite des Einleitungsrohres und durch ein Sicherheitsrohr, das den App. bei Unterdruck mit der Atmosphäre verbindet, unmöglich. Der App. ist durch BENDER & HOBEIN, München, zu beziehen. (Chem.-Ztg. 35. 656. 17/6.) ALEFELD.

Ein neuer Ersatz für *Kautschukstöpsel*. Statt Kautschuk- oder Korkstöpsel empfiehlt sich die Verwendung von Gummikappen mit einer Durchbohrung, die in allen Größen durch die Gesellschaft für Laboratoriumsbedarf, Berlin, erhältlich sind. (Chem.-Ztg. 35. 596. 3/6.) ALEFELD.

**Verbesserter Titrierapparat**. Von der Firma Gesellschaft für Laboratoriumsbedarf TOLMACZ & Co., Berlin, wird ein im Original abgebildeter, verbesserter Titrierapp. nach BURKHARDT hergestellt, der aus einem starkwandigen Glaszylinder mit Fuß besteht, an dem eine Bürette mit eingeschliflenem (statt angeschmolzenem) Ansatz befestigt ist. Der App. ist leichter zu reinigen und weniger zerbrechlich. (Chem.-Ztg. 35. 656. 17/6.) ALEFELD.

**John Wade und Richard William Merriman**, *Apparat zur Erhaltung konstanter Drucke oberhalb und unterhalb des atmosphärischen Druckes*. Anwendung zur *fractionierten Destillation*. Für die Zwecke der (S. 267) behandelten Untersuchung wurde ein *Destillationsapparat* zusammengestellt, der als wichtigsten Bestandteil einen *Manostaten* enthält, nämlich eine nach Art des Quecksilberthermostaten konstruierte Vorrichtung zur Aufrechterhaltung eines konstanten Über- oder Unterdruckes im Destillationsapp. Der Manostat besteht aus einem zweckmäßig gestalteten Barometerrohr, in welchem bei Druckschwankungen der Zutritt der äußeren Luft abgesperrt oder freigegeben wird; durch die Art der Verb. mit dem Destillationsapp. kann bewirkt werden, daß der Druck der eingestellten Quecksilbersäule des Manostaten dem äußeren Luftdruck addiert oder von diesem subtrahiert wird, im ersteren Falle muß der App. evakuiert werden, im anderen Falle mit einer Kompressionspumpe verbunden werden. Das im Manostaten sich einstellende dynamische Gleichgewicht ist sehr empfindlich; ein sorgfältig hergestellter App. mit passenden Dimensionen gibt Drucke bis ca. 1600 mm mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,2$  mm; da er durch größere Druckschwankungen gestört wird, gibt man dem Destillationsapp. durch Einschaltung zweier Reservoirs von 10 und 20 l Inhalt ein größeres Volumen, wodurch größere Schwankungen unmöglich gemacht werden.

Um die beim Arbeiten mit Kompressionspumpen bestehende Gefahr der Zerstörung des App. durch zu hohe Drucke auszuschließen, wird eine *Quecksilberkompressionspumpe* konstruiert, die eine automatisch arbeitende Sprengelpumpe ist, bei welcher die austretende Luft unter einem Druck steht, der die Summe des äußeren



Druckes und des Druckes einer feststehenden Hg-Säule ist. Die Einstellung dieser Pumpe erfolgt zusammen mit der des Manostaten mittels einer beliebigen Druckpumpe. Wegen der konstruktiven Einzelheiten und schematischen Abbildungen dieser Apparate, sowie der Einrichtung des Destillierkolbens, einer Thermometerschutzvorrichtung und der Vorlagen, die bei Über- und Unterdruck eine quantitative Trennung der Fraktionen ermöglichen, muß auf das Original verwiesen werden. (Journ. Chem. Soc. London 99. 984—97. Mai. London. Guys Hospital. Chem. Lab.)

FRANZ.

**E. Ruhstrat, Rheogöttwiderstand.** Dieser neue Schiebewiderstand kann infolge seiner ausgezeichneten Isolation wesentlich höher belastet werden als die alten Feuereinanderrohrwiderstände. Er besteht aus einem dünnen Metallrohr, auf welches unter hohem Druck ein Isolierrohr aus einem Leiter zweiter Klasse gepreßt und dann gebrannt wird. Um dieses Rohr sind die Drahtwindungen in bekannter Weise gewickelt. Der neue Widerstand ist gesetzlich geschützt (Gebr. RUHSTRAT in Göttingen). (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 431. 1/6. [9/5.]; Elektrochem. Ztschr. 18. 61—62. Juni.)

SACKUR.

## Allgemeine und physikalische Chemie.

**Harold Hartley und William Henry Barrett, Die Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten.** (Vgl. WADE, MERRIMAN, Journ. Chem. Soc. London 95. 2174; C. 1910. I. 713.) Um die  $D$ . einer Fl. mit einer Genauigkeit von  $\pm 5$  in der sechsten Dezimale pyknometrisch mit ca. 25 ccm Fl. zu bestimmen, wende man die Formel:  $D = d \frac{W_3 - W_1 + \Delta(Vc - Vpg)}{W_2 - W_1 + \Delta(Vc - Vpg)}$  an, deren Ableitung im Original gegeben wird. Hier bedeutet  $D$  die  $D_4$  der Fl.,  $d$  die  $D_4$  des W. bei der herrschenden Temp.;  $W_1, W_2, W_3$ , bezw. das scheinbare Gewicht des Pyknometers in Luft (korr. auf Luftverdrängung der Messinggewichte) 1. leer, 2. mit W., 3. mit der Fl. gefüllt;  $Vc$  äußeres Volumen eines dem Pyknometer sehr ähnlichen Gegenweights (MANLEY, Proc. Roy. Soc. Edinb. 24. 356);  $Vpg$  Volumen des Glases des Pyknometers;  $\Delta$   $D$ . der Luft, für welche  $D$ . der trocknen Luft genommen werden kann, solange  $D$  zwischen 2,0 und 0,85 liegt. Bei den Wägungen sind die Vorschriften MANLEYS (Proc. Royal Soc. London. Serie A. 84. 389; C. 1911. I. 921) zu beobachten. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1072—74. Mai. Oxford. Balliol and Trinity College. Phys. Chem. Lab.)

FRANZ.

**J. Livingston R. Morgan, Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. IV. Die Normierung der Spitze und die Berechnung der Oberflächenspannung und des Molekulargewichtes einer Flüssigkeit aus dem Gewicht ihres fallenden Tropfens.** (III. vgl. Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 349; C. 1911. I. 1475.) Es wird eine Methode mitgeteilt zur Normierung einer Spitze, d. h. zur Auffindung eines normalen, molekularen Temperaturkoeffizienten  $k$  aller nicht assoziierter Fl., welche von ihr abfallen. Die Methode stützt sich nur auf die Gleichung:

$$w(M/d)^{2/3} = k(t_c - t - 6).$$

Der Vorteil dieser Gleichung vor der von RAMSAY u. SHIELDS benutzten liegt darin, daß sich der etwaige Fehler im experimentellen Originalergebnis nicht wie dort bei der Berechnung des  $k$  vervielfacht, sondern prozentual gleich bleibt. Die Oberflächenspannung in Dynen einer jeden Fl. bei jeder Temp. kann berechnet werden aus dem Gewicht ihres Tropfens in mg, wie er bei dieser Temp. von irgend



einer Spitze fällt, indem man die Temp. mit dem Verhältnis des  $k$ -Wertes der Oberflächenspannung und des  $k$ -Wertes für diese Spitze multipliziert. Beide  $k$ -Werte werden unter Benutzung von Bzl. ( $t_c = 288,5^\circ$ ) als Normalfl. gefunden.

Jede Fl., welche, mit dem  $k$ -Wert des Bzl. berechnet, bei allen Beobachtungstemp. innerhalb der Fehlergrenzen denselben  $t_c$ -Wert liefert, ist dann als eine normale, nicht assoziierte Fl. zu betrachten. Das berechnete  $t_c$  braucht keineswegs immer mit dem beobachteten Wert der kritischen Temperaturen übereinzustimmen. *Anilin*, *Pyridin* und *Chinolin* sind, von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, in ihrem Mol.-Gew. vollständig normal, selbst nach den Ergebnissen der Methode der capillaren Steigung, obgleich die gewöhnliche Methode der Berechnung von  $k$  die beiden ersten als assoziiert, das letzte aber als dissoziiert zeigt. Die Anwendung der empirischen Formel für die Berechnung von  $t_c$  auf die Tropfengewichte, ohne Kenntnis des Mol.-Gew., wie sie von WALDEN angegeben worden ist, führt zu Resultaten, welche nur wenig von den mit Hilfe der normalen Konstanten  $k_B$  berechneten abweichen. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 643—57. Mai. [8/3.] HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ. Lab. of Physical Chem.) LEIMBACH.

J. Livingston R. Morgan und Edgar G. Thomssen, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. V. Die Tropfengewichte von fünfzehn nichtassozierten Flüssigkeiten, mittels der neuen Apparaturform gefunden, und die für sie berechneten Molekulargewichte.* Als Kriterium eines normalen Molekulargewichtes ist das Auffinden eines konstanten, von der Beobachtungstemp. unabhängigen Wertes  $t_c$  in der Gleichung  $w(M/d)^{2/3} = k_B(t_c - t - 6)$  bei Verwendung des normalen Benzolwertes von  $k_B$  anzusehen. Die Unters. zeigt, daß dies Kriterium zutrifft für *Äther*, *Äthyl-n-butyrat*, *Anisol*, *Phenetol*, *Äthylendibromid*, *Chloroform*, *Benzonitril* und *Schwefelkohlenstoff*. Also sind diese Substanzen nichtassoziert. Ganz derselbe Schluß kann auch gezogen werden aus den Ergebnissen der Best. der capillaren Steighöhe, vorausgesetzt, daß man bei dieser Methode einen nicht übermäßigen, variablen Irrtum annimmt. Nur in den Fällen Äther u. Chloroform stimmten die für  $t_c$  berechneten Werte genau mit den beobachteten kritischen Temp. überein. Wohl aber stimmten die für die anderen Substanzen gefundenen Werte der kritischen Temp. mit denen überein, welche aus der capillaren Steighöhe berechnet sind. Die Werte für  $t_c$ , sowohl die wahren als die fingierten, welche mittels der modifizierten WALDENschen Methode angewendet auf das Tropfengewicht ohne Benutzung des Mol.-Gew. gefunden sind, stimmen miteinander so gut überein, als man in Anbetracht der möglichen Irrtümer, welche der Methode anhängen können, erwarten kann. Für eine aus gleichen Gewichtsteilen *Benzol* und *Tetrachlorkohlenstoff* hergestellte Mischung ist der berechnete  $t_c$ -Wert gleich dem Mittel aus den Einzelwerten der beiden Fl. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 657—72. Mai. [16/3.] HAVEMEYER Lab. of Columbia Univ. Lab. of Physical Chem.) LEIMBACH.

J. Livingston R. Morgan und G. K. Daghlian, *Das Gewicht eines fallenden Tropfens und die Tateschen Gesetze. VI. Die Tropfengewichte von zwanzig neuen nicht assoziierten Flüssigkeiten und die für sie berechneten Molekulargewichte.* Nach der neuen Definition des Mol.-Gew. (s. voranst. Reff.!) wurden nachstehend verzeichnete Fl. untersucht und haben sich, nach der Konstanz von  $t_c$  zu schließen, als vollständig nicht assoziiert, wie Bzl. ergeben: *Brombenzol*, *Bromin*, *Äthylidenchlorid*, *Toluol*, *Phosphortrichlorid*, *p*-, *o*- und *m*-*Xylol*, *Mesitylen*, *Äthylbenzol*, *Jodbenzol*, *Fluorbenzol*, *Cymol*, *Äthylenchlorid*, *Methylanilin*, *Äthylanilin*, *Isobutylacetat*, *Schwefelkohlenstoff*, *Diphenylmethan*. Der Wert von  $t_c$  für *Dimethylanilin* zeigt so starke Abweichung, daß sie nicht mit einem experimentellen Fehler erklärt werden



kann, sondern auf ein abnormes Mol.-Gew. hinweist. Von den für die genannten Fl. berechneten  $t_c$ -Werten stimmen die für Brombenzol, Bromin, Äthylidenchlorid, Toluol, Phosphortrichlorid, o-, m- und p-Xylol ausgezeichnet mit den beobachteten Werten der kritischen Temp. überein, während die Abweichung für Mesitylen weniger als 1%, für Äthylbenzol und Jodbenzol mehr als 1% beträgt.

Die Übereinstimmung der aus den Tropfengewichten u. der aus der capillaren Steighöhe berechneten  $t_c$ -Werte wurde geprüft an Schwefelkohlenstoff, Cymol, Dimethylanilin, Diphenylmethan, Äthylanilin, Toluol, Phosphortrichlorid, m-Xylol, Methylanilin u. Mesitylen. Sie ist außerordentlich groß für Toluol u. Phosphortrichlorid, für alle anderen, außer für Mesitylen und m-Xylol, wo keine Übereinstimmung besteht, gut. Die mittels der WALDENSchen Beziehung ohne Benutzung des Mol.-Gew. berechneten  $t_c$ -Werte stimmen für Cymol, Äthylchlorid, Äthylidenchlorid, Äthylanilin, Toluol, o-Xylol, m-Xylol, Isobutylacetat sehr gut mit den aus  $k_B$  berechneten Werten überein. Die Abweichung bei den anderen acht untersuchten Verb. zeigt aber, daß es sich wahrscheinlich um keine allgemein gültige Beziehung handelt. (Journ. Americ. Chem. Soc. 33. 672—84. Mai. [27/3.] HAVE-MEYER Lab. of Columbia Univ. Lab. of Physical Chem.) LEIMBACH.

**Gervaise Le Bas**, *Die Beziehung zwischen Molekularvolumen und Valenzzahlen*. Bezüglich der Ableitung der Konstanten 2,970 (PRICE, Chem. News 103. 203; C. 1911. I. 1666) verweist Vf. auf SMILES, *Die Beziehungen zwischen chemischer Konstitution und physikalischen Eigenschaften, und auf eigene Unters.* (vgl. Philos. Magazine [6] 14. 324; C. 1907. II. 1371). Die Wahl von Konstanten ist natürlich immer zulässig, wenn damit eine ungezwungene Verknüpfung von Tatsachen erreicht wird. Dieser Bedingung genügt die Konstante 2,970, nicht aber die Konstante 1,285, denn mit dieser können die Molvolumina nicht aus den Mol.-Gew. berechnet werden. (Chem. News 103. 263. 2/6.) FRANZ.

**William Ernest Stephen Turner**, *Molekularassoziation und ihre Beziehung zur elektrolytischen Dissoziation. Die Molekularkomplexität halogenhaltiger Verbindungen*. Nach den Valenztheorien von ABEGG und von FRIEND (vergl. THOLE, Journ. Chem. Soc. London 97. 2603; C. 1911. I. 643) sollten Halogenverb. latente Valenzen haben und auf Grund derselben Molekularassoziation zeigen. Um dieses Problem einer experimentellen Prüfung zu unterziehen, wurde das Mol.-Gew. zahlreicher Alkyl- und Arylhalogenide in Bzl. bestimmt, wobei sich herausstellte, daß in dieser Körperklasse kein Anzeichen von Assoziation zu finden ist. Nun ergab aber eine Durchsicht des in der Literatur enthaltenen Materials, das auch andere als Kohlenstoffverb. umfaßt, daß reine oder in indifferenten Fl. gel. Halogenverb. assoziiert sind, wenn sie gleichzeitig Elektrolyte sind. Der hiernach zu vermutende Zusammenhang zwischen Assoziation u. elektrolytischer Dissoziation wird dadurch bestätigt, daß, wie aus der unten folgenden Tabelle ebullioskopisch erhaltener Resultate hervorgeht, in welcher  $A$  den Assoziationsfaktor (gefundenes Mol.-Gew./berechnetes Mol.-Gew.) für die extremen Konzentrationen  $p$  bedeutet, zahlreiche untersuchte Halogenide organischer Basen in Chlf., das ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für diese Salze ist, ohne Ausnahme assoziiert sind (vergl. auch HANTZSCH, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38. 1045; C. 1905. I. 1082).

Für diese Salze im besonderen folgt hieraus noch, daß die stets vorhandene Assoziation ihrem Grade nach bei Salzen gleicher Base mit der M. des Halogens zunimmt, bei Salzen ähnlicher Basen mit zunehmender M. der Base abnimmt; der letztere Einfluß scheint der stärkere zu sein. Allgemein aber kann geschlossen werden, daß latente Valenzen von Elementen kein Kriterium einer möglichen Assoziation sind, als welches vielmehr allein das elektrische Verhalten einer Sub-



stanz in Betracht kommt, und zwar in der Weise, daß die Molekularassoziation die Inversion der Ionisation ist: Salze, welche in Fll. mit kleiner DE. assoziiert (vgl. S. 5) sind, zeigen in Fll. mit hoher DE. elektrolytische Dissoziation.

	<i>p</i>	<i>A</i>		<i>p</i>	<i>A</i>
n.-C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> ·NH <sub>3</sub> ·			NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·		
HCl . . . . .	0,88—1,58	4,6—6,2	HCl . . . . .	2,40—4,49	2,20—2,25
iso.-C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> ·NH <sub>3</sub> ·			NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·		
HCl . . . . .	2,81—5,88	4,77—4,87	HJ . . . . .	3,73—7,51	2,19—2,46
iso.-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·NH <sub>3</sub> ·			N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·		
HJ . . . . .	4,67—9,58	4,93—7,17	HCl . . . . .	3,35—7,88	1,38—1,58
iso.-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ·NH <sub>3</sub> ·			N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·		
HCl . . . . .	2,77—5,37	5,98—5,67	HJ . . . . .	5,62—10,25	1,91—2,22
NH(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·HCl	0,47—3,18	2,78—4,09	NH(CH <sub>2</sub> ·		
NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·HCl	1,87—6,29	2,51—3,37	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·HCl	0,48—0,79	2,06
NH(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> · <i>α</i> ) <sub>2</sub> ·HCl	2,72—6,75	2,05—2,35	N(CH <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·		
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·HCl	3,58—7,11	1,55—1,84	HCl . . . . .	2,98—4,68	1,21—1,23
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·HBr	3,74—9,34	1,64—2,22	NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·NH·		
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·HJ	4,51—7,90	2,17—3,00	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·HCl	3,50—8,52	2,49—3,10
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ·Cl	2,00—6,43	3,90—5,90	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N·HCl	3,62—12,37	1,98—2,64
N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ·Br	4,26—7,97	6,71—8,60	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N·HBr	4,27—10,92	2,29—3,16
N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> · <i>α</i> ) <sub>2</sub> ·Cl	3,78—10,43	3,23—2,56	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N·HJ	0,78—1,35	1,44—1,61
N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> · <i>α</i> ) <sub>2</sub> ·Br	4,70—10,95	3,80—3,63	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> J	0,60—1,34	1,6—2,4
N(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> · <i>α</i> ) <sub>2</sub> ·J	3,21—13,42	4,00—4,45	S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·Cl	2,72—5,68	3,87—4,62
NH(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>4</sub> ·J	3,15—5,17	1,24—1,49	S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·Br	4,02—8,50	4,77—6,83
NH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )CH <sub>3</sub> ·			S(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> ·J	5,73—12,48	6,7—12,0
HCl . . . . .	2,33—5,50	2,15—2,45	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N·NO <sub>3</sub>	4,2—9,5	5,0—5,2

Was nun den Molekularzustand der Metallhalogenide betrifft, so scheint zurzeit die allgemeine Meinung dahin zu gehen, daß Salze unimolekular seien. Eine Kritik der diese Auffassung stützenden Resultate experimenteller Unterss. muß aber darauf hinweisen, daß ihnen die Beweiskraft fehlt, da bei der Unters. von Lsgg. die oft gar nicht bekannte DE. des Lösungsmittels nicht berücksichtigt wurde, und vielleicht auch die notwendige Bedingung der chemischen Indifferenz des Lösungsmittels nicht immer erfüllt war, bei der Best. der D.D. von Salzen (vgl. z. B. NERNST, Ztschr. f. Elektrochem. 9. 622; C. 1903. II. 231) aber vergessen wurde, daß wie die Dissoziation so auch die Assoziation einen Temperaturkoeffizienten hat. Gibt es somit kein durchschlagendes Argument für den monomolekularen Zustand der Salze, so wird andererseits die *Assoziation der Salze* aus verschiedenen Gründen sehr wahrscheinlich. Beispielsweise wird die Regel CROMPTONS (Journ. Chem. Soc. London 71. 939; C. 97. II. 562) über die Mischbarkeit und Löslichkeit unimolekularer und assoziierter Substanzen durch das Verhalten der untersuchten Salze organischer Basen bestätigt; sie sind in W. l., und zwar um so leichter, je größer die Assoziation ist, und sie sind in Bzl. CS<sub>2</sub> etc. wenig oder gar nicht l., weil assoziierte Substanzen in solchen Fll., in denen die Assoziation bestehen bleibt, wl. sind. Auch für die Löslichkeit in Chlf. bleibt es richtig, daß die weniger l. Stoffe stärker assoziiert sind. Die große Löslichkeit der Metallhaloide in W. und die geringe in indifferenten Fll. erzwingen daher den Analogieschluß, daß diese Haloide assoziiert sind. Ferner wurde kürzlich (S. 5) gefunden, daß eine Substanz in W. um so mehr assoziiert ist, je normaler sie in indifferenten Fll. ist.

Einen direkten Beweis für die Assoziation der Metallhaloide findet man in den hohen Mol.-Geww. von Jodiden in SO<sub>2</sub> (WALDEN, CENTNERSZWER, Ztschr. f. physik.



Ch. 42. 432; C. 1903. I. 378), die sehr bemerkenswert sind, da die hohe DE. des  $\text{SO}_2$  und die eventuelle B. von Additionsverb. die Assoziation vermindern, und in den von WALDEN (Ztschr. f. Elektrochem. 14. 713; C. 1908. II. 1801) berechneten Assoziationsfaktoren geschmolzener Salze. Nach dem bisher vorliegenden Material wird man sagen können, daß zunehmende Metallnatur des Haloidmetalls die Assoziation erhöht; entgegen der Reihenfolge der organischen Salze nimmt die Assoziation in der Reihe Jodid  $\rightarrow$  Bromid  $\rightarrow$  Chlorid zu und nimmt wie bei den organischen Salzen mit wachsendem At.-Gew. des Metalls ab. Dieses Verhalten bestätigt den Satz, daß Assoziation und elektrolytische Dissoziation komplementäre Eigenschaften sind. Hinsichtlich der *Hydrolyisierbarkeit* der Salze findet man, daß unabhängig von der sonstigen Natur der Salze die nicht oder schwach assoziierten Salze durch W. zers. werden, wobei stets ein elektrisch inaktives System in ein aktives übergeht.

Da Tetrapropylammoniumnitrat stärker als das Jodid assoziiert ist, nach BRUNER (Ztschr. f. physik. Ch. 32. 133; C. 1900. I. 532) Chloride stärker als Nitrate hydrolysiert werden, und auch geschmolzene Nitrate assoziiert sind, so wird man als Ursache der Assoziation der Salze nicht die Restaffinität irgend eines ungesättigten Elements annehmen können, selbst wenn in jeder assoziierten Verb. ein solches vorhanden ist, da ja damit die Möglichkeit einer Erklärung überhaupt aufgegeben würde, sondern man wird auf die besondere Konstitution einer gegebenen Substanz zurückgehen, wie das auch bei der Erklärung der elektrolytischen Dissoziation geschieht, und dort wie hier elektrische Kräfte annehmen müssen, wobei dann allerdings die alte Schwierigkeit bestehen bleibt, Elektroaffinität und chemische Valenz miteinander zu vereinigen. Schließlich ergibt sich noch, daß die Salze, die im gasförmigen Zustand einfache Molekeln haben und im Schmelzfluß schon ziemlich komplex sind, im festen Zustand stark assoziiert sein müssen. Die beim Auflösen der Salze in W. eintretenden Energieänderungen müssen also zum Teil durch den Abbau der komplexen Molekeln bis zu den Ionen bedingt sein. Ist dann aber die Assoziation eine Folge elektrischer Kräfte, so wird man nicht gut von elektrisch neutralen Molekeln sprechen können, wie das doch in der Lehre von der elektrolytischen Dissoziation geschieht. (Journ. Chem. Soc. London 99. 880—910. Mai. Sheffield. Univ. Chem. Department.) FRANZ.

**Dan Tyrer**, *Das Volumen einer gelösten Substanz in Lösung*. Teil II. *Die Einflüsse von Molekularassoziation, Solvatbildung und Ionisation*. Nachdem gezeigt war, daß das Lösungsvolumen einer gel. Substanz in einem Lösungsmittel unabhängig von der Konzentration konstant und in verschiedenen Lösungsmitteln nur wenig verschieden (Journ. Chem. Soc. London 97. 2620; C. 1911. I. 609) ist, ergab die Unters. assoziierter Hydroxylverb. in normalen Lösungsmitteln ebenfalls eine Unabhängigkeit von der Konzentration, obwohl die Assoziation mit der Konzentration zunimmt. Nur bei der Lsg. von Essigsäure in Bzl. tritt eine Abnahme des Lösungsvolumens der Essigsäure mit zunehmender Konzentration ein, was auf eine Solvatbildung hinweist. In solchen Fällen, in denen sicher eine Vereinigung von Lösungsmittel und gel. Substanz eintritt, wenn also z. B. aus der Lsg. Kristalle mit Kristallflüssigkeit erhalten werden, tritt im allgemeinen eine Kontraktion des scheinbaren Volumens der gel. Substanz ein, und nimmt das Lösungsvolumen der gel. Substanz mit abnehmender Konzentration ab, doch bleibt manchmal, z. B. bei Triphenylmethan in Bzl., die Solvatbildung ohne Einfluß auf das Lösungsvolumen. Nimmt man aber an, daß eine mit einer Konzentrationsänderung verknüpfte Änderung des spez. Lösungsvolumens ein sicheres Kennzeichen einer Solvatbildung ist, dann müssen in fast allen wss. Lsg. von Nichtelektrolyten Hydrate enthalten sein. Konz. wss. Lsgg. von Elektrolyten verhalten sich meistens ebenso,



so daß die undissoziierten Molekeln hydratisiert sein müssen; da aber die Änderungen des Lösungsvolumens mit der Konzentration bis den äußersten Verdünnungen zu beobachten sind, so bilden wahrscheinlich auch die Ionen Hydrate.

Von den erhaltenen Resultaten seien hier die extremen Werte für das spez. Lösungsvolumen der gel. Substanz  $v$  mitgeteilt, das nach:

$$v = [(100 + p)S_1 - 100S_0]/p$$

berechnet wird, wobei  $S_0$  das spez. Volumen des Lösungsmittels,  $S_1$  das der Lsg.,  $p$  die g der gel. Substanz in 100 g des Lösungsmittels sind; alle Angaben gelten für 12,87°:

	$S_0$	$p$	$v$	$v$
Phenol in Toluol . . . . .	1,14636	2,136—40,428	0,915—	0,917
Phenol in Chlf. . . . .	0,66587	4,029—28,251	0,917—	0,916
Benzoessäure in Bzl. . . . .	1,12819	2,158— 7,279	0,859—	0,859
Benzoessäure in Chlf. . . . .		1,555— 9,207	0,845—	0,846
Monochloressigsäure in Bzl. . . . .		4,129—12,183	0,724—	0,721
Monochloressigsäure in Toluol . . . . .		2,615—12,359	0,713—	0,711
o-Kresol in Bzl. . . . .		3,757—28,659	0,947—	0,947
o-Kresol in Nitrobenzol. . . . .	0,82600	3,178—19,361	0,951—	0,952
Essigsäure in Bzl. . . . .		4,220—30,548	0,992—	0,981
Essigsäure in Toluol. . . . .		3,111—16,862	0,979—	0,976
Methylalkohol in Bzl. . . . .	1,12842	1,900—62,162	1,253—	1,251
o-Nitrophenol in Bzl. . . . .		3,127—33,521	0,755—	0,754
CaCl <sub>2</sub> in Methylalkohol. . . . .	1,25078	1,006— 9,348	—0,19—	—0,046
CaCl <sub>2</sub> in A. . . . .	1,25651	1,729— 4,842	0,120—	0,149
Essigsäure in Anilin. . . . .	0,97295	4,015—14,356	0,893—	0,814
Benzoessäure in Anilin. . . . .		1,810—13,854	0,832—	0,829
Phenol in A. . . . .		3,784—25,838	0,875—	0,885
o-Nitrophenol in A. . . . .		2,491—12,626	0,674—	0,711
Glycerin in A. . . . .		3,261—36,471	0,726—	0,749

Wegen der Lsgg. von m-Dinitrobenzol in toluolischen Naphthalinlsgg. u. von Trinitrotoluol in benzolischen Naphthalinlsgg., sowie der der Litteratur entnommenen Daten sei auf das Original verwiesen. (Journ. Chem. Soc. London 99. 871—80. Mai. Manchester. Univ. Chem. Department.)

FRANZ.

Harry C. Jones, *Über die Stellung der Solvattheorie.* (31. Mitteilung.) Unter Hinweis auf eine zusammenfassende Darst. der bisherigen Untersuchungsergebnisse (Ztschr. f. physik. Ch. 74. 325; C. 1910. II. 1179) wird die *Stellung der Solvattheorie zur Theorie der elektrolytischen Dissoziation* besprochen; es wird gezeigt, wie sie notwendig ist zur Ausfüllung von Lücken, welche die Dissoziationstheorie läßt, wie sie zusammen mit der Dissoziationstheorie nicht nur für „ideale“ Lsgg., sondern für alle Lsgg. genügt. Es wird mittels der Solvattheorie verständlich gemacht, warum das H-Ion in Ggw. von A. die Esterbildung beschleunigt, in Ggw. von W. aber den Ester zerlegt. Und auch sonst ergibt sich aus der Solvattheorie die Lsg. nicht nur mancher allgemein chemischer Fragen, sondern auch Fragen physikalischer Natur, wie die geringere Leitfähigkeit der Lithiumsalze in Lsg. gegenüber den Na- u. K-Salzen, welche auf die größere Neigung der Li-Salze zur Hydratbildung zurückzuführen ist. Schließlich wird noch auf den Wert hingewiesen, den die Kenntnis der Natur der Lsgg. nicht nur für die Chemie, sondern für die Wissenschaft überhaupt hat. (Journ. de Chim. physique 9. 217—27. 20/5. 1911. [Sept. 1910.] JOHNS HOPKINS Univ. Physic. Chem. Lab.)

LEIMBACH.



H. N. Morse, W. W. Holland und E. G. Zies, *Die Beziehung von osmotischem Druck zur Temperatur*. Teil III. (II. vgl. Amer. Chem. Journ. 45. 91—113; C. 1911. I. 1101.) *Die Regulierung der Temperatur*. An der Hand zahlreicher Zeichnungen u. Photographien wird die Apparatur besprochen, mit der es gelang, auch bei 0° die Temp. so konstant zu halten, wie bei höheren Temp. Es muß auf das Original verwiesen werden. — Teil IV. (von H. N. Morse, W. W. Holland u. C. N. Myers). *Die Membranen*. Es werden Einzelheiten der Herst. u. Verwendung gut arbeitender Membranen gegeben, der Einfluß von Barometer- und Thermometerstand auf ihre Funktion wird besprochen und auf den schädigenden Einfluß hingewiesen, den der Pilz *Penicillium glaucum* auf die fertige Membran ausübt. (Amer. Chem. Journ. 45. 383—96. April. [25/1.] 517—36. Mai. [1/3.] JOHNS HOPKINS Univ.) LEIMBACH.

Georg Wiegner, *Beiträge zur ultramikroskopischen Untersuchung einiger Kolloidkoagulationen durch Elektrolyte*. Nach ultramkr. Unterss. ist der *Dispersitätsgrad des Caseins* in den verschiedenen Milcharten sehr verschieden (relativ grob in der *Kuh-*, feiner in der *Pferde- und Ziegen-*, bei weitem am feinsten in der *Frauenmilch*, die im frischen Zustand nur Amikronen enthält). Mit fortschreitender Säuerung der Milch ändert sich der Dispersitätsgrad des Caseins, indem durch den entstehenden Elektrolyten (Milchsäure) Koagulation erfolgt. Es finden sich stets (besonders bei der Kuhmilch) verschieden große Caseinteilchen nebeneinander. Zu Beginn der *Koagulation* nimmt die Ultramikronenzahl um ein geringes zu, um dann während der übrigen Koagulationszeit konstant zu bleiben und schließlich sehr rasch abzunehmen. Größere Ultramikronen wachsen auf Kosten der Amikronen. Das Verhalten der Milch veranlaßte den Vf., auch die *Koagulation von kolloidem Gold* ultramkr. zu untersuchen. Vf. fand, daß auch hier, sobald genügend „Koagulationskerne“ vorhanden sind, ein Zusammentreten von Amikronen zu neuen Submikronen nicht stattfindet. Beim Casein scheinen Ultramikronen bereits unterhalb der Sichtbarkeitsgrenze als Koagulationskerne zu wirken. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 227—32. Mai. [12/3.] Göttingen. Univ.-Lab. f. Chemie u. Bakteriologie der Milch.) GROSCHUFF.

Wilhelm Biltz, *Über den osmotischen Druck der Kolloide*. III. Mitteilung. *Weitere Beiträge zur Dialyse und Osmose von Farbstofflösungen*. (Nach Verss. von F. Pfenning.) (II. Mitteilung s. BILTZ u. v. VEGESACK, Ztschr. f. physik. Ch. 73. 481; C. 1910. II. 432, wo es in der Überschrift heißen muß: „Der osmotische Druck“ statt „Desosmotischer Druck“.) I. *Dialysierbarkeit der Farbstoffe*. Vf. teilen die Ergebnisse der Verss. von BILTZ und PFENNING (VAN BEMMELEN-Festschrift 108; C. 1911. I. 1102) mit. Nach HAUSSMANN wird man wahrscheinlich die Egalisierfähigkeit von Wollfarbstoffen durch die Dialysiergeschwindigkeit messen können, da in der Technik als Maß der Egalisierbarkeit die Geschwindigkeit dient, mit der der Farbstoff von der gefärbten Faser in kochendem, farbstofffreiem, schwefelsaurem Bade auf ungefärbte Faser bis zur Herst. gleicher Färbungen übergeht.

II. *Osmotischer Druck verschieden hoch sulfurierter Farbstoffe*. Aus Messungen der *elektrischen Leitfähigkeit* bei 25°, *osmotischen Messungen* gegen reines W. und gegen Außenwasser von gleichem Leitvermögen wie das Kolloid, sowie *ultramikroskopischen Untersuchungen* an *Orange TA extra*, *Tuchrot GA*, *Kongorot*, *Brillantkongo*, *Kongoreimblau*, *Chicagoblau 6 B* ergibt sich: Die Farbstoffe sind Elektrolyte, die sich in einem Assoziations-, Dissoziations- und Hydrolysegleichgewicht befinden, so daß polymere Moleküle, Einzelmoleküle der Farbstoffe, Farbstoff- und Natriumionen, Prodd. der Hydrolyse nebeneinander bestehen. Bei den Monosulfostoffen waltet die Polymerisation und Hydrolyse vor (nur beim Zurück-



drängen der letzteren waren gut meßbare Werte für den osmotischen Druck zu erhalten). Bei dem Disulfofarbstoff hält sich Polymerisation und elektrolytische Dissoziation etwa die Wage, so daß ein einfaches Mol.-Gew. vorgetäuscht werden kann. Bei Tri- und Tetrasulfstoffen waltet umgekehrt die zahlreiche Ionen liefernde Dissoziation vor, so daß kleinere Mol.-Geww., als berechnet, auftreten. Der Assoziationszustand nimmt von dem Mono- zu dem Disulfofarbstoff stark, weiterhin (wahrscheinlich) nur wenig ab. Die untersuchten Monosulfofarbstoffe sind ultramkr. weitgehend auflösbare Kolloide und bestehen lediglich aus Molekül-aggregaten und hydrolysierten Molekülen neben freiem dialysierfähigen Elektrolyten, bilden aber nicht merklich Farbstoffionen. Bei sämtlichen Farbstoffen wird durch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  das innere Gleichgewicht zugunsten der polymeren Moleküle verschoben (am wenigsten bei den hochsulfurierten). (Ztschr. f. physik. Ch. 77. 91 bis 116. 16/6. [2/4.] Clausthal i. H. Chem. Lab. der Bergakademie.) GROSCHUFF.

**André Léauté**, *Über die Unregelmäßigkeiten des Entladungspotentials*. Die Unregelmäßigkeiten des *Entladungspotentials* in Luft (trotz Temperaturkonstanz, Gleichförmigkeit des Feuchtigkeitsgehalts, Abschirmung der Funkenstrecke gegen ultraviolette Strahlen, Reinigung der Elektroden etc.) sind bei rascher Ladung zahlreicher als bei langsamer. Umgekehrt ist es bei der Entladung von Öl, Petroleum, Paraffin etc. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1474—76. [29/5.\*]) BUGGE.

**Pierre Sève**, *Über die Messung von Magnetfeldern in absolutem Maß*. Der Vf. kombiniert die Benutzung der COTTONSchen Wage mit der Anwendung von Induktionsmethoden. Dieses Verf. erlaubt, mit Sicherheit *Magnetfelder* von der Größenordnung von 15 000 Gauß mit einer Genauigkeit von ca.  $\frac{1}{1000}$  zu messen. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1478—80. [22/5.\*]) BUGGE.

**Lüppo-Cramer**, *Kolloidchemie und Photographie*. (Forts. von Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 97; C. 1911. I. 1028.) VIII. *Über die Rolle des Dispersitätsgrades des Silbers bei einigen Reaktionen*. Gelbrotes bis rotes bei der Reduktion von Silbersalz in reiner Gelatineslg. entstandenes Silber sol geht leicht in grünes Sol über; ist die Gelatine dagegen unrein (z. B. halogenidhaltig), so bleibt die gelbrote Farbe bestehen. Durch Zusatz von Haloidsalzen, noch rascher KCN, werden die grünen Sole wieder zu gelbroten peptisiert, während violette und blaue dabei unverändert bleiben. — Das ohne Keime reduzierte (grauweiße) Silber bleicht mit  $\text{HgCl}_2$  sehr viel langsamer als das mit Keimen reduzierte (schwarze) zu (weißem)  $\text{AgCl}$  aus; in letzterem Falle wird die Rk. durch Ggw. von Alkalihaloiden, bzw. KCN gehemmt. — Die *katalytische Zers. des  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch kolloides Silber* wird (BREDIG) durch Zusatz von Emulsoiden in eine rein chemische Auflösung von  $\text{Ag}$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  umgewandelt. Durch Zusatz von Haloiden oder Cyaniden werden beide Vorgänge „gelähmt“, und zwar um so mehr, je größer die Dispersität des Silbers ist. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 240—45. Mai. [25/1.] Frankfurt a. M. Wiss. Lab. der Dr. C. SCHLEUSSNER-A.-G.) GROSCHUFF.

**A. und L. Lumière und A. Seyewetz**, *Über die Verwendung der Chinone und deren Sulfosäurederivaten zum Verstärken der Silberbilder und Tönen derselben in verschiedenen Farben*. (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences s. C. 1910. II. 1796.) Nachzutragen ist folgendes: Das durch Benzochinon verstärkte Bild zeigt einen geringen Schleier, welchen man durch Baden der gewaschenen Platte in verd. Ammoniakfl. (1 + 1) beseitigen kann. Der aus 10 g benzochinonsulfosaurem Na, 25 g KBr und 1000 ccm W. bestehende Verstärker wirkt weniger energisch, als der mit freiem Benzochinon hergestellte. — Die Verwendung von



Chinon für photographische Zwecke ist der Soc. Anonyme des Plaques et Papiers phot. A. LUMIÈRE et ses Fils patentiert. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 170—73. 21/5.)  
DÜSTERBEHN.

**M. Chanoz**, *Physikalische Entwicklung eines radiographischen Bildes nach dem Fixieren mit Natriumthiosulfat und nach längerem Auswaschen der bestrahlten empfindlichen Platte.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 146. 172; C. 1908. I. 1023.) *X-Strahlen* rufen wie Lichtstrahlen auf empfindlichen Bromsilberplatten das Phänomen der Solarisation hervor. Eine weitere Analogie zwischen beiden Strahlungen besteht darin, daß sie bei „physikalischer Entwicklung“ der Platte nach dem Fixieren ein Negativ geben. Unter Umständen ist dieser Behandlungsweise der Vorzug vor der gewöhnlichen (Behandeln mit einem chemischen Entwickler u. darauffolgendes Fixieren) zu geben. Der „physikalische Entwickler“ ist wie folgt zusammengesetzt: 125 g dest. W., 25 g wasserfreies Na-Sulfit, 1 g krystallisiertes Silbernitrat, 1 g p-Phenylendiamin. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1576—77. [6/6.\*].)  
BUGGE.

**L. Brüninghaus**, *Über das Gesetz von Stokes und über eine allgemeine Beziehung zwischen Absorption und Phosphorescenz.* (Vgl. Le Radium 8. 147; C. 1911. I. 1783.) Das STOKESSche Gesetz stellt nur in erster Annäherung eine Lsg. der Frage nach den Beziehungen zwischen erregendem und ausgestrahltem Licht dar. Das Gesetz von LOMMEL (nach dem das Maximum einer Phosphorescenzbande immer näher nach dem roten Ende des Spektrums zu liegt als das Maximum der Absorptionsbande) versagt bei diskontinuierlichen Phosphorescenz- und Absorptionsspektren. Man kann diesem Gesetz aber folgende allgemeinere Fassung geben: Jede Phosphorescenzgruppe findet sich näher an dem roten Ende des Spektrums wie die ihr benachbarte Absorptionsgruppe. Das STOKESSche Gesetz kann, soweit es richtig ist, wie folgt allgemein formuliert werden: Alle festen oder flüssigen phosphoreszierenden Körper zeigen im sichtbaren und ultravioletten Spektrum ein Vorherrschen großer Emissionskräfte für Strahlen von größerer Wellenlänge als diejenigen, welche sie stark absorbieren. Oder: Bei den phosphoreszierenden Körpern ist das Emissionsspektrum im Verhältnis zum Absorptionsspektrum nach den großen Wellenlängen hin verschoben. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1578—80. 6/6. [29/5].)  
BUGGE.

**H. Ambronn**, *Über anomale Doppelbrechung beim Celluloid.* Die akzidentelle, durch Spannungen hervorgerufene Doppelbrechung beim Celluloid zeigt Abweichungen von der n. akzidentellen Doppelbrechung in Gelatine, Glas etc. Die Doppelbrechung ist eine ganz andere bei vorübergehenden u. bei dauernden Deformationen. Im ersteren Falle ist sie positiv und zeigt n. Dispersion; im zweiten ist sie negativ und besitzt eine auffallend starke Dispersion. Stellt man aus bleibend verlängerten Celluloidstreifen mit scharfem Messer Keile her, so zeigen diese sowohl zwischen gekreuzten wie auch zwischen parallelen Nikols eine wesentlich andere Aufeinanderfolge der Farben, wie sie an Keilen aus Quarz oder Gips zu beobachten ist. Man kann diese Erscheinung mit einer Reihe Gipsblättchen verschiedener Dichte und bequemer noch mit einem Quarzkeilkompensatorokular studieren. Das Verhalten des dauernd deformierten Celluloids legte zunächst die Vermutung nahe, daß hier die Polarisationssebene für Phasendifferenzen von  $\lambda$ ,  $3\lambda$ ,  $5\lambda \dots$  um  $90^\circ$  gedreht sei u. daß für die Phasendifferenzen  $\frac{\lambda}{2}$ ,  $\frac{3\lambda}{2}$ ,  $\frac{5\lambda}{2} \dots$  überhaupt keine geradlinige Polarisation zustande käme; doch würde sich diese Erklärung kaum theoretisch begründen lassen, da bei dem molekularen Aufbau



des Celluloids völlig neuartige Verhältnisse vorliegen müßten. Man kann das Versuchsergebnis aber auch durch Annahme einer ganz ungewöhnlich verlaufenden Dispersion der Doppelbrechung verständlich machen. Im Falle des *Strontiumhyposulfats* liegen in der Tat ähnliche Dispersionsverhältnisse vor. Der *Kirschgummi* stimmt zwar nicht in Verlauf der Dispersion, wohl aber in dem Wechsel des Charakters der Doppelbrechung mit dem Celluloid überein. Um einigermaßen übersehen zu können, ob die stark von der Norm abweichenden Erscheinungen durch eine abnorm große Dispersion im Celluloid erklärt werden können, hat Vf. mit dem Spektralokular nach ABBE u. dem ZEISSschen Spektropolarisator an gut gelungenen Keilen aus stark — um etwa 70% — verlängerten Celluloidstäben eine Reihe von Messungen angestellt. Er stellte fest, wo für bestimmte Wellenlängen die ersten Maxima lagen, sowohl bei gekreuzten wie bei parallelen Nikols. Die Werte ließen deutlich erkennen, daß die Farbenfolge im Celluloidkeil wesentlich von der im Quarzkeil verschieden sein muß, und zwar muß diese Verschiedenheit sich wirklich so zeigen, wie sie sich aus den Beobachtungen ergibt. Die große Verschiedenheit zwischen der Dispersion der normalen und anormalen Doppelbrechung kann man in einem und demselben Gesichtsfelde übersehen, wenn man einen 2 mm dicken Celluloidstreifen so biegt, daß eine bleibende Krümmung entsteht. Man hat dann hier Zonen, in denen die bleibende Deformation schon eingetreten, wie solche, in denen sie noch nicht eingetreten ist. Bei Kombination der Mitte der gekrümmten Partie mit einem Quarzkeil erhält man ein charakteristisches Bild zwischen gekreuzten Nikols. Die reine *Nitrocellulose*, das Celloidin, zeigt n. Dispersion der Doppelbrechung, so daß wahrscheinlich der *Campher* die Abweichungen im optischen Verhalten des Celluloids verursacht. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 63. 249—57. 20/2. [10/2.] Jena.)

BYK.

G.-A. Hemsalech, *Über das Spektrum der Luft, welches die Anfangsentladung des Funkens der Selbstinduktion gibt.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 141. 1227; C. 1906. I. 309 und C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1086; C. 1911. I. 1784.) Das Spektrum der Anfangsentladung des Funkens der Selbstinduktion ist Veränderungen unterworfen, indem bald die positiven Banden des *Stickstoffs* vorherrschen, bald das erste Linienspektrum der Luft überwiegt. Der Vf. hat die Bedingungen für die Emission beider Spektren untersucht. Das Spektrum, das man bei einem Funken von 3 mm Länge, mit einer Kapazität von 0,0024 Mikrofarad u. einer Selbstinduktion von 0,044 Henry erhält, besteht aus Linien des ersten Linienspektrums u. gewissen positiven Banden des *Stickstoffs*, welche der zweiten Gruppe von DESLANDRES angehören u. Tripletserien bilden. Die Banden herrschen unter diesen Bedingungen vor, während die Linien ziemlich undeutlich sind. Bei progressiver Vergrößerung der Entladungsdistanz werden die *Stickstoff*banden schwächer und verschwinden schließlich; das Linienspektrum dagegen entwickelt sich stärker und bleibt zuletzt allein zurück. Verkleinert man die Kapazität des Kondensators, so wird die Anfangsentladung intensiver, und die spektroskopische Unters. läßt ein gleichzeitiges Stärkerwerden von Banden und Linien erkennen. Ebenso bringt auch die Vergrößerung der Selbstinduktion eine Verstärkung der Anfangsentladung und ihres gesamten Spektrums mit sich, so daß, für eine gegebene Funkenstrecke, die Intensität des Spektrums der Anfangsentladung eines Selbstinduktionsfunkens umgekehrt mit der Kapazität des Kondensators und direkt mit der Selbstinduktion variiert. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1471—74. [29/5.\*])

BUGGE.

J. Stark, *Über die Anwendung der Lehre von den Energiequanten auf physikalisch-chemische Fragen.* Die Abhandlung von NERNST (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 265; C. 1911. I. 1345) gibt dem Vf. Veranlassung, darauf hinzuweisen, daß er



bereits vor einigen Jahren die Bedeutung der Quantenhypothese für physikalisch-chemische Fragen erkannt hat (Physikal. Ztschr. 9. 85. 356; C. 1908. I. 919; II. 8). (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 420—21. 1/6. [18/4.] Aachen. Physik. Inst. Techn. Hochschule.) SACKUR.

**Pierre Breteau**, *Reduktionsmethode durch Calcium und absoluten Alkohol*. Phenanthren wird durch Ca und absol. A. allein nicht reduziert, dagegen erhält man in quantitativer Ausbeute *Tetrahydrophenanthren*, wenn man sich des von DOBY angegebenen Kunstgriffes zur Darst. von Calciumäthylat mittels alkoh. Ammoniak bedient. Bei der wechselseitigen Einw. von  $\text{NH}_3$ , Ca und A. entsteht zuerst Calciumamid, welches darauf durch den A. unter gleichzeitiger Rückbildung von  $\text{NH}_3$  in Calciumäthylat verwandelt wird.

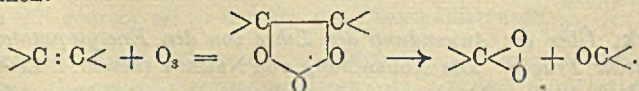


Man übergießt 15 g Ca mit einer Lsg. von 5 g Phenanthren in 200 ccm absol. A., erhitzt zum Sieden, leitet trockenes  $\text{NH}_3$ -Gas ein und entfernt den Kolben vom Feuer, sobald die Rk. eingesetzt hat. Die Rk. vollzieht sich rasch unter stürmischer H-Entw.; nachdem alles Ca gel. ist, erhitzt man 1 Stde. zum Sieden und zers. das Reaktionsprod. durch verd. HCl. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 585—86. 20/6.; Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 580—82. 16/6.) DÜSTERBEHN.

**L. Marino und C. Porlezza**, *Über das Leuchten des Phosphors — Vorlesungsversuche*. Die Verss. bezwecken, das Leuchten des Phosphors einem größeren Auditorium sichtbar zu machen. Von den älteren Verff. hat das der Vff. den Vorzug, daß man roten Phosphor anwenden kann, daß man den Effekt auf größere Entfernung betrachten kann, ohne durch die Dämpfe belästigt zu werden, und daß man ein Gas für die Fortführung der P-Dämpfe verwenden kann, das an der Rk. nicht teilnimmt. Da Vff. hierzu  $\text{CO}_2$  benutzen, so überzeugen sie sich noch besonders, daß diese bei ihren Bedingungen den P nicht angreift. Die Anordnung ist die folgende. Ein Strom von  $\text{CO}_2$  streicht durch eine gesättigte Lsg. von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , über  $\text{CaCl}_2$ , über roten P in einer Röhre aus schmelzbarem Glase, die geheizt werden kann, um endlich in einen luftgefüllten Kolben einzutreten. Bei Mischung mit der Luft erzeugt der stark mit  $\text{CO}_2$  verdünnte P-Dampf eine grüne Lumineszenzflamme. Man kann auch in dem Kolben zunächst einen P-Nebel durch Kühlung mit W. von außen herstellen, der beim Durchleiten von mit 10% Luft vermischter  $\text{CO}_2$  die Lumineszenzerscheinung gibt. Bei der Verbrennung des P entsteht ein gelbes Produkt, das mit Hilfe einer Vorlage in größeren Mengen hergestellt wurde u. nach Analyse ziemlich gut auf die Formel  $\text{P}_4\text{O}$  stimmt. Vff. glauben so drei Arten der Oxydation von P unterscheiden zu können: 1. Bei Luftüberschuß, B. von  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 2. im Luftstrom, B. von  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{P}_4\text{O}$ ; 3. bei Oxydation mit stark verd.  $\text{O}_2$ , B. von  $\text{P}_4\text{O}$ . (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 442—46. 19/3. Inst. f. allgem. Chem. d. Univ. Pisa.) BYK.

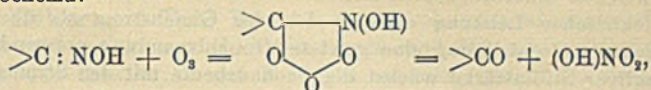
## Anorganische Chemie.

**A. Angeli**, *Beziehungen zwischen einigen Derivaten des Sauerstoffs und des Stickstoffs*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 29; C. 1910. II. 861.) Nach HARRIES reagiert Ozon auf Verbb. mit doppelter oder dreifacher Bindung unter B. sogenannter *Ozonide*, die z. B. in der angegebenen Weise eine Spaltung erleiden können:

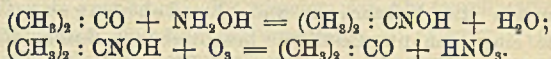




Analog wirkt Ozon nach HARRIES (LIEBIGS Ann. 343. 323; C. 1906. I. 542) auch auf Verbb. mit mehrfachen Bindungen zwischen C und N, z. B. auf Oxime nach dem Schema:



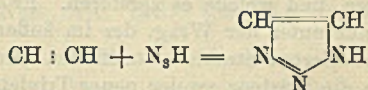
das heißt an Stelle des einen O im Ozon O—O—O tritt entweder ein C-Atom  $>C < \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}$  oder ein N-Atom O—N(OH)—O. Ausgehend vom Aceton, das man zuerst in das Oxim verwandelt u. dann mit Ozon behandelt, erhält man das Keton wieder:



Hieraus würde sich die einfache Beziehung:  $NH_2OH + O_3 = H_2O + HNO_3$  ergeben. Aus der  $HNO_3$  kann man nach THIELE das Nitramid:



gewinnen, das leicht unter  $H_2O$ -Verlust  $N_2O$  ergibt:  $O-N(NH_2)-O \longrightarrow N_2O$ , und dieses tauscht bei Einw. von  $NH_3$  (unter Form von Natriumamid nach W. WISLICENUS) seinen O mit dem Rest  $>NH$  zur Stickstoffwasserstoffsäure  $N_2H$  aus. Man kann also in dieser Weise im Ozon einen O nach dem anderen durch N ersetzen:  $O-O-O \longrightarrow O-N(OH)-O \longrightarrow N-N-O \longrightarrow N-N-NH$ . Die beiden Endglieder Ozon u.  $N_3H$  stehen einander näher als die Zwischenglieder; jene bilden sich beide unter Absorption von Wärme und sind daher beide explosiv; sie sind beide giftig und von erstickendem Geruch; sie reagieren beide mit Verbb. mehrfacher Bindung, wobei Ozon Ozonide (s. o.) liefert, Stickstoffwasserstoffsäure und ihre Ester dagegen nach der Gleichung:



Triazole. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 625—27. 7/5.) ROTH-Cöthen.

**Gedeon Lechner**, *Über die Bestimmung des Ozons mittels alkalischer Jodkaliumlösung.* Bei der Titration des Ozons durch neutrale KJ-Lsg. muß man mehrere Absorptionsflaschen hintereinander benutzen, um die durch den Gasstrom mitgerissenen Joddämpfe zu absorbieren. Da dies Verf. umständlich ist, benutzt der Vf. eine alkal. KJ-Lsg., in welcher durch das Ozon Jodat gebildet wird. Dasselbe kann nach dem Ansäuern titriert werden. Zur Prüfung der Methode wurde die Menge des im Ozonisator gebildeten Ozons durch Messung der Druckänderung bei konstantem Volumen bestimmt, dann der Inhalt des Ozonisators durch reinen Sauerstoff in das Absorptionsgefäß ( $\frac{1}{5}$ -n. KOH und KJ) gespült und wie angegeben titriert. Die Verss. zeigten völlig befriedigende Übereinstimmung. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 412—14. 1/6. [7/4.]) SACKUR.

**Gedeon Lechner**, *Über den Einfluß der Unterbrechungszahl und der Stromform auf die Ozonbildung.* Es wurde der Einfluß der in der Überschrift genannten elektrischen Variablen auf die Ozonausbeute in einem BERTHELOTSchen Rohr untersucht. Als Stromquelle diente ein großes Induktorium, das gebildete Ozon wurde nach der im vorstehenden Referat mitgeteilten Methode bestimmt. Unter Innehaltung gewisser Vorsichtsmaßregeln, die einen Vergleich der einzelnen Verss.



ermöglichte, ergab sich, daß die Ozonausbeute mit wachsender Unterbrechungszahl (bis 240 pro sec) nahezu linear ansteigt. Weitere Vers. erstrecken sich auf den Vergleich zwischen unterbrochenem Gleichstrom und Wechselstrom. Bei gleicher effektiver elektrischer Leistung erweist sich der Gleichstrom als überlegen, da wahrscheinlich zur Ozonisierung eine gewisse Minimalspannung notwendig ist. Bei gleicher effektiver Stromstärke wächst die Ozonausbeute mit der Stromstärke; hier erweist sich umgekehrt der Wechselstrom dem Gleichstrom überlegen. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 414—20. 1/6. [7/4.] Elektrochem. Lab. des Joseph-Polytechnikums, Budapest.) SACKUR.

**William Watson**, *Das Volumen des Wassers bei hohen Drucken und Temperaturen.* Es wurden die Volumina und Ausdehnungskoeffizienten des Wassers mit Hilfe einer von DES COUDRES beschriebenen Bombe für Drucke höher als der kritische bis zu 1000° hinauf bestimmt. Für alle untersuchten Drucke und Temp. nimmt der Differentialquotient  $\frac{dV}{dt}$  mit steigender Temp. zu bis zu einem Maximum, dessen Wert für größere Drucke kleiner wird. Das W. in fl. Zustande (d. h. bis zu 365°) verhält sich in dieser Beziehung normal wie andere Fl. bei niederen Temp. Die kritische Temp. braucht andererseits nicht weit überschritten zu werden, und das W. zeigt wie ein ideales Gas konstante Ausdehnungskoeffizienten. (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss., Math.-phys. Kl. 63. 264—68.) BYK.

**A. Tian**, *Über die Strahlungen, welche das Wasser zersetzen, und über das äußerste ultraviolette Spektrum des Quecksilberbogens.* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1012; C. 1911. I. 1675.) Das ultraviolette Licht der Quarzquecksilberlampe zersetzt rapide Wasserstoffsuperoxyd; gleichzeitig bewirkt aber ultraviolettes Licht in reinem Wasser die Bldg. von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Der Vf. untersuchte die Frage, welche Strahlen das H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> erzeugen, und welche es zerstören. Er fand, daß die Oxydation des W. zum Superoxyd nur unter der Wrkg. der im äußersten Ultraviolett (unterhalb 1900 Ångström) lokalisierten Strahlen stattfindet. Im äußersten Ultraviolett des Hg-Spektrums konnte die Existenz zweier neuer Triplets nachgewiesen werden, denen folgende Wellenlängen zukommen: 1846, 1848, 1851, 1941, 1971, 2000 Ångström. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1483—85. [29/5.\*]) BUGGE.

**G. Kümmell**, *Die Aktivierung des Chlorgases durch Belichten.* In einer früheren Arbeit war festgestellt worden, daß das durch Licht aktivierte Chlor keine Dissoziation erleidet (Ztschr. f. Elektrochem. 15. 252; C. 1909. I. 1688). Nunmehr sollte untersucht werden, ob das belichtete Chlor ionisiert ist. Zu diesem Zwecke wurde ein Elektroskop gasdicht mit einem Gaskondensator und Zerstreuungskörper verbunden, dessen Belegungen aus Pt-Blech bestanden. Als Lichtquelle diente eine Bogenlampe. Indifferente Gase, wie N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O-Dampf, gaben weder im Dunkeln, noch bei Belichten eine merkliche Leitfähigkeit, ebensowenig trockenes Chlorgas. Dagegen trat Ionisation bei Belichtung auf, wenn das Chlor nicht ganz trocken war, und zwar wuchs der Effekt im allgemeinen mit dem Gehalt an Wasserdampf. Dadurch wurde die Vermutung nahe gelegt, daß das im Lichte entstehende HCl die Ursache der Ionisation ist. Demgemäß zeigte auch ein Gemisch von Luft und wenig HCl eine deutliche Ionisation beim Belichten. Der Zusatz von Sauerstoff zum Chlor, der die B. des HCl beeinträchtigt, verminderte ebenfalls die Ionisation. Hiermit im Zusammenhang steht die Einw. des Sauerstoffs auf die sogenannte Induktionsperiode des Chlorknallgases. Mit der Ionisierung des Gases ging stets ein Angriff des Pt parallel, und zwar trat die B. der Platinchlorwasser-



stoffsäure ausschließlich an der positiven Elektrode ein. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 409—12. 1/6. [6/4.] Rostock. Physik.-chem. Lab.) SACKUR.

**Erich Müller und Paul Koppe**, *Einfluß der Stromkonzentration auf die elektrolytische Chloratbildung*. Nach FOERSTER und MÜLLER erfolgt die Chloratbildung bei der Elektrolyse auf 2 Wegen, nämlich erstens anodisch aus Hypochloritionen unter Sauerstoffentw. und zweitens chemisch aus  $\text{ClO}'$  und unterchloriger S. Durch Ansäuern kann man den zweiten Vorgang begünstigen und dadurch den Sauerstoffverlust verringern. In der vorliegenden Mitteilung wird durch zahlreiche systematische Verss. gezeigt, daß man den gleichen Effekt auch erzielen kann, wenn man die Stromkonzentration, d. h. das Verhältnis Stromstärke zu Elektrolytvolumen verringert. Es erweist sich als zweckmäßiger, mit kleinem Säuregehalt und großem Volumen als umgekehrt zu arbeiten. (Ztschr. f. Elektrochem. 17. 421—30. 1/6. [23/5.] Stuttgart.) SACKUR.

**F. M. Jaeger**, *Über den Einfluß, welchen Strahlung auf die elektrische Leitfähigkeit von Antimonit aus Japan (Shikoku) ausübt*. Bei seinen Studien (vgl. Ztschr. f. Krystallogr. 44. 45; C. 1908. I. 4) fand Vf. den Widerstand des sehr schlecht leitenden Antimonits an Stäbchen von einigen Zentimetern Länge zu  $500 \cdot 10^6$  bis  $20000 \cdot 10^6$  Ohm, beobachtete aber, daß dieser Widerstand stark abnimmt, wenn Lichtstrahlen das Material treffen. Temperaturerhöhung für sich allein vergrößert den Widerstand. Die verschiedenen Lichtarten verkleinern den Widerstand nicht in gleichem Maße: Weißes Licht vergrößerte die Leitfähigkeit bei einem bestimmten Vers. um 200%, rotes um 194%, gelbes um 153%, grünes um 116%, blaues um 176%; grünes Licht wickelt also am wenigsten. Es wird noch auf die Tatsache hingewiesen, welche MÜLLER (N. Jahrb. f. Mineral. 17. 187) am Antimonit gefunden hat, daß die Brechungsindices für die grünen Strahlen ihre größten Werte erreichen, und daß gleiches auch für die Doppelbrechung gilt. (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 1907. 809—14; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 306. 13/6. Ref. STÖCKL.) ETZOLD.

**Livio Cambi**, *Über die Siliciumsulfide*. II. Mitteilung. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 294; C. 1910. II. 1863.) Die schwarze und die gelbe Form des *Siliciummonosulfids* verhalten sich wesentlich verschieden bei der *Hydrolyse*. Das gelbe Sulfid reagiert so energisch mit W., daß manchmal Entzündung eintritt. Die Hydrolyse wird vollständig durchführbar, wenn man die kompakteren, reinen Partien des Sulfids aussucht und in kleinen Mengen mit eisgekühltem, luftfreiem W. in einer  $\text{H}_2$ -Atmosphäre reagieren läßt. Das weiße Produkt der Hydrolyse oxydiert sich leicht schon in Berührung mit W. bei gewöhnlicher Temp. und entwickelt  $\text{H}_2$ . Nach vollständiger Hydrolyse wird es mit k. W., A. und Ä. gewaschen und im Vakuum zur Gewichtskonstanz gebracht. Es wird leicht von Alkalien angegriffen und schon von  $\text{NH}_3$  unter  $\text{H}_2$ -Entw. in Kieselsäure verwandelt. An der Luft erhitzt verbrennt es zu  $\text{SiO}_2$ . Es hat stark reduzierende Eigenschaften und spaltet sich im Vakuum bei etwa  $400^\circ$  in  $\text{H}_2$  und Kieselsäure, die freies Si enthält. Die Verb. hat die Zus. des Siliciumameisensäureanhydrids,  $(\text{H}-\text{SiO})_2 \cdot \text{O}$ . Die Hydrolyse wird also folgendermaßen formuliert:  $\text{SiS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H} \cdot \text{SiO} - \text{OH} + \text{H}_2\text{S}$ , wobei nachträglich Anhydrierung der erhaltenen S. eintritt. Die Entstehung der Siliciumameisensäure wird als eine tautomere Umwandlung eines bivalenten Siliciumhydrats gedeutet entsprechend einer von HANTZSCH beim Ge, also einem Gliede der gleichen Reihe des periodischen Systems, aufgefundenen Tautomerisation nach der Formel:  $\text{Ge}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{H}-\text{GeO} \cdot \text{OH}$  (Ztschr. f. anorg. Ch. 30. 239; C. 1902. I. 1192). Die Hydrolyse des gelben Sulfids



findet ihr Gegenstück in der Einw. von trockener HCl auf dasselbe. Die Rk. geht bei 240—260° unter B. von H<sub>2</sub>S vor sich. Bei Kondensation des Reaktionsprod. in einer Kältemischung erhält man eine Fl., die größtenteils unterhalb 40° sd. und hauptsächlich *Siliciumchloroform* (Kp. 33°) darstellt. Das gelbe SiS schließt sich in seinen Eigenschaften vollständig den gleichwertigen Sulfiden der vierten Gruppe an, z. B. in der Farbe, die mit wachsendem At.-Gew. sich allmählich verdunkelt. Die Hydrolyse des schwarzen Sulfids führt bisher nicht zu Prodd. von erkennbarer Konstitution, ebensowenig die Einw. von HCl. Doch kann man schließen, daß dieses Sulfid zwei Bestandteile enthält, von denen der eine SiO<sub>2</sub> ergibt, der andere Prodd., aus denen man Si erhalten kann. Das schwarze Monosulfid wird daher als Prod. einer Spaltung des gelben Sulfids nach der Gleichung angesehen:  $2\text{SiS} \rightarrow \text{Si} + \text{SiS}_2$ . Aus dem Verhalten des gelben Sulfids, aus der konstanten Zus. der kompakten Massen des schwarzen Sulfids wird geschlossen, daß nur bei der Sublimationstemp. 980—1000° und oberhalb derselben das eigentlich gelbe Siliciummonosulfid stabil ist. Es entgeht aber der Zers. durch schnelle Abkühlung seiner Dämpfe. Für diese Auffassung werden verschiedene Vers. beigebracht. 1. Bei längerer Versuchsdauer läßt sich bei Temp. unterhalb 980° in einer kalt-warmen Röhre die gelbe in die schwarze Modifikation überführen. — 2. Aus dem schwarzen Sulfid läßt sich unterhalb der Sublimationstemp. ein bläuliches Siliciummetall erhalten. — 3. Oberhalb der Sublimationstemp. läßt sich aus Si und SiS<sub>2</sub> schwarzes und gelbes Monosulfid nach der Gleichung gewinnen:  $\text{Si} + \text{SiS}_2 \rightarrow 2\text{SiS}$ . Die Auffassung erklärt gewisse von SABATIER bei der Sulfurierung von Si beobachtete Erscheinungen und scheinbare Widersprüche, die sich zwischen SABATIER und COLSON bei der Sulfurierung dieses Metalls ergeben haben. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 433—40. 19/3. Mailand. Elektrochem. Lab. des R. Istituto tecnico superiore.) BYK.

**Livio Cambi**, *Über die amorphen Zustände des Siliciums*. Bei den Umwandlungen des Siliciummonosulfids tritt amorphes Si auf (vgl. vorst. Ref.). Es gibt zwei Typen desselben, den aktiven von BERZELIUS und den weniger reaktionsfähigen von VIGOUREUX. WILKE-DÖRFURT (WALLACH-Festschrift 671; C. 1909. II. 1965) führt die Aktivität der ersten Modifikation auf Feinpulverigkeit des Materials zurück, was Vf. bezweifelt. Sein amorphes Si unterscheidet sich von den bekannten, von ihm zum Vergleich hergestellten Substanzen durch Farbe und D. Die D. seines Prod. ist 2,08, die desjenigen von VIGOUREUX 2,35. Beim Erwärmen des Prod. von CAMBI auf 900° steigt die D. und es nähert sich in seinen Eigenschaften der Substanz von VIGOUREUX. Die einzelnen Prodd. werden nicht als allotrope Modifikationen, sondern als Gemische angesehen. Analog wie beim C haben die weniger stabilen Formen beim Erwärmen die Tendenz, in die stabilen überzugehen. Die aktiven Formen zeigen einen Gehalt an Hydriden und Oxiden des Si. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 440—42. 19/3. Mailand. Elektrochem. Lab. des R. Istituto tecnico superiore.) BYK.

**F. Croze**, *Über das zweite Spektrum des Wasserstoffs im äußersten Rot*. Das zweite Spektrum des Wasserstoffs ist zwischen  $\lambda$ 6527 und 2480 A.-E. genau bekannt; für den weniger brechbaren Teil fehlen jedoch zuverlässige Angaben. Der Vf. untersuchte die Gegend zwischen  $\lambda$ 8000 und  $\lambda$ 6836; die Wellenlängen der hier beobachteten Linien werden tabellarisch mitgeteilt. Es gelang nicht, eine ausgesprochene Regelmäßigkeit in der Verteilung der aufgefundenen Linien zu entdecken. Intensitätsänderungen zeigten folgende Gruppierungen an: 7565—7368, 7368—7186, 7186—6980, 6980—6823. (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 1574—76. [6/6.\*].) BUGGE.



W. Diesel, *Über isomorphe Mischsalze von wasserfreiem Kalk-, Magnesium- und Eisencarbonat.* Anlaß zu der Arbeit gaben LINCKS Studien über die Entstehung der Dolomite (Ztschr. Dtsch. Geol. Ges. 61. 230; C. 1911. I. 1243). Es sollte in dem Calciummagnesiumcarbonat das Mg in verschiedenem Maße durch Eisenoxydul ersetzt werden. Das Herstellen, Filtrieren u. Trocknen der Ndd. mußte unter Luftabschluß ( $\text{CO}_2$ ) vorgenommen werden (siehe das Original). Die Hauptresultate werden in folgende Sätze zusammengefaßt: Das Eisencarbonat zeigt größere Neigung, mit Calciumcarbonat isomorphe Mischsalze zu bilden als das Magnesiumcarbonat. Calcium- und Eisencarbonat mischen sich in allen Verhältnissen zu vollkommen einheitlichen Substanzen, Magnesiumcarbonat dagegen tritt nur bis zu einem geringen Betrage in das Mischsalz ein. Bei der Fällung von Kalk-, Magnesia- und Eisenoxydulsalzen mit Ammoniumsescuicarbonat wird Fe vollständig ausgefällt, während etwas Kalk und viel Magnesia in Lsg. bleibt. Das Calciumcarbonat tritt in den Mischcarbonaten als Vaterit auf. U. Mk. betrachtet, stellen sämtliche Mischsalze vollkommen einheitliche Substanzen dar und bestehen aus verschiedenen großen Sphärolithen. Der Eisengehalt ist auf die Größe der Sphärolithe von großem Einfluß. Je höher der Eisengehalt, desto kleiner sind die Sphärolithe. Vom Eisengehalt hängt auch die äußere Form ab. Eisenreichere Sphärolithe haben vollkommene Kugelgestalt und sind scharf begrenzt, eisenarme sind wenig kugelig, unscharf und zackig. Konzentrisch schalige und radialfaserige Strukturen sind am deutlichsten an eisenarmen Substanzen zu bemerken. Bei wachsendem Eisengehalt wird besonders die radialfaserige Struktur immer feiner und schwerer sichtbar. Die Sphärolithe schließen sehr oft einen trüben Kern ein, der zuweilen Krystallhabitus zeigt. Solche Substanzen geben, in HCl gelöst, häufig mit Chlorbarium einen Nd., so daß die Kerne wahrscheinlich zum Teil aus Gips bestehen. Gerade solche Sphärolithe, welche einen Kern enthalten, zeigen die beiden Strukturen am deutlichsten. Sie sind dagegen vollkommen unsichtbar bei kalkfreien Sphärolithen. Sämtliche Sphärolithe sind negativ doppeltbrechend, zeigen zwischen gekreuzten Nicols farbige Ringe und ein schwarzes Kreuz. Von den drei Modifikationen des kohlsauren Kalkes fällt die VATERsche das Eisen aus Oxydullsgg. am schnellsten. Läßt man Calciummagnesiumcarbonate auf Eisenoxydulsalzlsgg. einwirken, so fällt das Magnesiumcarbonat das Eisen schneller als das Calciumcarbonat. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 250—77. 13/6. Jena.)

ETZOLD.

Ed. Chauvenet, *Dissoziation von  $\text{ThCl}_4 \cdot 18\text{NH}_3$ .* (Vgl. C. r. d. l'Acad. des sciences 151. 387; C. 1910. II. 1028.) Die Verb.  $\text{ThCl}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  ist nur bei niedriger Temp. beständig; unter gewöhnlichem Druck zers. sie sich bei  $-5^\circ$  in  $\text{ThCl}_4 \cdot 12\text{NH}_3$ . Vf. hat die Dissoziation der Verb.  $\text{ThCl}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  in einem von ihm konstruierten, hahnlosen App. (Fig. im Original) bei  $+8^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $-10^\circ$  u.  $-22,5^\circ$  bestimmt u. folgende Werte erhalten.  $t$  ist die wirkliche,  $T$  die absol. Temp.,  $p$  der Druck:

$t$	$T$	$p$	$t$	$T$	$p$
$+8^\circ$	281°	1630 mm	$-10^\circ$	263°	560 mm
$0^\circ$	273°	1031 mm	$-22,5^\circ$	250,5°	246 mm

Die spezifische Wärme des  $\text{ThCl}_4$  zwischen  $-23$  u.  $+17^\circ$  wurde zu 0,407, die molekulare, spezifische Wärme zu 149,8 ermittelt. Aus diesem Wert u. der molekularen, spezifischen Wärme des festen  $\text{NH}_3$  berechnet sich die molekulare, spezifische Wärme der Verb.  $\text{ThCl}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  zu 356,8, die Lösungswärme derselben Verb. in wss. HCl zu  $+214,2$  Cal. Die Bildungswärme der Verb.  $\text{ThCl}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  ergibt sich aus dem letzteren Wert und den bereits bekannten thermischen Daten zu  $+225$  Cal. Aus der bereits bekannten Bildungswärme der Verb.  $\text{ThCl}_4 \cdot 12\text{NH}_3$  ergibt sich ferner, daß die Fixierung von  $6\text{NH}_3$  durch die Verb.  $\text{ThCl}_4 \cdot 12\text{NH}_3$  +







wurde die Reaktionswärme von  $2\text{CuBr}_2 = 2\text{CuBr} + 2\text{Br}$  zu 22,400 cal. abgeleitet.  $\text{CuBr}$  hat bei  $300^\circ$  noch keinen meßbaren Dampfdruck. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1066—71. Mai. Breslau. Univ.) FRANZ.

## Organische Chemie.

William Jacob Jones und Arthur Lapworth, *Der Einfluß der Temperatur auf den basischen Wasserwert des Äthylalkohols*. Einer eingehenden Widerlegung der Veresterungshypothese GOLDSCHMIDTS (Ztschr. f. physik. Ch. 70. 628; C. 1910. I. 1496) schließt sich eine Ausdehnung der früheren Unterss. (Journ. Chem. Soc. London 97. 19; C. 1910. I. 989) auf das Temperaturintervall von  $0^\circ$  bis  $25^\circ$  an. Berechnet man aus den gefundenen Werten von  $r$  für  $25^\circ$  und  $0^\circ$ , nämlich 0,097 und 0,050, die Wärmetönung der Rk.:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}\cdot\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O} + \text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}$  zu  $q = \text{ca. } 4300 \text{ cal.}$  u. dann aus dieser Größe den Gang von  $r$  im Intervall von  $0^\circ$  bis  $25^\circ$ , so findet man eine leidliche Übereinstimmung mit den gefundenen Werten, gleichgültig, ob diese aus der katalytischen Veresterung von Phenyllessigsäure durch alkoh.  $\text{HCl}$  oder aus der salzbildenden Kraft der alkoh.  $\text{HCl}$  gegenüber p-Toluolazodiphenylamin abgeleitet wurden, was jedenfalls ein Beweis für den engen Zusammenhang dieser beiden Säurewrkgg. ist. (Journ. Chem. Soc. London 99. 917 bis 937. Mai. Manchester. Univ. Chem. Lab.) FRANZ.

John Wade und Richard William Merriman, *Der Einfluß des Wassers auf den Siedepunkt des Äthylalkohols bei Drucken oberhalb und unterhalb des atmosphärischen Druckes*. Durch fraktionierte Dest. von Alkohol-Wasser-Gemischen mittels des (S. 249) beschriebenen App. wurden die azotropischen Gemische von Äthylalkohol und Wasser, d. h. die unter gegebenen Drucken destillierenden Gemische konstanter Zus. isoliert. Zur Analyse der Destillate wurde die D. bestimmt (Journ. Chem. Soc. London 95. 2180; C. 1910. I. 713) und hieraus mittels der Tafeln von MENDELEJEV durch algebraische Interpolation die Zus. ermittelt. Da nun die Änderung des Kp. mit der Zus. der Gemische zu klein ist, um durch Fraktionierung wasserreicherer oder -ärmerer Gemische ein azeotropisches Gemisch mit Sicherheit direkt isolieren zu können, mußte so verfahren werden, daß zwei solche Gemische aufgesucht werden, welche bei hinreichend kleiner Differenz ihrer Zuss. Fraktionen liefern, deren D.D. sich im entgegengesetzten Sinne ändern. Durch Interpolation mittels der Gradienten der Änderungen findet man dann die Zus. des azeotropischen Gemisches. In der folgenden Tabelle der erhaltenen Resultate gelten die Kpp. für die Wasserstoffskala, während die Drucke auf  $0^\circ$  u.  $45^\circ$  geogr. Breite reduziert sind:

Druck in mm	Kp. des wasserfreien A.	$\frac{dt}{dp}$ per mm	Kp. des binären Gemisches	Wasser- gehalt $c$	$\frac{dc}{dp}$ per mm
1450	$95,5^\circ$	$0,020^\circ$	$95,35^\circ$	4,73	0,0001
1075	$87,26^\circ$	$0,024^\circ$	$87,07^\circ$	4,67	0,0004
760	$78,39^\circ$	$0,033^\circ$	$78,13^\circ$	4,41	0,0011
400	—	$0,058^\circ$	$62,85^\circ$	3,77	0,0034
200	$47,97^\circ$	$0,103^\circ$	$47,95^\circ$	2,70	0,0096
130	$39,35^\circ$	$0,148^\circ$	$39,29^\circ$	1,25	0,025
100	$34,2^\circ$	$0,180^\circ$	$34,2^\circ$	0,54	0,036.

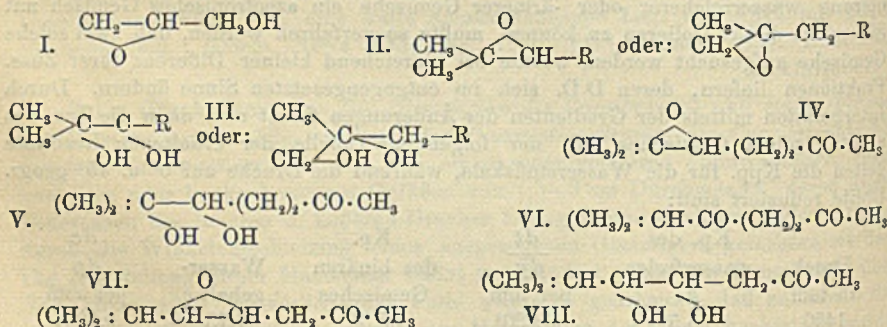
Die hieraus konstruierte  $c$ - $p$ -Kurve hat an ihrem oberen Ende asymptotische Natur; über 100 mm an ihrem unteren Ende hinaus verlängert, würde sie die Null-



ordinate bei ca. 80 mm schneiden. Daß nun bei Drucken unter 100 mm überhaupt keine hylotropischen Mischungen mehr existieren, wird dadurch sehr wahrscheinlich gemacht, daß bei jedem Drucke unterhalb des Schnittpunktes der Kurve mit der Nullordinate wasserfreier A. der am leichtesten flüchtige Bestandteil des wss. A. ist, so daß sich bei hinreichend tiefen Drucken durch Fraktionierung eine deutliche Verminderung des Wassergehaltes erzielen lassen müßte, was durch den Vers. bestätigt wird, und zwar nimmt der Wassergehalt bei systematischem Arbeiten im geometrischen Verhältnis zur Zahl der Fraktionierungen ab. Mit einem modernen technischen Rektifizierungsapp. müßte man unter 50 mm Druck in einer oder zwei Rektifikationen zu 99% ig. A. kommen. Ein weiterer Beweis dafür, daß A. unterhalb gewisser Drucke und Temp. mit W. kein stabiles Gemisch mehr bildet, liegt darin, daß wasserhaltiger A. an trockener Luft schwächer wird, weil A. schneller verdampft. Nach diesen Resultaten kann A. nicht mehr als spez. hygroskopisch angesehen werden; denn wenn auch absol. A. durch eine gewöhnliche Fraktionierung nicht erhalten werden kann, so ist doch diese Erscheinung allein durch den Druck bedingt. (Journ. Chem. Soc. London 99. 997—1011. Mai. London. GUY'S Hospital. Chem. Lab.)

FRANZ.

N. Prileshajew, *Oxydation ungesättigter Verbindungen mittels organischer Peroxyde*. 2. Mitteilung. *Die Oxydation von Derivaten ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit einer Doppelbindung*. Durch Oxydation (vgl. Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42. 1387; C. 1911. I. 1279) von 60 g Allylkohol mit 15 g aktivem Sauerstoff in Chloroformlsg. entsteht das *Oxyd des Allylkohols* (I.),  $C_3H_6O_3$ .  $Kp_{20}$  67—69°,  $Kp_{751}$  162—163°,  $D_4^{20}$  1,1270,  $D_{16}^{16}$  1,1136,  $n_D^{16} = 1,4350$ , farblose, bewegliche Fl. von scharfem Geruch; gibt mit W. *Glycerin*; mit Acetylchlorid entsteht die *Verbindung*,  $C_3H_6O_2 \cdot Cl(CO \cdot CH_3)$ ,  $Kp_{17}$  125—127°. — Als Nebenprod. bei der Oxydation des Allylkohols entstand in geringer Menge *Aldehyd* (Semicarbazon, F. über 245°). — Die Oxydation von 90 g Citronellal mit 8 g Sauerstoff in Chloroformlsg. bei 0° in  $CO_2$ -Atmosphäre liefert das *Oxyd des Citronellals* (II.),  $C_{10}H_{18}O_3$ ,  $Kp_{20}$  126—127°,  $D_4^{20}$  0,9437,  $D_{16}^{16}$  0,9344,  $n_D^{16} = 1,44210$ , bewegliche, aromatische Fl.; die Hydratation ist von einer starken Polymerisation



begleitet: *Verbindung* (III.)  $C_{10}H_{20}O_3$ ,  $Kp_{13}$  180—182°, dickflüssige M.; gibt mit Egen Ester,  $C_{10}H_{19}O_3 \cdot COCH_3$ ,  $Kp_{13}$  175—176°,  $D_4^{20}$  1,0418,  $D_{16}^{16}$  1,0295,  $n_D^{16} = 1,4571$ , bewegliche Fl. — Die Oxydation von 37 g Methylheptenon mit 5 g Sauerstoff in Chloroformlsg. unter Kühlung (das Rohprod. muß mit gasförmigem  $NH_3$  neutralisiert werden, da wss. Alkalien sofort Polymerisation hervorrufen) gibt das *Oxyd des Methylheptenons* (IV.),  $C_8H_{14}O_2$ ,  $Kp_{50}$  68—70°,  $Kp_{745}$  146,5—147,5°, bewegliche Fl., terpenartig riechend, Ausbeute 70%; mit W. entsteht die *Verbindung* (V.),  $C_8H_{14}O(OH)_2$ ,  $Kp_{13}$  139—140°,  $D_4^{20}$  1,0698,  $D_{16}^{16}$  1,0582,  $n_D^{16,2} = 1,4610$ , bewegliche Fl., II. in A.

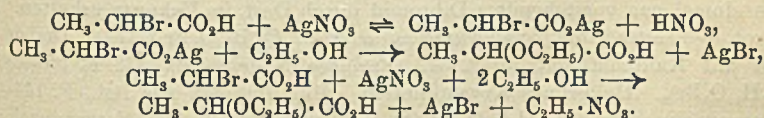


und A., F. 65—66°; die Dehydratation dieses Glykols durch 5—6-stdg. Kochen mit 5%ig.  $H_2SO_4$  gibt ein *Diketon* (VI.),  $C_8H_{14}O_2$ ,  $Kp_{50}$  117—119°,  $Kp_{15}$  94—95°,  $D_4^{20}$  0,9538,  $D_4^{16}$  0,9396,  $n_D^{16,2} = 1,4356$ , bewegliche Fl., *Monosemicarbazon*, F. 197—198°; *Dioxim*,  $C_8H_{16}O_2N_2$ , F. 131,5—132°. — Als Nebenprod. bei der Oxydation des Methylheptenons wurde ein isomeres *Oxyd* (VII.?) gefunden,  $C_8H_{14}O_2$ ,  $Kp_{50}$  115—116°,  $D_4^{20}$  0,9963,  $D_4^{16}$  0,9826,  $n_D^{16,3} = 1,44747$ , bewegliche Fl., gibt mit W. eine *Verbindung* (VIII.),  $C_8H_{14}O(OH)_2$ ,  $Kp_{14}$  143—145°,  $D_4^{20}$  1,0700,  $D_4^{16}$  1,0583,  $m_D^{16,2} = 1,4599$ , F. 62—63,5°, bewegliche Fl., ll. in A., Ä.; wl. in Lg. etc.; bei der Dehydratation dieses Glykols entsteht das obige *Diketon* (VI.),  $Kp_{50}$  116—120°; *Dioxim*,  $C_8H_{16}O_2N_2$ , F. 131,5—133,5°.

Für die Oxyde des Citronells und des Methylheptenons sind verschiedene Strukturformeln möglich, je nach Annahme dieser oder jener Formel für die Ausgangsprod. Das von V. verschiedene *Oxyd* VIII. könnte immerhin dasselbe *Diketon* VI. geben. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 609—20. 25/5. Warschau. Lab. des Polytechnikums.) FRÖHLICH.

E. Kurowski und L. Nissenmann, *Über das Peroxyd des Propylamins*. Beim Mischen von stark abgekühlten Lsgg. von Wasserstoffsperoxyd und Propylamin scheidet sich ein in Ä. unl. dickes Öl ab, das beim Abkühlen mit einem Gemisch von fester Kohlensäure u. Ä. krystallinisch wird. Durch Waschen mit k. Ä. konnte das farblose, krystallinische Prod., eine *Verbindung*,  $C_3H_7 \cdot NH_3 \cdot OOH$ , von 1 Mol. Propylamin und 1 Mol. Wasserstoffperoxyd, gereinigt werden. Eine volle Analyse wurde bisher nicht ausgeführt, nur das Verhältnis 1:1 wurde festgestellt. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 654—55. 25/5. [7/4.] Odessa. Univ.-Lab.) FRÖHLICH.

George Senter und Alfred William Porter, *Die Reaktionsfähigkeit der Halogene in organischen Verbindungen*. Teil VI. *Der Mechanismus der negativen Katalyse*. (Teil V: Journ. Chem. Soc. London 99. 95; C. 1911. I. 804.) Die Rkk. zwischen *Bromessigsäure* oder  $\alpha$ -*Brompropionsäure* in Methylalkohol oder A. und  $AgNO_3$  zeigen eine Abnahme der Geschwindigkeitskoeffizienten bei fortschreitender Rk. Bei gleichem Temperaturkoeffizienten unterscheiden sich diese Rkk. von denen der Ester dadurch, daß jetzt die Geschwindigkeit in Methylalkohol keiner als in A. ist. Nachdem dann gezeigt war, daß bei der  $\alpha$ -Brompropionsäure die Veresterungsgeschwindigkeit durch alkoh.  $HNO_3$  zu klein ist, um unter den Versuchsbedingungen die Rk. zu stören, konnte bewiesen werden, daß die Verzögerung der Rk. mit  $AgNO_3$  proportional einer zugesetzten Menge  $HNO_3$  ist, womit die Annahme bestätigt wird, daß die Hemmung der Rk. mit  $AgNO_3$  von der freiwerdenden  $HNO_3$  ausgeht. Die Tatsache, daß immer nur ca.  $\frac{2}{3}$  der im verbrauchten  $AgNO_3$  enthaltenen  $HNO_3$  als solche frei wird, macht es sehr wahrscheinlich, daß die Rk. nach folgendem Schema verläuft:



Die in diesem Falle und bei der Hydrolyse der  $\alpha$ -Bromfettsäuren durch W. eintretende *negative Katalyse* kann nicht durch die OSTWALDsche Gleichung wiedergegeben werden, da die Rkk. ihren Endpunkt asymptotisch erreichen und nicht in einem falschen Gleichgewicht enden. Es läßt sich aber unter der Voraussetzung, daß die Hydrolyse der  $\alpha$ -Brompropionsäure durch W. sowohl an dem Anion wie an der undissoziierten S. erfolgt, ein Gleichungssystem entwickeln, dessen Integral die Beobachtungen richtig wiedergibt. Entnimmt man hieraus, daß die Geschwindigkeit



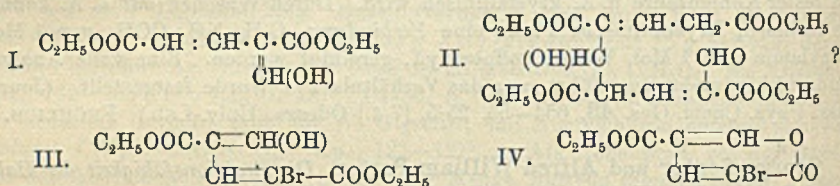
den Konzentrationen der reagierenden Stoffe proportional, der Konzentration des negativen Katalysators umgekehrt proportional ist, so erhält man für die Rk. zwischen  $\alpha$ -Brompropionsäure und  $\text{AgNO}_3$ :  $dx/dt = k(a-x)^2/{}_3x$  oder integriert:

$$x/(a-x) - \ln[a/(a-x)] = 3kt/2,$$

woraus sich mittels der Messungen eine Konstante berechnen läßt. Daß die katalytische Wrkg. des frischen  $\text{AgBr}$  auf die Rkk. zwischen  $\text{Ag-Salzen}$  u. organischen Bromverb. von kolloidalem  $\text{AgBr}$  ausgeht, wurde damit bewiesen, daß bei Zusatz von Gelatine als Schutzkolloid die Rk. deutlich schneller verläuft. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1049—58. Mai. St. Marys Hospital Medical School. Chem. Department. Univ. College. Phys. Department.)

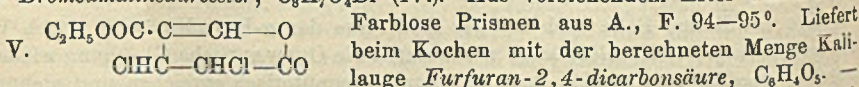
FRANZ.

**Wilhelm Wislicenus und Margarita von Wrangell, Über den Formylglutaconsäureester und seine Isomerieverhältnisse.** Der kristallinische Formyl- oder Oxymethylenglutaconsäureester (I.) geht in feuchter Luft allmählich in eine zähligige Form über, die das doppelte Mol.-Gew., also die Formel  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$  besitzt. Diese Polymerisation geht auch in Lsg. vor sich, aber je nach der Natur des Lösungsmittels mit sehr verschiedener Geschwindigkeit. Der bimolekulare Ester besitzt bedeutend geringere Reaktionsfähigkeit als der einfache Ester.



**Experimenteller Teil.** *Formylglutaconsäureester* (I.). Liefert beim Stehen an feuchter Luft oder in Lösungsmitteln, am besten in feuchtem Ä.: *Dimeren Formylglutaconsäureester*,  $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_{10}$  (II.?). Farbloses, dickes Öl, sl. in organischen Lösungsmitteln außer PAe. Die alkoh. Lsg. wird durch  $\text{FeCl}_3$  tiefrot gefärbt. Reagiert nicht mit  $\text{Br}$ ,  $\text{HBr}$ , Phenylhydrazin oder Benzoylchlorid. Liefert beim Erhitzen *Trimesinsäureester*,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOC}_2\text{H}_5)_3$ .<sup>3,4,5</sup> Der dimere Ester liefert mit Phenylisocyanat eine *Verb.*  $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_{11}\text{N}$ . Gelbes Öl. Reagiert nicht mit  $\text{FeCl}_3$ .

Der gewöhnliche monomolekulare Formylglutaconsäureester liefert folgende *Derivate*: *Benzoylverb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_6 = (\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5)\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Farblose Nadeln aus Ä., F. 63,5°. — *p-Nitrobenzoylverb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N} = (\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5)\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ . Farblose Nadeln aus Ä., F. 117°. — *Phenylisocyanatverb.*,  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N} = (\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5)\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . Farblose, rhombenförmige Täfelchen aus Ä. + PAe., F. 74°. — *Dibromid*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{Br}_2$ . Zersetzliches Öl. — *Ötiger Bromformylglutaconsäureester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Br}$ . Wurde einmal aus vorstehendem Dibromid durch Dest. im Vakuum erhalten.  $\text{FeCl}_3$  färbt rot. — *Fester Bromformylglutaconsäureester*,  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{Br}$  (III.). Aus dem Dibromid mit Kaliumäthylat in Ä.-A. Farblose Nadeln aus Ä., F. 55—56°. —  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Br})_2$ . Hellgrünes Krystallpulver. Mkr. Prismen aus Bzl., F. 144—145°. — *Bromcumalinsäureester*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{Br}$  (IV.). Aus vorstehendem Ester durch Dest.



*Dichlorcumalinsäureester*,  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{Cl}_2$  (V.). Aus Formylglutaconsäureester in  $\text{Chlf.}$  beim Einleiten von Chlor und Destillieren des entstehenden Prod. Öl,  $\text{Kp.}_{18-27}$  175—180°. (LIEBIGS Ann. 381. 367—84. 1/6. [21/4.] Tübingen. Chem. Lab. der Univ.)

POSNER.







chlorid, so geht sie unter heftiger HCl-Entw. in Lsg., u. man erhält das *Anhydrid der 1-Phenyl-5-acetoxypyrazol-3-carbon-4-essigsäure* (II.); glänzende Nadeln aus Bzl.; F. 150—151°. Durch Kochen mit Alkali entsteht die bei 232° schm. Phenylpyrazoloncarbonessigsäure. Kocht man dagegen mit A. und fällt mit W., so gewinnt man den *Halbester der 1-Phenyl-5-acetoxypyrazol-3-carbon-4-essigsäure*,  $C_{16}H_{16}O_6N_2$ , glänzende Nadeln (aus A. oder Bzl.); F. 178—182°; ll. in Sodalg.

*Additionsprod. von Diphenylhydrazin und Oxalbernsteinsäureester*,  $C_{24}H_{30}O_7N_2$ , aus den Komponenten in W.; Krystalle aus A.; F. 78—79°; Kryställchen aus Ä. beim Eindampfen; F. 81°; ll. in Bzl., Chlf., w. A., etwas schwerer in Ä.; wl. in Lg.; unl. in W. Verliert beim Aufbewahren W. u. geht in das *Diphenylhydrazon des Oxalbernsteinsäureesters*,  $C_{24}H_{28}O_6N_2$ , über; rascher erhält man es durch Fällen der alkoh. Lsg. mit W.; Öl. — Läßt man 2 Mol. Oxalbernsteinsäureester auf 1 Mol. Hydroxylamin in W. einwirken, so entsteht das *Additionsprod.*  $C_{24}H_{30}O_{15}N$ ; feine Nadeln aus w. Ä.; erweicht bei 55°; F. 61—62°; in organischen Mitteln ll. oder zll.; wird jedoch meist nicht unverändert zurückgehalten. Man bekommt dann — besonders wenn erwärmt wurde — ein Öl, welches die  $FeCl_3$ -Rk. gibt und 1 Mol.  $H_2O$  verloren hat. —  *$\alpha$ -Ketoglutar säure* (mit K. Lohmeyer). Kryställchen aus Essigester durch PAe.; F. 115—116°. Liefert mit A. und HCl den *Diäthylester*,  $C_2H_5O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$ , farblose, schwach riechende Fl.; Kp.<sub>23</sub> 160°. — *Phenylhydrazon*,  $C_{11}H_{13}O_4N_2$ , Täfelchen aus w. Essigester durch Chlf.; F. 152—153°; ll. in A., Aceton, Essigester; wl. in Ä., Bzl., Chlf. Die Lsg. in  $H_2SO_4$  wird durch  $FeCl_3$  oder Dichromat purpurrot. — Geht bei längerem Aufbewahren im Exsiccator oder beim Erhitzen mit oder ohne Lösungsmittel über in das Anhydrid, die *1-Phenyl-6-pyridazinon-3-carbonsäure* (III.); Blättchen; F. 172°. — Leitet man in die alkoh. Lsg. HCl, so scheidet sich  $NH_4Cl$  ab, und man erhält den *Diäthylester der Indol- $\alpha$ -carbonsäure- $\beta$ -essigsäure* (IV.); Blättchen; F. 83—84°. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1564—73. 17/6. [1/6.] Tübingen. Chem. Lab. d. Univ.) JOST.

E. E. Blaise und H. Gault, *Untersuchungen über die Ketodisäuren. III.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 588—92. 20/6. — C. 1908. II. 768; 1909. I. 914.)

DÜSTERBEHN.

Em. Bourquelot und M. Bridel, *Einwirkung des Invertins auf die sich von der Lävulose ableitenden Polysaccharide: Anwendung zum Studium des Molekulargewichtes der Verbascose.* (Kurzes Ref. nach C. d. r. l'Acad. des sciences s. C. 1911. I. 1816.) Nachzutragen ist folgendes: Stachyose wird durch das Invertin weit schneller hydrolysiert, als die Verbascose. Während die Stachyose unter dem Einfluß des Invertins in 3 Tagen 83,9, in 6 Tagen 100% ihrer Lävulose abgespalten hat, ist der Lävuloseanteil der Verbascose in dieser Zeit nur zu 26,9, bzw. 42,7% hydrolysiert. Die Verbascose kann demnach kein Isomeres der Stachyose sein, sondern muß ein höheres Mol.-Gew. als dieser Zucker besitzen. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 569—74. 16/6.)

DÜSTERBEHN.

Oechsner de Coninck und Raynaud, *Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Stärke und Dextrin.* (Vgl. Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences 1911. 213; C. 1911. I. 1816.) Benutzt wurde 0,5—2,5%ig.  $HNO_3$ , von der 50 ccm mit 1 g Stärke, bzw. Dextrin 25 Min. auf dem Wasserbade erhitzt wurden. Es ergab sich, daß die Verzuckerung mit der Konzentration der S. zunimmt, indessen ist die Zunahme der Verzuckerung beim Dextrin weniger rasch, als bei der Stärke. Bei der Einw. von 0,5—1%ig. S. bildet Dextrin mehr Glucose als Stärke, während umgekehrt bei steigender Säurekonzentration Dextrin weniger Glucose liefert, als Stärke. (Revue générale de Chimie pure et appl. 14. 169—70. 21/5. Montpellier. Chem. Inst.)

DÜSTERBEHN.



Oechsner de Coninck und Raynaud, *Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Stärke und Dextrin.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 586—87. 20/6. — C. 1911. I. 807.)  
DÜSTERBEHN.

R. Escales, *Ammoniumcyanat und Harnstoff.* Vf. hat gemeinsam mit H. KÖPKE festgestellt, daß Harnstoff beim Erhitzen im Vakuum auf 160—190° vollkommen in Ammoniumcyanat verwandelt wird und als solches übersublimiert. Das Sublimat ist frei von Harnstoff. (Chem.-Ztg. 35. 595. 3/6.)  
ALEFELD.

Samuel Henry Clifford Briggs, *Die Isomerie der Ferrocyanide.* Wenn die für das Auftreten zweier Kaliumferrocyanide gegebene Erklärung einer vorliegenden Stereoisomerie (Journ. Chem. Soc. London 93. 1564; C. 1908. II. 1337) richtig ist, dann müßten auch die *Ferrocyanide* in stereoisomeren Formen existieren können, die nach der WERNERSchen Bezeichnung als 1,2,3,4- u. 1,2,6,4-Verbb. voneinander zu unterscheiden wären. Tatsächlich gelang es denn auch, eine Reihe von Ferrocyaniden in zwei Formen,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form, zu erhalten, die sich in physikalischen Eigenschaften unterscheiden und, wie in einer eingehenden Diskussion aller Erklärungsmöglichkeiten gezeigt wird, höchstwahrscheinlich stereoisomer sind. Die Formen können ineinander umgewandelt werden, und zwar entstehen die  $\alpha$ -Salze in Ggw. von etwas KCN, die  $\beta$ -Salze in Ggw. von wenig Essigsäure.

Kalium- $\alpha$ -ferrocyanid,  $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ , große, citronengelbe oder kleine, weiße Krystalle von achteckigem Querschnitt,  $D_{20}^{20}$  1,889, 100 g der gesättigten wss. Lsg. enthalten bei 20° 25 g des Salzes;  $\beta$ -Ferrocyanid, große, durchscheinende, orange oder kleine, bernsteingelbe Krystalle von quadratischem Querschnitt, bildet auch sechseckige Krystalle, die aber meistens bei der  $\alpha$ -Form vorkommen,  $D_{20}^{20}$  1,882, 100 g der gesättigten Lsg. enthalten bei 20° 24,6 g Salz. Bei Fällungsrkk. bleibt der Farbunterschied erhalten, wenn die Ndd. auch gelb sind. — Natrium- $\alpha$ -ferrocyanid,  $Na_4Fe(CN)_6 + 10H_2O$ , große, gelbliche Krystalle aus W. oder weißes Krystallpulver;  $\beta$ -Ferrocyanid, hellgelbe Krystalle oder gelblichweißes Pulver. — Ammonium- $\alpha$ -ferrocyanid,  $(NH_4)_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$ , gelblichweiße Krystalle;  $\beta$ -Ferrocyanid, bernsteingelbe Krystalle. Doppelsalz mit  $NH_4Cl : (NH_4)_4Fe(CN)_6 \cdot 2NH_4Cl$ ,  $\alpha$ -Form, gelblichweißes Krystallpulver;  $\beta$ -Form, tief bernsteingelbes Krystallpulver. — Caesiumferrocyanid zeigt in Lsgg. deutlich den Farbunterschied zwischen  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Form. — Kaliumbarium- $\alpha$ -ferrocyanid,  $K_2BaFe(CN)_6 + 3H_2O$ , rein weiße Krystalle;  $\beta$ -Form, strohfarbige Krystalle. — Kaliummagnesium- $\alpha$ -ferrocyanid,  $2K_2MgFe(CN)_6 + 7H_2O$ , rein weiß;  $\beta$ -Form, cremefarbig. — 1-Menthylammonium- $\alpha$ -ferrocyanid,  $(C_{10}H_{19}NH_3)_4Fe(CN)_6 + C_2H_6O$ , schwach grünlichgelbe Nadeln aus A., zers. sich in der Hitze, ohne zu schm.,  $[\alpha]_D^{17} = -42,4^\circ$  (0,540 g in 50 ccm der Lsg. in A.), die Drehung nimmt in Ggw. einer Spur S. ab; kann nicht aus W. umkrystallisiert werden. 1-Menthylammonium- $\beta$ -ferrocyanid,  $(C_{10}H_{19}NH_3)_4Fe(CN)_6$ , gelbe Krystalle aus A. oder W.,  $[\alpha]_D^{17} = -28,5^\circ$  (0,500 g in 50 ccm der Lsg. in A.).

LEVYS (Journ. Chem. Soc. London 93. 1446; C. 1908. II. 938) gelbe u. grüne *Platinocyanide* dürften 1,2- und 1,3-Isomere sein. (Journ. Chem. Soc. London 99. 1019—35. Mai. Cleckheaton.)  
FRANZ.

A. Lidow, *Über die Reduktion von Kaliumcyanat mittels Wasserstoffgas.* KCNO wird beim Erhitzen im Rohr auf 400°, im Platinschiffchen und Durchleiten von Wasserstoffgas zu KCN reduziert. Die Rk. ist jedoch von Nebenreaktionen begleitet. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 650—51.)  
FRÖHLICH.

A. Lidow, *Bildung von Cyanaten aus Nitraten.* Durch Eintragen einer Mischung von 1 Teil  $NaNO_3$  und 3—5 Tln. Holzkohle in einen erhitzten Platintiegel fand



eine starke Reduktion statt. Der wss. Extrakt zersetzt sich beim Stehen ( $\text{NH}_3$  u. Soda!) es läßt sich darin Cyansäure nachweisen neben Cyanursäure(?) und noch einer nicht definierten Verbindung(?). (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 651—52.)  
FRÖHLICH.

A. Lidow, *Über die Oxydation von Natriumcyanamid und Kaliumcyanat mittels Wasserstoffsperoxyd und alkalischer Bromlösung*. In mehrfachen Versuchen konnte Vf. eine mit Perhydrol sowie mit Hypochlorit (aus Brom und Natronlauge) vorsichgehende Oxydation nachweisen. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 652—53. 25/5.)  
FRÖHLICH.

E. Wedekind und E. Paschke (zum Teil nach Versuchen von W. Mayer), *Einfluß des Mediums und des Lichtes auf die Zerfallsgeschwindigkeit quartärer Ammoniumsalze*. 42. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom (41. Mitt., Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 2707; C. 1910. II. 1591). Die Geschwindigkeit des Zerfalls wird durch chemische u. physikalische Faktoren bestimmt. Bisher wurden die meisten Messungen in dem stark spaltenden Chlf. als Lösungsmittel ausgeführt; Vf. haben Verss. ausgeführt, welche einen Vergleich von Chlf. mit den hauptsächlichsten anderen Solvenzien gestatten. Sie lösten *d*-Propylmethylbenzylphenylammoniumbromid in Chlf. einerseits und in Chlf. + 20% Aceton, A., Bzl.,  $\text{CS}_2$  oder Methylalkohol andererseits und bestimmten bei 35° die Zerfallsgeschwindigkeit (Tabelle im Orig.). Aus den Messungen ergibt sich, daß A., Methylalkohol und Aceton dem Zerfall der Salz-moleküle entgegenwirken, während die übrigen Solvenzien den Vorgang begünstigen. Die beiden Gruppen von Lösungsmitteln unterscheiden sich durch ihre Dissoziationskraft. In den wss. und alkoh. Lsgg. ist ein mehr oder weniger großer Bruchteil des Salzes in Ionen gespalten. Diese kommen aber für die thermische Dissoziation nicht mehr in Betracht, da letztere ein intaktes Salz-molekül voraussetzt; d. h. in wss. und alkoh. Lsgg. überwiegt die elektrolytische, in den anderen die thermische Dissoziation. Dies wurde durch Verss. bestätigt, bei welchen man die elektrische Leitfähigkeit des Äthylmethylbenzylphenylammoniumbromids in A. bestimmte unter sukzessiver (bis 60%) Ersetzung des letzteren durch Chlf., bezw. Äthylbromid (Tabelle im Orig.)

Labile Salz-moleküle werden natürlich auch in hydroxylhaltigen Mitteln Spaltung, bezw. Racemisierung erleiden, z. B. das *l*-Phenylmethylbenzyl-[methylphenylaminoäthyl]-ammoniumjodid in A. Dieser Vorgang wurde näher untersucht (MAYER), um festzustellen, daß hier Drehungsabnahme und Zerfall parallel gehen, und zwar verfolgte man den Zerfall des Elektrolyten an der zeitlichen Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit. In der Lsg. ist gleichzeitig thermische und elektrolytische Dissoziation vorhanden. Im Orig. sind die Versuchsergebnisse tabellarisch zusammengestellt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Drehungsabnahme u. des Rückganges des elektrischen Leitungsvermögens sind von derselben Größenordnung; auch bei diesem Amminammoniumsalz beruht also die Autoracemisation in A. auf einem Zerfall der Moleküle. — Aus den für die Messungen verwendeten Lsgg. konnte man durch Eindunsten und Umlösen aus Alkoholäther inaktives Jodid ( $\text{F. } 119^\circ$ ) isolieren.

Die Lsg. im Leitfähigkeitsgefäß zeigte insofern ein merkwürdiges Verhalten, als das Minimum der Leitfähigkeit eine Zeitlang bestehen blieb, um dann, allmählich ansteigend, den ursprünglichen Wert wieder zu erreichen, der sich (in 240 Stdn.) nicht mehr änderte. Dieses Verhalten kann wohl nur auf eine Umsetzung des einen Spaltprod. (Benzyljodid) mit dem Lösungsmittel zurückgeführt werden; die B. von HJ würde das Ansteigen der Leitfähigkeit verständlich machen. — Phenylmethylbenzyl-[methylphenylaminoäthyl]-ammoniumjodid ist übrigens so



unbeständig, daß es sogar in festem Zustande einen langsamen Drehungsverlust zeigt; bei monatelangem Stehen im Exsiccator wird das Salz schwach grünlich u. erleidet einen geringen Substanzverlust (Benzyljodid?).

Ferner wurden Verss. angestellt, um die Wrkg. des Lichtes auf die Zerfallsgeschwindigkeit der einfachen aktiven Ammoniumsalze aufzuklären. Es ergab sich, daß es sich nicht um eine aktinische, sondern um eine thermische Wrkg. handelt, bezw., daß bei gleicher Temp. die Reaktionsgeschwindigkeiten dieselben sind. Für die Verss. diente *Methylallylbenzylphenylammoniumjodid* in Chlf.; die Lsgg. wurden im Dunkeln, bei zerstreutem Tageslicht und in direkten Sonnenlicht untersucht. Vom Lichte als solchem ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig; äußerlich ist insofern ein Unterschied zu konstatieren, als die belichteten Lsgg. schnell gelblich bis bräunlich werden, während die unbelichteten, auch bei längerem Stehen, farblos bleiben. — Für die freien Ammoniumbasen war Beständigkeit vorauszusehen, zumal da hier ein reversibler Vorgang ausgeschlossen ist. Das untersuchte *d-Allylmethylbenzylphenylammoniumhydroxyd* (aus dem Chlorid durch methylalkoh. KOH) zeigte in Chlf. bei 20° innerhalb 24 Stdn. nur ganz minimale Drehungsabnahme. Diese ist aber nicht einer direkten Zers. der freien Base zuzuschreiben, sondern der allmählichen B. von Chlorid unter Mitwirkung des Lösungsmittels. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1406—15. 17/6. [2/5.] Straßburg. Chem. Univ.-Lab.)

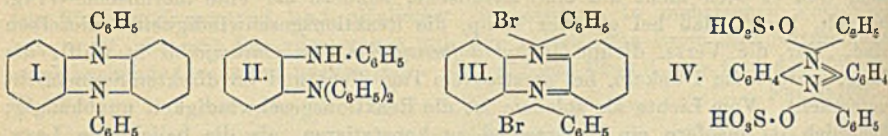
Josr.

Heinrich Wieland, *Tetraphenylhydrazin und Hexaphenyläthan. IX. Abhandlung über aromatische Hydrazine* (zum Teil mit Hans Lecher). (8. Abhandlung: WIELAND, WECKER, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 3260; C. 1911. I. 19.) In gleicher Weise, wie das Hexaphenyläthan in Triphenylmethyl dissoziiert, entsteht durch Depolymerisation von Tetraphenylhydrazin das freie Radikal des *Diphenylstickstoffs*,  $C_6H_5 \cdot N \cdot C_6H_5$ . Die Dissoziationstemp. des Tetraphenylhydrazins liegt bedeutend höher als die des Hexaphenyläthans. Infolge der unter diesen Bedingungen sehr großen Veränderlichkeit des Diphenylstickstoffs ist mittels Molekulargewichtsbest. ein Nachweis der Dissoziation nicht möglich; auch läßt sich die Umkehrbarkeit der Rk., wie beim Triphenylmethyl, nicht zeigen. — Triphenylmethyl u. Diphenylstickstoff erfahren bei höherer Temp. (Kochen ihrer Lsgg.) gleichartige Veränderungen, indem 1 Mol. des freien Radikals ein zweites reduziert. Aus Diphenylstickstoff entsteht *Diphenylamin*, während das reduzierende Radikal  $[C_6H_5 \cdot N \cdot C_6H_5 \text{ minus } H]$  sich zu *Diphenyldihydrophenazin* (I.) polymerisiert. Aus Triphenylmethyl wird in analoger Weise Triphenylmethan neben einem dimolekularen KW-stoff gebildet, der aus dem reduzierenden Radikal  $[(C_6H_5)_3C \text{ minus } H]$  hervorgeht. Neben den oben erwähnten Prodd. wird bei der Spaltung des Tetraphenylhydrazins das *o-Anilino-triphenylamin* (II.) wahrscheinlich infolge intramolekularer Umlagerung erhalten. Diesem Vorgang entspricht die Überführung des Hexaphenyläthans in Benzhydryltetraphenylmethan. — Der sichere Nachweis für die Existenz des Diphenylstickstoffs wird dadurch erbracht, daß er sich als *Diphenylnitrosamin* in der Dissoziationslg. des Tetraphenylhydrazins mit Hilfe von Stickoxyd fixieren läßt. In analoger Weise entsteht *p-Ditolylnitrosamin* aus *p-Tetratolyldiazin*. Ebenso wie mit Stickoxyd verbinden sich Diphenyl- und Ditolylstickstoff mit dem freien Radikal Triphenylmethyl zu *Triphenyldiphenyl-*, bezw. *-ditolylamin*. — Der chemische Beweis für die Dissoziation des Tetraphenylhydrazins in Diphenylstickstoff findet eine Unterstützung auf physikalischem Wege. Die Tetraarylhidrazine nehmen nämlich bei der Einw. von Kathodenstrahlen charakteristische Färbungen an, die nach der Bestrahlung wieder vollständig abklingen. Diese Färbungen sind nach der Theorie von GOLDSTEIN auf Dissoziation zurückzuführen.

Kocht man eine Toluollsg. des Tetraphenylhydrazins in  $CO_2$ -Atmosphäre, so



erhält man *Diphenyldihydrophenazin*, *Diphenylamin* u. *o-Anilino*triphenylamin, die durch geeignete Behandlung mit Ä., Gasolin u. A. getrennt werden. — *Diphenyldihydrophenazin* (I.). Nadeln aus Bzl. + A., F. 172—175°; wl. in Ä.; kaum l. in A. u. Eg.; zwl. in k. Bzl.; leichter l. in Chlf.; färbt sich beim Liegen an der Luft grün unter B. von o-chinoiden Salzen. — *Bromid* (III.). Aus dem Phenazinderivat



und Br in Bzl. Körniges, dunkelgrünes Pulver, unl. in Bzl. und Ä., zl. in A., ll. in Chlf. mit smaragdgrüner Farbe; regeneriert in A. mit Zinkstaub und Eg. das Dihydrophenazinderivat. — *o-Anilino*triphenylamin (II.). Amorph, schm. unscharf bei 85°; ll. in Ä., Bzl., Chlf., wl. in A. und Eg.; gibt mit Br unter HBr-Entw. das obige Bromid, wodurch seine Konstitution bewiesen ist. — Der blaue Farbstoff, auf dessen B. der Nachweis von Oxydationsmitteln, insbesondere von HNO<sub>3</sub> und HNO<sub>2</sub>, mittels Diphenylamin + konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> beruht, ist das saure Sulfat des (o-chinoiden) Phenoperazoniums (IV.). Die Rk. ist in folgender Weise zu erklären: Das infolge der Oxydation von Diphenylamin zuerst auftretende Tetraphenylhydrazin wird in Diphenylamin u. Diphenylhydroxylamin zerlegt; letzteres kondensiert sich sofort zu Phenoperazin, das seinerseits zum o-chinoiden Sulfat oxydiert wird. Durch vorsichtigen Wasserzusatz zu der blauviolette H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. entsteht das n. grüne Sulfat. — Die Lsg. des Perazins selbst in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist farblos, wird aber infolge von Oxydation bald grün.

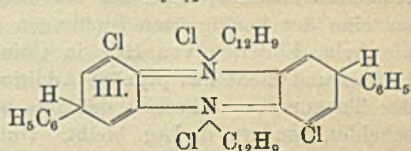
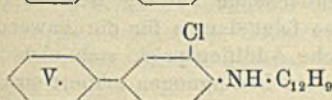
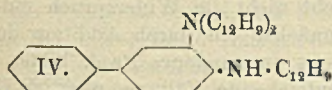
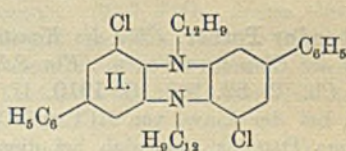
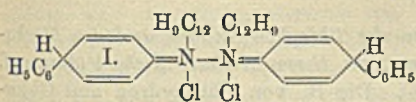
Leitet man in eine auf 90—95° erwärmte Toluollsg. von Tetraphenyl- oder Tetratolylylhydrazin Stickoxyd ein, so entstehen quantitativ *Diphenyl-*, bzw. *Di-p-tolylnitrosamin*. — Bei den nahen Beziehungen zwischen Stickoxyd u. Diphenylstickstoff ist zu erwarten, daß das Diphenylnitrosamin bei hoher Temp. in seine beiden Komponenten dissoziiert. Dies wird durch den Vers. bestätigt. — *Diphenyl-*, *Di-p-tolyl-* u. *Di-p-anisylnitrosamin* spalten in sd. Xylol, bzw. Eg. fast quantitativ Stickoxyd ab. Die weitere Veränderung des im ersten Falle primär gebildeten Diphenylstickstoffs nimmt aber unter den Versuchsbedingungen nicht den oben beschriebenen glatten Verlauf, indem sich zwar Diphenylamin in der nahezu erforderlichen Menge, nicht aber das Phenazinderivat nachweisen läßt. In den anderen Fällen werden aus den Diarylstickstoffen Diarylamine neben Farbstoffen gebildet.

*Triphenylmethyl*diphenylamin, (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>C·N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>. Aus Tetraphenylhydrazin und Triphenylmethyl in Toluol auf dem Wasserbade unter Luftabschluß. Nadeln aus Toluol, F. 172°; wl. in A., Ä., k. Bzl., l. in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> unter B. von Diphenylamin u. Triphenylcarbinol. Zerfällt beim Kochen mit Xylol in seine Komponenten. — *Triphenylmethyl-p-ditolylamin*, C<sub>33</sub>H<sub>29</sub>N. Aus Tetratolylylhydrazin u. Triphenylmethyl wie oben. Nadeln aus Bzl.-A., F. 164°; sonstiges Verhalten wie oben. — *Tetraphenylhydrazin*, die *symm. Ditolyl-* und *p-Dianisyl*diphenylhydrazine u. *Tetrabiphenylhydrazin* zeigen bei der *Einw. der Kathodenstrahlen* unter gleichzeitiger Kühlung durch fl. Luft eine blaue Phosphoreszenz. Die drei zuerst angeführten Verbb. färben sich nach wenigen Sekunden grün. Die Farbe verschwindet wenige Minuten nach Beendigung der Bestrahlung vollständig. Tetrabiphenylhydrazin und Tetratolylylhydrazin färben sich, ebenfalls reversibel, dunkelgelb. (LIEBIGS Ann. 381. 200—16. 24/5. [21/3.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wissensch.)

SCHMIDT.



Heinrich Wieland und Arthur Süsser, *Über Tetrabiphenylhydrazin*. X. Mitteilung über aromatische Hydrazine. (Vgl. vorhergehendes Ref.). Das Tetrabiphenylhydrazin gleicht in seinen Eigenschaften mehr dem Tetratolyhydrazin als dem Tetraphenylhydrazin. Bei der Einwirkung von äth. HCl entsteht als primäres Prod. das sehr unbeständige, grüne Chinolimoniumsalz von der Zusammensetzung I., das durch verd. Alkalien wieder in seine Komponenten zerlegt wird. Bei längerer Einwirkung von HCl zersetzt sich das Salz unter Bildung von *Dibiphenylamin*, dem tiefvioletten *Chlorhydrat des Dichlorbiphenoperazins* und einem *Monochlordiphenylamin*. Die Entstehung dieser Verb. ist durch den primären Zerfall des grünen Hydrazinsalzes in Dibiphenylamin,  $(C_{12}H_9)_2NH$ , u. Dibiphenylechloramin,  $(C_{12}H_9)_2NCl$ , zu erklären. Die in dem vorliegenden Falle beobachtete Isomerisation eines Chloramins zum kernsubstituierten Amin bestätigt den früher für die B. von kernchlorierten Phenazinverbb. erörterten Reaktionsmechanismus. — Das aus dem violetten Perazoniumsalz gewonnene *Dichlorbiphenoperazin* gibt bei energischer Reduktion das chlorfreie *Biphenoperazin*, das sich auch aus den bei der Oxydation des Dibiphenylamins erhaltenen Mutterlaugen, sowie bei längerem Stehen einer Acetonlsg. von Tetrabiphenylhydrazin im Dunkeln gewinnen läßt. — Außer den drei oben genannten Verb. entsteht bei der HCl-Spaltung des Tetrabiphenylhydrazins ein stabiles Isomeres dieses Körpers, das wahrscheinlich aus einer Semidinumlagerung hervorgegangen ist (s. u.). — Die Einw. von Br auf Tetrabiphenylhydrazin führt über ein dunkelgrünes, unbeständiges Additionsprod. zur glatten Spaltung in Dibiphenylamin und Dibromdibiphenylamin.



*p*-Dibiphenylamin,  $C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_5$ . Man setzt *p*-Jodbiphenyl und *p*-Acetylamino-biphenyl, in Ggw. von  $K_2CO_3$ , Kupferbronze und etwas J und KJ in *sd.* Nitrobenzol um und verseift das erhaltene Acetat mit alkoh. KOH. Blätter aus Bzl. oder Xylol, F. 209°; swl. in A., Eg. und Ä., leichter l. in aromatischen KW-stoffen und Aceton; ll. in v. Chlf.; die Lsg. in konz.  $H_2SO_4$  färbt sich mit Nitrit braunrot, beim Stehen grün. — *Nitrosamin*,  $C_{24}H_{18}ON_2$ . Aus der Base in Eg. mittels  $NaNO_2$ . Gelbe Nadeln aus Bzl.; zers. sich bei 172°; spaltet beim Kochen in Eg. fast quantitativ Stickoxyd ab unter B. von Dibiphenylamin. — *Tetrabiphenylhydrazin*,  $(C_{12}H_9)_2N \cdot N(C_{12}H_9)_2$ . Aus dem Dibiphenylamin in Aceton mittels  $KMnO_4$  bei 10°. Krystalle aus Bzl. + absol. A., F. 165°, ll. in Chlf., Bzl., Aceton, zl. in Ä., swl. in A. u. Eg. Wird beim Erwärmen mit Eg. unter Viol.-tfärbung verändert. Beim Erwärmen der Xylollsg. tritt anfangs eine rein gelbe, rasch nach Braun umschlagende Färbung auf, die dem Dibiphenylstickstoff zukommen dürfte. Die Dissoziation des Hydrazins erfolgt schwerer als die des Tetraphenylhydrazins. Gibt beim Kochen mit Toluol das Dibiphenylamin als typisches Umwandlungsprod. des Dibiphenylstickstoffs. — *Biphenoperazin*,  $C_{18}H_{14}N_2$  (Formel entsprechend II.). Wird aus den bei der Darst. des Hydrazins erhaltenen Mutterlaugen nach monatelangem Stehen erhalten. Nadeln aus Xylol, F. 325–330°, je



nach der Schnelligkeit des Erhitzens; swl.; gibt ein in violetten Nadeln krystallisierendes HCl-Salz.

Gibt man zu einer mit Gasolin oder Chlf. versetzten Lsg. des Hydrazins in Bzl. unter starker Kühlung äth. HCl, so tritt so gut wie gar keine Färbung ein. Läßt man die Rk. bei ca. 10° vor sich gehen, so füllt sofort das in der Einleitung erwähnte grüne Chinolimoniumsalz in Flocken aus. Die vollständige Spaltung des Hydrazins wird erreicht, wenn man eine Bzl.-Lsg. mit äth. HCl versetzt u. einige Stunden stehen läßt. Als Reaktionsprodd. werden das *salzsaure Dibiphenylamin*, das violette *Chlorid des Dichlorbiphenoperazoniums* (III.), eine *Verb.*  $C_{48}H_{36}N$  (wahrscheinlich *o-Biphenylaminotribiphenylamin*, IV.) u. das *Chlordibiphenylamin* (V.) erhalten. Bezüglich der Trennung dieser Verbb. muß auf das Original verwiesen werden. — *Dichlorbiphenoperazin* (II.). Aus dem violetten Chlorid mittels  $NH_3$  oder alkoh. KOH. Gelbe Nadeln aus Xylol, ändert sich bis 380° nicht; gibt bei der Reduktion mit Na in Xylol + Amylalkohol das oben beschriebene Biphenoperazin. — *Hydrochlorid* (III.). Bronzeglänzende, violette Nadeln. — *Verb.*  $C_{48}H_{36}N_2$  (wahrscheinlich *o-Biphenylaminotribiphenylamin*, IV.). Nadeln aus Xylol, F. 275°; gibt mit  $FeCl_3$  u. mit Br eine grüne Färbung. — *Chlordibiphenylamin* (V.). Unvollkommen ausgebildete Krystalle aus A., schm. bei 119° zu einer trüben Fl., die bei 130° klar wird. — *Dibromdibiphenylamin*,  $C_{24}H_{17}NBr_2$ . Aus dem Tetrabiphenylhydrazin in Bzl. mittels Br in Chlf. neben Dibiphenylamin. Nadeln aus Bzl.-A., F. 151°. (LIEBIGS Ann. 381. 217—29. 24/6. [21/3.] München. Chem. Lab. der Akad. der Wissensch.)

SCHMIDT.

Theodor Posner, *Über die Konstitution der Thiophenochinone und den Mechanismus der Chinonreaktionen. Ein Schlußwort an Herrn Arthur Michael* (Journ. f. prakt. Ch. [2] 82. 306; C. 1910. II. 1653). Die B. von Chinhydron und Chlorchinon bei der Einw. von HCl auf *Chinon* steht nicht im Widerspruch mit der Annahme THIELES, daß sich bei dieser Rk. zunächst ein durch Addition der S. an eine der konjugierten Bindungen des Chinons entstandenes Prod. bildet. Ist die beim Einleiten von HCl in Chinonlsgg. entstehende Fällung wirklich Chinhydron und nicht das primäre Additionsprod., so folgt daraus für die Anwendung der THIELES'Schen Theorie, daß das hypothetische Additionsprod. sich nicht ausscheidet, sondern in Lsg. bleibt. Unter geeigneten Bedingungen addiert sich nur ein Mol. HCl, und zwar an eines der beiden konjugierten Systeme. Wendet man zunächst wenig HCl an, so wird dieses Additionsprod. von dem noch in großer Menge vorhandenen Chinon sofort zu Chlorchinon oxydiert; hierbei geht ein Teil des Chinons in Chinhydron über, das sich ausscheidet. Bei weiterem Einleiten von HCl wird schließlich alles Chinon in Chlorhydrochinon übergeführt: 1 Chinon + 1 Halogenwasserstoff = 1 Additionsverb.; 1 Additionsverb. + 2 Chinon = 1 Halogenchinon + 1 Chinhydron; 1 Chinhydron + 1 Halogenwasserstoff = 1 Halogenhydrochinon + 1 Hydrochinon; 1 Halogenchinon + 1 Hydrochinon = 1 Halogenhydrochinon; 1 Halogenchinhydron + 1 Halogenwasserstoff = 2 Halogenhydrochinon. Zusammen: 3 Chinon + 3 Halogenwasserstoff = 3 Halogenhydrochinon.

Der Versuch MICHAELS', die Oxydationsergebnisse des Vf. beim Thiophenochinon so aufzufassen, als sei lediglich im Gemisch von Chinon und Thiophenol oxydiert worden, ist in keiner Weise bewiesen u. steht jedenfalls auf schwächeren Füßen als die Annahme, daß das Thiophenochinon das Derivat eines tetrahydrierten Chinons ist, wofür in erster Linie der Vers. in Ligroinlsg. u. im Dunkeln spricht. (Journ. f. prakt. Ch. [2] 83. 471—83. 10/5. Januar. Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.)

HÖHN.

P. Freundler, *Über die chlorierten und bromierten Anthranilsäureester.* (Kurzes Ref. nach C. r. d. l'Acad. des sciences, s. C. 1910. II. 77.) Nachzutragen ist



folgendes. *Chlor-5-anthranilsäuremethylester*, gelbliche Prismen oder Blättchen, F. 70—71°. — Die Bromierung des Anthranilsäuremethylesters verläuft am besten, wenn man dem Vorgange von WHEELER folgend, Brom auf die Chloralverb. des Esters einwirken läßt. 30 g zuvor verflüssigten Anthranilsäuremethylester versetzt man allmählich mit 35 g wasserfreiem Chloral, löst das Prod. in 300 cem Eg. und läßt zur Lsg. bei 10—15° im Laufe einer Stunde 31 g Brom zutropfen. Nach 12-stdg. Stehen sammelt man das abgeschiedene Bromhydrat des Brom-5-anthranilsäuremethylesters und zers. es durch Soda. *Brom-5-anthranilsäuremethylester*,  $C_8H_8O_2NBr$ , gelblichweiße Prismen aus Holzgeist, F. 74°, wl. in k. Holzgeist, unl. in W. Als Nebenprod. entsteht ein Dibromid, wahrscheinlich der *Dibrom-3,5-anthranilsäuremethylester*,  $C_8H_6O_2NBr_2$ , feine Nadeln, F. 84°, l. in A. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 605—8. 20/6.) DÜSTERBEHN.

F. Bodroux und F. Taboury, *Bromierung des Cyclohexans*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 592—94. 20/6. — C. 1911. II. 23.) DÜSTERBEHN.

F. Rochussen, *Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene und ätherischen Öle*. Zusammenfassender Bericht über die Fortschritte auf dem Gebiete der Terpene u. äth. Öle. (Chem.-Ztg. 35. 545—46. 23/5. 565—67. 27/5. 574—75. 30/5.) ALEFELD.

Julius Berend Cohen, *Die Beziehung von Stellungsisomerie zur optischen Aktivität*. Teil IX. *Die Rotation der Menthylderivate der isomeren Fluor- und Jodbenzoesäuren und der Halogenderivate der Fettsäuren*. (Teil VIII.: Journ. Chem. Soc. London 97. 1732; C. 1910. II. 1379). Während sich die drei Fluorbenzoesäuremethylester in ihrem optischen Verhalten den Chlor- u. Bromverb. anschließen, haben die drei Jodverb. bei 20° dasselbe Drehungsvermögen, das sich nun aber mit der Temp. so ändert, daß bei 100° die o- und p-Verb. gegenüber der Reihenfolge bei den anderen Halogenverb. mit einander vertauscht erscheinen. Jedenfalls sind aber die Abweichungen der Drehungen der Jodester von der des Benzoesäureesters selbst am kleinsten unter den Halogenderivaten. Demgegenüber ergibt sich in der Gruppe der Halogenfettsäuremethylester als einzige Regelmäßigkeit, daß die Jodverb. die größten Differenzen mit den unsubstituierten Estern aufweisen.

Experimentelles. *o*-Jodbenzoesäuremethylester,  $D_4^{20}$  1,373,  $D_4^{100}$  1,303,  $[\alpha]_D^{20} = -61,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -61,2^\circ$ . — *m*-Jodbenzoesäuremethylester,  $D_4^{20}$  1,366,  $D_4^{100}$  1,295,  $[\alpha]_D^{20} = -61,4^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -60,4^\circ$ . — *p*-Jodbenzoesäuremethylester,  $D_4^{20}$  1,353,  $D_4^{100}$  1,281,  $[\alpha]_D^{20} = -61,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -58,0^\circ$ . — *o*-Fluorbenzoesäure, F. 124° (HOLLEMAN, SLOTHOUWER, Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd. 19. 497; C. 1911. I. 74). — *o*-Fluorbenzoylchlorid,  $Kp_{13}$  99°. — *o*-Fluorbenzoesäuremethylester, aus *o*-Fluorbenzoylchlorid u. Menthol bei 120—130°, farblose, zähe Fl.,  $Kp_{12}$  181—185°,  $D_4^{20}$  1,055,  $D_4^{100}$  0,9972,  $[\alpha]_D^{20} = -70,0^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -68,0^\circ$ . — *m*-Fluorbenzoesäure, F. 123°. — *m*-Fluorbenzoylchlorid,  $Kp_{18}$  91°. — *m*-Fluorbenzoesäuremethylester,  $Kp_{15}$  186°,  $D_4^{20}$  1,050,  $D_4^{100}$  0,9922,  $[\alpha]_D^{20} = -84,8^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -82,5^\circ$ . — *p*-Fluorbenzoesäure, F. 182°. — *p*-Fluorbenzoylchlorid,  $Kp_{38}$  104°. — *p*-Fluorbenzoesäuremethylester, farblose Nadeln, F. 36°,  $Kp_{20}$  188—189°,  $D_4^{20}$  1,052,  $D_4^{100}$  0,9933,  $[\alpha]_D^{20} = -86,1^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -82,8^\circ$ .

*Essigsäuremethylester*,  $D_4^{20}$  0,9244,  $D_4^{100}$  0,8626,  $[\alpha]_D^{20} = -77,6^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -76,5^\circ$ . — *Monochloroessigsäuremethylester*, aus Monochloracetylchlorid u. Menthol, farblose Nadeln, F. 37—38°,  $Kp_{12}$  136—137°,  $D_4^{20}$  1,041,  $D_4^{100}$  0,9760,  $[\alpha]_D^{20} = -75,1^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -72,8^\circ$ . — *Monobromessigsäuremethylester*,  $Kp_{12}$  146—147°,  $D_4^{20}$  1,217,  $D_4^{100}$  1,123,  $[\alpha]_D^{20} = -61,3^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -60,7^\circ$ . — *Monojodessigsäuremethylester*, aus dem Bromessigester beim Kochen mit methylalkoh. KJ, farblose



Fl., Kp.<sub>12</sub> 161—162°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,376, D.<sub>100</sub><sup>4</sup> 1,299,  $[\alpha]_D^{20} = -49,0^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -47,6^\circ$ . — *Dichloressigsäurementhyltester*, Kp.<sub>37</sub> 173—174°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,114, D.<sub>100</sub><sup>4</sup> 1,044,  $[\alpha]_D^{20} = -62,8^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -61,1^\circ$ . — *Trichloressigsäurementhyltester*, farblose Nadeln, F. 23°, Kp.<sub>10</sub> 149°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,181, D.<sub>100</sub><sup>4</sup> 1,110,  $[\alpha]_D^{20} = -58,5^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -58,8^\circ$ . — *Nitroessigsäurementhyltester*, C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N, aus Jodessigsäurementhyltester und AgNO<sub>3</sub> bei 120° in 6 Stdn., Kp.<sub>12</sub> 170° (unter teilweiser Zers.), D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,128,  $[\alpha]_D^{20} = -66,9^\circ$ .

*α-Chlorpropionsäurementhyltester*, Kp.<sub>12</sub> 139°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,011, D.<sub>100</sub><sup>4</sup> 0,9475,  $[\alpha]_D^{20} = -62,9^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -62,1^\circ$ . — *α-Brompropionsäurementhyltester*, Kp.<sub>12</sub> 147—149°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,180, D.<sub>100</sub><sup>4</sup> 1,109,  $[\alpha]_D^{20} = -54,4^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -53,4^\circ$ . — *α-Jodpropionsäurementhyltester*, aus dem α-Brompropionester bei 1½-tägigem Erhitzen mit KJ, farblose Krystalle, F. 49°, Kp.<sub>12</sub> 161—162°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,324, D.<sub>100</sub><sup>4</sup> 1,247,  $[\alpha]_D^{20} = -42,8^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -42,0^\circ$ . — *β-Chlorpropionsäurementhyltester*, Kp.<sub>20</sub> 151°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,025, D.<sub>100</sub><sup>4</sup> 0,9625,  $[\alpha]_D^{20} = -62,6^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -58,8^\circ$ . — *Phenylchloroessigsäurementhyltester*, Kp.<sub>12</sub> 200—201°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,064, D.<sub>100</sub><sup>4</sup> 1,003,  $[\alpha]_D^{20} = -67,2^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -61,7^\circ$ . — *Phenylbromessigsäurementhyltester*, Krystalle, F. 80°, Kp.<sub>22</sub> 225°, D.<sub>20</sub><sup>4</sup> 1,201, D.<sub>100</sub><sup>4</sup> 1,140,  $[\alpha]_D^{20} = -57,2^\circ$ ,  $[\alpha]_D^{100} = -52,6^\circ$ . (Journ. Chem. Soc. London 99. 1058 bis 1066. Mai. Leeds. Univ.)

FRANZ.

E. von Kazay, *Der Einfluß des Wassergehaltes auf das Rotationsvermögen der Campherlösungen*. Vf. hat die optische Drehung von Campher in verschiedenen Lösungsmitteln untersucht. In verd. Lsgg. von 5—20% Camphergehalt erhält man einheitliche Resultate:

Lösungsmittel	Chlf.	Bzl.	Eg.	Paraldehyd	A.	A.	Methylalkohol
%-Gehalt d. Lsg.	14,58	22,42	9,71	10,00	23,86	31,35	12,16
$[\alpha]_D$	+43,6	+43,5	43,8	43,6	43,6	43,6	43,6
D.	1,372	0,892	1,030	1,000	0,838	—	0,822

Wesentlich anders werden die Resultate, wenn in den Lsgg. auch W. oder Essigsäure zugegen ist:

Wassergehalt	4,0%	8,1%	18,9%	24,2%	37,3%	—	—
%-Geh. Campher	12,16	12,05	11,73	11,74	12,20	—	—
$[\alpha]_D$	8,3°	8,1°	7,7°	7,5°	7,1°	—	—
D.	0,822	0,830	0,852	0,852	0,894	—	—

Die Differenzen werden noch größer in verd. Essigsäure:

Wassergeh. d. Eg.	0,0%	4,7%	9,4%	16,0%	25,5%	32,3%	—
%-Geh. Campher	10,71	9,57	9,61	9,52	9,61	9,55	—
$[\alpha]_D$	8,3°	7,4°	7,1°	6,8°	6,3°	6,0°	—
D.	1,030	1,044	1,040	1,050	1,040	1,046	—

Die D. übt dabei wohl nur geringen Einfluß aus, da 5 g Campher in einer Mischung von 25 g A. und 9,9 g Ä. gelöst die D. 0,799 und  $\alpha = 8,3^\circ$  zeigte in in 189,4 mm langem Rohr.

Kennt man den W-Gehalt einer Lsg., so kann man den %-Gehalt von Campher mit folgender Gleichung ausdrücken:  $p\% = \frac{100}{d} \cdot \frac{1}{[\alpha]_D \cdot B}$ , worin B bei einem Wassergehalt von 5—40% sich aus der Gleichungskurve zu 0,1308 für Essigsäurelsg. und 0,12822 für alkoh. Lsg. ergibt. (Pharm. Post 44. 495—96. 16/6.) ALEFELD.

R. C. Roark, *Pflanzenchemische Notizen*. 78. Ein ungewöhnliches Wermutöl. Das untersuchte Wermutöl war von sehr dunkler Farbe, minzigem Geruch und



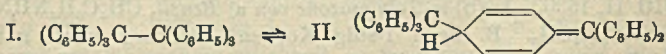
hatte folgende Konstanten: D.<sup>23</sup> 0,9168; VZ. (40 Minuten gekocht) 150—151; (90 Minuten gekocht) 182—183; AZ. 236,2 und 234,8. Das destillierte verseifte Öl hatte grüne Farbe und nach der Acetylierung eine blaßgelbe. Nach zehntägigem Stehen über CaCl<sub>2</sub> nimmt die äth. Lsg. des verseiften Öles eine grüne Farbe an. Ameisensäure und Salicylsäure wurden in dem Öl nachgewiesen. Der größte Teil des unverseiften Öles geht bei 196° über, aus 125 cem des destillierten Öles sind 40 g Thujonbisulfitverb. erhalten. Das thujonfreie Öl beginnt bei 185° zu sieden und geht hauptsächlich bei 195—200° über, das Öl zeigt eine klare gelbe Farbe und hat D. 0,9178. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 45. 237—38. Juni. Lab. von EDWARD KREMERS.)

STEINHORST.

**E. Kummert, Über ätherisches Goldlackblütenöl.** Durch Extraktion der Blüten von *Cheiranthus Cheiri* L. mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln erhält man einen dunkelgefärbten Extrakt von salbenartiger Konsistenz, der, nach dem Absieden des Lösungsmittels durch starken A. von den Fetten und Wachsen der Pflanze befreit und mit Wasserdampf destilliert, ein gelbes, unangenehm riechendes, in alkoh. Lsg. schwach bläulich fluoreszierendes Öl in einer Ausbeute von 0,06% liefert. Die Konstanten sind folgende: D.<sup>15</sup> 1,001; Kp.<sub>3</sub> 40—150°; SZ. 0,35; EZ. 20,0; VZ. 20,35. In stark verd. alkoh. Lsg. gibt das Öl den lieblichen Geruch der Blüte in großer Natürlichkeit wieder. Bruchteile eines Prozents gehen bei der Dest. bei 40° (3 mm) über, es sind stinkende, leichtflüchtige, zu Tränen reizende, N- und S-haltige Verb., die in den Samenkörnern wahrscheinlich das von SCHNEIDER (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 41. 3416; C. 1909. II. 1571) entdeckte Alkaloid *Cheiranthin*, C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>NS<sub>2</sub>, bilden. In der Hauptsache scheint der Vorlauf aus senföartigen Prodd. zu bestehen. Mittels Semicarbazid sind geringe Meugen nach Veilchen (Iron?) und Weißdorn (Anisaldehyd?) riechender Körper erhalten. Aus dem verseiften Öl lassen sich mit Phthalsäureanhydrid *Nerol*, *Geraniol* und *Benzylalkohol* isolieren. Im Neutralöl ist *Linalool* nachgewiesen. In der Verseifungslauge sind nach Entfernung von Spuren von Phenolen (p-Kresol?) und Lactonen (cumarinartige Verb.) *Essigsäure*, *Salicylsäure* und *Anthranilsäure* nachgewiesen. Die letzten Fraktionen enthalten Anthranilsäuremethylester und Indol neben pyridinartig riechenden Prodd. (Chem.-Ztg. 35. 667—68. 20/6.)

STEINHORST.

**Jean Piccard, Das colorimetrische Verdünnungsgesetz und seine Anwendung auf Triphenylmethyl.** I. Das colorimetrische Verdünnungsgesetz. Nach dem BEERSchen Gesetz ändert sich die beobachtete Intensität einer Farblsg. nicht, wenn man die Fl. in einem Zylinder von oben aus beobachtet, während man mehr Lösungsmittel zufügt. Das Gesetz muß auch dann gültig sein, wenn der gelöste Farbstoff aus zwei isomeren Modifikationen besteht, welche zueinander im Gleichgewicht stehen. Anders verhält es sich in dem Falle, wo die eine Modifikation ein dissoziierbares Polymeres der anderen ist. Zerfallen die Moleküle der polymeren Modifikation beim Lösen teilweise und reversibel in ein anderes gefärbtes Molekül, so muß beim Verdünnen die Farbe der monomolekularen Konzentration mehr hervortreten. Man kann also durch colorimetrische Prüfung der Gültigkeit des BEERSchen Gesetzes bei einer Lsg. zweier im Gleichgewicht befindlicher Modifikationen entscheiden, ob Isomerie oder Polymerie vorliegt.



II. Über Triphenylmethyl. Nach der Auffassung von SCHMIDLIN ist die farblose Form des „Triphenylmethyls“ Hexaphenyläthan (I.), die gelbe, reaktionsfähige Form dagegen die chinoide Verb. II. Hiernach wären beide Formen isomer.



Vf. hat nun aber durch Anwendung des vorstehend geschilderten Verf. gefunden, daß Polymerie vorliegt, indem sich die Farbe der äth. Triphenylmethylsg. beim Verdünnen mit Ä. vertieft. Da nun in konz. Lsg. die Existenz eines Körpers von der Molekulargröße des Hexaphenyläthans,  $C_{36}H_{30}$ , bewiesen ist, muß die verd. Lsg. im wesentlichen monomeres *Triphenylmethyl*,  $C_{17}H_{15}$ , enthalten. (LIEBIGS Ann. 381. 347—51. 1/6. [7/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) POSNER.

Jean Piccard, *Die einfachsten chinoiden Farbstoffe*. Es ist bekannt, daß Additionsprodd. häufig eine intensivere Farbe zeigen, als die einzelnen Komponenten, und zwar namentlich, wenn zwischen den Komponenten ein gewisser chemischer Gegensatz besteht. Über die Molekulargröße derartiger Verbb. ist bis jetzt nichts sicheres bekannt. Aus der folgenden Unters. geht hervor, daß mit der B. tiefgefärbter Additionsprodd. eine Polymerie verbunden sein kann.

Vf. hat die homologe Reihe der meri-Chinondiimoniumsalze u. seiner N-methylierten Derivate untersucht. Die fünf Farbsalze haben charakteristische *Absorptionsspektren*, welche ihre Zusammengehörigkeit zu einer Reihe beweisen. Die Farbe ihrer Lsgg. geht mit zunehmender Methylierung von Gelb über Orange, Rot, Violett zum Blau. Neben dieser normalen Reihe der meri-Chinondiimoniumsalze, die Vf. als  $\alpha$ -Reihe bezeichnet, existieren die Salze noch in einer zweiten, bedeutend tiefer gefärbten Modifikation. Diese Reihe, die Vf.  $\beta$ -Reihe nennt, tritt besonders in der Kälte auf. Die Lsgg. enthalten meist beide Modifikationen im Gleichgewicht. In festem Zustand existieren die drei ersten Glieder nur in der  $\beta$ -Form, die beiden letzten Glieder nur in der  $\alpha$ -Form. Die Anwendung des im vorhergehenden Referat beschriebenen Verdünnungsgesetzes hat nun gezeigt, daß der Übergang der  $\beta$ - in die  $\alpha$ -Modifikation auf einer Depolymerisation beruht. Die Umwandlungsgeschwindigkeiten scheinen unendlich groß zu sein, so daß ein und dasselbe Salz niemals unter gleichen Bedingungen in beiden Modifikationen zu beobachten ist.

Experimentelles. *meri-Chinondiimoniumbromid*,  $C_{12}H_{10}N_4Br_2$ . Aus p-Phenylendiamin in Eg. + absol. A. mit Brom. Kupferig glänzende, grüne, mkr. Prismen. In wss. Lsg. sehr unbeständig. Bei 0° ist die wss. Lsg. dunkelblau und wird durch Verdünnung oder Erwärmung gelb. — *meri-Chinondiimoniumnitrat*,  $C_{12}H_{10}O_3N_4$ . Aus p-Phenylendiamin mit A.,  $HNO_3$  u. nitrosen Gasen. Messinggelb glänzende Krystalle. Ziemlich unbeständig. Verhält sich wie das Bromid. — *meri-Monomethylchinondiimoniumbromid*,  $C_{14}H_{20}N_4Br_2$ . Aus Monomethylphenylendiamin und Brom in A. + Eg. Grüner, amorpher Nd. Die Lsgg. sind je nach der Temp. blaugrün bis rotgelb. — *Asym. meri-Diäthylchinondiimoniumbromid*. Wurde nicht isoliert. Gleicht dem Dimethylderivat. — *meri-Dimethylchinondiimoniumbromid* (*Wursters Rot*). Die Lsgg. sind bei starker Konzentration und niedriger Temp. grün, in verd. Lsg. rot. — *meri-Trimethylchinondiimoniumeisencyanid*,  $C_{33}H_{43}N_3Fe$ . Schwarzer, kryst. Nd. In konz. Lsg. violett. — *meri-Tetramethylchinondiimoniumbromid*. Alle Salze existieren nur in der  $\alpha$ -Form. (LIEBIGS Ann. 381. 351—66. 1/6. [7/4.] München. Chem. Lab. d. Akad. d. Wiss.) POSNER.

M. Padoa und L. Santi, *Über die Darstellung und die Phototropie einiger Osazone*. II. Mitteilung. (Vgl. Vff., Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. II. 302; C. 1910. II. 1530.) 1. ( $\beta$ )-*m-Tolylosazone* von a) *Benzil*,  $CH_3C_6H_4NHN : C(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) : NNHC_6H_4CH_3$ . B. beim 1-stdg. Kochen einer Lsg. von 1 g Benzil und 1,8 g m-Tolyhydrazin in Eg. Gelbe Nadeln (aus Bzl. + A.), F. 163°, schwach phototrop. b) *Piperil*,  $CH_3C_6H_4NHN : C(C_6H_5 : O_2CH_3)C(C_6H_5 : O_2CH_3) : NNHC_6H_4CH_3$ , gelbe Nadelchen (aus Bzl. + A.), F. 187°, phototrop; nimmt am Sonnenlicht in 1—2 Min. eine rote Färbung an u. verliert diese in 1—2 Tagen; der Entfärbungs-



punkt liegt zwischen 130—135°. c) *Anisil*,  $C_7H_7N_2H : C(C_6H_4CH_3O)C(C_6H_4CH_3O) : HN_2C_7H_7$ . Anisoin ließ sich nur schwierig nach den Angaben in der Literatur (ROSSEL, LIEBIGS Ann. 151. 33; BÖSLER, Ber. Dtseh. Chem. Ges. 14. 327) und STERLIN (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 22. 377) gewinnen; es wurde durch FEHLINGSCHE Lsg. zu Anisil, gelbe, fluoreszierende Nadeln, oxydiert. Das Osazon bildet hellgelbe Blättchen, F. 150,5°, phototrop; färbt sich an der Sonne in etwa 10 Sek. orangefarbig, entfärbt sich im Dunkeln zunächst schnell, dann langsamer; Entfärbungspunkt etwa 80°.

2. ( $\beta$ )- $\beta$ -Naphthylsazone von a) *Piperil*. Bei der B. dieses Körpers (l. c.) entsteht noch als Nebenprod. das ( $\beta$ )- $\beta$ -Naphthylhydraxon des *Piperils*,  $CH_2O_2 : C_6H_5C : O : C : (N_2HC_{10}H_7)C_6H_5 : CH_2O_2$ , feines, gelbes Krystallpulver (aus A.), F. 162°. Beim Uinkrystallisieren des Osazons aus A. und Chlf. wurde einmal das *Additionsprod. des Osazons mit Chlf.*,  $(C_{10}H_7N_2H : )C(C_6H_5 : CH_2O_2)C(C_6H_5 : CH_2O_2) : (HN_2C_{10}H_7)$ ,  $CHCl_3$ , gelbe Krystallmasse ohne Phototropie, erhalten; verliert bei Behandlung mit Alkohol das Chlf. und wird phototrop. b) *Anisil*,  $(CH_3OC_6H_4)(C_{10}H_7N_2H : )C : C(C_{10}H_7N_2H : )(CH_3OC_6H_4)$ . B. aus 1 g Anisil, 2 g  $\beta$ -Naphthylhydrazinchlorhydrat und 50 ccm A. Gelbe Nadeln (aus Bzl. und A.), F. 165—169°, stark phototrop; färbt sich an der Sonne rot und entfärbt sich im Dunkeln in wenigen Minuten; der Entfärbungspunkt liegt bei etwa 55°. Auch das *Additionsprod.*,  $(C_{10}H_7N_2H : )C : (CH_3OC_6H_4)C(C_6H_4OCH_3) : (HN_2C_{10}H_7)$ ,  $C_6H_6$ , weiße Nadeln (aus Bzl. und A.), ohne Phototropie, F. 155—158°, wird beim Waschen mit A. phototrop.

3. ( $\beta$ )-*o*-Tolylosazon des *Anisils*,  $(CH_3C_6H_4N_2H : )C(CH_3OC_6H_4)C(CH_3OC_6H_4) : HN_2C_6H_4CH_3$ . B. aus 1 g Anisil, 2 g *o*-Tolyldiazin und 8 ccm Eg. Gelbe Kryställchen (aus Bzl. + A.), F. 168°, ohne Phototropie.

4. ( $\beta$ )-*p*-Tolylosazon des *Anisils*,  $(CH_3C_6H_4N_2H : )C(CH_3OC_6H_4)C(CH_3OC_6H_4) : (HN_2C_6H_4CH_3)$ , hellgelbes Pulver, F. 153°, phototrop; nimmt an der Sonne in etwa  $\frac{1}{4}$  Stde. eine rote Färbung an, die es sehr langsam verliert; Entfärbungspunkt etwa 85°. Wird am besten durch Kochen der entsprechenden *Additionsverb.*,  $C_{30}H_{30}O_2N_4$ ,  $C_6H_6$ , F. 166°, ohne Phototropie, mit A., erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 675—80. 7/5. Bologna. Allgem. chem. Univ.-Lab.)

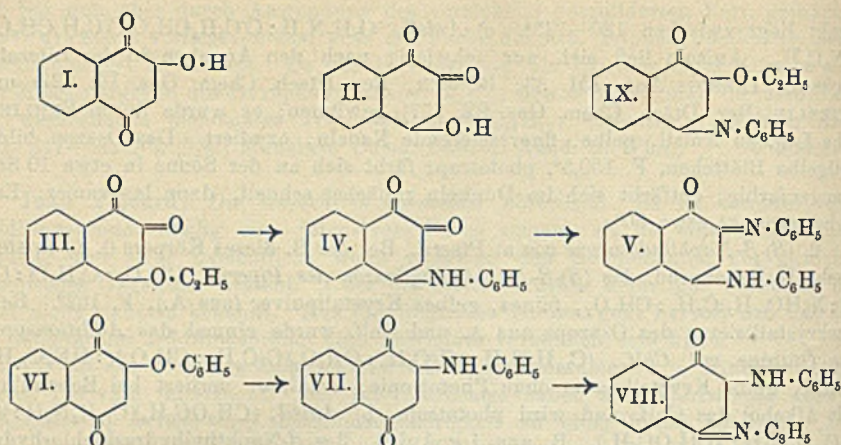
ROTH-Cöthen.

A. Tschitschibabin,  $\alpha, \alpha, \alpha$ -*Trinaphthylmethan*. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 574—76. — C. 1911. I. 1633.)

FRÖHLICH.

O. Miller, *Über die Struktur der Naphthalinsäure*. (2. Mitteilung.) Um die beobachteten verschiedenen Schmelzpunkte der Naphthalinsäure — des  $\alpha$ -*Oxy-naphthochinons* — zu erklären, nimmt Vf. an, daß die Naphthalinsäure je nach der Herstellungsweise aus einem Gemisch zweier Isomere (I. und II.), in verschiedenen Mengenverhältnissen besteht. Zwecks Feststellung der Existenz solcher Isomere wurden Derivate der Naphthalinsäure dargestellt. — Das Silbersalz der Naphthalinsäure (F. 191°),  $AgC_{10}H_6O_3$ , wurde in äth. Lsg. mit Äthyljodid stehen gelassen; die entstandene *Äthoxyverbindung* (III. und VI.) konnte in zwei Isomere zerlegt werden: 1. gelbrote Nadeln aus A., F. 127°, und 2. warzenförmig gruppierte Nadeln aus A., F. 98°. — Um die Struktur dieser Verb. festzustellen, wurden aus denselben die sich leicht bildenden Anilide dargestellt. — Die Verb. vom F. 127° gibt in 50%ig. alkoh. Lsg. mit Anilin ein Gemisch von  $\beta$ -*Monoanilid* (IV.), F. 243°, aus A. und *Dianilid* (V.), F. 189,5°, aus A. Beide konnten durch verschiedene Löslichkeit in Kalilauge (*Monoanilid* ist löslich) getrennt werden. — Die obige isomere Verb. vom F. 98° gibt mit Anilin in einer Lsg. von Eg. das  $\alpha$ -*Monoanilid* (VII.), F. 191,5°, rote Nadeln aus A. und dasselbe *Dianilid* (VIII.), F. 179,5° (189,5°?), wie oben. Da jedoch das  $\alpha$ -*Monoanilid* mit überschüssigem Anilin zum Unterschied vom  $\beta$ -*Monoanilid* direkt kein *Dianilid*





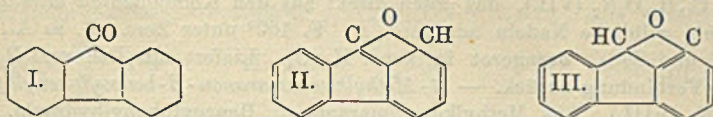
gibt, so müßte ein Zwischenprod. (IX.) angenommen werden, das mit Anilin das Dianilid gibt, wofür vieles spricht. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 440—54. 20/4. [28/2.] Moskau. Lab. d. PROCHOROWSchen Manufakturgesellschaft.) FRÖHLICH.

Hans Stobbe, *Isomerie und Isomorphismus des gelben und des roten Fluorenketons (Fluorenonen)*. Das gelbe (A) u. das rote (B) Fluorenketon (KERP, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29. 228) sind nicht nur in fester Form verschieden, sondern auch geschmolzen und in Lsg. Die Lsgg. in A., Ä., Chlf., Bzl., 85% ig. Mono- u. Trichloressigsäure sind bei A citronengelb, bei B orange; die Schmelzflüsse sind gelb, bezw. dunkelrot. — Demnach liegen sicher zwei wahre isomere Verbb. vor. — A schm. sowohl als Pulver wie als erstarrter Schmelzfluß bei 83—84°; B in gepulverter Form oder in großen Krystallen bei 82—83°, in Form der erstarrten Schmelze bei 83—84°. Das Gemisch von A und B in beliebigem Mengenverhältnis schm. gleichfalls bei 83—84°; die orange Schmelze erstarrt zu orangen Krystallen (Gemische von A und B). Das Ausbleiben der F.-Depression läßt sich nur durch einen Isomorphismus der beiden zufällig bei derselben Temp. schm. Ketone erklären. — Aus PAe. krystallisiert A in länglichen Formen (Nadeln), B. in gedrungenen. Bei wiederholtem Umkrystallisieren gehen letztere unter Farbaufhellung in immer länglichere Formen über. Aus Lsgg., die A und B enthalten fallen, je nach Gehalt an A., bezw. B mehr dunkle, gedrungene oder orange, längliche Gebilde. Die kristallographische Unters. der Krystalle (rhombische Täfelchen) wurde von REINISCH ausgeführt.

Das Gemisch der beiden isomeren Ketofluorene bildet eine einzige Phase; es muß, da die Komponenten den gleichen F. haben, immer bei der gleichen Temp. schm. — Um der Frage nach der Konstitution der beiden Ketone näher treten zu können, haben Vff. die *Absorptionsspektren* der alkoh. Lsgg. für den sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums in 54 verschiedenen Schichtendicken bestimmt u. die Schwingungskurven konstruiert (Fig. im Original). Diese sind fast vollkommen identisch; nur nach dem Rot zu erfährt die Kurve von B eine Schweifung, während die von A kontinuierlich weitergeht. Bei niederen Konzentrationen sind also die beiden Ketone im Bereiche des Ultravioletts gleich lichtdurchlässig; erst im sichtbaren Spektrum hat B ein größeres Absorptionsvermögen als A. — Mit den Keton- und Ätherformeln I., II. u. III. sind diese Absorptionen nicht gut vereinbar, da eine so große strukturelle Verschiedenheit sich anders in den Absorptionsverhältnissen geltend machen müßte. Dem Verlust des Chromophors C : O (I.) u. der B.



eines sauerstoffhaltigen Ringes (II.) müßte eine Farbaufhellung parallel laufen. Man wäre also gezwungen, dem helleren A die Ätherformel, dem roten B die Ketoformel zuzuweisen, was aber dem chemischen Verhalten vollkommen zuwiderliefe.



Die große Ähnlichkeit der Kurven und das starke Absorptionsvermögen der beiden Stoffe sprechen für zwei Ketonformeln. Vielleicht wird man die Verschiedenheit der beiden Ketone etwa auf eine ungleiche Betätigung, bezw. Inanspruchnahme der Partialvalenzen des O-Atoms und der vielen anderen ungesättigten Gruppen (I.) zurückführen müssen. — Die Absorptionskurve des *Benzophenons* (Fig. im Orig.) zeigt einige Ähnlichkeiten mit der des gelben Diphenylenketons. — Das bei der schnellen Dest. von diphensaurem Ca erhaltene rote Keton wurde durch Extraktion mit A. und vorsichtiges Umkrystallisieren aus A. von dem gelben Keton befreit. — Die Gewinnung des gelben Ketons geschah durch Oxydation von Fluoren. Bei der Photork. des roten Ketons bildet sich außer gelbem Keton noch ein Harz und ein farbloser Stoff. — Eine sehr glatte Umlagerung der roten in die gelbe Verb. wird durch k., konz.  $H_2SO_4$  herbeigeführt; beim Erwärmen mit  $H_2SO_4$  wird das rote Keton sulfuriert. (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 44. 1481—88. 17/6. [20/5.] Leipzig. Chem. Lab. d. Univ.)

JOST.

W. Scharwin, *Über die Kondensation von Anthrachinon mit Phenolen.* (Vgl. C. 1903. II. 378; 1904. II. 1502.) Nachzutragen wäre folgendes: *Tetrabromphenolanthron*,  $C_{26}H_{14}O_3Br_4$ , aus Phenolanthron u. Brom in alkoh. Lsg.; farblose Nadeln, F. 290°; l. in A., Ä., Eg., Bzl., Aceton, konz.  $H_2SO_4$ . — *Dinitrophenolanthron*,  $C_{26}H_{16}O_7N_2$ , aus Phenolanthron und  $HNO_3$  (D. 1,48) in Eisessiglg.; gelbe Tafeln, F. 236°; Löslichkeit wie oben; l. in Alkalien mit orangeroter Farbe. — *Tetranitrophenolanthron*,  $C_{26}H_{14}O_{11}N_4$ , durch Nitrieren von Dinitrophenolanthron in  $H_2SO_4$ -Lsg. mit  $HNO_3$  (D. 1,48); gelbe Nadeln, F. 278°; Löslichkeit wie oben; färbt Wolle u. Seide gelb. Bei länger andauerndem Nitrieren entsteht *Hexanitrophenolanthron*,  $C_{26}H_{12}O_{15}N_6$ , Krystalle aus A.-Aceton. — *Dinitroresorcinanthron*,  $C_{26}H_{14}O_8N_2$ , aus Resorcinanthron und  $HNO_3$  (D. 1,48) in Eisessiglg., gelbes Pulver durch Füllen einer alkoh. Lsg. mit W., l. in A., Aceton, Ä., Eg., Alkalien; färbt Wolle u. Seide. — *Tetramethoxydiphenylanthon*,  $C_{30}H_{26}O_6$ , aus Anthrachinonchlorid und Resorcin dimethyläther mit  $AlCl_3$  in einer Lsg. von  $CS_2$  bei Zimmertemp.; Reinigung durch Lösen in Bzl. und Füllen mit Lg.; gelbes, amorphes Pulver. — Durch Kochen in Benzollsg. mit  $AlCl_3$  wird der Äther verseift. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 562—74. 25/5. Moskau. Lab. d. Kais. Techn. Schule.)

FRÖHLICH.

K. Auwers, *Untersuchungen über Oxyazokörper und Ketohydrazone.* (4. bis 6. Mitteilung.) (Forts. von LIEBIGS Ann. 378. 210; C. 1911. I. 486.) Da sich die Phenylhydrazonderivate des  $\beta$ -Naphthochinons freiwillig in Oxyazoverbb. umlagern, war die gleiche Umlagerung auch für die Phenylhydrazone der o-Diketone *Ketocumaranon* (I.), *Thionaphthenchinon* (II.) u. *Isatin* (III.) möglich. Die Struktur der fraglichen Substanzen wurde daher untersucht, nur wurde der leichteren Zugänglichkeit wegen an Stelle des Ketocumaranons dessen 4-Methylderivat (IV.) gewählt u. auch einige Versuche mit der entsprechenden Schwefelverb. V. angestellt. Sämtliche Verb. erwiesen sich als Hydrazone, nicht als Azokörper.

IV. Über Phenylhydrazonderivate des 4-Methylketocumaranons. (Mitbearbeitet von R. Apitz.) *4-Methylketocumaranon- $\beta$ -phenylhydrazon*,  $C_{15}H_{12}O_2N_2$ ,

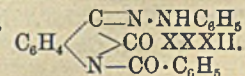
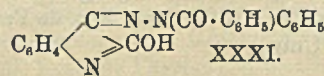
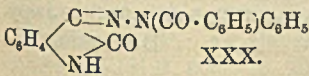
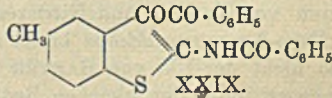
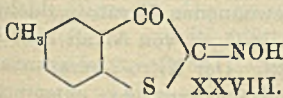
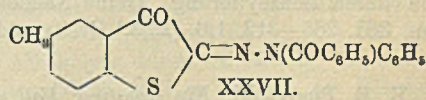
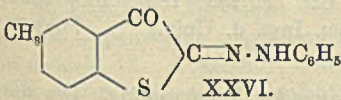
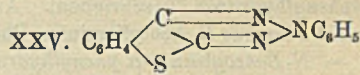
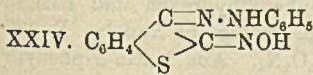
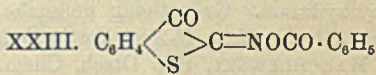
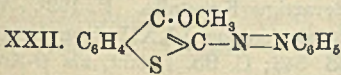
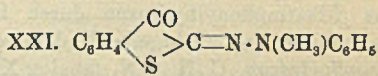
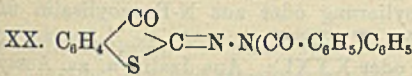
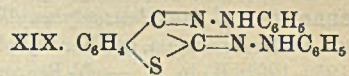
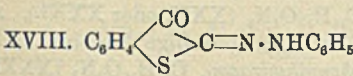
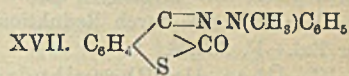
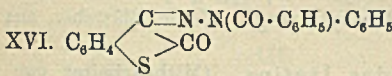
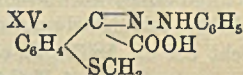
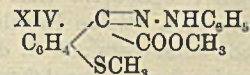
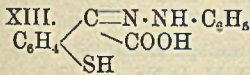
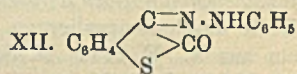
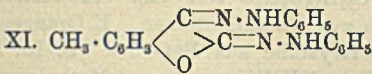
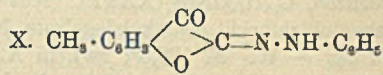
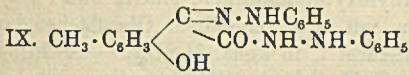
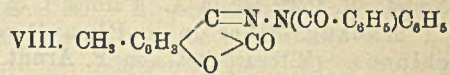
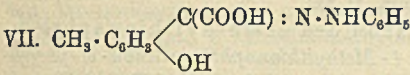
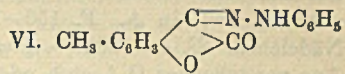
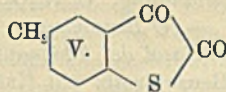
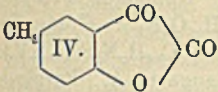
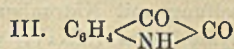
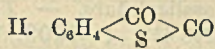
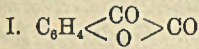


(VI.). Aus Methylketocumaranon und Phenylhydrazin. Gelbe Nadeln aus verd. Eg. F. 148°; ll. in Chlf., zll. in A. Bräunlichrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Liefert beim Stehen mit alkoh. Natronlauge das *Phenylhydrazon der 4-Methyl-1-oxyphenylglyoxylsäure-2*,  $C_{15}H_{14}O_3N_2$  (VII.), das auch direkt aus den Komponenten erhalten wird. Grünstichig gelbliche Nadeln aus verd. A. F. 160° unter Zers.; ll. in A., gelb l. in NaOH und Soda, orangerot in konz.  $H_2SO_4$ . Liefert mit Bzl. und  $P_2O_5$  vorstehende Verbindung zurück. — *4-Methylketocumaranon- $\beta$ -benzoylphenylhydrazon*,  $C_{22}H_{16}O_3N_2$  (VIII.). Aus Methylketocumaranon u. Benzoylphenylhydrazin. Weiße Nadeln aus Methylalkohol. F. 168—169°. Orange gelb l. in konz.  $H_2SO_4$ . Liefert beim Stehen mit alkoh. Natronlauge das *Benzoylphenylhydrazon der 4-Methyl-1-oxyphenylglyoxylsäure-2*,  $C_{22}H_{16}O_3N_2$ , das aber leicht die Benzoylgruppe abspaltet u. daher besser aus den Komponenten entsteht. Weiße Kryställchen aus Methylalkohol. F. 112° unter Zers.; ll. in h. A., wl. in Bzl. Orange gelb l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *Phenylhydrazid der Phenylhydrazon-4-methyl-1-oxyphenylglyoxylsäure-2*,  $C_{21}H_{20}O_2N_4$  (IX.). Aus Methylketocumaranon beim Kochen mit Phenylhydrazin in Alkohol. Weiße Nadeln. F. 183°; zwl. in A., wl. in Äther. Gelb l. in h. Natronlauge, orange gelb in konz.  $H_2SO_4$ . — *4-Methylketocumaranon- $\alpha$ -phenylhydrazon*,  $C_{15}H_{12}O_3N_2$  (X.). Aus 4-Methylketocumaranon und Phenyl diazoniumchlorid. Goldgelbe Blättchen aus A. oder Aceton. F. 224°; wl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Kirschrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Entsteht auch in gleicher Weise aus 4-Methyl-1-aceto- oder -benzo-2-oxycumaranon *4-Methylketocumaranonosazon*,  $C_{21}H_{18}ON_4$  (XI.). Aus vorstehendem Körper beim Erwärmen mit Phenylhydrazin. Goldgelbe Blättchen aus Eg. F. 223° unter Zers.; zwl. in Ä., swl. in k. A. Braunviolett l. in konz.  $H_2SO_4$ .

V. Über Phenylhydrazonderivate des Thionaphthenchinons. (Mitbearbeitet von K. Müller.) *Thionaphthenchinon- $\beta$ -phenylhydrazon* (XII.). Aus Thionaphthenchinon und Phenylhydrazin. Orangerot. F. 165—166°. Bräunlichrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Reagiert nicht mit überschüssigem Phenylhydrazin. Liefert mit alkoh. Kali das *Phenylhydrazon der o-Thiophenylglyoxylsäure*,  $C_{14}H_{12}O_2N_2S$  (XIII.). Amorph. F. ca. 80—86°. Geht sehr leicht wieder in vorstehende Verb. über. — *Dimethyläther der Phenylhydrazon-o-thiophenylglyoxylsäure*,  $C_{16}H_{16}O_2N_2S$  (XIV.). Aus Thionaphthenchinon- $\beta$ -phenylhydrazon mit Natriummethylat u.  $CH_3J$ . Blaßgelbe Nadeln aus A. oder Lg.; zll. in Ä., F. 107,5°. Liefert beim Kochen mit alkoh. NaOH den *Monomethyläther der Phenylhydrazon-o-thiophenylglyoxylsäure* (XV.). Schwefelgelbe Kryställchen aus A. F. 180° unter Zers. — *Thionaphthenchinon- $\beta$ -benzoylphenylhydrazon*,  $C_{21}H_{14}O_2N_2S$  (XVI.). Aus Thionaphthenchinon und as. Benzoylphenylhydrazin. Tiefrote Nadeln. F. 199°; wl. in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Braun l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *Thionaphthenchinon- $\beta$ -methylphenylhydrazon*,  $C_{15}H_{12}ON_2S$  (XVII.). Aus Thionaphthenchinon und as. Methylphenylhydrazin. Dunkelrote Nadeln aus A. F. 98—99°; ll. in Ä., wl. in A. Malvenfarben l. in konz.  $H_2SO_4$ . Liefert beim Erhitzen mit as. Methylphenylhydrazin anscheinend eine isomere Verb.  $C_{15}H_{12}ON_2S$  (vielleicht ein stereoisomeres Thionaphthenchinon- $\beta$ -methylphenylhydrazon?) schwefelgelbe, prismatische Krystalle aus Methylalkohol. F. 122—123°; ll. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — *Thionaphthenchinon- $\alpha$ -phenylhydrazon* (XVIII.) (ist von FRIEDLÄNDER, Monatshefte f. Chemie 30. 347; C. 1909. II. 282, als *Benzolazo-3-oxythionaphthen* beschrieben worden). Aus Oxythionaphthen und Phenyl diazoniumchlorid. Rotbraune Prismen aus Eg. F. 194°. Kirschrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . Entsteht auch aus 2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen. — *Thionaphthenchinonosazon*,  $C_{20}H_{16}N_4S$  (XIX.). Aus dem  $\alpha$ -Phenylhydrazon mit Phenylhydrazin. Orange gelbe Nadelchen aus Bzl. F. 199—200°; wl. in A., zll. in Ä. Braunviolett l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *Thionaphthenchinon- $\alpha$ -benzoylphenylhydrazon*,  $C_{21}H_{14}O_2N_2S$  (XX.). Aus dem  $\alpha$ -Phenylhydrazon durch Benzoylierung. Existiert



in zwei Modifikationen. I. Rubinrote Rhomben oder carmoisinrote Prismen aus A. oder Eg. mit bläulichem Oberflächenschimmer, P. 141°. Kirschrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . II. Orange gelbe Prismen aus Eg. F. 156°. Braun l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *Thionaphthenchinon- $\alpha$ -methylphenylhydrazon*,  $C_{15}H_{13}ON_2S$  (XXI). Aus dem  $\alpha$ -Phenyl-



hydrazon, Methyljodid und Natriummethylat. Rote Nadeln aus A.; swl. in k. Ä. F. 133—134°. Bräunlich orange gelb l. in konz.  $H_2SO_4$ . Daneben entsteht der



*Methyläther des  $\alpha$ -Benzolazo- $\beta$ -oxythionaphthens(?)*,  $C_{15}H_{12}ON_2S$  (XXII). Orangefarbene Blättchen oder carmoisinrote Nadeln aus Eg., zll. in k. Ä. Braunrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *Benzoat des  $\alpha$ -Thionaphthenchinonoxims*,  $C_{15}H_9O_3NS$  (XXIII). Schwefelgelbe Platten aus Bzl. F. 170°; wl. in k. A., swl. in Ä. Liefert bei der Verseifung mit Natronlauge Thioalicylsäure. — *Thionaphthenchinon- $\alpha$ -oxim- $\beta$ -phenylhydrazon* (XXIV.) (DRP. 213 458; C. 1909. II. 1393). Goldgelbe Nadeln aus Alkohol. F. 172°. — *O-Acetylverbindung*,  $C_{16}H_{13}O_2N_3S$ . Goldgelbe Prismen aus Bzl., wl. in A. F. 156—157°. — *O-Benzoylverb.*,  $C_{21}H_{15}O_2N_3S$ . Goldgelbe Nüdelchen. F. ca. 160°. — *Phenylsotriazol des Thionaphthens*,  $C_{14}H_9N_3S$  (XXV.). Aus vorstehender O-Acetyl- oder O-Benzoylverb. mit Natronlauge u. A. Farblose Nadel. F. 152°; wl. in A. Farblos l. in konz.  $H_2SO_4$ .

Anhang. Über das  $\alpha$ -Phenylhydrazon des 4-Methylthionaphthenchinons. (Mitbearbeitet von F. Ärdt.) *4-Methylthionaphthenchinon- $\alpha$ -phenylhydrazon*,  $C_{16}H_{12}ON_2S$  (XXVI.). Aus 4-Methoxythionaphthen, NaOH und Phenyl-diazoniumchlorid. Dunkelziegelrote Nadeln mit grünlichgelbem Oberflächenglanz aus Eg. + W. F. 186,5°; zwl. in A. Kirschrot l. in konz.  $H_2SO_4$ . — *4-Methylthionaphthenchinon- $\alpha$ -benzoylphenylhydrazon*,  $C_{22}H_{10}O_2N_3S$  (XXVII.). Aus vorstehender Verb. durch Benzoylierung. Existiert in zwei Modifikationen. I. Orangefelbe Nadeln aus A. F. 145°. II. Schwefelgelbe Krystalle aus Bzl.-PAe. F. 157°. — *4-Methylthionaphthenchinon- $\alpha$ -oxim*,  $C_9H_7O_2NS$  (XXVIII.). Aus 4-Methoxythionaphthen mit Natriumnitrit und HCl. Gelbe Nadeln oder Blättchen aus A. Erweicht bei ca. 180°. F. ca. 188° unter Zers.; ll. in den meisen Lösungsmitteln. — *Dibenzoylverb. des 4-Methyl-1-amino-2-oxythionaphthens*,  $C_{23}H_{17}O_3NS$  (XXIX.). Aus vorstehender Verb. durch Reduktion und Benzoylierung. Weiße Blättchen aus A. oder Bzl. F. 233,5°.

VI. Über die Phenylhydrazone des Isatins. (Mitbearbeitet von A. Boennecke.)  *$\beta$ -Isatinbenzoylphenylhydrazon*,  $C_{21}H_{15}O_2N_3$  (XXX. oder XXXI.). Aus Isatin und salzsaurem as. Benzoylphenylhydrazin. Orangefarbige Nadeln aus Bzl. F. 195—196°; ll. in A. — *N-Benzoylisatin- $\beta$ -phenylhydrazon*,  $C_{21}H_{15}O_2N_3$  (XXXII.). Aus  $\beta$ -Isatinphenylhydrazon durch Benzoylierung oder aus N-Benzoylisatin und Phenylhydrazin. Goldgelbe Nadeln aus Eg. F. 203°; wl. in A. —  *$\beta$ -Isatinacetylphenylhydrazon*,  $C_{18}H_{13}O_2N_3$  (analog XXX. oder XXXI.). Aus Isatin u. as. Acetylphenylhydrazin. Grünstichig hellgelbe, oktaederartige Krystalle. F. 199°. Wird sehr leicht verseift. — *N-Acetylisatin- $\beta$ -phenylhydrazon* (analog XXXII.) (von SCHONCK und MARCHLEWSKI, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 23 543; C. 95. I. 959, als *O-Acetylisatinphenylhydrazon* beschrieben). Aus Isatin- $\beta$ -phenylhydrazon und Essigsäureanhydrid oder aus N-Acetylisatin u. Phenylhydrazin. Goldgelbe Nadeln. F. 132 bis 134°. — *N-Benzoylisatin- $\alpha$ -phenylhydrazon*,  $C_{21}H_{15}O_2N_3$ . Aus Isatin- $\alpha$ -phenylhydrazon durch Benzoylierung. Gelbe Nadeln aus Bzl. F. 188—189°; zll. (LIEBIG'S Ann. 381. 265—312. 1/6. [25/3.] Greifswald. Chem. Inst. d. Univ.) POSNER.

E. E. PISOVSKI, *Ein negativer Fall von indigoider Kondensation*. Der durch Methylieren von Vanillin und Nitrieren des so gewonnenen Veratrumaldehyds erhaltene Nitro-6-veratrumaldehyd bildet mit Aceton in Ggw. von Alkali kein Indigo, folgt also nicht der Rk. von BAEYER u. DREWSEN. Der Nitro-2-veratrumaldehyd liefert dagegen unter den gleichen Bedingungen, wie bekannt, den entsprechenden Tetramethoxy-6,7,6',7'-indigo. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 548—49. 5/6. Jassy. Lab. f. Org. Chem. d. Univ.) DÜSTERBEHN.

A. WAHL und P. BAGARD, *Über die Konstitution des Indirubins*. Vff. halten MAILLARD gegenüber (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 202; C. 1911. I. 1217) ihre

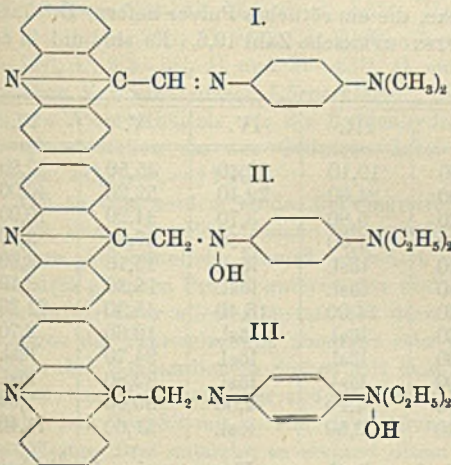


Schlußfolgerungen (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 56; C. 1911. I. 737) aufrecht. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 546—48. 5/6.) DÜSTERBEHN.

P. Freundler, *Untersuchungen über die Oxyindazole. II.* (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 601—5. 20/6. — C. 1910. I. 539; II. 77; 1911. II. 29.) DÜSTERB.

A. Porai-Koschitz, J. Anschkap und N. Amsler, *Über die Darstellung Schiff-scher Basen mittels Nitrosoverbindungen.* Entgegen der SACHSschen Regel, daß nur solche eine Methylgruppe enthaltenden Verbb. mit Nitrosaminen u. Nitrosophenolen sich zu SCHIFFSchen Basen kondensieren, die in der Nachbarschaft der Methylgruppe gewisse saure Gruppen haben, kondensiert sich auch *meso-Methylacridin* mit *Nitrosodimethylanilin* u. *Nitrosodiäthylanilin*. — Äquimolekulare Mengen *meso-Methylacridin* und *p-Nitrosodimethylanilin* werden in A. heiß gelöst und nach Zu-

satz von einigen Tropfen Sodalsg. 3—4 Stdn. gekocht, wobei sich das Kondensationsprod. die *Verbindung* (I),  $C_{22}H_{19}N_3$ , als roter krystallinischer Nd. abscheidet; F. 231—232°; unl. in den meisten Solvenzien. Aus *meso-Methylacridin* u. *p-Nitrosodiäthylanilin* entsteht die entsprechende *Verbindung*  $C_24H_{23}N_3$ ; rote Krystalle aus A.; F. 184°. — Als Nebenprod. wurde eine in A. weniger l. *Verbindung*  $C_{24}H_{25}N_3O$  erhalten; F. 210°, orangerote Nadeln aus A.-Bzl.; für diese Verb. nimmt Vf. die Formeln II. oder III. an. — *meso-Acridylaldehyd*,  $C_{14}H_9ON$ , entsteht aus den obigen Basen in einer Ausbeute von 87% beim



Kochen mit verd. SS. und Fällen mit Soda; F. 145—146°, gelbe Nadeln aus verd. A. — *meso-Acridylaldehydchlorhydrat*, grünlichbraune Krystalle aus W. — *meso-Acridylaldehydsulfat*,  $(C_{14}H_9ON)_2 \cdot H_2SO_4$ , gelbgrüne Nadeln aus W. (Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43. 518—25. 25/5. Petersburg. Lab. d. Technol. Inst.) FRÖHLICH.

## Physiologische Chemie.

E. Tassilly, *Alkoholyse des Japanwaxes.* Das vom Vf. zur Alkoholyse verwendete Japanwachs zeigte den F. 52—53°, den E. 42°, die SZ. 19, die VZ. 226 u. die Jodzahl 12. Ausgeführt wurde die Alkoholyse durch ca. 12-stdg. Erhitzen von 450 g Japanwachs mit 560 g 2,6%ig. methylalkoh. HCl u. 800 ccm Ä. Die Resultate waren folgende. Der Hauptbestandteil des Japanwaxes ist *Palmitin* u. freie *Palmitinsäure*: es enthält außerdem *Japansäure*,  $C_{21}H_{40}O_2$ , F. 117,5° (nach SCHAAL auch die beiden niederen Homologen dieser S.), ferner geringe Mengen von l. SS., unter diesen wahrscheinlich *Isobuttersäure*. Vf. fand ferner etwas *Pelargonsäure*, Spuren von *Stearinsäure* und *Ölsäure*, sowie eine *Säure*  $C_{16}H_{30}O_2$ , bezw.  $C_{28}H_{58}(COOH)_2$ , F. 87°. An Unverseifbarem waren 0,54% vorhanden. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 608—15. 20/6. École de Physique et de Chimie industr.) DÜSTERB.

Ch. Coffignier, *Eigenschaften der verschiedenen Arten von Dammarharz.* (Vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 1049; C. 1911. I. 355.) Untersucht wurden sechs



verschiedene Dammarsorten. — I. *Padangdammar*, aus Sumatra, ziemlich regelmäßige, gelblichweiße, sehr saubere Stücke, die ein weißes Pulver liefern, D.<sup>18</sup> 1,036, erweicht bei 55°, F. 95°, SZ. 31,4, KÖTTSTORFERSche Zahl 33,7. — II. *Borneo-dammar*, kleine, gelbe, durchscheinende oder opake, sehr unsaubere Stücke, die ein rötlichgraues Pulver liefern, D.<sup>18</sup> 1,048, erweicht bei 70°, F. 120°, SZ. 35,1, KÖTTSTORFERSche Zahl 64,5. — III. *Singapordammar*, weiße bis gelbliche, saubere Stücke, die ein weißes Pulver liefern, D.<sup>18</sup> 1,057, erweicht bei 55°, F. 95°, SZ. 30,1, KÖTTSTORFERSche Zahl 39,3. — IV. *Pontianakdammar*, aus Borneo, gleicht dem Singapordammar, ist aber noch heller wie dieses, D.<sup>18</sup> 1,025, erweicht bei 65°, F. 110°, SZ. 19,9, KÖTTSTORFERSche Zahl 30,9. — V. *Sumatradammar*, gelbliche, ausgehöhlte und matte, bezw. rötliche, schwarze und braune, harte und glänzende Stücke, die ein unsauberes, hellbraunes Pulver liefern, D.<sup>18</sup> 1,004, erweicht bei 115°, F. 190°, SZ. 59,6, KÖTTSTORFERSche Zahl 64,5. — VI. *Batjandammar*, ziemlich große, weiße, gelbliche u. rötliche, ziemlich saubere Stücke, die ein rötliches Pulver liefern, D.<sup>18</sup> 1,032, erweicht bei 60°, F. 105°, SZ. 18,5, KÖTTSTORFERSche Zahl 19,6. Es sind unl. in den sd. Lösungsmitteln (in %):

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
A. . . . .	20,30	23,60	19,10	22,40	45,50	32,80
Methylalkohol . . .	53,00	31,90	24,60	29,40	52,20	40,00
Amylalkohol . . . .	7,60	12,20	5,80	3,70	34,20	10,90
Ä. . . . .	4,50	9,60	1,00	4,10	37,90	3,20
Chlf. . . . .	lös.	7,40	lös.	lös.	13,10	3,60
Bzl. . . . .	lös.	7,50	lös.	lös.	18,30	3,10
Aceton . . . . .	14,70	20,40	14,00	16,40	45,30	21,30
Terpentinöl . . . .	lös.	4,60	lös.	lös.	12,60	2,70
Benzaldehyd . . . .	lös.	8,00	lös.	lös.	24,70	lös.
Anilin . . . . .	lös.	16,00	lös.	lös.	32,80	lös.
Amylacetat . . . .	6,20	10,10	4,10	4,60	30,00	7,30
CCl <sub>4</sub> . . . . .	lös.	8,40	2,50	lös.	31,60	11,40

Außerdem vervollständigte Vf. bei einer Reihe von Harzen seine Löslichkeitsbest. Es waren unl. von *Batviadammar* (I.), *Sandarak* (II.) u. *Mastix* (III.) in:

	I.	II.	III.		I.	II.	III.
Methylalkohol	34,30%	35,80%	12,50%	Anilin . . . .	lös.	lös.	6,10%
Aceton . . . .	16,50%	17,80%	9,30%	Benzaldehyd . .	lös.	18,20%	lös.

(Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 549—61. 5/6.)

DÜSTERBEHN.

F. W. Dafert und R. Miklaur, *Untersuchungen über die kohleähnliche Masse der Kompositen*. (Chemischer Teil.) Nach HANAUSEK (Ber. Dtsch. Bot. Ges. 20. 450) hat man es bei dem extracellulären Auftreten tiefbrauner bis schwarzer Stoffe unbestimmter Natur und Bedeutung in der Fruchtwand zahlreicher Kompositen, der sog. „Kohleschicht“, in der Regel mit einem Umwandlungsprod. der Zellwandsubstanz zu tun, dessen außerordentliche Widerstandsfähigkeit gegen Reagenzien eine besondere Eigentümlichkeit bildet. Nur vereinzelt, z. B. bei *Carthamus tinctorius*, sind die braunen Massen sekretalen Ursprungs und dann von etwas abweichendem Verhalten. Die Isolierung der kohleähnlichen Massen — von den Vf. wird die Bezeichnung „*Phytomelane*“ dafür eingeführt — erfolgt durch Oxydation der übrigen Pflanzenteile mit einer Lsg. von CrO<sub>3</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4 Tle. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> auf 1 Tl. W.), anscheinend ohne wesentliche Veränderung der ursprünglichen Zus. — Die Ausbeute an Phytomelanen betrug bei *Helianthus annuus* 1,4%, *Tagetes patulus* 3,2%, *Tagetes erectus* 2,8%, *Ageratum mexicanum* 3,8%, *Dahlia variabilis* 3,2%,



*Zinnia elegans* 0,7%, *Guizotia abyssinica* 2,0%, *Cereopsis Drumondii* 1,9%, *Carthamus tinctorius* 6,9%. Am raschesten werden die Samen von *Tagetes* aufgeschlossen.

Die *Phytomelane* sind homogene, schwarze, je nach Größe u. Form der Einzellelemente filzartige, schuppige, pulverige oder scheinbar aus Krystallnadeln zusammengesetzte Massen, die in ihren Eigenschaften einander ziemlich ähneln. Ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien, wie konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , rauchende  $\text{HNO}_3$ , Bromwasser, HF, KOH,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist außerordentlich groß. Wochenlange Behandlung mit k., roter, rauchender  $\text{HNO}_3$  ist ohne Erfolg, selbst sd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{HNO}_3$  greifen nur langsam an. Durch sd. Chromsäure-Schwefelsäuremischung werden sie ziemlich leicht zerstört. Beim Erhitzen erfolgt bei einer bestimmten Temp. unter Verpuffung eines Teiles der Substanz Aufgähnen, vielleicht infolge der Oxydationswrkg. des bei der Isolierung angewandten  $\text{CrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ -Gemisches; die Erscheinung erinnert an das Verhalten der Graphitsäure. — Das Prod. aus *Carthamus* enthält 67,10% C, 4,67% H, 28,23% O, die Prodd. aus *Coreopsis* und *Dahlia* ca. 76% C, 3,3% H, 20,5% O, während die anderen Körper durchweg 70–72% C, 3,5–3% H und 27–25% O enthalten; anscheinend sind letztere die typischen Vertreter dieser Körperklasse. Sie enthalten H und O annähernd im gleichen Atomverhältnis wie die Kohlenhydrate, sind aber kohlenstoffreicher. Vermutlich entstehen sie aus Cellulose durch regressive Metamorphose nach dem Schema:  $x\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 - y\text{H}_2\text{O}$ .

Um zu entscheiden, ob das tief eingreifende Verf., dem die Ausgangsmaterialien bei der Darst. der *Phytomelane* unterworfen werden mußten, die in der Pflanze sichtbare „kohleähnliche Masse“ verändert oder nicht, wurden ähnliche Pflanzenstoffe dem gleichen Prozeß unterworfen und die eintretenden Veränderungen analytisch verfolgt; vor allem eigneten sich dazu *Steinkohle*, *Anthracit* und *Graphit*, weil sie gegen die Säuremischung ebenfalls sehr widerstandsfähig sind. Von *Steinkohle* wurden bei 2-monatlichem Stehen mit dem Oxydationsgemisch 10,16% organische Substanz zerstört, bei einer anderen Probe 25,13%. — Verrührt man 3–4 g feingepulverten *Graphit* mit so viel Chromsäure-Schwefelsäuremischung, daß ein ganz dünnflüssiger Brei entsteht, so erstarrt dieser bei manchen Sorten nach 2–3-tägigem Stehen unter teilweisem Verschwinden der freien Chromsäure zu einer steifen Gallerte, die nach dem Verd. mit W. eine feine, nicht filtrierbare Suspension bildet. — Die Unters. der Verschiebungen, die das Atomverhältnis bei den verschiedenen Materialien durch das Säuregemisch erleidet, zeigte, daß *Phytomelane* keine Ähnlichkeit mit *Steinkohle* und *Anthracit* haben. Ihr Verhalten gegen die Säuremischung macht es wahrscheinlich, daß sie schon in der Pflanze präexistieren. Das Aufflammen beim Erhitzen erfolgt sowohl im Vakuum als auch im Stickstoffstrom, was beweist, daß es sich um einen intramolekularen Zerfall und um keine gewöhnliche Entzündung handelt.

Bei mehrstdg. Erhitzen mit HJ (D. 1,75) und rotem P im Rohr erhält man aus den *Phytomelanen* je nach ihrer Herkunft ohne Strukturveränderung Prodd. von grünlichgelber bis dunkelbrauner Farbe, u. zwar erfolgt der Angriff um so leichter, je niedriger der C-Gehalt ist. Das Sekret aus *Carthamus* gibt dabei verhältnismäßig leicht ein hellgelbes, fast weißes Prod. Die Reduktionsprodd. sind gegen Chromsäure-Schwefelmischung ebenso widerstandsfähig wie ihre Muttersubstanzen, unl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln u. entflammen nicht beim Erhitzen. — Die mit  $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  aus *Steinkohlen* entstehenden, widerstandsfähigen, schwarzen Substanzen liefern bei 20–30-stdg. Erhitzen mit HJ + P im Rohr auf 160–170° geschm. oder blasig aufgetriebene schwarze bis braune Massen, die sich zwar in der Hitze ebenfalls größtenteils verflüchtigen, aber in Chlf., Bzl., Ä. ll. sind; durch A. werden daraus hellgelbe bis braune Pulver gefällt, die noch etwas Jod enthalten. Die durch A. nicht fällbaren Anteile der Lsg. in Chlf. sind höher jodierte Prodd. Beim Öffnen



der Röhren ist stets deutlicher Petroleumgeruch wahrnehmbar; sehr wahrscheinlich geht bei fortgesetzter Behandlung mit HJ die Steinkohle glatt in KW-stoffe über. Ähnlich verhalten sich Braunkohle, Cellulose, Stärke etc. Diese Beobachtung lehrt, daß es in Ggw. stark reduzierender Agenzien weder einer besonders hohen Temp., noch eines hohen Druckes bedarf, um aus pflanzlichen Stoffen Erdöl zu bilden. (Denkschriften der Mathemat.-Naturwissenschaftl. Klasse der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften in Wien 87. 143—52. April. [3/2,\*] Sep. vom Vf.) HÖHN.

**Marc Bridel**, *Über die Zusammensetzung der kalt und heiß aus einer nicht in Gärung gewesenen Enzianwurzel bereiteten Enziantinkturen*. Vf. hat zur Darst. der beiden Tinkturen ein Enzianwurzelpulver benutzt, welches aus direkt getrockneter Wurzel (Journ. Pharm. et Chim. [7] 1. 156; C. 1910. I. 1366) gewonnen worden war und noch 5,160% Gentiopikrin enthielt. Die eine Tinktur wurde durch zehntägige Maceration mit 60%ig. A., die andere in der Weise bereitet, daß das Pulver in den sd., 60%ig. A., ohne das Sieden zu unterbrechen, eingetragen, die Fl. 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht und dann 10 Tage lang bei gewöhnlicher Temp. stehen gelassen wurde. Die Unters. der beiden Tinkturen ergab, daß die h. bereitete noch 1,039% Gentiopikrin enthielt, während die k. bereitete nahezu völlig frei von diesem Glucosid war. Wie direkte Verss. bestätigten, hydrolysiert das in der Wurzel enthaltene Emulsin das Gentiopikrin auch in Ggw. von 60%ig. A.; erst nach 40-tägiger Einw. des A. kommt die Hydrolyse zum Stillstand. Auch das Invertin zerlegt die Saccharose noch in Ggw. von 60%ig. A., doch hört die Hydrolyse hier bereits nach 15-tägiger Einw. auf. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 534—39. 1/6.) DÜSTERBEHN.

**A. F. Sievers**, *Untersuchung verschiedener Strychnosarten auf die Alkaloide Strychnin und Brucin*. Zur Unters. dienten 3 Sorten aus dem tropischen Afrika, und zwar Strychnos Quaqua u. Str. Tonga aus Amani, D.-O.-A. u. Str. spinosa aus Florida. Früchte und Samen werden näher beschrieben. Nur bei Str. Quaqua konnte in den Samen Strychnin einwandfrei nachgewiesen werden, während Brucin höchstens in minimalen Spuren vorhanden ist. Die beiden anderen Arten enthalten nur Spuren nicht näher identifizierter Alkaloide. Als Anhang gibt Vf. eine tabellarische Zusammenstellung sämtlicher bis jetzt bekannter Strychnosarten in bezug auf Bestandteile und Verwendung. (Midl. Drugg. and Pharm. Rev. 45. 233—36. Juni.) GRIMME.

**Clemens Grimme**, *Ölnüsse aus Singapur*. Die unter diesem Namen beschriebenen Samen (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 17. 268; C. 1910. II. 1715) stammen nach neueren Unterss. von Xanthophyllum lanceolatum Boerl. zur Familie der Polygalaceen gehörend. In „De Indische Mercur“ 1911. 5/5. gibt K. Gorter Analysen der Samen u. des Fettes. 1. Samen: W. 8,90, Asche 2,42, Eiweiß 5,44, Fett 39,17, N-freie Extraktstoffe 37,75°, Rohfaser 6,32. — 2. Fett: F. 48°, E. bei 30° butterartig, bei 15° fest. Säurezahl 12,2, VZ. 198,5, Jodzahl (HÜBL) 36,6, F. der Fettsäuren 54°, E. derselben 51,5°, mittl. Mol.-Gew. 268,0. Das Fett enthält keine schädlichen Bestandteile, der Preßkuchen enthält ein giftiges Saponin, wodurch seine Verwendung als Viehfutter illusorisch wird. Aber auch der Düngerwert ist bei dem geringen Stickstoffgehalt sehr klein. (Chem. Rev. Fett- u. Harz-Ind. 18. 125—26. Juni. Hamburg. Botanische Staatsinstitute.) GRIMME.

**Eva Mameli und Gino Pollacci**, *Über die Assimilation des freien atmosphärischen Stickstoffs in den höheren Pflanzen*. (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 19. I. 501; C. 1910. II. 235.) Erneute Verss. mit Raphanus sativus, Acer



Negundo, Cucurbita Pepo, Polygonum Fagopyrum u. Solanum nigrum bestätigten, daß die Fähigkeit, elementaren N zu assimilieren, nicht nur den niederen, sondern auch den höheren chlorophyllhaltigen Pflanzen zukommt. Wahrscheinlich können unter geeigneten Bedingungen alle Pflanzen, von den Algen bis zu den Phanerogamen, freien atmosphärischen N assimilieren. Wie diese Absorption zustande kommt, läßt sich noch nicht sagen; wahrscheinlich ist daran die chlorophyllhaltige Pflanzenzelle beteiligt und die Bindung des freien N dürfte in dem lebenden Pflanzenplasma erfolgen. Natürlich verzichten viele Pflanzenarten nicht auf den ihnen seit langer Zeit in großer Menge im Boden gebotenen gebundenen Stickstoff u. werden ihre Lebensweise nicht umändern. Andererseits gibt es aber sicher zur Assimilation von freiem N besonders begabte Pflanzen, deren Anbau sich unter Umständen besonders lohnend gestalten würde. Bei ihren Verss. verfahren Vff. so, daß sie vorher mit geeigneten  $H_2O_2$ -Lsgg. sterilisierte Samen in sterilem Nährsubstrat, das frei von N war, bzw. bekannte Mengen an N enthielt, verwandten und in steriler, N-freier Luft hielten. Die aus diesen Samen gewonnenen Pflanzen wurden sorgfältig gewogen und analysiert. Die Differenz zwischen dem in ihnen enthaltenen Gesamt-N und dem N-Gehalt der Samen ergab den der Luft entnommenen N. Falls das Substrat N enthielt, wurde auch dieses analysiert. Die Best. des N geschah nach der KJELDAHL-JODLBAUERSchen Methode. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 680—87. 7/5. Pavia. Botan. Univ.-Inst.)

ROTH-Cöthen.

**G. Ciamician und C. Ravenna, Untersuchungen über die Bildung der Alkaloide in den Pflanzen.** (Vgl. Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 392; C. 1911. I. 1518.) Vff. haben Pflanzen, die normalerweise Alkaloide enthalten, wie Datura und die Tabakpflanze, *Pyridin*, *Piperidin*, *Carbopyrrolsäure*, der Tabakpflanze außerdem noch *Asparagin*, *Ammoniak*, *Glucose* sowie *Phthalsäure* zugeführt. Die Ergebnisse der Verss. sprechen für die Annahme, daß die Pflanzenalkaloide sich aus den Aminosäuren bilden. So hat z. B. Asparagin im Tabak die größte Menge an Alkaloiden hervorgebracht; Pyridin und  $NH_3$  wirkten beide in gleicher Weise. Auch eine Verletzung der Tabakpflanze ließ die Nicotinmenge ansteigen; ebenso bewirkte Glucose eine starke Zunahme, Phthalsäure dagegen eher eine Abnahme. Für die Annahme der Alkaloidbildung aus den Aminosäuren spricht auch die Ggw. von *Isoamylamin*, das konstant in geringer Menge neben den Alkaloiden der Tabakpflanze von den Vff. nachgewiesen werden konnte. In allen Fällen, auch bei den Verss. mit Datura — hierbei wurde *Tropin* in Form seines Goldsalzes isoliert, das in der Pflanze selbst nicht vorgebildet ist, sondern, wie ein direkter Vers. mit Atropin lehrte, aus diesem unter den gewählten Versuchsbedingungen entsteht, ferner findet sich in Datura vielleicht noch *Tetramethyldiamin*(?) — verschwanden die eingeführten Verbb. fast vollständig. Die größte Menge an Alkaloiden wurde bei den Verss. mit Datura bei Einführung von Pyridin erhalten. (Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 20. I. 614—24. 7/5.)

ROTH-Cöthen.

**Shigeji Higuchi, Bemerkung zu meiner Arbeit: „Ein Beitrag zur chemischen Zusammensetzung der Placenta.“** (Vgl. Biochem. Ztschr. 22. 343; C. 1910. I. 190.) Vf. berichtet einige Zahlen in den Tabellen der erwähnten Arbeit. (Biochem. Ztschr. 32. 512 20/5. [20/4.] Tokio.)

ROMA.

**E. Salkowski, Kleinere Mitteilungen.** 1. Über das Vorkommen von Traubenzucker und Kreatinin im Hühnerei. Im Eiweiß des Eies kommt Traubenzucker (im freien Zustande) vor. Der Eidotter enthält ebenfalls ein gärfähiges, reduzierendes Kohlenhydrat, vermutlich Glucose, jedoch in ge-



ringerer Menge als das Eialbumin. Außerdem kommt im Eidotter noch Kreatinin vor, ferner ein bisher unbekannter Körper, der in essigsaurer Lsg. aus Nitroprusidnatrium beim Erhitzen Berlinerblau bildet. — 2. Über den Inhalt einer Dermoidcyste. Es wurden neben Cholesterin durch Alkaliwrkg. nicht verseifbare Cholesterinester gefunden, aus welchen mit konz.  $H_2SO_4$  krystallinische Prodd. erhalten werden konnten. (Näheres vgl. Original.) — 3. Über einige Eigenschaften des Hämatins. Hämatin wirkt auf  $H_2O_2$  stark katalysierend ein. In den durch  $H_2O_2$  zers. Hämatinlsgg. kann man neben Ferri- auch Ferrosalz nachweisen, was für die Ansicht KÜSTERS, daß das Eisen im Hämatin in der Ferroform vorhanden ist, spricht. Unter Umständen kann man die Abspaltung von Eisen aus dem Hämatin durch  $H_2O_2$  dazu benutzen, um die Frage zu entscheiden, ob die bräunliche Färbung einer Lsg. von Hämatin herrührt, andererseits bietet sie ein bequemes Mittel zur Demonstration des Eisengehaltes des Blutes. Über Verdauung des Globins durch Pepsin-HCl vgl. Original. — 4. Über die quantitative Bestimmung des Peptons neben Albumosen. Vf. gibt einige Modifikationen des BÖMER- u. BAUMANNschen Verf. an. — 5. Über die quantitative Bestimmung des Schwefels im Harn und die Bedeutung des neutralen Schwefels. Kritisch-polemische Bemerkungen. (Biochem. Ztschr. 32. 335—61. 20/5. [7/4.] Berlin. Chem. Abt. d. Pathol. Inst. d. Univ.) RONA.

Ivar Bang, *Untersuchungen über Diastasen. 1. Mitteilung.* Nach der Dialyse fand Vf. die Wrkg. des *Ptyalins* mehr oder weniger herabgesetzt, ohne daß jedoch eine vollständige Inaktivierung eingetreten wäre. Auch die Behandlung mit A. bewirkt keine Inaktivierung der Diastase; selbst A. + Dialyse können das *Ptyalin* nicht inaktivieren. Demnach bleibt *Ptyalin* nach Entfernung von NaCl aktiv, wenn auch in verminderter Stärke. Hingegen konnte Vf. die reaktivierende Wrkg. des NaCl auf *Ptyalin* in Übereinstimmung mit anderen Autoren auch beobachten; das Optimum der Wrkg. lag bei ca. 0,5‰; eine Sättigung der Stärkelsg. mit NaCl vermag die *Ptyalin*wrkg. nicht völlig zu verhindern.  $NaNO_3$  bewirkt in einer Konzentration von 1,5 : 100000 eine geringe, aber deutliche Aktivierung des *Ptyalins*; bei 1,5 : 1000 ist  $NaNO_3$  indifferent. Auch das  $Na_2SO_4$  übt unter Umständen eine aktivierende Wrkg., u. zwar bei einer Konzentration von ca. 1 : 500 aus. — Was die Phosphate anlangt, so wirkt Dinatriumphosphat inaktivierend auf das *Ptyalin*, und zwar viel ausgiebiger als Dialyse allein. Zusatz von NaCl vermag die Wrkg. wieder aufzuheben. So wird z. B. bei Ggw. von 3,6‰ Phosphat die Zuckerbildung so gut wie vollständig verhindert; durch Zusatz von NaCl 1 : 10000 wird die ursprüngliche Diastasewrkg. wieder erreicht. Das Mononatriumphosphat bewirkt beim größeren Phosphatgehalt ebenso eine Hemmung der Diastasewrkg., bei geringerer Phosphatmenge 1,38 : 100000 oder 10000 ist aber die Hemmung unbedeutend, ja unter gewissen Bedingungen ist eine aktivierende Wrkg. zu beobachten. Die Hemmung des Monophosphats läßt sich durch Zusatz von NaCl nicht überwinden. Durch Behandlung mit sekundärem Phosphat NaCl-frei gemachtes *Ptyalin* kann durch ganz geringe Mengen primäres Phosphat reaktiviert werden, wenn das sekundäre Phosphat schon durch Dialyse entfernt worden ist. — Das dialysierte, wie ganz besonders das mit Dinatriumphosphat versetzte und dialysierte Saliv wird recht rasch dauernd inaktiviert, während der filtrierte, nicht dialysierte Speichel sich lange Zeit unverändert verhält; die Verb. mit NaCl schützt also das *Ptyalin* gegen Zerfall.

In Übereinstimmung mit LAPIDUS fand Vf., daß der Zusatz von 1 : 1000 Lecithin die *Ptyalin*wrkg. herabsetzt. NaCl ist bei Ggw. von Lecithin so gut wie unwirksam. Dinatriumphosphat ist bei Ggw. von Lecithin ein Aktivator, beim Monophosphat ist die Ggw. des Lecithins unwirksam. — Eine Glykogensg. wird



vom Speichel sehr viel langsamer als eine entsprechende Stärkelsg. angegriffen. Die Salze beeinflussen die Zuckerbildung auch hier sehr stark. Alkoholfällung setzt die Zuckerbildung stark herab, durch Zusatz von NaCl läßt sich die Wrkg. reaktivieren. Dinatriumphosphat inaktiviert stark, die Inaktivierung läßt sich aber schon durch 1 : 100 000 NaCl aufheben. Monophosphat aktiviert stark. Die Glykogendigestion wird durch Lecithin nicht beeinflusst. (Biochem. Ztschr. 32. 417 bis 442. 20/5. [13/4.] Lund. Med. chem. Inst. d. Univ.)  
RONA.

**Leonidas Doxiades, Beobachtungen über die Maltase des Blutserums und der Leber.** Nach Zusatz einer bestimmten Menge S. nimmt die Spaltung der *Maltose* durch das Blutserum zu. Durch Erwärmen auf 50° wird die Maltasewrkg. herabgesetzt. Erwärmt man aber das vorher mit der entsprechenden Menge S. „neutralisierte“ Serum, so ist die Maltasewrkg. noch stärker als bei alleiniger Neutralisation. Dasselbe Verhalten zeigt auch die Maltasewrkg. von Leberextrakten. In Blutserum und Leberextrakt sind also Stoffe vorhanden, die die Wrkg. der Maltose hemmen. Durch Erwärmen des neutralisierten Serums, bzw. Leberextraktes auf 50° wird die Hemmungswrkg. beseitigt. — Weitere Verss. des Vf. scheinen dafür zu sprechen, daß dem Blutserum die Fähigkeit einer Synthese der Glucosemoleküle zu neuen optisch-aktiven Molekülen zukommt. (Biochem. Ztschr. 32. 410—16. 20/5. [12/4.] Breslau. Chem. Abt. des physiolog. Inst.)  
RONA.

**P. Rona, Über Esterspaltung in den Geweben.** Durch Messung der Änderung der Oberflächenspannungserniedrigung (vgl. Biochem. Ztschr. 31. 345; C. 1911. I. 1221) konnte in den meisten der untersuchten wss. Organextrakte eine *Spaltung von Mono- und Tributyrin* konstatiert werden. Sehr energisch ist diese bei Pankreas, Niere; dann folgen Leber, Darmschleimhaut. Etwas schwächer scheint die Wrkg. in der Milz und in der Lunge zu sein. Keine Spaltung war (innerhalb der in Betracht kommenden Zeit) im Gehirn- u. Muskelextrakt nachzuweisen. Wesentliche Unterschiede im Verhalten der Organextrakte verschiedener Tiere ergaben sich nicht. Die Spaltung erfolgte in gleicher Weise bei  $[H^+] = 0,35 \cdot 10^{-7}$  und bei  $1,10^{-7}$ ; innerhalb dieses engen Bereiches der  $H^+$ -Konzentration ist also die Rk. ohne Einfluß auf die fermentative Spaltung. Zusatz von NaF, wie Aufkochen vernichtet die Wrkg. (Biochem. Ztschr. 32. 482—88. 20/5. [24/4.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.)  
RONA.

**A. Costantino, Beziehungen zwischen höheren Fettsäuren und unverseifbaren Substanzen in verschiedenen Entwicklungsperioden des Organismus. 1. Mitteilung.** Vf. gibt die Resultate seiner Unterss. in folgenden Punkten an. Von fünf Verss., die an Hundeföten in verschiedenen Perioden der Entw. angestellt wurden, zeigen vier eine enge Beziehung zwischen Fettsäuren und unverseifbaren Substanzen. Einer Zunahme an höheren Fettsäuren entspricht auch eine solche Zunahme an unverseifbaren Substanzen. Infolgedessen bleibt das Verhältnis der beiden Gruppen von Substanzen annähernd konstant. Nur bei einem der fünf Verss. zeigte sich eine mäßige Abweichung; in diesem Falle befanden sich die Embryonen in einem wenig vorgerückten Stadium der Entw. — Die Jodzahl des Gemenges der höheren Fettsäuren ist während des fötalen Zustandes so hoch, daß man annehmen muß, daß außer der Ölsäure andere SS. der nicht gesättigten Reihe vorhanden sind. — Von derselben Mutter geworfene Neugeborene zeigen im Zeitraum von 12 Tagen beträchtliche Zunahmen des Gehaltes an höheren Fettsäuren, während die Zunahme der unverseifbaren Substanzen dem nicht entspricht und deshalb das Verhältnis zwischen höheren Fettsäuren u. unverseifbaren Substanzen geändert wird. — Die Jodzahl nimmt bei den Neugeborenen ab u. hat die Tendenz, sich der der höheren



Fettsäuren des aufgespeicherten Fettes zu nähern. (Biochem. Ztschr. 32. 473—81. 20/5. [16/4.] Neapel. Inst. f. exper. Physiol. d. Univ.) RONA.

**N. Voorhoeve**, *Beiträge zum Kalkstoffwechsel. 2. Mitteilung. Der Kalkgehalt des menschlichen Blutes nach Verabreichung großer Dosen Kalk per os.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 30. 195; C. 1911. I. 672.) Durch die Einverleibung von 2727 mg CaO per os pro Tag, entweder als Calc. lact. oder als CaCl<sub>2</sub>, kann der Blutkalkgehalt bei erwachsenen u. fast erwachsenen Männern, bei einer kalkreichen Diät, um ein bedeutendes gesteigert werden. Bei einer Extragabe von 545 mg CaO pro Tag ist unter gleichen Bedingungen wie oben die Steigerung des Blutkalks in den meisten Fällen weniger als 2½ mg pro 100 ccm, resp. nicht vorhanden. Die Steigerung des Blutkalks kann wochenlang andauern und auch in der Nachperiode fortbestehen. Ein nachteiliger Einfluß von großen Extrakalkgaben wurde nicht konstatiert. Eine Abnahme des Kalkgehaltes nach Extrakalkgaben konnte nicht nachgewiesen werden. (Biochem. Ztschr. 32. 394—409. 20/5. [8/4.] Amsterdam. Mitteilungen aus d. Lab. d. inner. Univ.-Klinik.) RONA.

**P. Rona und A. Döblin**, *Beiträge zur Frage der Glucolyse. II.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 23. 364; C. 1910. I. 1937.) Die Verss. geben im wesentlichen Anhaltspunkte für die Ansicht, daß die Glucolyse im Blut hauptsächlich an die inaktiven Formelemente desselben geknüpft ist. Gegen die summarische Auffassung, die Glucolyse wäre ein Oxydationsvorgang, spricht die sehr ausgesprochene Glucolyse in einer reinen Wasserstoffatmosphäre. Über weitere Einzelheiten vgl. Orig. (Biochem. Ztschr. 32. 489—508. 20/5. [24/4.] Berlin. Biochem. Lab. des städt. Krankenhauses am Urban.) RONA.

**Ferdinand Blumenthal und Emanuel Navassart**, *Über Atoxyl. 5. Mitteilung.* (Vgl. Biochem. Ztschr. 28. 9; C. 1910. II. 1318.) Wurden gleiche Mengen Atoxyl, bezw. Jod- und Bromatoxyl (0,01 g) Tieren (Ratten, Kaninchen) eingespritzt und diese nach 6—8 Stdn. getötet, so wurden bei den Atoxyltieren nur minimale Mengen As in der Leber gefunden, während bei den mit Brom-, bezw. Jodatoxyl behandelten Tieren der Gehalt der Leber an As um ein Vielfaches vermehrt gefunden wurde. — Aus den Verss. mit annähernd gleichen Mengen (0,1 g) wasserl. Arsenverbb. geht hervor, daß As bei *Hektin* (*Benzosulfatoxyl*) am schnellsten ausgeschieden wird; bereits nach 16 Stdn. ist die As-Ausscheidung beendet. Dann folgt das *Atoxyl* (die As-Ausscheidung beendet nach 48 Stdn.), und ungefähr gleich ist die Ausscheidung beim *Kalkatoxyl*. Weit länger dauert die As-Ausscheidung bei den giftigen Präparaten, Brom- und Jodatoxyl. Verlängert ist die Ausscheidung bei den wasserunlöslichen Präparaten. Im allgemeinen ist die Ausscheidung aromatischer As-Körper abhängig von ihrer Wasserlöslichkeit und von ihrer Giftigkeit. — Vff. geben zum Schluß einige Angaben über den Arsengehalt der einzelnen Organe nach subcutaner Darreichung von wl. und wasserunl. Arsenpräparaten. (Biochem. Ztschr. 32. 380—93. 20/5. [10/4.] Berlin. Chem. Lab. des Pathol. Inst.) RONA.

**Walther Schranth und Walter Schoeller**, *Biochemische Untersuchungen über aromatische Quecksilberverbindungen.* Gegenüber F. BLUMENTHAL (Biochem. Ztschr. 32. 59; C. 1911. I. 1524) weisen Vff. darauf hin, daß sie im Jahre 1909 zum erstenmal das Natriumsalz einer aromatischen Quecksilbercarbonsäure für therapeutische Zwecke empfohlen haben, und betonten, daß die physiologisch günstigen Bedingungen gegeben sind, wenn das Quecksilber in der Phenylgruppe aromatischer Substanzen gebunden ist. Auch in anderen in diese Richtung fallenden Unterss. (vgl.



Original) gebührt Vff. die Priorität. (Biochem. Ztschr. 32. 509—11. 20/5. [22/4.]  
Berlin. Chem. Inst. d. Univ.) RONA.

## Hygiene und Nahrungsmittelchemie.

**R. Woy**, *Bad Reinerz in Schlesien und seine neuen Heilquellen*. Nach Mitteilungen über die seit alters her vorhandenen und die neu erschlossenen Quellen und ihre Eigenschaften wird die Zus. der im Jahre 1910 untersuchten 4 Quellen, nämlich der Kalten Quelle, Laue Quelle, Sprudel Holteipark und Agathenquelle, angegeben. In diesen Quellen sind enthalten K, Na, Ammonium, Ca, Mg, Fe, Mn,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ , Cl; nur in quantitativ nicht bestimmbareren Spuren sind vorhanden Jod, Li, Sr, Ba, bei der Kalten Quelle und dem Sprudel auch  $\text{H}_2\text{S}$ .  $\text{N}_2\text{O}_5$  u.  $\text{N}_2\text{O}$  waren bei sämtlichen Quellen nicht nachweisbar. Die Quellen sind als alkalisch-erdige Eisensäuerlinge anzusprechen; die Kalte, Laue u. die Agathenquelle bilden eine Gruppe für sich, in ihnen stufen sich die Bestandteile in der Reihenfolge Ca-, Na-, Mg-, K-Hydrocarbonat ab, relativ hoch ist der Gehalt an Ferrohydrocarbonat und an Calciumhydroarseniat, auch  $\text{SiO}_2$  ist reichlich vorhanden. Im Sprudel des Holteiparkes treten K und  $\text{SiO}_2$ , sowie Calciumhydroarseniat gegenüber den Gehalten der 3 anderen Quellen daran zurück. Es beträgt der Gehalt in 1000 Gewichtsteilen W.:

	Kalte Quelle	Laue Quelle	Agathen- quelle	Sprudel Holteipark
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ . . . . .	1,370 03	1,395 58	1,306 02	0,671 69
$\text{NaHCO}_3$ . . . . .	0,782 47	0,843 30	0,765 79	0,280 76
$\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ . . . . .	0,484 19	0,548 44	0,491 31	0,187 46
$\text{KHCO}_3$ . . . . .	0,164 91	0,199 09	0,163 38	0,022 55
$\text{CaHAsO}_4$ . . . . .	0,000 30	0,000 48	0,000 88	0,000 183
$\text{H}_2\text{SiO}_3$ . . . . .	0,100 37	0,114 37	0,106 16	0,049 94
Gesamtgehalt . . . . .	3,034 11	3,312 40	3,070 25	1,351 14
Freie $\text{CO}_2$ . . . . .	2,301 80	1,559	2,083 60	1,939 35
Temp. der Quelle . . . .	14,7°	31,4°	15,9°	17,5°

Weiterhin wurden ausgeführt die Bestst. der spezifischen Leitfähigkeit, der Gefrierpunktserniedrigung und der Radioaktivität. Alle 4 Quellen sind radioaktiv, und zwar wird die radioaktive Emanation durch Radium hervorgerufen. Die Reinerzer Quellen entsprechen in ihren wichtigsten Bestandteilen sehr nahe den Wildunger Quellen; sie wurden zuletzt im Jahre 1896 von B. FISCHER (Deutsches Bäderbuch, S. 364) untersucht. Näheres vergl. Original. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 181—92. 30/5. [11/5.] Breslau.) RÜHLE.

**A. Barillé**, *Bildung des Zahnsteins durch die Dissoziationsprodukte der Carbonophosphate des Speichels*. (Vgl. Journ. Pharm. et Chim. [6] 30. 452; [7] 1. 342; C. 1910. I. 466. 1935.) Vff. erbringt den experimentellen Nachweis dafür, daß sich der Zahnstein durch Ablagerung der Dissoziationsprodd. der Carbonophosphate des Speichels bildet. Er empfiehlt zur Verhütung, bzw. Beseitigung des Zahnsteins schwach saure, d. i. Citronen-, Benzoe-, Thymin- oder Borsäure enthaltende Zahnpulver, aber keine alkal. zu gebrauchen, zum Nachtrich saure Früchte zu genießen oder kohlenstoffhaltige WW. zu trinken. (Journ. Pharm. et Chim. [7] 3. 582—85. 16/6.) DÜSTERBEHN.

**Heinrich Baner**, *Untersuchungen über Oberflächenspannungsverhältnisse in der Milch und über die Natur der Hüllen der Milchfettkügelchen*. Die von BURRI und



NUSSBAUMER beobachtete Oberflächenspannungsdepression, die durch Kühlung hervorgerufen wird, beruht tatsächlich, wie die genannten Autoren vermuteten, auf dem Festwerden des Fettes. Sie ist nämlich durch  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erwärmen auf  $50^{\circ}$  fast ganz rückgängig zu machen. Sie zeigt eine gewisse Abhängigkeit von der Höhe des Fettgehalts, indem sie bei Magermilch mit einem Fettgehalt von  $0,15\%$  sehr gering ist; bei höheren Fettgehalten nimmt die Oberflächenspannungsdepression nur wenig zu. Die Hüllen der Fettkügelchen sind tatsächlich feste Membranen; sie enthalten wahrscheinlich teilweise Fett u. sind in ihrer chemischen Zus. wahrscheinlich nicht alle gleich. Die Hüllen der Milchfettkügelchen erleiden während des Säuerungs Vorganges, ferner bei gewissen krankhaften Störungen der Milchbildung durchgreifende chemische Veränderungen, sie werden auch weniger widerstandsfähig gegen mechanische und thermische Einflüsse. (Biochem. Ztschr. 32. 362—79. 20/5. [4/4.] Wien. Inst. f. Molkereiwesen u. landw. Bakteriologie an der Hochschule f. Bodenkultur.) RONA.

G. Blanc, *Die Ptomaine und die Konserven*. Im Anschluß an die Mitteilungen von DESGREZ und CAIUS (C. r. d. l'Acad. des sciences 152. 893; C. 1911. I. 1646) weist Vf. darauf hin, daß der Nachweis von Ptomainen in Fleisch und Fischkonserven bedeutungslos sei, da es sich bei der B. der Ptomaine um einen natürlichen Vorgang, um die Prodd. der Hydrolyse von Eiweißstoffen handele, die im Laufe des Reifens des Fleisches eintrete. Dieses Reifens des Fleisches sei nichts anderes, als eine Art Autodigestion, hervorgerufen durch Enzyme, welche in den Geweben enthalten seien. Eine verdorbene Konserve sei eine solche, in welcher sich Mikroben fänden, u. welche die charakteristischen Merkmale einer wirklichen Bakterienkultur zeigen. (Ann. des Falsifications 4. 231—32. Mai.) DÜSTERBEHN.

## Mineralogische und geologische Chemie.

J. E. Pogue, *Mineralogische Notizen*. 1. *Gold- und Bleiglanzkrystalle in Verwachsung mit einem Würfel von Pyrit*. Auf einem großen, aus Alaska stammenden Pyritwürfel sitzen, teilweise eingewachsen, Goldkrystalle ohne bestimmte Orientierung, sowie Bleiglanzwürfel und -täfelchen, welche zum Teil gegen den Pyrit orientiert sind. — 2. *Sandbaryt von Kharga (Ägypten)*. Sand und Baryt sind so verwachsen, daß auf jedes etwa die Hälfte kommt, als einzige Krystallfläche erscheint die Basis. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 225—28. 13/6. Washington.) ETZOLD.

A. Johnsen, *Regelmäßige Einlagerung von Eisenglanz in Cancrinit*. Vf. konstatiert an dem Vorkommen im Ilmengebirge bei Miask zwei Paare von Gesetzen der Verwachsung von Cancrinit und Eisenglanz, nämlich:

- |    |                                |                                 |                                |
|----|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1. | (0001) des Eisenglanz parallel | (10 $\bar{1}$ 0), bzw. parallel | (1 $\bar{2}$ 10) des Cancrinit |
|    | (1 $\bar{2}$ 10) " " "         | (1 $\bar{2}$ 10) " " "          | (10 $\bar{1}$ 0) " "           |
| 2. | (0001) " " "                   | (10 $\bar{1}$ 0) " " "          | (1 $\bar{2}$ 10) " "           |
|    | (1 $\bar{2}$ 10) " " "         | (0001) " " "                    | (0001) " "                     |

Aus der Verwachsung wird geschlossen, daß die Eisenglanzbildung sekundär ist u. auf Entmischung eines Fe,Al-Cancrinites (1,4 Mol. Fe-Cancrinit auf 98,6 Mol. Al-Cancrinit) beruht. Bezeichnenderweise orientieren sich die Hämatitblättchen senkrecht zu den Richtungen geringster Kohäsion des Cancrinites. Am Schluß wird für den Eisenglanz in Sodalithmineralien, roten Orthoklasen, Mikroklinen, Perthiten etc. eine gleiche Entstehung als wahrscheinlich angenommen. (Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 369—72. 15/6. Kiel.) ETZOLD.



**Ferruccio Zambonini**, *Über den Muthmannit, ein neues Mineral*. Vf. zeigt, daß die für den Krennerit gegebenen Analysen fundamentale Unterschiede aufweisen, diejenigen von SCHRAUF u. SCHARIZER führen auf die Formel  $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}$ , die von SIPÖCZ u. MYERS auf  $[\text{Au}(\text{Ag})]\text{Te}_2$ . Letztere Formel muß dem Krennerit zuerkannt werden. Vor kurzem erhielt Vf. eine Stufe mit einem sehr hell messinggelben, auf frischen Spaltflächen graulichweißen Mineral, welches nicht meßbare, nach der Verlängerungsrichtung spaltbare Tafeln bildet. Pulver eisengrau, Härte wenig über 2. Die Lsg. mit HCl ergibt einen reichlichen Nd. von Chlorsilber, wodurch sich dieses Mineral sofort vom Krennerit unterscheidet. GASTALDI fand, abgesehen von kleinen, nicht bestimmten Mengen von Fe u. Cu die unten angegebene Zus., welche unzweideutig auf die Formel  $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}$  führt. Nach alledem verdient dieses Mineral einen besonderen Namen, als welchen Vf. Muthmannit vorschlägt, u. ihm ist das von SCHRAUF u. SCHARIZER analysierte Material zuzurechnen. Krennerit entsteht, wenn neben Au u. Te nur wenig Ag vorhanden ist, wird dagegen letzteres reichlich, so zwingt es das Au in den Kombinationstypus  $\text{R}'\text{Te}$ . Es kann danach nicht Wunder nehmen, daß Krennerit und Muthmannit an demselben Fundort und unter gleichen paragenetischen Bedingungen vorkommen, tatsächlich sitzen beide mit Quarz und wenig Pyrit auf Klüften des Dacits.

Au	Ag	Pb	Te	Summe
22,90	26,36	2,58	46,44	98,28

(Ztschr. f. Krystallogr. 49. 246—49. 13/6. Palermo.)

ETZOLD.

**O. B. Böggild**, *Apophyllit von Teigarhorn, Island*. Vf. ermittelte das Achsenverhältnis  $c = 1,2435$ , welches ihm zuverlässiger erscheint als das gewöhnlich angenommene 1,2515, D. 2,379. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 239—45. 13/6. Kopenhagen.)

ETZOLD.

**Max Sergelius**, *Über Chrysoberyll und Korund im Granit von Helsingfors*. In pegmatitischen u. aplitischen Granitgängen finden sich bis 3 cm große Krystalle von gelb- bis grasgrünem Chrysoberyll mit D. 3,68 und gleichgroße von grau- bis graugelbem Korund mit D. 3,92, die beide kristallographisch und optisch beschrieben werden. (Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societens Förh. 50. Nr. 9. 1—11; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 304. 13/6. Ref. Böggild.)

ETZOLD.

**W. T. Schaller**, *Wismutöcker von San Diego Co., Californien*. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 229—32. — C. 1911. I. 918.)

ETZOLD.

**W. T. Schaller**, *Natronamblygonit, ein neues Mineral*. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 233—35. — C. 1911. I. 681.)

ETZOLD.

**B. S. Butler und W. T. Schaller**, *Thumasit von Beaver County, Utah*. (Ztschr. f. Krystallogr. 49. 236—38. — C. 1911. I. 1080.)

ETZOLD.

**Thorolf Vogt**, *Vorläufige Mitteilung über Yttrifluorit, eine neue Mineralspezies aus dem nördlichen Norwegen*. In einem schön gebankten Biotithornblendegranit bildet Pegmatit eine steile, linsenförmige Einlagerung und enthält Quarz, Muscovit, Albit, Fluorit, Orthit, Gadolinit, Fergusonit, Euxenit (?), Xenotim und als größere, ziemlich reine Gangmasse das neue Mineral. Dasselbe sieht gelblich, bräunlich oder grünlich aus, ist durchsichtig bis durchscheinend, hat auf Spaltflächen glasartigen, auf unebenem Bruch fettigen Glanz, bleicht an der Luft aus, ist sehr spröde, regulär, isotrop und besitzt unvollkommene oktaedrische Spaltbarkeit. Härte 4,5,



D. 3,5356—3,5572. Eine der übrigens nicht übereinstimmenden quantitativen Analysen ergab die unten stehenden Zahlen ( $20\text{CaF}_2 \cdot 3\text{YF}_3$ ). Von dem recht ähnlichen Ytrocercit unterscheidet sich das Mineral durch seinen geringen Wassergehalt und besonders durch die relativ spärlichen Cererden. Auch zum Fluorit bestehen Beziehungen, so daß wohl an eine isomorphe Mischungsreihe  $\text{Ca}_2\text{F}_6$  (Flußspat),  $(\text{Ca}_2, \text{Ce}_2, \text{Y}_2)\text{F}_6$  Ytrocercit und  $(\text{Ca}_2, \text{Y}_2)\text{F}_6$  (Ytthrofluorit) gedacht werden kann. Im physikalischen Institut der Universität Wien wurden die seltenen Erden des Ytthrofluorits spektroskopisch mit folgendem Resultat bestimmt: Hauptmasse: Y, stark: Ce u. Er, weniger stark: Dy, Gd, La, Nd, Sa, schwach: Ad u. Cp (= Yb), Tu, Spuren: Tb, Pr, Eu, es fehlen Th u. Sc.

CaO	Ytter-erden	Cerit-erden	Alkalien	F (ber.)	Glüh-verlust	H <sub>2</sub> O unter 100	ab für O	Summe
54,89	17,35	1,68	0,15	45,54	0,67	0,22	19,17	101,33.

(Zentralblatt f. Min. u. Geol. 1911. 373—77. 15/6. Christiania.)

ETZOLD.

**S. Calderon**, *Mitteilung über die Verwitterung und die molekularen Umwandlungen des Quarzes*. Daß die gewöhnlichen Agenzien der Verwitterung lösend auf den Quarz wirken, ergibt die Durchtränkung der weißen Kreide von Meudon bei Paris mit wss. Kieselsäurelsg., die sich durch schwache Kalilauge ausziehen läßt, auch der quarzitartige Glanz der tertiären Ardennensandsteine und der glänzende Überzug der vorgeschichtlichen Feuersteinartefakte beweist dasselbe, durch welche letzteren die Archäologen echte Stücke von Falsifikaten unterscheiden. Unter normalen Bedingungen sollen Feuchtigkeit,  $\text{CO}_2$  und organische Humussäuren besonders zerstörend auf den Quarz wirken. Als Ergebnisse der langsamen Auflösung, Fortbringung, Präcipitation und Wiederauflösung des Quarzes werden aufgeführt: 1. Die Korrosions- und Auswitterungsvorgänge, wie B. von Prärosionsflächen, Entstehung einer glänzenden Verwitterungsrinde in Feuersteinen und Quarzitgeröllen, welche bis zur B. von Kascholong gehen kann und bei Sammlungsstücken sich schon nach etwa 12 Jahren zu zeigen beginnt. 2. Die Imprägnationen und Ausfüllungen, wie die Mandelräume in Diabasen, Melaphyren und Basalten, die Hohlräume des Granits, die Durchtränkung von Trachyten und Andesiten mit Opal, die B. der Lydite und Menilite, die Quarzseudomorphosen so vieler Mineralien und die kieseligen Versteinerungen zeigen. Zum Schluß wird die Regeneration der klastischen Quarzkörner des Sandsteins durch Absatz von Kieselsäure erwähnt und dadurch die B. des Quarzits erklärt. (Assoc. Esp. p. el Progr. de la Cienc. Congr. de Zaragoza 1908. 24/10.; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 299—300. 13/6. Ref. SOUZA-BRANDÃO.)

ETZOLD.

**S. Calderon**, *Mitteilung über die Entwicklung der Kieselsäuremineralien*. Vf. glaubt, daß sich der amorphe Opal in kryptokrystalline Kieselsäure und weiter in die immer stabilere Form umsetzt. Er möchte den aus Opal entstehenden kryptokrystallinen Quarz als *Quarzitin* bezeichnen und darunter die Abarten mit faseriger Mikrostruktur, welche gewöhnlich *Chalcedon* genannt werden, zusammenfassen. (Bol. R. Soc. esp. Hist. nat. 1908. November; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 300—1. 13/6. Ref. SOUZA-BRANDÃO.)

ETZOLD.

**V. Souza-Brandão**, *Die Espichellite, eine neue Familie von Ganggesteinen am Vorgebirge Espichel*. Die Gesteine bestehen aus Olivin, Hornblende und Augit. Der Olivin ist vollständig durch Calcit ersetzt. Die langen Hornblendesäulen sind schalig aufgebaut, innen grünlichbraun, dann braun, außen rötlichbraun, D. 3,15. Der kurz säulenförmige Augit hat D. 3,302 und ebenfalls zonaren Aufbau. (Ann.



der Polytechn. Akademie zu Porto 2. 1—7; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 292—93. 13/6. Ref. V. SOUZA-BRANDÃO.) ETZOLD.

V. Souza-Brandão, *Der Feldspat des als Ophit bekannten Gesteins von San Bartholomeu bei Alcobaga*. In einer besonders leukokraten Schliere des Ophits (Pyroxennatronsyenit) ragt der überwiegende Feldspat säulenförmig frei in kleine Hohlräume hinein und bildet im Innern wasserhelle Albitdoppelzwillinge, um die sich ein lamellarer Saum legt, der gleichfalls aus Albit besteht, und durch den der Krystall eine monokline Gestalt nachahmt. Der Albit besitzt also die Eigenschaft, welche für die Orthoklasssubstanz (Mikroclin?) postuliert wird. Vf. bezeichnet diese Eigenschaft als *Orthomimesie* und schlägt für den orthomimetischen, bezw. mimetisch-monoklinen Albit den Namen *Kryptoklas* vor. Dieser Fund dürfte von Bedeutung für die Anorthoklasfrage sein. Alle Anorthoklase dürften orthomimetisch sein und eine Reihe aus nach M lamellar aufgebaute, somit mechanischer Gemenge von K- und Na-Feldspat bilden mit den Endgliedern Orthoklas, bezw. polysynthetischem Mikroclin und Kryptoklas. Von der in dieser Weise aufgefaßten Anorthoklasreihe bleiben die perthitartigen Verwachsungen ausgeschlossen, da bei diesen die Zus. nicht die lamellare nach M, sondern zu M transversal und mehr oder weniger unregelmäßig ist. (Communicacões do Serviço Geologico de Portugal 7. 85; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 295—96. 13/6. Ref. V. SOUZA-BRANDÃO.) ETZOLD.

V. Souza-Brandão, *Ergänzende Mitteilung über den Feldspat von San Bartholomeu bei Alcobaga*. Nach DITTRICH besitzt der im vorstehenden Ref. beschriebene Feldspat die untenstehende Zus., welche mit der eines gemischten Feldspates mit 2,5% Quarzbeimischung gut übereinstimmt. Er ist, wenn man zunächst vom K-Feldspat absieht, die Mischung  $Ab_{95,7}An_{4,3}$ , steht also dem Albit sehr nahe. Der perthitisch eingelagerte K-Feldspat steht zu dieser Mischung im Verhältnis 16,7:83,3 = 0,2. Der auf M beobachteten Auslöschungsschiefe des Kalknatronfeldspates entspricht die Formel  $Ab_{94,5}An_{5,5}$ , also gegenüber der Analyse die einer etwas basischeren Mischung. Dies muß daher rühren, daß der Kernfeldspat reiner Albit ist, und die Analyse sich auf den gesamten Feldspat bezieht. Der erhaltene K-Feldspat ist perthitisch mit dem als isomorphe Mischung zu betrachtenden Kalknatronfeldspat verwachsen, höchstens ist eine ganz kleine Menge davon in letzterem aufgelöst, nicht in Lamellen nach M aufgelagert. Hiernach wäre der gefundene Kalknatronfeldspat nicht das ganz reine Na-Endglied der Anorthoklasreihe, sondern enthielte eine ganz kleine Menge des Anorthitmoleküls isomorph beigemischt. Wenn aber die reine Albitsubstanz Orthomimesie aufweist, kann diese nicht durch eine kleine Menge Ca-Feldspat in Form isomorpher Beimischung aufgehoben werden, im Gegenteil ist zu erwarten, daß sie mit wachsendem Verhältnis des hinzutretenden Ca-Feldspats nach und nach weniger ausgeprägt und erst bei einem gewissen Mengenverhältnis ganz unterdrückt wird. Dagegen hat das K-Endglied der Anorthoklasreihe, der K-Feldspat, eine minimale Kapazität zum Anorthitmolekül und enthält deshalb immer höchstens ganz kleine Mengen derselben aufgelöst.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Glühverlust	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	MgO <sup>1)</sup>
66,34	19,63	0,74	2,81	8,90	0,63	0,53	0,05

<sup>1)</sup> nicht zur Feldspatgruppe gehörig.

(Communicacões do Serviço Geologico de Portugal 8. 12; Ztschr. f. Krystallogr. 49. 296—97. 13/6. Ref. SOUZA-BRANDÃO.) ETZOLD.

Charles Moureu und Adolphe Lepape, *Über das Verhältnis des Argons zum Stickstoff in natürlichen Gasmischen und über seine Bedeutung*. (Vgl. C. r. d.



l'Acad. des sciences 152. 934; C. 1911. I. 1715.) Die Vf. teilen tabellarisch die Werte für das Verhältnis *Argon* : *Stickstoff* in den Gasen von 52 Quellen mit. Diese Werte liegen nicht sehr weit voneinander. In der Mehrzahl der Fälle (42) ist der Wert des Verhältnisses größer als der Wert dieses Verhältnisses in Luft. Setzt man das letztere = 1, so beträgt das Mittel für die Quellengase 1,15. Dieses Ergebnis steht, im Zusammenhang mit der relativen Trägheit des Stickstoffs betrachtet, mit der früher ausgesprochenen Theorie der Vf. im Einklang. (C. r. d. l'Acad. des sciences 1533—35. [29/5.\*])

BUGGE.

## Analytische Chemie.

E. Kohn-Abrest, *Über einige neue Anwendungen des amalgamierten Aluminiums und seine Verwendung zur chemischen Analyse.* Aus *Tanninlsgg.* wird das Tannin durch die Wrkg. schwach amalgamierten Aluminiums gefällt; so werden z. B. tiefdunkle Auszüge von Eichenrinde durch die kombinierte Wrkg. des gebildeten Wasserstoffs und Aluminiumhydroxyds vollständig entfärbt. Die Behandlung mit schwach amalgamiertem Al ist vielleicht zur Reinigung von Abwässern etc. zu gebrauchen, besonders da das Hg nicht in die Filtrate übergeht (vgl. Bull. Soc. Chim. de France [4] 7. 277; C. 1910. I. 1954). Auch zur Entfärbung von Analysenfl. kann man dasselbe Mittel verwenden. Man benutzt dann für 200 ccm Fl. etwa 5 g Al, das man 3 Min. in eine  $\frac{1}{2}\%$ ig. HgCl<sub>2</sub>-Lsg. eintaucht und dann abwäscht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucri. et Dist. 28. 938—43. Mai. [4/4.\*])

PINNER.

Arthur Wilhelmi, *Beiträge zur exakten Gasanalyse.* Bei der bisher üblichen Probenahme von Gasen kommen diese vor der Analyse zweimal mit W. in Berührung. Eine Reihe von Ansaugvorrichtungen, die man zur Vermeidung dieser Berührung konstruiert hat, sind noch mit verschiedenen Fehlerquellen behaftet. Vf. beseitigt diese Übelstände durch Einführung von *Vakuumpipetten* (Abbildung s. Original), die eine rasche, fast fehlerfreie Gasprobenahme in allen Fällen ermöglichen. Besonders geeignet ist diese Art der Probenahme zur Unters. von Nachschwaden der Sprengstoffe in Versuchsstrecken und von irrespirablen Gasen im Bergwerks- u. Hüttenbetrieb. — In der Unters. von Gasen haben sich bei Anwendung verschiedener Absorptionsmittel wie auch Apparate Fehlerquellen ergeben, deren Ausschaltung durch Konstruktion eines neuen *Universalgasanalysenapparats* gelang (Abbildungen im Original). Ein auf der Meßbürette angebrachter Zentralhahn ermöglicht bei vollkommenster Abdichtung aller Teile unter Ausschaltung auch des kleinsten stagnierenden Gasvolumens die kürzeste Verbindung zwischen Bürette, den Absorptionspipetten u. einem Manometer derart, daß alle Entfernungen der Pipetten von der Bürette gleich groß sind. Die Absorptionspipetten haben schraubenförmig gedrehte, massive oder hohle Füllkörper, welche ohne B. von Gaseinschlüssen die Absorptionsfl. lange auf ihrer Oberfläche zurückhalten. In einer Pipette sind die Explosionsdrühte u. ein Glühdraht gemeinsam in den Glaskörper eingeschmolzen. Da Gasexplosionen nicht immer vollständig verlaufen, werden unbekannte Gasgemische zweckmäßig erst zur Explosion gebracht u. dann nachgeglüht.

Zur *Best. von Sauerstoff* verwendet Vf. Phosphor oder, wenn er komprimiert zur Unters. vorliegt, elektrolytisch dargestellten H. Die Pyrogallatlsg. gibt nach längerem Gebrauch CO ab; einige Vorteile bietet ihr gegenüber alkal. Hydrosulfatlsg. — Bei der Best. der schweren KW-stoffe mit rauchender H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und in der Laugenpipette wird die Feuchtigkeit der Gase unter beträchtlicher Volumverminderung mitabsorbiert; der Feuchtigkeitsgehalt erreicht trotz der Nachbehandlung



in der Laugenpipette auch nach geraumer Zeit den der Temp. in dem Barometerstand entsprechenden Betrag nicht wieder. — Zur *Best. geringer Mengen Kohlenoxyd* nach WINKLERS colorimetrischer Methode wurde eine *Pipette* konstruiert, welche die Einführung der Palladiumnatriumchlorürlsg. in Tropfen u. das Arbeiten unter Luftabschluß in dem vom O befreiten Gasrest gestatten. Größere Mengen CO bestimmt man durch Explosion in Verbrennung. Die Anwendung von Kupferchlorürammoniak oder der salzsauren Lsg. wurde aufgegeben, weil Tensionserscheinungen dabei oft ein Plus im Volumen ergeben, und der bei der Best. brennbarer Gase verbleibende Gasrest, nach kurzer Zeit mit Luft gemischt, oft nicht mehr explosionsfähig ist. — Die vom Vf. angegebenen Apparate werden von der Thüringischen Glasinstrumentenfabrik ALT, EBERHARDT & JÄGER in Ilmenau hergestellt. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 870—74. 12/5. [7/3.] Beuthen. Oberschles. Zentralstelle f. Grubenrettungswesen u. Versuchsstrecke.) HÖHN.

**Woldemar Trautmann**, *Die Analyse siliciumreicher Ferrotitanlegierungen*. (Vgl. Ztschr. f. angew. Ch. 24. 635; Ztschr. f. anal. Ch. 50. 371; C. 1911. I. 1527. 1885.) Kaliumbisulfat wirkt beim Schm. auf diese Legierungen schlecht ein. Man röstet die Legierung im Platintiegel, dampft die Oxyde mit HF ein und schmilzt dann kurze Zeit mit  $\text{KHSO}_4$ , worauf sich die Schmelze leicht in w. HCl löst, oder man schmilzt die gerösteten Oxyde mit Soda oder Salpeter und löst die Schmelze in  $\text{HNO}_3$ , der man nach Entfernen des Tiegels HCl zusetzt. Die  $\text{SiO}_2$  läßt sich nach der 2. Aufschlußmethode direkt bestimmen; der Kohlenstoffgehalt läßt sich in diesen Legierungen, besonders wenn sie Siliciumcarbid enthalten, nicht direkt durch Verbrennen im O-Strom bestimmen, da die Metalle, selbst mit  $\text{PbO}_2$  gemischt, nur unvollständig verbrennen. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 877. 12/5.) HÖHN.

**Georg Kleist**, *Über die Analyse von Aluminium und Aluminiumlegierungen*. I. Reinaluminium. Die Hauptverunreinigung des Al sind Fe, Si neben wenig Cu u. Zn. Zur Best. von Silicium wird ohne Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach SMITH (Metall. and Chem. Eng. 9. 85; Chem.-Ztg. 35. 188 [Repert.]) verfahren. Fe wird nach Lsg. der Späne in NaOH u. nachherigem starken Ansäuern mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) mittels Titration mit  $\text{KMnO}_4$  bestimmt. Cu + Sn und Zn werden als Sulfide gefällt und als Oxyde bestimmt. — II. Aluminiumlegierungen. Die Legierungen enthalten: Cu bis zu 10%, Sn bis zu 6%, Zn bis zu 10% (selten bis zu 30%). Si und Fe kommen als Verunreinigungen vor, dieselben werden wie unter I. bestimmt, desgleichen Cu + Sn. Die Zinnbest. ist folgende: Die Späne werden in HCl (D. 1,19) gel. und heiß mit  $\text{FeCl}_3$ -Lsg., welche auf reines Sn eingestellt ist, bis zum Eintreten des citronengelben Umschlages titriert. Sn wird auf  $\text{SnO}_2$  umgerechnet und von  $\text{CuO} + \text{SnO}_2$  abgezogen. Die Differenz, mit 0,799 multipliziert, ergibt den Cu-Gehalt. Die elektrolytische Best. des Cu ist sehr genau, man löst mit 2 cem  $\text{HNO}_3$  (1,4) das  $\text{CuO}$  aus dem  $\text{CuO} + \text{SnO}_2$ -Gemisch heraus und versetzt mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1) und elektrolysiert bei 60—70°. Um das Trocknen des  $\text{ZnO}$  zu vermeiden, wird das den Nd. enthaltende Filter mit A. befeuchtet verascht. (Chem.-Ztg. 35. 668—69. 20/6.) STEINHORST.

**F. Reinthaler**, *Über die auf Reduktion zu Metall beruhenden volumetrischen Quecksilberbestimmungsmethoden*. Vf. hat die Vf. von RUPP (Chem.-Ztg. 32. 1077; C. 1909. I. 45) u. FEIT (Ztschr. f. anal. Ch. 28. 318; C. 89. II. 195) einer Nachprüfung unterzogen. Mit der RUPP'schen Methode wurden nur günstige Resultate erhalten. Durch die Abänderung von J. A. MÜLLER wird die Methode nur umständlicher gestaltet. Nach der Vorschrift von FEIT erhält man annehmbare, aber zu hohe Werte. Da die bei der FEIT'schen Methode verwendete  $\text{As}_2\text{O}_3$ -Lsg. durch den Luftsauerstoff oxydiert wird, hat Vf. diese Methode verbessert durch Einleiten



von  $\text{CO}_2$ . Das modifizierte Verf., das im Original genau angegeben ist, steht an Genauigkeit keinem anderen nach. Das RUPPSche Verf. ist jedoch rascher und einfacher. (Chem.-Ztg. 35. 593—95. 3/6.)

ALEFELD.

**Harald Pedersen**, *Untersuchung von kupfer-, nickel- und kobalthaltigem Materiale*. Man schließt mit rauchender  $\text{HNO}_3$  auf, raucht mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ab, filtriert von ungelöstem Rückstand, trennt das Fe von Cu, Ni u. Co durch dreimal wiederholte Fällung mit  $\text{NH}_3$  und bestimmt das Fe in dem Nd. durch Titration. In den mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sauer gemachten und durch Eindampfen konz. Filtraten bestimmt man Cu elektrolytisch in gewöhnlicher Weise und ebenso nach Zusatz von überschüssigem  $\text{NH}_3$  Ni und Co. Den Ni-Co-Nd. löst man darauf in konz.  $\text{HNO}_3$ , führt ihn durch Abdampfen mit  $\text{HCl}$  in die Chloride über und bestimmt das Ni nach dem Verf. von BRÜNK (Stahl u. Eisen 28. 331; C. 1908. I. 1424). (Metallurgie 8. 335. 8/6. Christiania u. Aachen.)

GROSCHUFF.

**G. Hentschel**, *Zur Zementprobe nach Michaelis*. Vf. empfiehlt, bevor der Zementkuchen der Kochprobe unterworfen wird, zum schnelleren Erhärten des Zements, den Zementbrei zunächst auf einer Gipsplatte, dann auf einer Eisenplatte zu trocknen, den kalten Kuchen 10 Minuten in k. W. zu legen und dann 3 Stdn. an der Luft erhärten zu lassen. (Chem.-Ztg. 35. 558. 25/5.)

ALEFELD.

**Th. Bauer**, *Zur Zementprobe nach Michaelis*. Vf. hält die in der vorstehenden Abhandlung beschriebene Abänderung nur dann für einwandfrei, wenn man noch die Darrprobe nach TETMAJER angliedert zur Volumbeständigkeitsprüfung für Zement, der zu Kunststein verwendet werden soll. (Chem.-Ztg. 35. 671. 20/6. [Mai.])

ALEFELD.

**Pierre Bretean**, *Methode zur vollständigen Zerstörung der organischen Substanz beim Nachweis mineralischer Gifte*. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 615—20. 20/6. — C. 1911. I. 845. 1893.)

DÜSTERBEHN.

**Robert Cohn**, *Beiträge zur Kenntnis des Lecithins*. Zweck der Arbeit ist, an Hand von Verss. auf verschiedene Umstände hinzuweisen, die für eine genaue Best. des Lecithins, insbesondere in Lecithinpräparaten, von Bedeutung sind, unter anderem sollte entschieden werden, ob es gelingt, durch Behandlung von Eigelb mit kaltem A. die gleichen Mengen von Lecithin, bezw. Phosphatiden zu extrahieren, die bei der Extraktion mit heißem A. in Lsg. gehen. Die Ergebnisse der umfangreichen, mit zahlreichen Literaturnachweisen versehenen Arbeit sind:

Die Tatsache, daß das Lecithin aus eigelbhaltigen Prodd. nicht durch Ä. allein auszuziehen ist, kann darauf zurückgeführt werden, daß das kolloidale Lecithin durch kolloidales Eiweiß sehr fest adsorbiert wird. Hierfür spricht auch neben anderem der Umstand, daß zur völligen Extraktion des Lecithins eine Behandlung der Substanz mit heißem A. nicht erforderlich ist, sondern daß hierfür eine Extraktion mit kaltem A. genügt. Die Annahme einer chemischen Verb. zwischen Lecithin und Albumin (Lecithalbumin) ist somit nicht nötig. Daß ganz geringe Mengen von Lecithin sich der Extraktion mit k. A. entziehen, dürfte auf die Ggw. von in k. A. unl. Phosphatiden im Eigelb zurückzuführen sein. Die Best. des Lecithins durch Extraktion mit Ä. und A. gibt gewöhnlich nur dann einwandfreie Werte, wenn die betreffenden Substanzen höheren Temp. nicht ausgesetzt worden waren, in solchem Falle ist es auch bei tagelanger Extraktion, auch bei Anwendung anderer Extraktionsmittel als A. nicht möglich, das gesamte Lecithin zu extrahieren. Die Best. des Lecithins durch Extrahieren mit Ä. und A. kann zu Trugschlüssen



führen, wenn die betreffenden Prodd. einen Zusatz von  $P_2O_5$ - oder Glycerinphosphorsäure erfahren haben; in solchen Fällen ist es nötig, den alkoh. Extrakt noch mit Chlf. aufzunehmen, wodurch nur Lecithin in Lsg. geht, u. erst in diesem Chloroformauszuge die Lecithinbestimmung auszuführen. Zumeist läßt sich auch aus dem N-Gehalte des alkoh. Extrakts erkennen, ob darin Lecithin wirklich vorhanden ist, da bei Ggw. von Lecithin allein das Verhältnis N:P annähernd 1:1 sein wird. (Ztschr. f. öffentl. Ch. 17. 203—17. 15/6. [20/5.] Berlin N 24. Chem.-analyt. Laboratorium.) RÜHLE.

Otto Hoyer, *Die Korngröße der Weizen- und Kartoffelstärke. Eine vergleichende Untersuchung.* Aus den Verss. des Vf., die durch 4 Tabellen erläutert sind, ergibt sich, daß die Größe der typischen Großkörner der Weizenstärke zwischen 43 und  $55 \mu$  liegt, die der Kartoffelstärke zwischen 78 und  $121 \mu$ . (Ztschr. Allg. Österr. Apoth.-Ver. 49. 227—30. 27/5. Wien. Pharmakognost. Universitätsinst.) GRIMME.

Th. Koydl, *Zur einheitlichen Bestimmung der Trockensubstanz in Produkten aller Art.* Vf. weist darauf hin, daß die verschiedenartige Ausführung der Wasserbestimmung in Zuckerfabriksprodukten die Verwertung der Resultate zu gewissen Berechnungen ausschließt, und schlägt daher vor, die Best. der Trockensubstanz in Sirupen und Säften durch Beimengung von Zuckerkrystallen als Verteilungsmittel auszuführen. Die von CLAASSEN (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 34. 316) vorgeschlagene Definition der Trockensubstanz als „Rückstand beim Trocknen“ fordert eine einheitliche Trockenmethode. Zweckmäßig wäre der zu unrichtigen Vorstellungen anlaßgebende Ausdruck „Trockensubstanz“ durch „Trockenrückstand“ zu ersetzen. (Ztschr. f. Zuckerind. Böhmen 35. 491—97. Juni.) PINNER.

J. Weisberg, *Bestimmung des Kalkes in Zuckerfabriksprodukten.* Die Einwände SIDERSKYS (vgl. Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 27. 936; C. 1910. II. 176) gegen die Titration des Gesamtkalkes mit Seifenlsg. sind hinfällig. Das von SIDERSKY vorgeschlagene Verf. (vgl. l. c.), das übrigens nicht nur den organisch, sondern auch den anorganisch gebundenen in Lsg. befindlichen Kalk anzeigen würde, ist praktisch unausführbar, da Ca-Salze sich in der Kälte mit Soda nicht quantitativ umsetzen. (Bull. d. l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 933—38. Mai. [4/4.].) PINNER.

Bonis, *Die Bestimmung des wahren Alkoholgehaltes der Spirituosen ohne Destillation und die Anwendung der Formeln von Blarez und Ordonneau.* Vf. ist der Ansicht, daß die Formel von BLAREZ dort, wo es sich um die Best. des wahren Alkoholgehaltes von Branntweinen handelt, deren Extrakt nicht ausschließlich aus Saccharose besteht und zwischen 5 u. 20 g pro l beträgt, brauchbar sei, daß aber die Formel von ORDONNEAU (Ann. Chim. analyt. appl. 16. 139; C. 1911. I. 1721) am Platze sei, wenn Fll. in Frage kämen, deren Extrakt nahezu ausschließlich aus Saccharose bestände. (Ann. des Falsifications 4. 276—78. Mai.) DÜSTERBEHN.

Ferdinand Repiton, *Beitrag zur Bestimmung der Säuren des Weines zum Zwecke des Nachweises von Verfälschungen.* Der Säuregehalt  $A_f$  setzt sich zusammen aus  $A_f + A_v + A_g$ , wobei  $A_f$  = fixe SS.,  $A_v$  = flüchtige SS.,  $A_g$  = gasförmige SS. bedeutet. Zur Best. der Gesamtsäure werden 20 ccm des klaren Weines in einem 100 ccm-Kolben mit einer Messerspitze Tierkohle kräftig durchgeschüttelt, 15 Minuten verschlossen stehen lassen, mit ausgekochtem W. zur Marke auffüllen und filtrieren. 25 ccm Filtrat = 5 ccm Wein. Sodann werden 25 ccm W. mit 5 Tropfen einer Lsg. von 9 g Phenolphthalein in 1 l 95%ig. A. zum Sieden erhitzt, zu 25 ccm Filtrat gegeben, wodurch die Mischung eine Temp. von



etwa 50° annimmt, u. sofort mit  $\frac{1}{10}$ -n. KOH titriert. — Die Best. der  $\text{CO}_2$  zerfällt in folgende Abschnitte: 1. Best. der Gesamtsäure. — 2. Best. der flüchtigen und gasförmigen SS. durch Dest. mit Wasserdampf. — 3. Best. der fixen SS. aus der Differenz der vorigen u. der Gesamtsäure. — 4. Best. der Gesamtsäure nach Wegkochen der  $\text{CO}_2$ . — 5. Abermalige Best. der flüchtigen SS. im  $\text{CO}_2$ -freien Weine. Differenz gegen das Resultat von 2 ist  $\text{CO}_2$ . — Sämtliche Werte werden auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$  umgerechnet. — Zum Nachweis von säurebindenden Zusätzen (Alkali oder neutrale Tartrate) muß der Wein analysiert werden wie folgt: Man bestimmt zunächst durch Dest. mit Wasserdampf die flüchtigen und gasförmigen SS., wiederholt sodann mit einer zweiten Probe die Dest. unter Zusatz von etwas  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (D. 1,7). Das Destillat wird zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt, in einem Teil werden die Mineralsäuren bestimmt, in einem anderen die flüchtigen und gasförmigen SS. Ist der Gehalt an letzteren bei der zweiten Dest. derselbe wie bei der ersten, so sind keine säurebindenden Zusätze vorhanden. (Moniteur scient. [5] 1. I. 379—82. Juni.) GRIMME.

**Philippe Malvezin**, *Bestimmung des Tannins im Wein*. Vf. hat die alte, auf der B. einer unl. Tanninzinkverb. beruhende Methode wie folgt abgeändert. Die notwendigen Lsgg. sind  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2,5 cem reine  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100 cem W.) u. eine ammoniakal. Zinkacetatlsg., bereit durch Auflösen von 10 g ZnO in der nötigen Menge Eg., Versetzen der Lsg. mit 80 cem  $\text{NH}_3$  u. Verdünnen der Fl. mit W. ad 1000 cem. Man kocht 10 cem Wein 5 Minuten mit 10 cem der obigen Zinkacetatlsg., gibt nach dem Erkalten ca. 25 cem sd. W. hinzu, filtriert den Nd. ab, wäscht ihn mit ca. 100 cem sd. W. nach, bis das Waschwasser klar abläuft, löst den Nd. auf dem Filter in der verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf, wäscht mit ca. 20 cem W. nach und titriert bei 60—70° mit  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. Bei Rotweinen ist die schwefelsaure Lsg. johannisbeerrot; sie wird bei der Titration goldgelb, dann blaßgelb u. ist nach beendigter Titration rötlichgelb. Die letztere Farbe soll mindestens eine Minute bestehen bleiben. Mit beendigter Titration trübt sich die Fl. gleichzeitig. Die Berechnung der Tanninmenge ergibt sich durch Multiplikation der Anzahl cem  $\text{KMnO}_4$ -Lsg. mit 0,116. (Bull. Soc. Chim. de France [4] 9. 620—21. 20/6.; Ann. Chim. analyt. appl. 16. 221—22. 15/6.) DÜSTERBEHN.

**C. Kreuzer**, *Über die Bestimmung der Stärke in Trebern*. Vf. bespricht die verschiedenen Verff. zur Best. von Stärke und prüft den Stärkegehalt der in der Praxis und bei der Best. im Laboratorium erhaltenen Trebern. Es zeigte sich, daß keine der bisher üblichen Methoden eine restlose Ausnutzung der Stärke gewährleistet. Die Best. des unaufgeschlossenen, mit Malzauszug aufschließbaren Extrakts gibt keinen sicheren Wert für die noch vorhandene Stärke, da nur ein Teil derselben aufgeschlossen wird. Die Stärkebest. in den Trebern läßt den Einfluß der verschiedenen Brauverff. auf die Ausnutzung der Stärke ersehen. Das günstigste Ergebnis liefern die Maischefiltertreber, abgesehen von diesen die Autoklavtreber. Verhältnismäßig viel Stärke ist noch in den Laboratoriumstrebern enthalten. Die Stärkebest. führte Vf. nach folgender Vorschrift aus: Eine Durchschnittsprobe von Trockentrebern wird auf der Seckmühle möglichst fein gemahlen. 2,5 g davon werden mit 10 cem W. verrührt und unter Umrühren mit 20 cem Schwefelsäure (D. 1,7) versetzt. Nach einer Viertelstunde spült man das Ganze mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (D. 1,3) quantitativ in ein 100 cem-Kölbehen und füllt nach Zusatz von 5 cem 8%ig. Phosphorwolframsäure mit derselben  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur Marke auf. Nach kräftigem Umschütteln filtriert man durch ein doppeltes Filter, bringt 50 cem des Filtrats in eine ca. 200 cem fassende Stöpselflasche und stellt diese in Eiswasser, bis die Temp. der Fl. 1° beträgt. Hierauf werden genau 5 cem  $\frac{1}{100}$ -n. Jodlsg. zugesetzt.



die Fl. gemischt, zum Ausgleich der Temp. einige Minuten in Eiswasser gestellt und dann mit 100 ccm auf 1° gekühltem Benzin versetzt. Man verschließt nun die Flasche, schüttelt ca. 1 Minute kräftig durch und stellt wieder in Eiswasser. Von der obenstehenden rosa gefärbten Benzinjodlsg. titriert man in 50 ccm mit  $\frac{1}{100}$ -n.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lsg. das ausgeschüttelte J. Gegen Ende der Titration setzt man ca. 5 ccm Stärklsg. zu, schüttelt und titriert, bis die Fl. farblos ist. Die Anzahl verbrauchter ccm  $\frac{1}{100}$ -n. Thiosulfat, mit 2 multipliziert und das Prod. von 5 abgezogen, gibt die Anzahl ccm J, welches an Stärke gebunden ist. Da 1 ccm J 0,025 g Stärke entspricht, so erhält man durch Multiplikation der Anzahl ccm  $\frac{1}{100}$ -n. J mit 0,025 die Stärkemenge in 1,25 g Trebern; oder, wenn a ccm  $\frac{1}{100}$ -n. J verbraucht werden, berechnet sich der Stärkegehalt in %:  $\text{Stärke} = 2 \cdot (5 - 2a)$ . — Die nach diesem Verf. in Trebern verschiedener Herkunft ermittelten Stärkemengen schwanken zwischen 0,99 und 4,80%. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 277—80. 10/6. 290—93. 17/6.)

PINNER.

C. R. Marshall und J. H. Wigner, *Wertbestimmung von Präparaten aus indischem Hanf. Wert der Jodzahl.* Nach allgemeinen Bemerkungen über den Wert von physiologischen u. chemischen Wertbest. u. der Jodzahl im besonderen kommen Vf. zu dem Schluß, daß bei Hanfextrakten die letztere niemals die physiologische Best. ersetzen kann. Die Jodzahl wurde nach HÜBL bestimmt, und zwar wurde als Jodzahl gefunden: Cannabinol (stark wirksam) 189; Cannabinol (nach der Oxydation) 184; niedrige Terpenfraktion 67; hohe Terpenfraktion 180; Rückstand nach der Dest. der Terpene (sehr wenig wirksam) 196; Fraktion vom  $\text{Kp}_{16}$  247; Fraktion nach der Oxydation 229. (Pharmaceutical Journ. [4] 32. 739 bis 740. 3/6.)

GRIMME.

Ivar Bang, *Methodologische Notizen.* 1. Bemerkungen über die Darstellung der Kupferlösung für die BANGSche Zuckertitrationsmethode. Man soll erst die 100 g Bicarbonat in den 1300 ccm W. lösen, die übrigen Salze lösen sich dann nachher zugesetzt augenblicklich auf. Jetzt wird die Kupferlsg. zugesetzt. Es ist zu empfehlen 166,67 g  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  in W. zu lösen, auf 1 l zu ergänzen. 150 ccm von dieser Cu-Lsg. werden mit der Pipette zu der schon bereiteten Salzlsg. zugefügt. — 2. Über die Phosphorsäurebest. nach NEUMANN. Um das lästige Entfernen des  $\text{NH}_3$  zu vermeiden, schlägt Vf. folgendes Verf. vor. Der ausgewaschene Molybdatniederschlag wird in das ursprüngliche Becherglas übergeführt, man setzt etwas W. und nachher  $\frac{1}{2}$ -n. KOH hinzu, bis der Nd. vollständig gel. worden ist. Dann werden 50 ccm neutralisierte Formollsg. zugefügt; nach einigen Augenblicken titriert man mit  $\frac{1}{2}$ -n. Säure bis farblos und dann wieder mit der Lange bis zur deutlichen Rotfärbung. — 3. Über die Darst. der Mentholglucuronsäure. Man versetzt den gesammelten Harn mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bis Halbsättigung, erhitzt zum Kochen u. filtriert warm. Beim Abkühlen scheidet sich das  $\text{NH}_4$ -Salz der Mentholglucuronsäure schneeweiß und quantitativ aus. Die freie Säure läßt sich durch Umkrystallisieren aus säurehaltigem W. oder Auflösen in säurehaltigem A. bequem darstellen. (Biochem. Ztschr. 32. 443—45. 20/5. [13/4].)

RONA.

S. R. Church, *Methoden zur Untersuchung von Steinkohlenteer, raffinierten Teerölen und Teerpechen.* Bei Feststellung der Konstanten von Teeren und Teerprodd. für technische Zwecke werden nur dann vergleichbare Resultate erhalten, wenn immer genau nach den gleichen Vorschriften gearbeitet wird. Vf. gibt eine genaue Beschreibung der von einem Komitee festgelegten Testmethoden und erläutert die angewandten Apparate durch zahlreiche Skizzen. — Bei Teer werden bestimmt: Wasser, D., freier C, gebundener C, Asche, Viscosität. — Teerdestillate: D., freier C, Viscosität, Dest. — Pech: D., freier C, F., Sprödigkeit, Verdampfungs- und Er-



weichungstest, gebundener C, Asche. — Leichtöle: D., Dest., Teersäuren, Dest. des entsäuerten Öls, Naphthalin. — Carbolöl: D., Dest., Teersäuren. — Benzole: Dest., D., Waschprobe mit  $H_2SO_4$ . — Kreosotöle: Dest., D., W., Teersäuren, Beginn der Ausscheidung von Krystallen beim Abkühlen, Sulfurierungsprobe. (Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3. 227—33. April. [21/2.] New-York. Lab. d. Barrett Manufact. Co.)

HÖHN.

## Technische Chemie.

H. Bollenbach, *Feinkeramik*. Bericht über die Fortschritte im Jahre 1910 (Grüne Massen u. Rohmaterialien, Pyrochemisches, Porzellan, Steinzeug, Steingut, Glasuren etc.). (Chem.-Ztg. 35. 653—54. 17/6. Selb i. Bayern.) BLOCH.

Felix Singer, *Über die Stellung des Bors in der Glasurformel*. Vf. untersuchte die Einw. von  $Al_2O_3$ , resp.  $B_2O_3$ -Zusätzen zu verschiedenen farbigen Glasuren, bezüglich der Interessenten auf das Original verwiesen werden müssen. Ferner fand Vf., daß die Acidität, bezw. Basicität von Borosilicatschmelzen sich mit Bleichromat als Indicator nicht nachweisen ließ, da letzteres durch  $B_2O_3$  anscheinend (Abscheidung von grünem  $Cr_2O_3$ ) zerlegt wird.

Schmilzt man Tonerdemineralien, Tonerdesilicate oder Aluminate mit Alkalisilicat oder Alkalicarbonat unter Quarzzusatz derart zusammen, daß kein freies Alkali oder Alkalicarbonat vorhanden ist, und laugt die Schmelze mit W. aus, so erhält man *krystallisierte künstliche Aluminiumzeolithe*. Diese isomorphen Zeolithe erhält man bei molekularem Ersatz von  $Al_2O_3$  durch  $B_2O_3$ . Alle so erhaltenen *Borzeolithe* besitzen die Fähigkeit, Mischkrystalle zu bilden u. ihre Basen beim Waschen mit Salzlsgg. ein- und zweiwertiger Metalle austauschen lassen zu können. Die Kupferaluminium- und Kupferborzeolithe (durch Behandeln der Natronzeolithe mit  $CuSO_4$ -Lsg. hergestellt) sind beide gleich hellgrün, während das sesquioxydfreie PUKALLSche Kupfersilicat hellblau ist. Es findet also, analog wie bei den Glasuren durch Eintritt von  $Al_2O_3$ , resp.  $B_2O_3$ , eine Verschiebung der Farbe von Blau zu Grün statt; die chemische Bindung der für die Farbe maßgebenden Oxyde  $CuO$ ,  $B_2O_3$  u.  $Al_2O_3$  scheint daher in den Zeolithen und den Glasuren die gleiche zu sein. Ersetzt man in *Eisenoxydzeolithen* die Hälfte des  $Fe_2O_3$  durch äquimolekulare Mengen  $B_2O_3$  oder  $Al_2O_3$ , so sind die beiden neuen Zeolithe gleich lebhaft gelb. Bei äquivalentem Ersatz der Hälfte des  $Co_2O_3$ -Mol. in *Kobaltzeolithen* wird durch  $B_2O_3$  (noch ausgeprägter wie bei kobaltblauen Glasuren) eine größere Farbverstärkung als durch  $Al_2O_3$  erzielt. (Sprechsaal 44. 325—27. 1/6. 345—47. 8/6. Bunzlau. Schles. Lab. f. Tonindustrie.) GROSCHUFF.

Paul Rohland, *Die Ursachen der Änderungen der Hydratationsgeschwindigkeit des Zements*. (Vgl. Vf., Der Portlandzement vom phys.-chem. Standpunkt, Leipzig 1903.)  $Na_2CO_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $K_2S$  beschleunigen,  $K_2Cr_2O_7$ , Borax, Sulfate [außer Alaun und  $Al_2(SO_4)_3$ ] verzögern die Hydratation des Zements. In festem Zustand ist die Wrkg. des Zusatzes langsamer. Stoffe, die die Hydratationsgeschwindigkeit ändern, sind entweder schon im Rohmaterial enthalten oder können sich von selbst (während des Brennprozesses oder der Lagerung) im Zement bilden (Oxyde, Sulfide, Sulfate des Al u. der Alkalien). Mit steigender Temp. wird die Abbindezeit des Zementes stets verkürzt. (Ztschr. f. Chem. u. Industr. der Kolloide 8. 251—53. Mai. [12/2.] Stuttgart. Inst. f. Elektrochem. u. techn. Chem. der Techn. Hochschule.) GROSCHUFF.

F. Giolitti und F. Carnevali, *Über die Zementation der Nickelstahle*. I. (Vgl. Atti d. R. Accad. di Torino 45; C. 1910. II. 922 u. 923.) Die Unters. dehnt die-



jenige der Vff. über die Zementierung des gewöhnlichen Stahls (vgl. Gazz. chim. ital. 38. II. 309; C. 1908. II. 1545) auf den *Nickelstahl* aus. Als Materialien wurden 5 verschiedene Stahlproben der Compagnie des Forges et Acieries électricques PAUL GIROD in Ugine verwandt. Der Ni-Gehalt schwankt dabei von 2—30%; die Stähle enthalten Si und Mn, aber nur Spuren von P und S. Als gasförmige Zementierungsmittel dienten *Äthylen* und *Kohlenoxyd*. Herst. und Reinigung der Gase, sowie Ausführung der Verss. geschah wie früher bei dem gewöhnlichen Stahl. Zur Kontrolle wurde stets ein Zylinder aus Ni-freiem Stahl im gleichen Ofen mit zementiert. Nach dem Erkalten werden Schnitte von 0,2 mm Dicke angefertigt und der C-Gehalt in jedem einzelnen bestimmt. Die Herst. derselben macht keine Schwierigkeiten bei den Ni-Stählen von extremem Ni-Gehalt, die aus  $\gamma$ -Eisen bestehen. Bei 5% Ni aber entsteht zum Teil der durch Instrumente kaum angreifbare Martensit. Bei nochmaligem Erhitzen auf 600° und langsamem Abkühlen gelingt es, das Fe in einen mechanisch angreifbaren Zustand zu versetzen. Die Resultate sind in Tabellen und Kurven dargestellt, die den C-Gehalt als Funktion der Tiefe unterhalb der Oberfläche darstellen. Die erste Reihe umfaßt Verss. bei 950° während 5 Stdn. mit 16,5 l CO zur Zementierung von 5 Stahlzylindern; die zweite solche bei 1050° während 5 Stdn. mit 16,5 l CO bei 3 Stahlzylindern; die dritte Verss. bei 950° während 5 Stdn. mit 8,5 l Äthylen bei 4 Stahlzylindern (hierbei reichliche Abscheidung von C-Pulver); die vierte Verss. bei 1050° während 5 Stdn. mit 8,5 l Äthylen bei 4 Stahlzylindern (auch hier Abscheidung von C). Der C-Gehalt der obersten Schicht geht im letzten Falle bei einem 30%ig. Ni-Stahl nicht merklich herunter, wenn man die Zementierungsdauer auf eine Stunde beschränkt. Bei den 5%ig. Stählen tritt bei der erwähnten nochmaligen Erwärmung und Abkühlung eine teilweise Decarburierung ein. Mit wachsendem Ni-Gehalt geht der maximale Kohlenstoffgehalt der zementierten Zone herunter, was oberhalb 5% Ni besonders merkbar wird. Die Änderung des C-Gehaltes in den verschiedenen Schichten der zementierten Zone ist bei den Ni-Stählen viel gleichförmiger als bei den gewöhnlichen C-Stählen. Bezüglich der B. eutektischer, hyper- und hypoeutektischer Schichten verhalten sich, wie aus dem mkr. Studium der Schnitte hervorgeht, die Ni-Stähle qualitativ wie die C-Stähle, aber unterscheiden sich quantitativ nach zwei Richtungen hin. Die Löslichkeit von Zementit spielt bei den Ni-Stählen eine wesentlich geringere Rolle. Die eutektische Zone der Ni-Stähle von 2—5% Ni entspricht einem C-Gehalt von 0,6—0,65%, die der C-Stähle einem C-Gehalt von 0,9%. Das Eutektikum „Perlit“ hat also in diesen beiden Fällen eine verschiedene Zus. Zwei Photographien zeigen den Einfluß des Zementierungsmittels auf die mkr. Struktur. Bei CO besteht der Stahl wesentlich aus Perlit, bei Äthylen dagegen aus *Martensit*. (Atti della R. Accad. di Torino 46. 26 Seiten. Sep. v. Vff. 19/2. Turin. Metallurgisch-chem. Lab. des Polytechnikums.) BYK.

F. Giolitti und G. Tavanti, *Über die Zementation der Nickelstähle. II.* (I. vgl. vorstehendes Referat.) Die Untersuchung wird auf eine Reihe weiterer *Nickelstähle* ausgedehnt. Reihe I: Zementation während 2 Stdn. bei 1000° (20%, 30%, 50% Ni); Reihe II: 2 Stdn. bei 1100° (20%, 30%, 50% Ni); Reihe III: 5 Stdn. bei 1000° (20%, 25%, 50% Ni); Reihe IV: 5 Stdn. bei 1050° (20%, 25%, 50% Ni); Reihe V: 5 Stdn. bei 1100° (20%, 25%, 50% Ni). Die Zementierung geschah mit CO + Holzkohle, wobei die spezifische Wrkg. des CO überwiegt. Bezüglich der Zementationsgeschwindigkeit erweist sich bei den Ni-Stählen das genannte gemischte Zementationsmittel als vorteilhaft. (Rassegna Mineraria, Metallurgica e Chimica 34. 23 SS. 21/6. Turin. Lab. f. metallurg. u. metallograph. Chemie am Polytechnikum. Sep. v. Vff.) BYK.



F. Giolitti und F. Carnevali, *Über die Zementation der Chromstahle*. (Vgl. vorst. Referat.) Die *Chromstahle* werden in gleicher Weise untersucht wie die *Nickelstahle*. Der benutzte Stahl stammte ebenfalls aus der Fabrik von P. GIROD und enthielt 2,33% Cr. Zementierungsmittel waren CO, Äthylen und ein Gemisch von CO, bezw. CO<sub>2</sub> mit C. Die erste Versuchsreihe ist mit Äthylen während 5 Stdn. ausgeführt, und zwar bei 950° mit 8,2 l, bei 1050° mit 7,2 l; die zweite mit CO während 5 Stdn. bei 950° mit 12 l, bei 1050° mit 11 l; die dritte mit CO<sub>2</sub> + C während 2 Stdn. bei 1000° und 3 l CO<sub>2</sub>, bei 1100° mit 3 l, während 5 Stdn. bei 1000° u. 1100° mit 8 l CO<sub>2</sub>. Die Mikrophotographien zeigen deutlich die Carbidstruktur. Die drei typischen Zementierungsmittel verhalten sich ähnlich wie bei den C-Stählen, besonders bzgl. der Maximalkonzentration und der Verteilung des C in den zementierten Zonen. Die einzige merkliche Differenz zeigt sich bei 1000 u. 1100°, wenn man mit C + CO<sub>2</sub> zementiert. Hier erscheint die hypereutektische Zone sehr viel schneller als bei den C-Stählen. Die Ggw. von Cr bewirkt eine Vergrößerung der maximalen C-Konzentration. (Atti della R. Accad. di Torino 46. 13 SS. 2/4. Turin. Metallurg.-chem. Lab. d. Polytechnikums. Sep. v. Vf.)

BYK.

George L. Norris, *Vanadiumlegierungen*. Vf. gibt eine zusammenfassende Darst. über technisch brauchbare Vanadiumlegierungen und ihre mechanischen Eigenschaften. (Journ. Franklin Inst. 171. 561—84. Juni. Pittsburg, Pa. Vanadium Sales Comp. of America.)

GROSCHUFF.

François Sachs, *Bemerkungen über die chemische Kontrolle in Zuckerfabriken*. Besprechung einiger analytischer Verff. Die Analyse der *Rüben* wird am einfachsten durch k. wss. Digestion nach der SACHS-LE DOCTESchen Auffüllmethode vorgenommen. — Die *Best. der Trockensubstanz* in Füllmassen und Säften durch direkte Trocknung ist zwar theoretisch genau, ihre praktische Ausführung ist jedoch mit so viel Fehlerquellen behaftet und so umständlich, daß sie nicht zu empfehlen ist, während die aräometrische oder pyknometrische Best. für die chemische Kontrolle brauchbare Resultate gibt. — Vf. gibt ferner Durchschnittszahlen der Betriebskontrolle von mehr als 25 belgischen und holländischen Zuckerfabriken seit 19 Jahren. Als Grundlage der Kontrolle ist der Zuckergehalt des Diffusionsssaftes benutzt. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre. et Dist. 28. 904—19. Mai. [4/4.\*] Brüssel.)

PINNER.

J. Weisberg, *Einige Tatsachen zur Charakterisierung der chemischen Arbeit in verschiedenen europäischen Zuckerfabriken*. Vf. betont und zeigt an einigen Beispielen die Wichtigkeit einer richtig durchgeführten chemischen Betriebskontrolle. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre. et Dist. 28. 919—31. Mai. [4/4.\*].) PINNER.

Manoury, *Vervollkommnung der Verfahren zur Extraktion von Zuckersäften*. Die vom Vf. vorgeschlagene Verbesserung der *Diffusionsarbeit* besteht in der Anbringung zweier neuer Leitungen, die die Rücknahme des Saftes auf einen beliebigen Diffuseur erlauben. Mittels besonderer Vorrichtungen kann man die Batterie in zwei teilen und hierdurch eine sehr weitgehende Auslaugung der Schnitzel erzielen. Das zweite Verf., das zur Gewinnung des Saftes aus Rübenbrei dienen soll, der mittels einer Reibe erzeugt ist, bedient sich einer modifizierten Filterpresse. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre. et Dist. 28. 890—93. Mai.) PINNER.

Descamps, *Vorläufige Reinigung der Zuckerfabriksrohsäfte nach dem Menocalverfahren*. Durch Zusatz von 5—10 g Calciumhydro-sulfit (Redo) pro Hektoliter er-



zielt man eine so weit gehende Reinigung des Rohsaftes, daß man zur Scheidung nur 1—1,5% Kalk gebraucht. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 859—62. Mai. [4/4.\*].) PINNER.

**A. Moulé**, *Die Rücknahme der Abwässer zur Diffusion*. Vf. berichtet über günstige Erfahrungen bei der Verwendung von Diffusions- u. Preßwässern, die in einem Pülpfänger nach EISNER und MEURENS entpülpt und in den drittletzten Diffuseur zurückgenommen wurden. (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucr. et Dist. 28. 865—68. Mai.) PINNER.

**Albert Reichard**, *Studien über Bierkolloide*. Vf. hat mit Hilfe PAPPENHEIM-scher Triazidlg. Färbungsrrkk. mit Gerste und Malz, Gerbstoffen und Hopfenharz ausgeführt. Er stellt die Ergebnisse seiner im Auszug nicht wiederzugebenden Verss. wie folgt zusammen: Der *Malzgerbstoff* ist nur langsam löslich, weil er in die widerstandsfähigen Zellen der Samenhaut eingeschlossen ist; aus dunklerem Malze löst er sich leichter und reichlicher als aus hellem, weil hier die Spelzen eine weniger weitgehende Zerkleinerung erfahren haben. Der Malzgerbstoff ist in anfänglich gröber suspendiertem, allmählich kolloid gelöstem Zustand in den Malz-auszügen zugegen; seine Wirksamkeit tritt daher allmählich ein und ist trotz geringerer chemischer Energie eine physikalisch stärkere, weil die fällende Wrkg. sich über größere Komplexe erstreckt. — Der *Hopfengerbstoff* besteht aus mindestens 2 Komponenten, die in ihrem Kolloidgrade und daher auch ihrem Fällungswerte gegenüber Eiweiß verschieden sind. Die Modifikation mit höherem Kolloidgrade dürfte sich in ihrer Wirkungsweise dem kolloidge lösten Malzgerbstoff nähern u. hat vor diesem den Vorzug leichter Löslichkeit und daher rascherer Wrkg. Die leichte Lösbarkeit u. größere chemische Aktivität beider Hopfengerbstoffe bewirkt beim sofortigen Würzekochen mit Hopfen die raschere Bindung, bezw. Fällung der Eiweiß-stoffe; der nur allmählich zur chemischen Wrkg. verfügbar werdende Malzgerbstoff kann nur teilweise in Tätigkeit treten und muß daher in Würze und Bier verbleiben. Durch dies Verbleiben von Malzgerbstoff erscheint es erklärlich, daß helle Biere trotz stärkerer Hopfung eine schwächere Gerbstoffrk. geben können als schwächer gehopfte dunkle Biere. — Auch die Färbung der *Gerbstoff-Eisenverb.* ( $\text{FeCl}_3$ -Rk.) scheint mit dem Kolloidzustand des Gerbstoffes in Zusammenhang zu stehen, demnach scheint eine tiefere  $\text{FeCl}_3$ -Färbung auf bessere Fällungswrkg. hinzuweisen. (Ztschr. f. ges. Brauwesen 34. 253—57. 27/5. 265—68. 3/6. München. Betriebslab. der Spatenbrauerei.) PINNER.

**P. Rohland**, *Über die Schaumbildung des Bieres*. Die Schaumbildung ist auf die im Biere enthaltenen Kolloide zurückzuführen, die auch durch Adsorptionswirkung die Kohlensäure bei normalem Druck lange festhalten, so daß sie nur allmählich entweicht. Hierauf beruht die erfrischende Wirkung des Bieres. (Wchschr. f. Brauerei 28. 273—74. 17/6. Stuttgart.) PINNER.

**Fritz Pott**, *Die Calciumcarbonate im Brauwasser, ein Beitrag zur Kenntnis ihrer Einwirkung bei der Sudhausarbeit*. Durch Maischverss. mit Wässern, denen  $\text{CaCO}_3$  zugesetzt war, oder die Calciumpolycarbonate enthielten, ist Vf. zu folgenden Ergebnissen gelangt: Festes  $\text{CaCO}_3$  vermindert die Acidität einer mit spezifischem Carbonatwasser hergestellten Würze nicht. Die Würzesäuren können in solche geschieden werden, die festes  $\text{CaCO}_3$  zersetzen, u. solche, die es nicht zersetzen. — Bei der *Beurteilung eines Brauwassers* hinsichtlich seines Verhaltens beim Sud ist es wesentlich, zu wissen, in welchem Maße in ihm zwischen 10 und 100° die Abspaltung des basisch wirkenden  $\text{CaCO}_3$  erfolgt; mindestens aber sollte die „bleibende



Carbonathärte“ bestimmt und zum Vergleich herangezogen werden. — Das Gipsen befördert die Abspaltung von  $\text{CaCO}_3$ , so daß sie bei niedrigeren Temp. eintritt und voraussichtlich weniger schädigt. Ein Carbonatwasser von höherer Mineralsäurehärte eignet sich also besser zum Brauen als ein solches mit geringer. (Wchschr. f. Brauerei 28. 249—52. 3/6. Friedenau.) PINNER.

F. Preuß, *Die Ausgiebigkeit der technischen Dextrine als Klebe- und Appreturmittel und Erzielung derselben im Fabrikbetriebe*. Die Ausgiebigkeit der Dextrine besteht darin, daß dieselben mit äquivalenten Mengen Wasser Lsgg. ergeben, welche nach längerem, ruhigem Stehen bei gewöhnlicher Temp. möglichst steife salbenförmige Konsistenz annehmen. Während bei der Herst. von weißen Dextrinen jeder gewünschte Grad leicht erzielt werden kann, ist dies für völlig aufgeschlossene gelbe Dextrine schwieriger zu erreichen. Analysen verschiedener solcher Dextrine zeigten, daß die ausgiebigsten hauptsächlich *Amylodextrine* enthalten, die ähnlich wie I. Stärke aus ihren Lsgg. erstarren. Daraus ergibt sich, daß die zur Dextrinierung anzuwendende Säuremenge möglichst klein sein soll, da dann zuerst hauptsächlich *Amylodextrine* entstehen, die erst langsam in Erythro- und Achroodextrin übergehen, während bei Anwendung größerer Mengen S. schon bedeutend früher die beiden letzteren Modifikationen entstehen. — Einzelheiten betr. der praktischen Ausführung vergl. im Original. (Ztschr. f. Spiritusindustrie 34. 291. 8/6. Finkenheerd.) PINNER.

Robert Nowotny, *Über den Wert von Laboratoriumsversuchen für die Holzimprägnierung*. Laboratoriumsversuche über neue Mittel und Methoden zur Holzimprägnierung lassen sich nur mit entsprechender Vorsicht auf die Praxis übertragen. In erster Linie ist die antiseptische Wrkg. der Holzkonservierungsmittel gegen holzerstörende Pilze festzustellen; dabei kann ein und dasselbe Imprägnierungsmittel bei gleicher Konzentration sich gegen verschiedene Pilzarten sehr verschieden verhalten (vgl. NETZSCH, Die Bedeutung der Fluorverbb. für die Holzkonservierung; Inaug.-Diss.. München 1909). Z. B. sind Schimmelpilze gegen Fluoride sehr widerstandsfähig, so daß bei einer Konzentration, die genügt, um das Wachstum der eigentlichen Holzerstörer (*Merulius lacrymans*, *Polyporus vaporarius*, *Coniophora cerebella*) hintanzuhalten, *Penicillium glaucum* noch ohne weiteres vegetiert. — Die Auslaugung, die sich im Laboratorium beim Auswässern von imprägnierten Hölzern vollzieht, ist im allgemeinen viel größer, als sie in der Praxis je vorkommt; die Prüfung ist also in dieser Beziehung viel zu streng. Z. B. war  $\text{CuSO}_4$  aus Hölzern, die sich 48 Jahre in feuchter Umgebung befunden hatten, nur in sehr geringem Grad ausgelaugt. (Ztschr. f. angew. Ch. 24. 923—28. 19/5. [21/3.] Wien. Handelsministerium.) HÖHN.

F. Giolitti, *Metallographische Studien über prähistorische Waffen*. Vf. veröffentlicht zwei Photographien der mkr. Struktur einer *Bronzeaxt* an zwei Stellen. Sie enthält 4,12% Sn, kleine Mengen Zn und Fe, sowie Spuren von Pb, As, Sb. Sie zeigen, daß die Art in eine Steinform gegossen ist und einem Härtingsprozeß unterworfen wurde. (Atti della R. Accad. di Torino 46. 6 SS. 5/3. Turin. Metallurg.-chem. Lab. d. Polytechnikums. Sep. v. Vf.) BYK.



## Patente.

Kl. 6b. Nr. 236486 vom 10/3. 1910. [7/7. 1911].

Verein der Spiritus-Fabrikanten in Deutschland, Berlin, *Verfahren zur Vergärung von Brenneremaische unter Verwendung von Brauereihefe*. Ein Teil der Brauereihefe wird mit vermaischt, ein anderer zum Anstellen der Gärung benutzt.

Kl. 6a. Nr. 236591 vom 22/12. 1909. [8/7. 1911].

Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Herstellung von absolutem Äthylalkohol*. Es wird Spiritus von über 90% Alkoholgehalt mit entwässertem Schwefelnatrium behandelt.

Kl. 8m. Nr. 236592 vom 8/12. 1908. [7/7. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 232778 vom 1/12. 1908.)

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Erzeugung von echten Färbungen*. In dem Hauptpatent wurde gezeigt, daß die bis zur Anthranolstufe reduzierten Reduktionsprodd. des Alizarins und seiner Derivate, die dadurch gekennzeichnet sind, daß beide Ketogruppen reduziert sind, wertvolle Farbstoffe auf Chrombeizen sind. Die Prodd. lassen sich auch in vorteilhafter Weise nach dem Nachchromierungs-, bezw. Einbadfärbeverf. ausfärben. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Verwendung von *Desoxyalizarin*, von *Desozyanthrapurpurin* und von *Desoxyflavopurpurin*.

Kl. 8n. Nr. 236338 vom 9/4. 1909. [5/7. 1911].

Simon Wechsler, Wien, *Verfahren zur Herstellung von Druckfarben für Zeugdruck, welche die Benutzung erhabener gätzter Druckwalzen gestatten*. Es wird der aufzudruckende trockene, pulverförmige Farbstoff, ohne vorher in Lsg. übergeführt zu werden, zunächst mit Firnis u. Glycerin innig vermenget und dem Ganzen dann eine Mischung bekannter Art aus Glycerin, einem Alkalisalz, z. B. Soda, Weinstein, einem Harzöl und Firnis (*Hygrol*) beigemengt.

Kl. 8n. Nr. 236767 vom 3/12. 1910. [10/7. 1911].

Fabriques de Produits Chimiques de Thann & de Mulhouse, Thann, Elsaß, *Verfahren zum Drucken von Hämatein*. Wenn man das ll. Alkalisalz des Hämateins in einem Verdickungsmittel auflöst und dann ansäuert, erhält man das Hämatein in einer kolloidalen Form, welche sich mit der Beize gemischt gut drucken und beim Dämpfen rascher und vollkommener fixieren läßt als die bisher verwendete Hämateinbisulfidverb.

Kl. 12a. Nr. 236340 vom 8/10. 1909. [6/7. 1911].

Alexander Bertels, Hamburg, *Verfahren und Einrichtung zur Wiederbelebung von Holzkohle für Filter*. Die Kohle wird von Verbrennungsgasen, die wenig oder keinen freien Sauerstoff oder reduzierbare Sauerstoffverb. enthalten u. genügende Wärme besitzen, um flüchtige Verunreinigungen mit zu verdampfen, durchzogen. Diese Gase können in einem gesonderten Generator erzeugt werden, und bei entsprechender Anordnung des Regenerierungsbehälters zur Aufnahme der wiederzubelebenden Holzkohle kann ein ununterbrochener Betrieb ermöglicht werden. Bei Verzichtleistung auf die Stetigkeit des Betriebes können die Verbrennungsgase direkt in dem Regenerierungsbehälter erzeugt werden.



**Kl. 12e. Nr. 236880** vom 6/7. 1907. [14/7. 1911].

**Ernst Tr. Steinbrecht**, Aachen-Burtscheid, *Füllkörper für Reaktionsräume*. Die Füllkörper sind auf mehr als zwei Seiten mit runden, ovalen oder eckigen, für die Ansammlung von Flugstaub geeigneten Ausbuchtungen versehen. Sie lassen sich nach erstmaliger Verwendung oder nach Abnutzung der oberen Flächen und nach Herausräumung der in den oberen Höhlungen angesammelten festen Bestandteile durch Umdrehung oder Wendung wieder in die Reaktionsräume einbauen.

**Kl. 12h. Nr. 236882** vom 2/9. 1905. [13/7. 1911].

**Ignacy Moscicki**, Freiburg, Schweiz, *Einrichtung zur Behandlung von Gasen oder Gasgemischen mit dem elektrischen Lichtbogen*. Der zwischen einer inneren und einer diese umgebenden äußeren Elektrode sich bildende Flammenbogen unter dem Einfluß eines magnetischen Kraftlinienfeldes. Eine Verschiebung der Flammenfläche, welche eine wiederholte Erhitzung des Gasgemisches zur Folge haben würde, tritt nicht ein, weil die innere Elektrode innerhalb der äußeren endigt u. die Zuführung der Reaktionsgase längs der inneren Elektrode in Richtung nach deren freiem Ende zu erfolgt, was zur Folge hat, daß der Flammenbogen stets am Ende der inneren Elektrode als Erzeugende längs einer geschlossenen Kurve kreist. Mit der Einrichtung läßt sich eine Ausbeute erzielen, die sowohl hinsichtlich hochprozentiger Konzentration der *Stickstoffoxyde* als auch hinsichtlich der Menge der Stickstoffoxyde im Verhältnis zum Energieverbrauch die bisherigen Ergebnisse übertrifft.

**Kl. 12i. Nr. 236341** vom 11/4. 1909. [6/7. 1911].

**Aktiebolaget Swedish Nitric Syndikate**, Stockholm, Schweden, *Verfahren zur kontinuierlichen Konzentration von Salpetersäure* aus einem Gemisch von schwacher Salpetersäure mit konz. Schwefelsäure. Das Verf. kennzeichnet sich im wesentlichen dadurch, daß das Säuregemisch in zweifacher Weise erhitzt wird, indem es in einer mit Stücken von säurefestem Material, z. B. Quarz, gefüllten Kolonne (Turm, Rohr) herabrieselt, welche von außen erhitzt und zugleich von Heizgasen von unten nach oben durchzogen wird, welche Heizgase aus einem zweckmäßig in dem Heizraum der Kolonne angebrachten Vorwärmer entnommen oder direkt aus dem Heizraum der Kolonne in diese eingedrückt oder eingesaugt werden können. Durch dieses Verf. wird eine erhöhte Leistung der Heizgase erreicht, und zwar schon bei Verwendung eines mäßigen inneren Stromes von Heizgasen, so daß die abgetriebenen Dämpfe von konz. Salpetersäure nur in geringem Maße mit den Heizgasen vermischt sind und demnach ihre Kondensation nur unbedeutende Schwierigkeit macht. Auch ermöglicht dies Verf., einen wesentlichen Teil der *Salpetersäure* noch unterhalb ihrer Siedetemperatur abzutreiben.

**Kl. 12i. Nr. 236768** vom 14/6. 1910. [10/7. 1911].

**J. D'Ans**, Darmstadt, und **Walter Friederich**, Biebesheim b. Darmstadt, *Verfahren zur Darstellung von Persäuren durch Wechselwirkung von Peroxyden mit Wasserstoffsperoxyd*, gekennzeichnet durch die Verwendung des Wasserstoffsperoxyds in hochprozentiger oder wasserfreier Form. Unter Persäuren sind dabei die Anhydride von SS. mit Persäuren verstanden. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. der *Caroschen S.* aus *Überschwefelsäure* und von *Peressigsäure* aus *Acetylperoxyd* (vgl. Berichte 43. 1880; C. 1910. II. 363/364).

**Kl. 12i. Nr. 236881** vom 22/9. 1908. [13/7. 1911].

**Chemische Werke vorm. Dr. Heinrich Byk**, Charlottenburg, *Verfahren zur Darstellung von aktiven Sauerstoff enthaltenden Präparaten*. Wenn man *Borax* u.



*Natriumsuperoxyd* in wechselnden Verhältnissen mischt u. diese Mischung erhitzt, tritt schon unter 70° eine Verflüssigung ein, wobei der aktive Sauerstoff des Natriumsuperoxyds an den Borax abgegeben wird. Die so hergestellten, aktiven Sauerstoffe enthaltenden Prodd. nehmen beim Erkalten eine zähflüssige Konsistenz an. Feste Prodd. werden erhalten, wenn der Schmelze Borsäure zugesetzt wird, um das sich bildende Alkalihydroxyd zu binden. Es werden auch haltbare Prodd. durch Zusammenschmelzen von Borax und *Natriumperborat* oder *Perborax*, event. unter Zusatz von W., gewonnen.

**Kl. 12k. Nr. 236342** vom 10/2. 1909. [3/7. 1911].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak*, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach dem Verf. des Patents 234129 (C. 1911. I. 1467) erhältlichen Stickstoffverb. des Siliciums mit Lsgg. oder Suspensionen von basisch wirkenden Oxyden, Hydroxyden oder Salzen oder Gemischen dieser Stoffe erhitzt. Man kann bei Atmosphärendruck oder bei höheren Drucken im Autoklaven arbeiten. Stärke und Menge der Lsg. oder Suspensionen, Zeitdauer der Erhitzung und Temperaturhöhe können hierbei in verschiedener Weise variiert werden. Falls den Stickstoffverb. des Siliciums andere Nitride, z. B. Aluminiumnitrid, beigemischt sind, welche sich durch die genannten Mittel aufschließen lassen, so geben auch diese ihren Stickstoff in Form von *Ammoniak* ab.

**Kl. 12k. Nr. 236892** vom 21/10. 1909. [14/7. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236342 vom 10/2. 1909; s. vorst. Ref.)

**Badische Anilin- & Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak*. An Stelle der gemäß dem Hauptpat. verwendeten Siliciumstickstoffverb. werden die auf andere Weise unter Verwendung von Stickstoff erhaltenen *Siliciumstickstoffverb.*, bzw. Gemische solcher mit zersetzlichen Stickstoffverb. anderer Elemente mit Lsgg. oder Suspensionen von basisch wirkenden Oxyden, Hydroxyden oder Salzen oder Gemischen dieser Stoffe unter Druck erhitzt.

**Kl. 12k. Nr. 236395** vom 19/2. 1910. [14/7. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 235300 vom 19/2. 1910; C. 1911. II. 112.)

**Badische Anilin- & Sodafabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Ammoniak*. Es wurde gefunden, daß man im Falle der Verwendung von Basen die Abspaltung des Ammoniaks erheblich erleichtern kann, wenn man in Ggw. von l. Salzen arbeitet. Man erhält in diesem Falle schon mit sehr geringen Mengen der Basen eine vollständige Abgabe des *Ammoniaks*. Auch bei dieser Ausführungsform kann man eine Behandlung mit W. oder Wasserdampf vorausgehen lassen, und die Base sowie das Salz entweder von vornherein oder erst im Laufe des Zersetzungs Vorgangs zufügen (vgl. Patt. 235 765 und 235 766; C. 1911. II. 238 und 239).

**Kl. 12k. Nr. 236705** vom 27/3. 1910. [10/7. 1911].

**Bayerische Stickstoffwerke**, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von Ammoniak aus Kalkstickstoff mittels Wassers und Wasserdampfs*. Ein Gemenge von Kalkstickstoff u. Wasser wird in einem Gegenstromapparat nach Art der Ammoniakdestillierkolonne unter Einw. von Wasserdampf zersetzt. Man erzielt so die völlige Umwandlung des Kalkstickstoffs in *Ammoniak* schon bei Dampfdrucken von 2 bis 3 Atmosphären unter Vermeidung der B. von Dicyandiamid.

**Kl. 12k. Nr. 236757** vom 3/7. 1909. [11/7. 1911].

**Karl Burkheiser**, Hamburg, *Verfahren zur Gewinnung von schwefligsaurem*



oder schwefelsaurem Ammoniak aus Ammoniak und schweflige Säure enthaltenden Gasen. Es werden schweflige S. enthaltende Verbrennungsgase in stetem Wechsel mit ammoniakhaltigen Destillationsgasen mit derselben Waschl. in Berührung gebracht.

Kl. 12i. Nr. 236373 vom 26/11. 1908. [5/7. 1911].

Emil Gerstner, Schöningen, Kr. Helmstedt, *Verfahren zur Gewinnung von Kochsalz aus Salzlösungen*. Um ein mittelschweres Salz zu gewinnen, das leichter ist als das in Vakuumapparaten hergestellte, wird die Sole abwechselnd in einem Vakuumverdampfer und in einer ohne Luftverdünnung arbeitenden Verdampferichtung, also in einer sog. offenen Pfanne, eingedampft, wobei die in dem Vakuumverdampfer erhaltene Lauge mit den gebildeten Krystallen oder einem Teil dieser in die offene Verdampfungspfanne eingeführt wird, so daß sich Krystalle bilden, die aus schweren und leichten Schichten zusammengesetzt sind. Es ist gleichgültig, ob die Verdampfung der Salzlsg. zuerst in einer offenen Pfanne oder in einem Vakuumapp. vorgenommen wird.

Kl. 12o. Nr. 236386 vom 19/8. 1910. [4/7. 1911].

Badische Anilin- & Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Schwefligsäureverbindungen ungesättigter Kohlenwasserstoffe*. Die KW-stoffe mit zwei konjugierten Doppelbindungen von der allgemeinen Formel:  $R > C : C R \cdot C R : C < R$  (worin  $R$  Wasserstoff oder Alkyl oder Aryl bedeutet) gehen mit schwefliger S. Verb. ein. Man erhält diese beim Behandeln der KW-stoffe mit schwefliger S. oder deren Lsgg. oder mit schweflige S. entwickelnden Mitteln. Die KW-stoffe können in fl. oder in gasförmigem Zustand oder in Verd. mit geeigneten Mitteln zur Anwendung kommen. Die erhaltenen Verb. sind farblos: wenn wenig schweflige S. verwendet wird, sind sie teilweise in W. l.; der l. Teil ist aus W. krystallisierbar oder aussalzbar; wenn viel schweflige S. verwendet wird, und die Reaktionsdauer genügend lang ist, erhält man Prodd., welche in W. und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln völlig unl. sind. Die Verb. besitzen die Eigenschaft, daß sie beim Erhitzen in schweflige S. u. den Ausgangskohlenwasserstoff zerfallen; sie bieten dadurch ein Mittel, um aus Rohgemischen die betreffenden KW-stoffe in reiner Form abzuscheiden. — 2,3-Dimethyl-1,3-butadien wird mit etwas mehr als 1 Molekül schwefliger S. in wss. Lsg. im Schüttelapp. geschüttelt, bis der KW-stoff völlig in eine weiße, flockige M. übergegangen ist. Diese wird abgesaugt, mit W., dann mit A. und Ä. gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Prod. ist in W. unl. Unterbricht man jedoch die Operation des Schüttelns nach kurzer Zeit, trennt vom unangegriffenen KW-stoff und dampft die wss. Lsg. mit dem Nd. auf ein kleines Volumen ein, so krystallisieren aus dem Filtrat lange Nadeln einer wasserl. Verb. von 2,3-Dimethyl-1,3-butadien mit schwefliger S. — Wird in 2,3-Dimethyl-1,3-butadien gasförmige schweflige S. unter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet und die M. einige Zeit sich selbst überlassen, so erstarrt sie zu einem festen, weißen Körper, welcher im Bruch sehr ähnlich wie Meerschäum aussieht. — Beim Schütteln von rohem Isopren mit wss. schwefliger S. scheidet sich die Schwefligsäureverb. des Isoprens in Form weißer Flocken ab und kann durch Abnutschen von den Verunreinigungen getrennt werden.

Kl. 12o. Nr. 236477 vom 4/7. 1909. [7/7. 1911].

Rütgerswerke-Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zur Herstellung von pulverigen oder körnigen Produkten aus schmelzbaren organischen Stoffen*, dadurch gekennzeichnet, daß man diese in geschmolzenem Zustande mit mehreren Atmosphären



Druck durch Streudrüsen hindurchpreßt und nach der ohne Mitwirkung von gas- oder dampfförmigen Mitteln bewirkten Zerstäubung so lange in der Schwebe erhält, bis durch die stattfindende Abkühlung das Festwerden erfolgt ist. — Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Herst. von pulverigem *Naphthalin*; ferner ist die Zerkleinerung von *Naphtholen*, *Anthracen*, *Pikrinsäure*, *Harzen* und *Pech* erwähnt.

Kl. 12o. Nr. 236488 vom 6/8. 1910. [7/7. 1911].

**Vereinigte Chemische Werke, Akt.-Ges., Charlottenburg, Verfahren zur Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden** aus den entsprechenden ungesättigten Verbb. durch Einw. von *Wasserstoff*, dadurch gekennzeichnet, daß als *Wasserstoffüberträger Palladium* oder *Palladiumhydroxydul* verwendet wird, das auf indifferente Stoffe niedergeschlagen ist. Man kann *Palladium* verwenden, das durch Einw. wss. *Palladiumsalz*lsgg. auf wss. Suspensionen fein verteilter, nicht antikatalytisch wirkender Metalle erhalten wird. Man kann auch das Prod. der Einw. von *Palladiumsalz*lsgg. auf wss. Suspensionen wasserunl., fein verteilter Metalloxyde oder Metallcarbonate, event. nach Vornahme einer Reduktion, benutzen. Man erhält auch brauchbare Reduktionsmittel, indem man eine wss. Lsg. eines organ. Salzes und *Palladiumsalz*es mit der wss. Lsg. eines anorgan. Salzes und *Palladiumsalz*es mit der wss. Lsg. eines zweiten, auf das erste anorgan. Salz einwirkenden anorgan. Salzes unter Zusatz eines Reduktionsmittels umsetzt. Man kann auch indifferente, in W. unl., nicht antikatalytisch wirkende Stoffe mit *Palladiumsalz*lsg. tränken, dann mit *Sodalslg.* behandeln u. hierauf event. eine Reduktion vornehmen. Die Anwendung dieser Katalysatoren ist technisch vorteilhafter als die bekannte Anwendung von kolloidalem *Palladium*. — Die Geschwindigkeit der Reduktion ist abhängig von der Menge des Katalysators und vom Druck, sowie von der Temp., unter welcher der *Wasserstoff* zur Einw. gelangt. Ein Teil des *Palladiums*, in Form der erwähnten Präparate angewendet, genügt, um die 100 000-fache Menge Fett oder ungesättigte Menge Fettsäure in wenigen Stunden in harte, spröde MM. zu verwandeln. Den *Wasserstoff* wendet man, wenn es sich darum handelt, die Reduktion in möglichst kurzer Zeit durchzuführen, zweckmäßig unter einem Druck von 2—3 Atmosphären an, doch geht die Reduktion auch schon ohne Überdruck in befriedigender Weise vor sich. Die Temp. hält man zweckmäßig etwas oberhalb des Erstarrungspunktes des Reaktionsprod. Als Katalysatorgifte sind angeführt *Arsen* und seine Verbb., *Phosphorwasserstoff*, *Schwefelwasserstoff*, freie *Mineralsäuren*, fl. *KW-stoffe*, *Chlf.*, *Aceton* u. *Schwefelkohlenstoff*. Die Patentschrift enthält Beispiele für die Reduktion von *Ricinusöl* u. von *Ölsäure*.

Kl. 12o. Nr. 236489 vom 13/5. 1910. [6/7. 1911].

**Alfred Jessnitzer, Berlin, Verfahren zur Gewinnung von Benzoesäure aus chloriertem Toluol.** Das in seiner Gesamtheit mindestens bis zur Überführung in *Benzylchlorid* in der Seitenkette chlorierte Toluol wird mit einem *Hypochlorid* in Ggw. von W. erhitzt.

Kl. 12o. Nr. 236490 vom 27/8. 1909. [7/7. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 214950 vom 19/3. 1908; C. 1909. II. 1781.)

**Paul Koch, Berlin, Verfahren zur Darstellung von schwefelreichen Verbindungen (Thiozoniden).** An Stelle der *Alkohole* und *Ester* der *Terpenreihe* werden solche reine sauerstofffreie *Terpene* verwendet, die beim Erhitzen mit *Schwefel* bis zur *Schwefelwasserstoffentw.* mehr als die Hälfte ihres Gewichts *Schwefel* durch *Addition* zu binden vermögen. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Einw. von *Schwefel* auf *Myrcen*, *Limonen*, *Lavendelölterpene* und auf *Kümmelöl*. Die



schwefelreichen Prodd. sind madeirafarbene bis schwarzbraune Stoffe von aromatischem Geruch. Sie sind dickflüssig, und zwar im allgemeinen um so schwerflüssiger, je mehr Schwefel gebunden ist. Sie sind l. in Ä., in vielen Fetten und Mineralölen und in alkoh. und auch vielfach in wss. Thiozonatlsgg.

**Kl. 12q. Nr. 236196** vom 28/6. 1908. [1/7. 1911].

C. F. Boehringer & Söhne, Waldhof b. Mannheim, *Verfahren zur Darstellung von Acidylderivaten der Salicylosalicylsäure* der allgemeinen Formel Acidyl·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·O·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·COOH, darin bestehend, daß man entweder *Salicylosalicylsäure* nach einer der bekannten Methoden acidyliert oder Acidylsalicylsäuren mit *Salicylsäure* kondensiert, wobei Essigsäureanhydrid als Kondensationsmittel ausgenommen ist, oder Acidylsalicylsäure für sich allein oder in Ggw. von Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eg. und Essigsäureanhydrid, derart kurze Zeit erhitzt, daß die B. von Salicylid ausgeschlossen ist. — *Acetylsalicylosalicylsäure* entsteht aus Salicylosalicylsäure und Essigsäureanhydrid beim Erwärmen auf dem Wasserbad, aus dem Chlorid der *Acetylsalicylsäure* durch Einw. von Salicylsäure und Dimethylanilin oder aus der *Acetylsalicylsäure* selbst durch Schmelzen im Vakuum oder durch Erhitzen mit Dimethylanilin auf 135°; sie krystallisiert aus Eg. oder verd. Essigsäure in glänzenden Blättchen, F. 159°; in h. W. swl., l. in ca. 10 Tln. h. A., in ca. 70 Tln. h. Ä. oder in 45 Tln. h. Bzl. — *Benzoylsalicylosalicylsäure*, aus Salicylosalicylsäure, Natronlauge und Benzoylchlorid, bildet Blättchen (aus Eg.), swl. in W., Bzl. und Ä., l. in h. Eg., wl. in k. Eg. — *Äthylcarbonylsalicylosalicylsäure*, C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>, aus Salicylosalicylsäure, Natronlauge und Chlorkohlensäureäthylester, krystallisiert aus Eg. in weißen, glänzenden Nadelchen, F. 122°; in W. und organischen Lösungsmitteln swl. — *Salicylosalicylsäurecarbonat*, C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>O<sub>11</sub>, entsteht aus Salicylosalicylsäure, Natronlauge und Phosgen; es krystallisiert aus h. Eg. und schm. bei 192°. — Die Acidylsalicylosalicylsäuren üben von allen bisher bekannten sauren Salicylpräparaten die geringste Ätzwirkg. auf Schleimhäute aus und sollen auf Grund dieser Eigenschaft therapeutische Verwendung finden.

**Kl. 12q. Nr. 236604** vom 6/11. 1909. [7/7. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren, um in polyhalogenierten Aminoanthrachinonen und deren Derivaten die Halogenatome teilweise oder ganz durch Wasserstoffatome zu ersetzen*. Beim Behandeln von Halogenaminoanthrachinonen, welche mehrere Halogenatome enthalten, und ihren Derivaten mit reduzierenden Mitteln, wobei jedoch die Alkalialkoholate ausgenommen sind, werden die Halogenatome nacheinander durch Wasserstoff ersetzt. Das Verf. gestattet im besonderen die technische Darst. von durch unmittelbare Halogenierung überhaupt nicht oder nur schwer darstellbaren Halogenaminoanthrachinonen von geringerem Halogengehalt mit bestimmter Stellung des Halogenatoms, wie z. B. 2-Amino-3-bromanthrachinon oder 1-Methylamino-2-bromanthrachinon, welche wertvolle Ausgangsstoffe zur Darst. von Farbstoffen sind. — Die Patentschrift enthält Beispiele für die Darst. von 1-Amino-2-bromanthrachinon aus 1-Amino-2,4-dibromanthrachinon durch Kochen mit Pyridin, Eisenspänen und Eg., sowie von 2-Amino-3-bromanthrachinon (braungelbe, glänzende, blätterige Krystalle [aus Nitrobenzol], wl. in h. A. und in Eg.; Lsg. in Pyridin und in Nitrobenzol gelb, in 40%ig. Oleum orangefarbig) aus 1,3-Dibrom-2-aminoanthrachinon, sowie von 1-Methylamino-2-bromanthrachinon, F. 170–172°, aus 1-Methylamino-2,4-dibromanthrachinon.

**Kl. 12q. Nr. 236605** vom 17/9. 1910. [7/7. 1911].

Heinrich Buer, Köln, *Verfahren zur Gewinnung von Lecithin aus den Samen der Hülsenfrüchte und anderer lecithinhaltiger, pflanzlicher Rohstoffe*, darin bestehend,



daß man die erwähnten Ausgangsstoffe mit ungefähr der 50-fachen Menge der in dem Rohmaterial enthaltenen Extraktivstoffe an 96%ig. A. bei einem Druck von  $\frac{1}{2}$ —1 Atmosphäre oder unter Anwendung eines Rückflußkühlers bei 80—90° extrahiert, den alkoh. Auszug alsdann längere Zeit bei gewöhnlicher Temp. bis zur vollständigen Abscheidung von Fett, Cholesterin und Farbstoffen stehen läßt, hierauf die abgetrennte alkoh., Bitterstoffe u. *Lecithin* enthaltende Lsg. um etwa 60—80% eindampft und nochmals längere Zeit bei gewöhnlicher Temp. bis zur Abscheidung des *Lecithins* stehen läßt. Je nach den zur Verwendung kommenden pflanzlichen, lecithinhaltigen Rohstoffen gewinnt man, entsprechend ihrem verschiedenen *Lecithin*-gehalt, verschiedene Mengen *Lecithin*, aus Erbsen beispielsweise  $\frac{3}{4}$ —1 kg auf 100 kg Ausgangsstoff.

Kl. 12 q. Nr. 236656 vom 22/12. 1910. [10/7. 1911].

**Chemische Fabrik vorm. Sandoz, Basel, Verfahren zur Darstellung einer Monobromnaphthalin-1-diazo-2-oxyd-4-sulfosäure.** Es wurde gefunden, daß die besonders beständigen anhydridartigen Diazoverbb. von o-Aminooxynaphthalinen bei Anschluß von W. sich unter geeigneten Bedingungen unmittelbar zu Bromnaphthalindiazo-oxiden bromieren lassen. Als technisch wertvoll für die Darst. von Azofarbstoffen hat sich hiervon besonders die *Monobromnaphthalin-1-diazo-2-oxyd-4-sulfosäure* erwiesen, die in guter Ausbeute erhalten werden kann, wenn man *Naphthalin-1-diazo-2-oxyd-4-sulfosäure*, gelöst in Chlorsulfosäure oder konz. Schwefelsäure — in letzterem Falle zweckmäßig in Ggw. eines Halogenüberträgers —, mit Brom bei erhöhter Temp. behandelt. Das Prod. kann zur Reinigung mit W. von 75°, in dem es bei Abwesenheit von S. und Salzen ziemlich ll. ist, umgelöst und nach dem Filtrieren durch konz. Salzsäure ausgefällt werden. Man gewinnt die S. dabei in Form von feinen, hellgrünlichgelb gefärbten Nadelchen. Die trockene Bromnaphthalin-1-diazo-2-oxyd-4-sulfosäure zers. sich im Capillarrohr, erhitzt erst gegen 180° unter Schwarzfärbung und Aufschäumen; sie ist ll. in verd. Alkalicetaten, ebenso in Alkalien mit kräftig gelber Farbe; auf Zusatz von Chlorzink zu solchen schwach essigsäuren oder neutralen Alkalisalzlsgg. krystallisiert bromnaphthalindiazoxydsulfosaures Zink rasch in glänzenden, asbestartig verfilzten, grüngelben Nadelchen aus.

Kl. 12 q. Nr. 236769 vom 3/7. 1910. [10/7. 1911].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M., Verfahren zur Darstellung von p-Dialkylaminobenzyl-1-aminoanthrachinonen.** Durch Einw. von *Formaldehyd* in der Wärme auf *1-Aminoanthrachinon* in Ggw. tertiärer aromatischer Basen werden die p-Dialkylaminobenzyl-1-aminoanthrachinone der allgemeinen Formel  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ CO \end{array} \right\rangle C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NR_2$  erhalten. So erhält man aus *1-Aminoanthrachinon*, *Dimethylanilin* und *Formaldehyd* das bei 211° schm. p-Dimethylaminobenzyl-1-aminoanthrachinon,  $C_{23}H_{20}N_2O_2$ . Das Prod. stellt orangerote Krystalle dar, unl. in W., l. in sd. A., Chlf., Bzl., Toluol und Xylol mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit grüngelber Farbe. — Das p-Diäthylaminobenzyl-1-aminoanthrachinon krystallisiert aus Xylol in hochroten Prismen, F. 196°; l. in organischen Lösungsmitteln mit roter, in konz. Schwefelsäure mit bläulichgrüner Farbe. — Die p-Dialkylaminobenzyl-1-aminoanthrachinone dienen als Ausgangsstoffe zur Darst. wertvoller Anthrachinonküpenfarbstoffe.

Kl. 16. Nr. 236491 vom 2/8. 1910. [6/7. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 224077 vom 7/12. 1909; C. 1910. II. 520.)

**August Hauck, Saarbrücken, Verfahren zur Gewinnung von in Citronensäure löslicher Phosphorsäure aus Rohphosphaten.** Die mit Kohlensäure erhitzten Phos-



phate werden statt unter Kohlensäuredruck unter Luftzutritt weiter erhitzt, bezw. geschmolzen.

**Kl. 16. Nr. 236850** vom 3/7. 1910; [13/7. 1911].

**Giuseppe Cusatelli**, Taranto (Italien), *Verfahren zur Herstellung von Superphosphat durch Aufschließen der Phosphate mittels eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure*. Das Phosphat wird mit etwa 90% der sonst üblichen Schwefelsäuremenge versetzt, die ihrerseits einen Zusatz von 1—5% konz. Salpetersäure erhalten hat. Der Zusatz der Salpetersäure bewirkt eine schnellere und vollständigere Aufschließung des dreibasischen Mineralphosphats, und es wird durch Benutzung der salpetersäurehaltigen Schwefelsäure ein Prod. erzielt, das dem Knochenmehlsuperphosphat in physikalischer und chemischer Hinsicht ähnlich ist.

**Kl. 18a. Nr. 236549** vom 26/2. 1910. [7/7. 1911].

**Ferd. Lossen**, Wiesbaden, *Gipsmasse, welche zur Trocknung von Luft, insbesondere für hüttenmännische Zwecke, oder von anderen sich ähnlich verhaltenden Gasen geeignet ist, sowie Verfahren zur Herstellung der Gipsmasse*. Die Gipsmasse besitzt eine besonders große, künstlich erzeugte Porosität. Es wird eine Mischung aus gebranntem Gips mit einem indifferenten Salz, wie Chlornatrium, mit einer k. gesättigten Lsg. des betreffenden Salzes zu einem Gipsbrei angemacht, welcher nach seinem Erstarren unter Anwendung von gipsgesättigtem W. entsalzt u. hierauf mittels h. Luft mit einer Temp. von ungefähr 120° entwässert wird.

**Kl. 21b. Nr. 236343** vom 29/12. 1910. [5/7. 1911].

**Accumulatoren-Fabrik**, Akt.-Ges., Berlin, *Verfahren zum Versandfähigmachen von Bleischlamm*, dadurch gekennzeichnet, daß durch Zusatz geeigneter Stoffe die in ihm enthaltene Schwefelsäure neutralisiert u. sein Gehalt an W. teils chemisch, teils mechanisch gebunden, teils durch die Reaktionswärme verdampft wird.

**Kl. 21r. Nr. 236553** vom 18/6. 1910. [7/7. 1911].

**Hans Georg Möller**, Charlottenburg, *Verfahren zur Herstellung elektrischer Glühlampen mit Glühfäden aus schwerschmelzbaren, spröden Metallen*, bei dem duktile Legierungen dieser Metalle mit leichter schmelzbaren oder zerstäubbaren Hilfsmetallen zu Drähten verarbeitet werden, dadurch gekennzeichnet, daß aus dem Draht vor seiner Verlegung auf dem endgültigen Fadentraggestell ein so großer Teil des Hilfsmetalle ausgetrieben wird, daß er infolge seines geringen Restgehaltes an Hilfsmetallen gerade noch genügend biegsam bleibt, um auf das Traggestell aufgebracht werden zu können.

**Kl. 21r. Nr. 236554** vom 30/12. 1909. [10/7. 1911].

**Johannes Schilling**, Grunewald b. Berlin, *Herstellung von Metallfäden für elektrische Glühlampen*. Mit Hilfe von Ammoniak gelingt es, die feinverteilten Metalle, wie z. B. Wolfram, in eine plastische, spritzbare M. umzuwandeln.

**Kl. 21r. Nr. 236710** vom 12/5. 1910. [11/7. 1911].

**Isidor Kitsée**, Philadelphia, *Verfahren zur Herstellung von Metallglühfäden aus Phosphorverbindungen schwerschmelzbarer Metalle*. Der in bekannter Weise hergestellte Metallphosphidfaden wird elektrolytisch zu Metall reduziert. Als negative Elektrode dient hierbei das Phosphormetall, während eine Metallplatte, beispielsweise aus Platin, als positive Elektrode vorgesehen ist. Als Elektrolyt verwendet man verd. Phosphorsäure. Das reduzierte Phosphid ergibt einen porösen, aus



reinem Metall, z. B. Wolfram, bestehenden Körper, der noch durch Hämmern etc. dichter gemacht werden kann.

**Kl. 21r. Nr. 236713** vom 25/10. 1910. [10/7. 1911].

**W. C. Heraeus, G. m. b. H., Hanau a. M., Halterdrähte für Metallfäden elektrischer Glühlampen.** Legierungen von Platin und Nickel mit einem Nickelgehalt von 8—15% besitzen die Eigenschaft, bei Erwärmung bis auf 800° nur wenig an Zugfestigkeit, Dehnbarkeit und Elastizität einzubüßen.

**Kl. 21r. Nr. 236966** vom 21/7. 1909. [13/7. 1911].

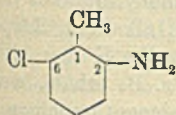
**Regina-Elektrizitäts-Gesellschaft m. b. H., Cöln-Sülz, Verfahren zur Beseitigung des Sauerstoffs aus beliebigen Behältern durch Verbrennung des Sauerstoffs mit Phosphor.** Läßt man in einen vorevakuieren Behälter Phosphorhalogenase, z. B. Phosphortrichlorid, Wasserstoff hinein und bringt dieses Gasgemisch durch einen elektrischen Funken oder besser durch einen glühenden Draht od. dgl. zur Entzündung, so werden die Phosphorhalogene durch den Wasserstoff zers. und es verbindet sich der Phosphor mit dem vorhandenen Sauerstoff. Infolge der guten Verteilung der Gase wird der Sauerstoff auch in verhältnismäßig großen Behältern ausreichend unschädlich gemacht.

**Kl. 21r. Nr. 236967** vom 19/6. 1909. [13/7. 1911].

**Société française d'Incandescence par le Gaz (Système Auer), Paris, Verfahren zur Erzeugung einer Argonatmosphäre von geeignetem Druck in den Birnen elektrischer Glühlampen,** die Fäden aus Vanadin, Titan oder anderen sich mit Stickstoff unmittelbar verbindenden Metallen oder Metalloiden enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Entlüftung der Birnen nur bis zu einem Druck von etwa 2—3 mm Quecksilbersäule getrieben wird, worauf dann durch das Erhitzen des Fadens auf Weißglut in bekannter Weise die letzten Reste Stickstoff und Sauerstoff durch das Fadenmaterial gebunden werden.

**Kl. 22a. Nr. 236253** vom 10/9. 1909. [1/7. 1911].

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von weiterdiazotierbaren Aminoazofarbstoffen.** Es wurde gefunden, daß das Chlortoluidin nebensteh. Zus. das einerseits ein o-Toluidin, andererseits ein m-Chloranilinderivat

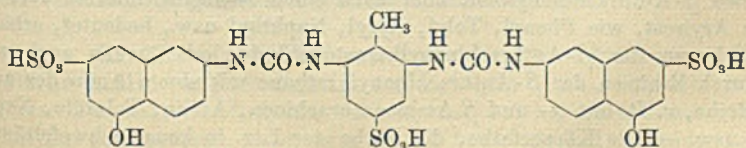


ist, bei der Einw. von Diazoverbb. unmittelbar normale Aminoazokörper liefert. Die neuen aus Diazoverbb. und dem o-Chlor-o-toluidin ( $\text{CH}_3 : \text{NH}_2 : \text{Cl} = 1 : 2 : 6$ ) erhaltenen Aminoazokörper sind an sich normale Azofarbstoffe, die sich aber auch weiterdiazotieren lassen und daher als

Ausgangsmaterialien für die Darst. einer neuen Reihe von sekundären Disazofarbstoffen und Trisazofarbstoffen dienen können.

**Kl. 22a. Nr. 236594** vom 19/6. 1909. [7/7. 1911].

**Carl Jäger, G. m. b. H., Düsseldorf-Derendorf, Verfahren zur Darstellung von Baumwollazofarbstoffen.** Die Sulfosäuren der m-Diamine vereinigen sich bei Einw. von Phosgen mit Aminonaphtholsulfosäuren, bei denen Hydroxyl- u. Aminogruppen





weder in Ortho-, noch in Peristellung zueinander stehen, unter B. von Doppelharnstoffen. So erhält man z. B. aus 1 Mol. *Toluyldiaminsulfosäure-1,2,6,4* u. 2 Mol. *2,5-Aminonaphthol-7-sulfosäure* den umstehenden Doppelharnstoff.

Die Harnstoffe geben mit (2 Mol.) Diazoverb. orange bis blaurote Farbstoffe, die auf Baumwolle direkt ziehen und sehr säureecht sind.

**Kl. 22a. Nr. 236595** vom 23/12. 1909. [5/7. 1911].

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung besonders zur Pigmentfarbenbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe*. Durch Kombination der Diazoverb. aus *p-Chlor-o-nitranilin* mit *1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolonen* entstehen rötlichgelbe Monoazofarbstoffe, die ölechte Lacke liefern.

**Kl. 22a. Nr. 236596** vom 15/1. 1910. [7/7. 1911].

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung besonders zur Pigmentfarbenbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe*. Es wurde gefunden, daß durch Kombination der Diazoverb. aus *m-Nitro-p-toluidin* mit *1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolonen* rotgelbe Monoazofarbstoffe entstehen, welche vollkommen ölechte Lacke liefern.

**Kl. 22a. Nr. 236856** vom 2/9. 1910. [11/7. 1911].

**Chemische Fabrik Griesheim-Elektron**, Frankfurt a. M., *Verfahren zur Darstellung besonders zur Pigmentfarbenbereitung geeigneter Disazofarbstoffe*. Durch Kombination der Tetrazoverb. aus *o-Dichlorbenzidin* ( $\text{NH}_2 : \text{Cl} = 1 : 2$ ) mit *1-Aryl-3-methyl-5-pyrazolonen* entstehen rötlichgelbe bis orange gefärbte Disazofarbstoffe, die infolge ihrer W.- u. Ölunlöslichkeit mit Vorteil in der Pigmentfarbenfabrikation Verwendung finden können.

**Kl. 22b. Nr. 236375** vom 2/2. 1909. [3/7. 1911].

**Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning**, Höchst a. M., *Verfahren zur Herstellung von  $\beta,\beta$ - oder  $\beta,\alpha$ -Dianthrachinonylharnstoffen, bzw. von Arylsubstitutionsprodukten der Mono- $\beta$ -anthrachinonylharnstoffe*. Die Körper vom Typus der *Dianthrachinonylharnstoffe*,  $\text{A}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{A}$ , worin A einen  $\beta$ -Anthrachinonylrest bedeutet, lassen sich durch Erhitzen der  $\beta$ -Anthrachinonylurethane oder der entsprechenden  $\beta$ -Anthrachinonylharnstoffchloride mit dem betreffenden  $\beta$ -Aminoanthrachinon herstellen. So entsteht durch Erhitzen des  $\beta$ -Anthrachinonylurethans (Pat. 167410; C. 1906. I. 1065) mit  $\beta$ -Aminoanthrachinon ein gelber, alkaliuml. Körper, welcher als  $\beta,\beta$ -Dianthrachinonylharnstoff aufzufassen ist. Derselbe Körper bildet sich auch beim Erhitzen des Harnstoffchlorids, welches man z. B. erhält, wenn man überschüssiges Phosgen in eine k. Suspension von  $\beta$ -Aminoanthrachinon in Nitrobenzol einleitet, mit  $\beta$ -Aminoanthrachinon. Ferner bildet sich derselbe Körper, aber in schlechterer Ausbeute, auch beim Erhitzen des  $\beta$ -Aminoanthrachinonylharnstoffchlorids für sich bei Ggw. von Alkalien, bzw. W. oder auch beim Erhitzen des unreinen, salzsaures  $\beta$ -Aminoanthrachinon enthaltenden Chlorids, wie man es durch Einleiten der berechneten Menge Phosgen in eine Suspension von  $\beta$ -Aminoanthrachinon, z. B. in Toluol, erhält. — Die Körper vom Typus  $\text{A}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{R}$ , worin R entweder einen von A verschiedenen Anthrachinonylrest, z. B. einen  $\alpha$ - oder einen  $\beta$ -Anthrachinonylrest, oder auch einen nichtsubstituierten oder substituierten Arylrest, wie Phenyl, Tolylyl, Xylyl, Naphthyl usw., bedeutet, erhält man durch Erhitzen der  $\beta$ -Anthrachinonylharnstoffchloride oder, wenn auch weniger glatt, durch Erhitzen der  $\beta$ -Anthrachinonylurethane mit einem Amin der aromatischen Reihe, z. B. mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aminoanthrachinon, Anilin, Toluidin, Naphthylaminen usw. — Die Körperfarbe, die Farbe der Lsg. in konz. Schwefelsäure und



die Färbung aus der Küpe auf Wolle und Baumwolle der Prodd. aus  $\beta$ -Anthrachinonylurethan, bezw. Harnstoffchlorid +  $\beta$ -Aminoanthrachinon ( $\beta,\beta$ -Dianthrachinonylharnstoff) sind gelb, bezw. orangerot, bezw. gelb, aus  $\beta$ -Anthrachinonylharnstoffchlorid +  $\alpha$ -Aminoanthrachinon ( $\beta,\alpha$ -Dianthrachinonylharnstoff) grüngelb, bezw. rotbraun, bezw. gelb, aus 2 Mol.  $\beta$ -Anthrachinonylharnstoffchlorid + 1 Mol. 1,4-Diaminoanthrachinon braun, bezw. braun, bezw. rotbraun, aus 2 Mol.  $\beta$ -Anthrachinonylharnstoffchlorid + 1 Mol. 1,5-Diaminoanthrachinon braun, bezw. rotbraun, bezw. braun, aus 2 Mol.  $\beta$ -Anthrachinonylharnstoffchlorid + 1 Mol. 1,8-Diaminoanthrachinon braun, bezw. rotbraun, bezw. gelbbraun, aus  $\beta$ -Anthrachinonylharnstoffchlorid + Anilin (*Phenyl- $\beta$ -anthrachinonylharnstoff*) gelb, bezw. orange-gelb, bezw. gelb, aus  $\beta$ -Anthrachinonylharnstoffchlorid +  $\beta$ -Toluidin (*p-Tölyl- $\beta$ -anthrachinonylharnstoff*) gelb, bezw. orangerot, bezw. gelb, aus  $\beta$ -Anthrachinonylharnstoffchlorid +  $\beta$ -Naphthylamin ( *$\beta$ -Naphthyl- $\beta$ -anthrachinonylharnstoff*) gelb, bezw. braunrot, bezw. gelb, aus  $\beta$ -Anthrachinonylharnstoffchlorid + Diphenylamin (*Diphenyl- $\beta$ -anthrachinonylharnstoff*) gelb, bezw. orangerot, bezw. gelb.

**Kl. 22b. Nr. 236441** vom 13/5. 1910. [3/7. 1911].

**Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation**, Treptow b. Berlin, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man Monobromanthrachinonacridon auf *Aminoanthrachinone* einwirken läßt. Das Prod. aus *Bromanthrachinonacridon* und  $\alpha$ -Aminoanthrachinon (in Ggw. von Nitrobenzol, Soda und Kupferpulver) ist l. in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe u. fällt beim Verdünnen mit W. in dunkelvioletten Flocken aus. Mit Hydrosulfit u. Natronlauge entsteht eine violette Küpe, aus der Baumwolle in schwärzlicher Nuance angefärbt wird, die beim Verhängen an der Luft in ein echtes tiefes Braun übergeht. — Aus  $\beta$ -Aminoanthrachinon erhält man einen Farbstoff von dunkelviolettbraunem Aussehen, der sich in Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe l. Mit alkal. Hydrosulfitlg liefert er eine violette Küpe, aus der Baumwolle dunkelviolet angefärbt wird; beim Verhängen an der Luft geht die Färbung in ein echtes Rotbraun über. — Die bekannten Prodd. aus Chloranthrachinonacridonen mit Aminoanthrachinonen (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 43. 538 und 539; C. 1910. I. 1026) sind keine Küpenfarbstoffe.

**Kl. 22b. Nr. 236442** vom 23/4. 1910. [5/7. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 215182 vom 10/12. 1908; C. 1909. II. 1781.)

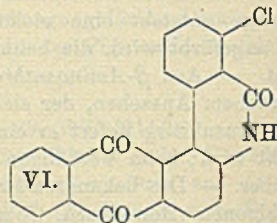
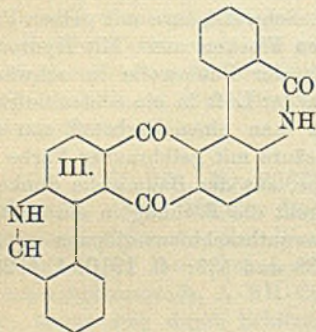
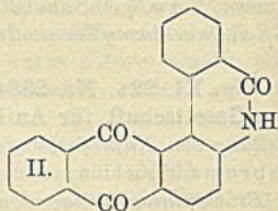
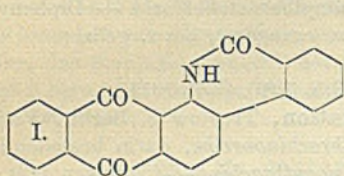
**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe*, darin bestehend, daß man die Nitroderivate von Anthrachinoncarbonsäurehalogeniden mit Diaminen der Benzol- oder Naphthalinreihe kondensiert und die entstehenden Prodd. zu den entsprechenden Aminoderivaten reduziert. Die erhaltenen Farbstoffe zeigen lebhaftes Bräunlichorange- bis Scharlachnuancen und besitzen die Eigenschaft, daß sie sich auf der Faser diazotieren u. mit den üblichen Entwicklern kombinieren lassen. Hierdurch wird die Nuance vertieft und nach Blau verschoben und die Waschechtheit wird noch besser als zuvor. Die Patentschrift enthält ein Beispiel für die Kondensation des Chlorids der *Nitroanthrachinoncarbonsäure* (Ber. Dtsch. Chem. Ges. 17. 891) mit Di-o-anisidin und in einer Tabelle sind die Färbungen verschiedener nach dem Verfahren dargestellter Farbstoffe zusammengestellt.

**Kl. 22b. Nr. 236857** vom 21/6. 1910. [11/7. 1911].

**Badische Anilin- & Soda-Fabrik**, Ludwigshafen a. Rh., *Verfahren zur Darstellung von Phenanthridonderivaten*. Benzoylamino-o-halogenanthrachinone und deren Derivate sind befähigt, unter dem Einfluß kondensierend wirkender Agenzien



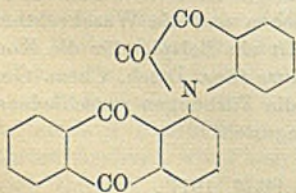
einen Ringschluß einzugehen unter B. von Kondensationsprodd., die als Phenanthridonderivate der Anthrachinonreihe anzusprechen sind und welche teilweise als Küpenfarbstoffe, teilweise als Ausgangsmaterialien zur Darst. von Farbstoffen Verwendung finden sollen. — Das Prod. (I.),  $C_{21}H_{11}O_3N$ , aus *1-Benzoylamino-2-bromanthrachinon* durch Kochen mit Naphthalin und calcinierter Soda, krystallisiert aus *o*-Dichlorbenzol und schm. bei  $266-267^\circ$ ; Lsg. in konz. Schwefelsäure gelb. — Das *Phenanthridon* aus *1,4-Dibenzoylamino-2,3-dichloranthrachinon* schm. noch nicht bei  $325^\circ$ . — Das Prod. (II.),  $C_{21}H_{11}O_3N$ , aus *1-Chlor-2-benzoylaminoanthrachinon* durch Kochen mit Nitrobenzol u. Natriumacetat; schm. bei  $274-275^\circ$ . — Das aus *2-Benzoylamino-3-halogenanthrachinon* erhaltene Kondensationsprod. schm. bei  $325^\circ$  noch nicht. — *1,5-Dichlor-2,6-dibenzoyldiaminoanthrachinon* (erhältlich durch Kochen von *1,5-Dichlor-2,6-diaminoanthrachinon* mit Benzoylchlorid), gibt beim Kochen mit Naphthalin, calcinierter Soda und Kupferpulver das Prod. (III.),  $C_{28}H_{14}O_4N_2$ , es



schm. noch nicht bei  $320^\circ$ . — *o*-Chlorbenzoylamino-*o*-chloranthrachinon (erhältlich durch Erhitzen von *o*-Chlorbenzoylchlorid mit *1-Chlor-2-aminoanthrachinon*), liefert beim Kochen mit Naphthalin und calcinierter Soda das Prod. (IV.),  $C_{21}H_{10}O_3NCl$ , vom F.  $278-280^\circ$ . Wird diese Rk. ohne Zusatz von Kupfer ausgeführt, so entsteht das Prod. (II.).

Kl. 22e. Nr. 236407 vom 28/4. 1910. [3/7. 1911].

Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, *Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen*. Isatin, seine Homologen und Analogen, lassen sich mit halogensubstituierten Anthrachinonen kondensieren. Die entstehenden Prodd. sind Küpenfarbstoffe von bemerkenswerter Echtheit. So liefert z. B.  $\alpha$ -Chloranthrachinon mit Isatin, *Methylisatin* oder *Chlorisatin* blautichig rote, *1,5-Dichloranthrachinon* mit Isatin violette Farbstoffe, *1-Methylamino-4-bromanthrachinon* mit Isatin einen blauen Farbstoff. Das Prod. aus  $\alpha$ -Chloranthrachinon und Isatin hat wahrscheinlich nebenst.



Formel.



**Kl. 22e. Nr. 236536** vom 16/2. 1909. [7/7. 1911].

**Kalle & Co., Akt.-Ges., Biebrich a. Rh., Verfahren zur Darstellung von Küpenfarbstoffen.** Man erhält beim Behandeln des *Acenaphthenchinon* enthaltenden rohen Oxydationsprod. von *Acenaphthen* mit primären Aminen oder deren Sulfosäuren u. Carbonsäuren sowie Bisulfit in wss. Lsg. ll., wohl charakterisierte Verbb., welche dann beim Kondensieren mit den *Oxythionaphthenen* in Küpenfarbstoffe übergehen. Das Prod., welches man z. B. bei der Einw. von Naphthionsäure und Bisulfit auf das unmittelbare Oxydationsprod. des *Acenaphthens* erhält, stellt derbe, gelbliche, in W. ll. Krystalle vor. Bei der Kondensation mit den *Oxythionaphthenderivaten* erfolgt Farbstoffbildung unter Abscheidung von Naphthionat und Sulfit.

**Kl. 22f. Nr. 236717** vom 9/6. 1910. [10/7. 1911].

(Die Priorität der britischen Anmeldung vom 12/6. 1909 ist anerkannt.)

**J. Lawson Cameron, Ndusulwana, Natal, Afrika, Verfahren zum Wiederherstellen der schwarzen Färbung von braun gewordenem Farbstoff aus Eisenoxydoxydulhydrat.** Der Farbstoff wird mit Öl oder einer öligen Substanz erhitzt, wobei die Temp. des Öles oder der öligen Substanz niedriger gehalten wird als diejenige, welche eine wesentliche Veränderung der Substanzen zur Folge haben kann.

**Kl. 23b. Nr. 237012** vom 2/9. 1908. [15/7. 1911].

**Wachs- & Ceresin-Werke zu Hamburg, J. Schlickum & Co., Hamburg, Verfahren zur Reinigung und Entfärbung von mit Salpetersäure vorbehandeltem Rohmontanwachs.** Das mit Salpetersäure vorbehandelte Rohmontanwachs wird, für sich oder mit Paraffin gemischt, mit Schwefelsäure und Entfärbungspulver behandelt.

**Kl. 23c. Nr. 236254** vom 1/7. 1909. [1/7. 1911].

**Fritz Kripke, G. m. b. H., Rixdorf, Verfahren zur Herstellung von Emulsionen aus wässerigen Seifenlösungen,** dadurch gekennzeichnet, daß man diese mit solchen Mengen von SS. oder sauren Salzen versetzt, daß die sich zunächst bildende Emulsion nicht wieder zerstört wird. Die anzuwendende Säuremenge ist je nach der Art der benutzten SS. verschieden. So ist bei Salzsäure in etwa 1% Lsg. die Emulsion dauernd beständig, solange der Säurezusatz unter  $\frac{11}{12}$  Molekülen bleibt. Die Emulsionen können zu kosmetischen u. pharmazeutischen Zwecken Verwendung finden. Die neutralen Emulsionen wirken auf spröde Haut genau wie Fett. Sie können ferner als Träger für Arzneimittel dienen, soweit diese nicht wie Fette, Öle, Teer, Pyrogallol die Emulsion zerstören und die Fettsäuren zusammenhängend abscheiden.

**Kl. 23c. Nr. 236294** vom 10/11. 1909. [3/7. 1911].

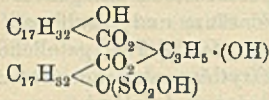
(Zus.-Pat. zu Nr. 234543 vom 24/4. 1909; C. 1911. I. 1663.)

**Alexander de Hemptinne, Gent, Belg., Verfahren zur Umwandlung von flüssigen Ölen in viscosa, zur Herstellung von Schmierölen geeignete Produkte.** Man läßt die elektrische Entladung zunächst auf das reine pflanzliche oder tierische Öl oder deren Gemisch einwirken (also nicht auf deren Mischung mit Mineralöl). Man entnimmt von Zeit zu Zeit eine Probe, und wenn eine Viscosität von ungefähr 70° Engler erreicht ist, versetzt man das verdickte Öl mit 10% Mineralöl und läßt die Entladung weiter einwirken, bis eine Probe des Öles, das durch den Mineralölzusatz wieder verflüssigt worden war, wiederum eine Viscosität von 70° zeigt. Jetzt versetzt man wieder mit 10% Mineralöl. Der Zusatz des Mineralöles verhindert die B. von gelatinösen Prodd. Hat man 20% Mineralöl zugegeben, so kann man ohne Nachteil eine Viscosität von 90° Engler herbeiführen. Erst wenn diese erreicht ist, gibt man einen weiteren Zusatz von 10% Mineralöl.



Kl. 23e. Nr. 236295 vom 15/4. 1909. [1/7. 1911].

**Nauton Frères et de Marsac**, Saint-Quen, Seine, und **Théodore François Tesse**, Paris, *Verfahren zur Herstellung einer neutralen Seifenpaste*, dadurch gekennzeichnet, daß man einer alkal. Grundseife ein neutrales, in wesentlichen Diricinusölschwefelsaures Alkali enthaltendes Alkalisulfocinolat zusetzt, und zwar in solchem Überschuß, daß nicht nur das freie, sondern auch das beim Gebrauch der Seife infolge Hydrolyse frei werdende Alkali durch das Diricinusölschwefelsaure Alkali unter Abspaltung des Glycerinrestes gebunden wird. Die Diricinusölschwefelsäure hat die nebenstehende Formel.



Kl. 29b. Nr. 236297 vom 17/7. 1909. [1/7. 1911].

**Theodor Eck**, Lodz, *Verfahren zur Herstellung von künstlichen Fäden, Films usw. mit erhöhter Festigkeit in trockenem und besonders in nassem Zustande* ist dadurch gekennzeichnet, daß man Kupferoxydammoniakcelluloselg. oder eine solche Lsg. mit Kupferoxydulgehalt aus geeigneten Öffnungen in Natron- oder Kalilauge einspritzt, der man Methylalkohol oder ein Gemisch von Methylalkohol mit Äthylalkohol oder Formaldehyd zugesetzt hat, wonach man die Fäden nach dem Säuern und Waschen unter Umständen nochmals einer Behandlung mit konz. Natronlauge, welche mit Kochsalz oder anderen Salzen gesättigt ist, unterwirft. Es wird so dem Cellulosehydrat bei der Kongulation das Hydratwasser entzogen und man erzielt nicht nur höhere Festigkeit, sondern auch höheren Glanz und bessere Gleichmäßigkeit des Fadens als mit Natronlauge als Koagulationsbad allein.

Kl. 29b. Nr. 236537 vom 1/8. 1908. [7/7. 1911].

**Rheinische Kunstseide-Fabrik A.-G.**, Aachen, *Verfahren zur Herstellung von verspinnbaren Kupferoxydammoniakcelluloselösungen mittels Kupfersalz, Ammoniak und fixen Alkalis*. Es werden der Lsg. vor oder nach dem Eintragen der Cellulose oder dergleichen organische Säuren, wie Weinsäure, Citronensäure oder Oxalsäure zugesetzt.

Kl. 29b. Nr. 236907 vom 16/9. 1908. [13/7. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 230394 vom 22/12. 1907; C. 1911. I. 442.)

**Carl Rudolf Baumann**, Gavarate, Ital., und **G. Gottfried Diesser**, Zürich, *Verfahren zur Gewinnung von Hautfibroin, Eiweißkörpern u. dgl.* Als Lösungsmittel dient Ameisensäure, wobei man die betreffenden Rohstoffe zweckmäßig erst in Ameisensäure quellen läßt und nachher Ameisensäure bis zur Lsg. hinzufügt. Bringt man getrocknete, entfettete oder auch frische tierische Därme mit Ameisensäure zusammen, so quellen sie zunächst auf, um nach längerer Zeit vollständig in Lsg. zu gehen. Hieraus lassen sich beim Verdunsten Häutchen gewinnen, die nach wie vor wasserunl. sind. Die in W. l. Eiweißstoffe wie *Albumin* gehen bei dieser Behandlung in wasserunl. Prodd. über. Es wird so die unmittelbare Herst. von *Kunstseide* aus Eiweiß ohne Mitbenutzung von Formaldehyd ermöglicht. Ferner lassen sich Films oder Formstücke in Gestalt dünner Platten u. dgl. erzeugen. Hierbei verfährt man am besten so, daß man die Lsg. in der Kälte herstellt, da in der Wärme auf die Dauer auch Ameisensäure tiefergehende Spaltungen bewirkt. Aber auch in der Kälte darf man die S. nicht zu lange einwirken lassen, weil sonst die nach dem Verjagen der S. erhaltenen Rückstände Neigung zur Sprödigkeit zeigen. Um dem entgegenzuwirken, sind Zusätze von Glycerin, Campher, Schellack, Tragant, Agar-Agar, Gelatine oder auch Tannin in geringen Mengen angezeigt.



**Kl. 29b. Nr. 236908** vom 24/6. 1910. [14/7. 1911].

**Naamlooze Vennootschap Hollandsche Zyde Maatschappy**, Amsterdam, *Verfahren zur Herstellung einer plastischen Masse für künstliche Seide und sonstige geformte Gebilde aus Milch*. Die Eiweißkörper der Milch werden durch die Einw. pyrophosphorsaurer Salze zersetzt, hierauf das in Lsg. verbliebene Eiweißspaltungsprod. für sich ausgefällt, u. dieses sodann entweder direkt oder nach nochmaliger Lsg. und Fällung durch Zusatz von Ammoniak oder Alkali in plastische Form übergeführt.

**Kl. 30f. Nr. 236801** vom 20/7. 1909. [8/7. 1911].

**Henri Farjas und A. Jaboin**, Paris, *Verfahren zur Befestigung radioaktiver Masse auf Faserstoff in Form von Fäden oder Geweben, besonders für Heilzwecke*. Es werden die Fasern gereinigt, dann in eine Geeignete Beize (z. B. Tannin oder Alaunlsg.) und ausschließlich in eine Lsg. von Radiumsalzen getaucht, wobei sie nach jedem Bade getrocknet werden.

**Kl. 30h. Nr. 236446** vom 27/7. 1910. [6/7. 1911].

**Eugen Ganz**, Wiesbaden, *Verfahren zur Darstellung eines nahezu geruchlosen und reizlosen, therapeutisch wirksamen Präparates aus dem Oleum cadinum* dadurch gekennzeichnet, daß man dieses unter Rühren während längerer Zeit einem langsam ansteigenden Erwärmungsprozeß aussetzt, bis man ein beim Erkalten zähflüssiges Präparat erhält. Es scheint, daß die Veränderung nicht allein auf ein Abdestillieren gewisser Bestandteile zurückzuführen ist, sondern daß während des Erwärmens auch eine chemische Veränderung mit dem Öl vor sich geht. Der Gewichtsverlust beträgt im Mittel 30—50% und hängt sehr von der Herkunft des Öles ab.

**Kl. 30h. Nr. 236558** vom 9/11. 1909. [7/7. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 236154 vom 9/11. 1909; C. 1911. II. 248.)

**Maximilian Riegel**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Heilmittels gegen Gonorrhöe*. Es hat sich gezeigt, daß nicht nur in den Leibern gewisser Bakterien, wie *Bac. pyocyaneus* Gonococcus, sondern auch in den Zellen der Sproßpilze Stoffe enthalten sind, die Gonokokken töten. Um diese Stoffe zu gewinnen, extrahiert man die Sproßpilze mit einer Traubenzucker u. Kochsalz enthaltenden Lsg. bei 60°.

**Kl. 30h. Nr. 236619** vom 12/2. 1910. [8/7. 1911].

**Georg Richter**, Oranienburg, und **Joseph Witkowski**, Berlin, *Verfahren zur Herstellung eines Zahnreinigungsmittels*. Es werden in einer an der Luft erstarrenden, indifferenten, viscosen Lsg. von Cellulosederivaten Säurehaloide aufgelöst. Die Säurehaloide zerfallen in Berührung mit der Mundflüssigkeit mit ausreichender Geschwindigkeit, um die Halogenwasserstoffsäure in derartiger Verdünnung zu liefern, daß sie den Zahnstein zu lösen oder zu zermürben vermag, ohne dabei die Zähne selbst oder das Zahnfleisch zu beschädigen.

**Kl. 30h. Nr. 236988** vom 15/6. 1910. [15/7. 1911].

**S. Hamburger**, Berlin, *Verfahren zum Aufschließen von Heilkräutern*, wie Bohnenschalen, Maisnarben, Bärentrauben, Buccoblättern u. dergl., mittels Kohlensäure, dadurch gekennzeichnet, daß man die erforderlichenfalls getrockneten und zerkleinerten Heilkräuter mit kohlenensäurehaltigem W. einige Zeitlang in der Kälte digeriert, worauf man die Masse zur Trockene verdampft.

**Kl. 30h. Nr. 236989** vom 23/7. 1910. [15/7. 1911].

(Zus.-Pat. zu Nr. 173013 vom 4/11. 1904; C. 1906. II. 735.)

**Ernst Laves**, Hannover, *Verfahren zur Herstellung eines in Wasser und Wein*



geist leicht löslichen Eisenpräparates. Zu frisch bereitetem oder getrocknetem Eisenweiß werden an Stelle von Eisenzucker Eisenoxyddextrinat oder Eisenhydroxyd und Dextrin hinzugefügt.

**Kl. 421. Nr. 235850** vom 3/9. 1904. [22/6. 1911].

**Allgemeine feuertechnische Gesellschaft m. b. H., Berlin, Selbsttätiger Apparat zur Gasanalyse für Einzelanalysen.** Bei den bekannten automatisch arbeitenden gasanalytischen Apparaten werden die zu untersuchenden Gase mittels einer besonderen Abfangvorrichtung durch einen steigenden oder fallenden Flüssigkeitsspiegel oder durch Umsteuern eines Gasstromes mittels Ventile abgefangen und gleichzeitig gemessen. Dann werden die Gase entweder in ein Gefäß mit Absorptionsmitteln gedrückt und nach Beendigung der Analyse wieder in das Abfanggefäß zurückgesaugt, oder das Absorptionsmittel selbst wird in das Abfanggefäß hineingebracht. Bei dem vorliegenden System wird die erste Meßstelle von der zweiten getrennt, so daß die Gase nach Beendigung der Analyse nicht zurückströmen können, sondern mittels eines besonderen Auslasses, der sich erst nach der Analyse öffnet, aus der zweiten Meßstelle entweichen können. Der Verschuß zwischen dem ersten und dem zweiten Meßraum kann gebildet werden durch eine beliebige Ventilkonstruktion, durch einen Schieber, durch einen Flüssigkeitsverschluß oder schließlich durch das das Absorptionsmittel enthaltende Gefäß selbst.

**Kl. 55b. Nr. 235852** vom 8/9. 1909. [20/6. 1911].

**Auguste Deiss und Claude Jacques Fournier, Marseille, Verfahren zur Darstellung von Cellulose durch Einwirkung von Alkalien auf durch Fermente vorbehandelte holzartige Stoffe unter Anwendung von Dampf,** dadurch gekennzeichnet, daß der Rohstoff vor dem üblichen Kochen mit Alkalien der Einw. von Bakterien aus der Klasse der Anaerobiern ausgesetzt wird, worauf die M. nach Abzug der Gärflüssigkeit unter Luftabschluß mit überhitztem Dampf gekocht wird.

**Kl. 81c. Nr. 236030** vom 17/10. 1909. [27/6. 1911].

**Ernst Herrmann, Mammern, Thurgau (Schweiz), Packung für chemische, Sauerstoff freigebende Bleichmittel, wie Natriumsuperoxyd, im Waschpulver.** Das mit dem Bleichmittel gefüllte Gefäß ist an beiden Enden durch lose Deckel dicht geschlossen, die durch eine leicht schmelzende Substanz am Gefäß festgehalten werden.

**Kl. 89c. Nr. 235700** vom 28/5. 1908. [19/6. 1911].

**Otto Emmrich, Schöneberg-Berlin, Verfahren zum Anwärmen und Einmischen der frischen Rübenschnitzel im kontinuierlichen Betrieb,** dadurch gekennzeichnet, daß in einem zwecks Schnitzelpfropfenbildung konisch zulaufenden Diffuseur der zur Erwärmung der Schnitzel dienende Saft, bzw. das Druckwasser senkrecht zum eingeführten Schnitzelstrom in aufeinanderfolgenden Feldern so oft unter wiederholter Erwärmung durchgedrückt werden, bis die für die heiße, kontinuierliche Diffusion günstigste Temp. erreicht ist. Die für den heißen, kontinuierlichen Diffusionsprozeß günstigste Temp. schwankt je nach dem Rübenmaterial zwischen 75 u. 85°. Die Anwärmung findet allmählich von oben nach unten statt, während die Schnitzel die Zonen passieren. Die Zufuhr der Schnitzel und des Saftes muß derart geregelt werden, daß die Schnitzel sich immer in kompakter Schichtung, im Verhältnisse von ungefähr 1 Teil Schnitzel zu 1 Teil Saft vorwärtsbewegen, damit sich der abschließende Schnitzelpfropfen bilden kann und ein Auftrieb des Saftes, welcher der Vorwärtsbewegung der Schnitzel hinderlich sein würde, vermieden wird.